

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ ИМ. А.А. БАЙКОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

на правах рукописи

Заблоцкая Юлия Витальевна

**АВТОКЛАВНОЕ ОБЕСКРЕМНИВАНИЕ ЛЕЙКОКСЕНОВОГО
КОНЦЕНТРАТА ГИДРОКСИДОМ КАЛЬЦИЯ С ПОЛУЧЕНИЕМ
ИСКУССТВЕННОГО РУТИЛА**

Специальность 05.16.02 - Metallургия черных, цветных и редких металлов

**Диссертация на соискание
ученой степени кандидата технических наук**

Научный руководитель:
доктор технических наук
Садыхов Г.Б.

Москва - 2014

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. Титановое сырье. Состояние проблемы и перспективы использования лейкоксенов Ярегского месторождения.....	10
1.1. Производство пигментного TiO_2	11
1.2. Производство металлического титана.....	14
1.3. Производство искусственного рутила и титановых шлаков.....	16
1.4. Титановые месторождения России.....	19
1.5. Нефтеносные титановые руды Ярегского месторождения.....	21
1.6. Обогащение нефтеносных песчаников Ярегского месторождения с получением лейкоксенового концентрата.....	22
1.7. Способы переработки лейкоксенового концентрата.....	24
1.7.1. Сернокислотное разложение лейкоксенового концентрата с получением пигментного диоксида титана.....	25
1.7.2. Переработка лейкоксенового концентрата щелочными способами с получением богатого по TiO_2 продукта.....	27
1.7.3. Другие способы переработки лейкоксенового концентрата.....	32
1.8. Волластонит - основные способы получения и применение	33
1.9. Обоснование цели и задач диссертационной работы	37
Выводы	38
ГЛАВА 2. Методики проведения экспериментальных исследований и анализ ...	39
2.1. Исходные материалы и реактивы	39
2.2. Методы анализа	39
2.3. Автоклавное выщелачивание лейкоксенового концентрата	41
ГЛАВА 3. Исследование процессов автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата растворами NaOH	44
3.1. Распределение кремнезема в лейкоксеновом концентрате.....	46
3.2. Изучение условий взаимодействия NaOH с кварцем при автоклавном выщелачивании лейкоксенового концентрата	47

3.3. Изучение условий автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата раствором Na_2SiO_3	52
3.4. Кинетика процесса обескремнивания лейкоксенового концентрата щелочесодержащими растворами.....	59
3.5. Изучение условий обескремнивания щелочных силикатных растворов известью	68
Выводы к главе 3	72
Глава 4. Исследование процесса автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата известковым молоком	73
4.1. Термодинамическое изучение реакций, протекающих при автоклавном выщелачивании лейкоксенового концентрата известковым молоком с участием NaOH	74
4.2. Изучение процесса автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата известковым молоком в присутствии NaOH	78
4.3. Изучение возможности разделения продуктов автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата.....	87
4.4. Автоклавное выщелачивание продуктов восстановительного магнетизирующего обжига лейкоксенового концентрата известковым молоком...91	
4.5. Разделение продуктов автоклавного выщелачивания кремнисто-титанового концентрата с получением искусственного рутила и метасиликата кальция.....99	
4.6. Термическая обработка гидрата метасиликата кальция с получением синтетического волластонита	104
4.7. Разработка технологической схемы переработки лейкоксенового концентрата с получением искусственного рутила и синтетического волластонита	109
Выводы к главе 4	115
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	117
ЛИТЕРАТУРА.....	120
ПРИЛОЖЕНИЯ	133

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Основными потребителями титанового сырья являются производства пигментного диоксида титана, губчатого титана, ферротитана и сварочных электродов. Около 90% титанового сырья используется для производства пигмента, который применяется в лакокрасочной, бумажной промышленности, в производстве пластмасс и резиновых изделий, а также в других областях [1, 2].

Проблема сырья для производства титана и его пигментного диоксида является крайне актуальной для России. До 1991 года в СССР производство титановых концентратов осуществлялось на Украине. После распада СССР эти заводы отошли Украине и для обеспечения потребности крупного действующего российского титанового предприятия (Березниковский титано-магниевого комбинат, выпускающий титановую губку) наша страна вынуждена закупать титановое сырье за границей.

Россия располагает крупными запасами титана, занимая второе место в мире после Китая, однако не имеет титанового сырья, пригодного для переработки с помощью известных технологий. Одним из наиболее перспективных источников титанового сырья являются нефтеносные лейкоксеновые песчаники Ярегского месторождения (Республика Коми), на долю которых приходится около 50% промышленных запасов титана в России [2-6]. Основным титансодержащим минералом этих песчаников является лейкоксен, который состоит из двух основных минералов – рутила (анатаза) и кварца, находящихся в тонком взаимном прорастании. Кроме титана и кремния в нем присутствуют небольшие количества железа (2,5-3% Fe_2O_3), алюминия (3,0-4,0% Al_2O_3), а также хрома, ниобия и редких земель. Под микроскопом на полированных шлифах видно, что зерна лейкоксена представляют собой сагенитовую структуру, в которой рутил (псевдоморфоза по ильмениту) сохраняет ориентацию кристаллографических направлений ильменита, а «внутренний» кварц при этом заполняет пустоты сагенитовой решетки. Высокое содержание кремнезема (40-45% SiO_2) в полученных при обогащении

лейкоксовых концентратах не позволяет без предварительного обескремнивания использовать их в качестве титанового сырья.

В начале второй половины XX века в ряде ведущих институтов СССР проводились исследовательские работы по изучению возможности использования титановых руд Ярегского месторождения в качестве сырья для производства пигментного TiO_2 . Большинство этих работ было посвящено обескремниванию лейкоксового концентрата путем автоклавного выщелачивания растворами $NaOH$, а также спеканию его с содой или едким натром с целью получения высокотитановых концентратов. Однако, из-за больших расходов дорогостоящих реагентов и трудностей, возникающих при утилизации получаемых в большом объеме щелочных и кислотных растворов, эти работы не были реализованы в промышленности [7-12].

Учитывая актуальность проблемы титанового сырья в России, в последние годы в ИМЕТ РАН были проведены научно-исследовательские работы по переработке лейкоксового концентрата, направленные на получение качественного высокотитанового сырья, пригодного для производства титана и пигментного TiO_2 . Результаты проведенных работ показали, что для получения высококачественного титанового сырья из лейкоксового концентрата одним из перспективных направлений является применение автоклавного выщелачивания лейкоксового концентрата известковым молоком с участием $NaOH$ в качестве активирующего агента.

Цели и задачи работы. Целью настоящей работы являлась разработка нового технологического процесса автоклавного выщелачивания лейкоксовых концентратов известковым молоком с получением искусственного рутила и волластонита. Для достижения поставленной цели необходимо решение следующих задач:

- исследование процессов, протекающих при автоклавном выщелачивании лейкоксового концентрата известковым молоком при участии $NaOH$ для удаления кварца из зерен лейкоксена;

- определение роли и концентрации NaOH, необходимой для достижения полноты связывания SiO_2 с CaO в CaSiO_3 ;
- изучение химизма и определение кинетических параметров взаимодействия NaOH с кварцем при автоклавном выщелачивании лейкоксенового концентрата при мольном отношении $\text{NaOH}/\text{SiO}_2 = 1,0$;
- определение основных параметров регенерации NaOH из растворов Na_2SiO_3 путем добавления CaO;
- термодинамический анализ возможных реакций, протекающих при автоклавном выщелачивании лейкоксенового концентрата известковым молоком;
- изучение условий разделения продуктов автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата на титан- и кремнийсодержащие продукты и их очистки;
- определение возможности получения синтетического волластонита (CaSiO_3) в процессе автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата известковым молоком;
- разработка экологически чистой и замкнутой технологической схемы переработки лейкоксенового концентрата с получением искусственного рутила и синтетического волластонита.

Научная новизна.

- Впервые разработан новый процесс каталитического автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата известковым молоком с одновременным получением искусственного рутила и синтетического волластонита с игольчатой структурой.
- Установлены общие закономерности процессов, протекающих при автоклавном выщелачивании лейкоксенового концентрата щелочными растворами при мольном отношении $\text{NaOH}/\text{SiO}_2 = 1,0$; определены температурные области и последовательность реакций взаимодействия кварца с NaOH в зернах лейкоксена по схеме $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$.
- Выявлен химизм каталитического взаимодействия кремнезема с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при автоклавном выщелачивании лейкоксенового концентрата в присутствии NaOH и

показано, что каталитическая роль NaOH обусловлена ее участием в качестве транспортного агента для переноса SiO_2 из зоны их взаимодействия с последующим связыванием его с CaO в CaSiO_3 .

- Определены оптимальные параметры автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата известковым молоком (температура, продолжительность процесса, отношение CaO/SiO_2 , концентрация NaOH) и показано, что присутствие в растворе 0,3-0,5% NaOH существенно интенсифицирует процесс выщелачивания до практически полного обескремнивания зерен лейкоксена.

- Установлено влияние кристаллической структуры и дисперсности кремнезема, а также активности CaO на степень обескремнивания зерен лейкоксена.

Практическая значимость. В результате исследований разработана и прошла крупномасштабные испытания принципиально новая технологическая схема переработки лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения с получением искусственного рутила и синтетического волластонита с игольчатой структурой. Реализация разработанной схемы позволит коренным образом решить сырьевую проблему титана в России и организовать в республике Коми на базе Ярегского месторождения экологически чистое производство конкурентоспособного на мировом рынке искусственного рутила и одновременно создать производство универсального многофункционального материала – синтетического волластонита.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Физико-химические закономерности процессов автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата известковым молоком с участием NaOH.
2. Химизм каталитического взаимодействия кремнезема с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при автоклавном выщелачивании лейкоксенового концентрата в присутствии NaOH и роль щелочи как транспортного агента для переноса SiO_2 из зоны их взаимодействия с последующим связыванием его с CaO.

3. Оптимальные параметры процесса каталитического автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата известковым молоком.

4. Новая экологически чистая замкнутая по жидким стокам технологическая схема переработки лейкоксенового концентрата с одновременным получением конкурентоспособных искусственных рутила и игольчатого волластонита.

Диссертация выполнялась в соответствии с тематическим планом Института, программ Президиума РАН и по договору в рамках Государственного контракта:

1. Программа ОХНМ-05 «Научные основы рационального использования природных и техногенных ресурсов», проект «Получение высокотитановых концентратов из лейкоксеновых песчаников» (2008-2011 гг.);

2. Программа ОХНМ-05 «Создание новых видов продукции из минерального сырья», проект «Получение синтетического волластонита при переработке кремнисто-титановых концентратов лейкоксеновых песчаников» (2012г.);

3. Программа Президиума РАН № 24 П «Технологическое обеспечение переработки нефтеносных лейкоксеновых песчаников и ильменит-титаномагнетитовых руд Куранахского месторождения новыми высокоэффективными процессами» (2010-2011 гг.);

4. Программа Президиума РАН № 27 П «Фундаментальный базис инновационных технологий прогноза, оценки, добычи и глубокой комплексной переработки стратегического минерального сырья, необходимого для модернизации экономики России», проект «Разработка научных основ и новой высокоэффективной технологии переработки комплексного кремнисто-титанового сырья с получением синтетических рутила и волластонита и попутным извлечением редких и редкоземельных элементов для вовлечения в эксплуатацию крупнейшего Ярегского месторождения» (2012-2014г.г.);

5. Договор № НТИО-ИМЕТ/03-11 от 5 октября 2011 года. «Разработка технологического процесса комбинированного обогащения кремнисто-титанового сырья, обеспечивающего производство синтетического рутила и волластонита». Работа проводилась в рамках Государственного контракта № 14.527.12.0006 от 3 октября 2011 года на выполнение работ по теме «Разработка высокоэффективной

экологически безопасной технологии переработки кремнисто-титанового сырья, обеспечивающей производство рутильных и кремниевых продуктов» в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы».

Достоверность полученных результатов исследований обеспечена применением современных методов анализа - химического, спектрального, рентгенофазового, термогравиметрического, оптической микроскопии. Достоверность сделанных выводов подтверждается большим объемом проведенных исследований.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались на следующих конференциях: XVII, XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (г. Казань, 2003 г., г. Москва, 2007 г.); II, IV, VIII, IX, X Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов" (г. Москва, 2004, 2006, 2011, 2012, 2013, 2014 гг.); Всероссийская конференция "Химия твердого тела и функциональные материалы" (г. Екатеринбург, 2004, 2013 гг.); 2-я Российская конференция с международным участием "Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции" (г. Санкт-Петербург, 2013 г.), XI Всероссийской научно-практической конференции "Современные проблемы горно-металлургического комплекса. Наука и производство" (г. Старый Оскол, 2014 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 7 статей, из которых 6 в журналах из перечня ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК РФ.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 136 страницах машинописного текста, состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы, приложения, содержит 36 рисунков и 19 таблиц.

ГЛАВА 1. ТИТАНОВОЕ СЫРЬЕ. СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЛЕЙКОКСЕНОВ ЯРЕГСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Наиболее масштабная область применения титана – использование в качестве титановых пигментов, представляющих собой белый диоксид титана [1]. Для его производства используется около 90% титанового сырья. Пигментный диоксид титана используется для получения титановых белил, в производстве бумаги, резины, пластиков, керамики и др. (рис. 1.).

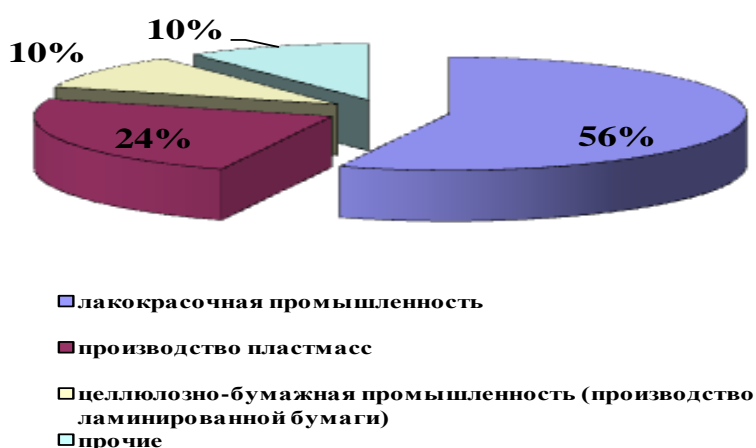


Рис.1. Структура потребления пигментного диоксида титана в мире [2].

Вторым основным направлением использования титанового сырья является производство титановой губки - продукта для получения металлического титана и его сплавов. Эти материалы обладают низкой плотностью, высокой жаро- и коррозионной стойкостью практически в любых средах, высокими механическими и другими свойствами, что открывает широкие перспективы его применения в авиационно-космической технике, судостроении (особенно подводном), машиностроении, медицине, в химической, нефтеперерабатывающей и других отраслях промышленности [13-18]. Масштабы потребления металлического титана и его сплавов становятся показателем степени развития научно-технического прогресса в стране.

Кроме того титановые концентраты используются для производства ферротитана и в электродной промышленности для обмазки сварочных электродов.

Последние годы отмечены быстро растущим спросом на новый вид продукции - высокочистый нанодиоксид титана, который обладает уникальными фотокаталитическими свойствами и имеет широкие возможности применения в солнечных батареях. Кроме того, нанодиоксид применяют в космической отрасли и в производстве специальных пластмасс для защиты от ультрафиолетового излучения, при изготовлении самоочищающихся стекол, фотокатализаторов, электрохромных дисплеев. Объемы производства нанодиоксида титана в мире достигают десятков тысяч тонн.

1.1. Производство пигментного TiO_2

По данным USGS в 2013 году объем мировых мощностей по производству пигментного TiO_2 составил около 6,6 млн.т/год, из которых 71% приходится на Китай, США, Германию, Великобританию и Японию. По данным компании Ceresana прогнозируется, что к 2019 году мощности по производству диоксида титана составят 7,5 млн. тонн в год.

Крупными производителями пигментного диоксида титана являются компании DuPont (США) - 22%, Millenium (США) - 13%, Tronox (США) - 12%, Hunstman Tioxide (Великобритания) - 10% и Kronos (Германия) -10%. Около 24% диоксида титана производится в Северной Америке, 18,7% - в Западной Европе, 5% - в восточной Европе и СНГ, 35,2% - в Азии, 4,3% - в Австралии, 1,2% - в Южной Америке, 0,5% - в Африке. На рис.2 показано распределение производственных мощностей по выпуску пигментного TiO_2 по странам.

Промышленными способами получения пигментного диоксида титана являются сернокислотный (сульфатный) и хлорный (хлоридный), преимущества и недостатки которых хорошо освещены в литературе [19-24]. Оба способа позволяют получать высококачественный продукт идентичного марочного ассортимента.

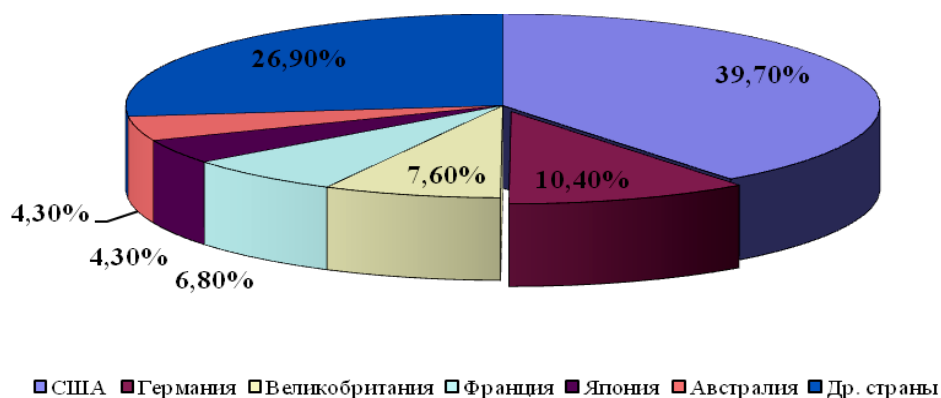


Рис. 2. Производственные мощности стран, выпускающих пигментный TiO_2 .

Сернокислотный способ предъявляет жесткие требования к сырью по содержанию TiO_2 , оксидов железа, вредных примесей (оксидов хрома, ванадия, марганца, фосфора и других), снижающих качество пигмента. Совокупность жестких требований сильно ограничивает сырьевую базу сернокислотного способа, основным сырьем для которого служат стандартные ильменитовые концентраты и титановые шлаки (до 85% TiO_2) от электроплавки ильменита [20, 24-26].

Сернокислотный способ состоит в разложении титансодержащего сырья (ильменитового концентрата или шлака) концентрированной серной кислотой (92-94% H_2SO_4), выщелачивании полученной смеси сульфатов подкисленной водой, восстановлении трехвалентного железа до двухвалентного железной стружкой, очистке раствора от твердого остатка и механических взвесей фильтрацией, выделении из раствора части железа (в случае использования ильменита) в виде железного купороса кристаллизацией с последующим центрифугированием. Маточный раствор сульфата титана после упаривания под вакуумом подвергается гидролизу с выделением в осадок метатитановой кислоты, из которой после дополнительной обработки и прокаливания при 850-950°C получают диоксид титана рутильной или анатазной формы в зависимости от температуры прокаливания [20].

Недостатками сернокислотного способа производства TiO_2 являются большой расход серной кислоты, а также экологические проблемы, связанные с необходимостью утилизации больших объемов твердых и жидких отходов. При использовании в качестве сырья в сернокислотном способе ильменитовых концентратов на 1 тонну TiO_2 получается 2,5-3,8 т железного купороса и 7-10 т гидролизной серной кислоты, содержащей 18-23% H_2SO_4 . При переходе на титановые шлаки в сернокислотном способе, наряду со значительным уменьшением расхода серной кислоты, из схемы производства исключаются операции восстановления, кристаллизации и центрифугирования железного купороса, упрощается вакуум-выпарка раствора и возрастает производительность аппаратуры периодического действия за счет повышения концентрации раствора [20,27]. Несмотря на указанные недостатки, из-за простоты исполнения сернокислотный способ производства TiO_2 продолжает развиваться в ряде стран, особенно в Китае. Кроме того, в последние годы в Европе этому способствует возросшее потребление сульфата железа в качестве добавки к цементу.

Промышленное производство диоксида титана хлорным способом начала американская фирма «Дюпон де Немур» с 1954 г. Данный способ включает в себя хлорирование сырья с получением тетрахлорида титана и его последующего гидролиза или сжигания при высокой температуре [20].

По сравнению с сернокислотным хлорный способ получения пигментного диоксида титана является более экологически чистым и совершенным, благодаря возможности осуществления процесса в непрерывном режиме, что предполагает полную автоматизацию производства. Однако он избирателен к сырью, а в связи с использованием хлора и высоких температур требует применения коррозионностойкого оборудования.

Для производства пигментного TiO_2 хлорным способом неизменным высококачественным сырьем являются рутиловые концентраты. Крупные запасы рутила сосредоточены в Австралии на россыпных месторождениях (около 90% мирового производства рутиловых концентратов). В связи с ограниченностью мировых запасов рутила в ряде зарубежных стран с целью обеспечения сырьевой

базы пигментного диоксида были организованы крупные производства искусственного рутила (90-97% TiO_2) и титановых шлаков (85-95% TiO_2) из ильменитовых концентратов [19, 28, 29].

Указанные виды качественного титанового сырья используются и для производства металлического титана.

1.2. Производство металлического титана

В настоящее время во всем мире производство металлического титана основано на металлотермическом восстановлении тетрахлорида титана, получаемого в результате хлорирования титанового сырья. В качестве металла-восстановителя применяется магний или натрий. Использование магния или натрия зависит только от уровня их производства в той стране, где получают титан. Технологический процесс производства титановой губки состоит из двух переделов – восстановление тетрахлорида титана и отделение последнего от продуктов реакции вакуумной сепарацией при магниетермии или гидрометаллургической переработкой при натриетермии. После отделения реакционной массы титановая губка удовлетворительного качества переплавляется в компактный металл [19].

Ведущими в мире производителями металлического титана являются Россия, Казахстан, Украина, Китай, США и Япония. В небольшом объеме его получают в Великобритании [13]. В 2013 г. мировое производство титановой губки, по оценке USGS, составляют в 265 тыс. т металла в год.

Около 60% потребления металлического титана приходится на авиакосмическую промышленность, 18-20% распределяется между военным и гражданским судостроением, 7-8% идет на оборудование для химической промышленности, 4-5% используется в цветной металлургии.

С 2003 г. титановая промышленность России стала одной из наиболее крупной в мире (табл. 1). Она начала экспортировать не титановую губку, а изделия из титана и его сплавов. В 2011г. доля экспорта "ВСМПО-АВИСМА" составила

70%. В 2011 г. производство губчатого титана и титановой продукции составило 34 тыс. тонн (17% выпущенного в мире) и 24,6 тыс. тонн, соответственно. Корпорация обеспечивает потребности в титане Boeing до 40%, EADS на 60%, Embraer на 100%. Она является ведущим поставщиком титановой продукции для более 300 других фирм в 48 странах [16, 30 - 32]. На отечественный рынок идет четверть продукции корпорации.

Таблица 1

Крупнейшие титановые корпорации мира [16]

Компания	Страна	Место в рейтинге по отгрузке* потребителям изделий из титана	
		1998 г.	2002 г.
”ВСМПО - АВИСМА”	Россия	3-4	1
Timet	США	1	2
Alleghery Technologies Inc	США	2	3
RTI International Metals	США	3-4	4
Sumitomo Titanium	Япония	5	5
Toho Titanium	Япония	6	6
Kobe Steel	Япония	7	7

*Отгрузка в натуральных показателях. Источник: ”Эксперт”, данные компаний.

Высокая себестоимость металлического титана является главным препятствием расширения его производства. В связи с этим в последние годы начаты исследования по разработке новых процессов получения металлического титана, например, «кембриджский процесс», «бостонский процесс» и «жидкофазный процесс» [33]. Эти процессы в основном являются разновидностями электролитического получения титана.

Сущность «кембриджского процесса» заключается в электролитическом восстановлении титана из диоксида титана. Отличительной особенностью данного процесса от ранее предлагавшихся процессов электролитического восстановления

заключается в том, что диоксид титана является катодом, а кислород переходит от катода к аноду через электролит из соли дихлорида кальция. Авторы изобретения утверждают, что применение этого способа позволяет снизить себестоимость титана примерно на 30% по отношению к способу Кроля. Предложенный процесс привлек внимание многих исследователей и послужил поводом для проведения работ другими исследователями [34-36]. По другим способам предлагается использовать при электрохимическом разложении твердые оксидные мембраны или проводить процесс, используя смешанные оксиды титана, находящиеся в жидком состоянии [37].

1.3. Производство искусственного рутила и титановых шлаков

Для производства искусственного рутила из ильменитовых концентратов разработаны и применяются различные технологические процессы [28-29]: Becher процесс (Австралия); Venilite процесс (США); процесс компании Western Titanium (Австралия); Oceanic-процесс (Канада); Chlorine-процесс (Австралия); NewGenSR процесс (Финляндия-Австралия); Процесс Mintek (Южная Африка); Murso процесс (Австралия-Япония); Tiomin (TSR) процесс (Канада); Neubach процесс (Германия); Austrac ERMS/EARS процесс (Австралия) и т.д. Последние шесть процессов позволяют также использовать хромсодержащие ильменитовые концентраты. Все эти технологии основаны на процессах «восстановительный обжиг - выщелачивание» ильменитовых концентратов. Ильменитовые концентраты либо после окислительного обжига, либо сразу подвергают восстановительному обжигу, а затем выщелачиванию с селективным растворением железа и других сопутствующих компонентов. В качестве выщелачивающих агентов используют серную или соляную кислоту, хлорное железо, хлористый аммоний, тетрахлорид титана и другие агенты. Конечный продукт после сушки и прокаливания содержит 90-98% TiO_2 . Базируясь на этих способах, работают заводы в Австралии, Японии, Малайзии, на острове Тайвань, в Индии, США и т.д.

Большую часть искусственного рутила получают в основном по двум технологиям: Becher процесс и Benilite процесс. Согласно первому процессу ильменитовый концентрат подвергают высокотемпературному (1200°C) восстановительному обжигу во вращающейся печи углем до образования металлического железа. Для удаления железа восстановленный продукт обрабатывают раствором NH_4Cl при интенсивной продувке его воздухом. При этом образующийся осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ отделяют, а титансодержащую фазу выщелачивают раствором серной кислоты для удаления остаточного железа и других примесей. В результате получают синтетический рутил, содержащий 90-93% TiO_2 . Этот процесс используется для переработки ильменитовых концентратов Iluka Resources and Tiscor в западной Австралии.

По второй технологии (Benilite процесс) ильменитовый концентрат, содержащий 50-54% TiO_2 , в течение 6 часов восстанавливают во вращающейся печи при $870-925^{\circ}\text{C}$. В результате около 85-95% содержащихся в концентрате оксидов железа восстанавливается до $\text{Fe}_{\text{мет}}$ и FeO . После охлаждения восстановленный концентрат выщелачивают 18-20%-ной соляной кислотой во вращающемся автоклаве при температуре около 140°C в течение 2-4 часов. Твердый остаток после выщелачивания отфильтровывают, промывают и прокаливают при 950°C . Полученный искусственный рутил содержит более 95% TiO_2 [28]. На базе Benilite процесса работают заводы в Малайзии и Австралии.

Использование искусственного рутила, содержащего небольшое количество примесей (2-5%), позволяет повысить производительность передела хлорирования в результате проведения процесса в более производительных реакторах, чем солевые ванны, уменьшить расход дорогостоящего хлора и выход твердых отходов и, следовательно, удешевить природоохранные мероприятия. Необходимо отметить, что в производстве TiCl_4 затраты на хлорирующий агент (хлор), а также на содержание оборудования являются (после затрат на титановое сырье) основными статьями производственных затрат и составляют примерно 1/3 общих по этому переделу издержек производства [20].

Из-за дефицита рутила другим основным сырьем в хлорном способе являются высокотитановые шлаки (до 90% TiO_2). Производство титановых шлаков существует в Канаде, ЮАР, Японии, Китае [28]. В России производство металлического титана функционирует на базе импортируемых высокотитановых шлаков.

Высокотитановые шлаки получают с применением восстановительной плавки ильменитовых концентратов и арizonита ($Fe_2O_3 \cdot 3TiO_2$) в мощных дуговых электропечах. Качество титанового шлака определяется содержанием TiO_2 и составом примесей [19]. Шлак, применяемый в производстве $TiCl_4$, по содержанию TiO_2 должен приближаться к рутиловому концентрату, т.е. содержать более 85% TiO_2 . Содержание оксида алюминия и закиси железа не должно превышать 1,5 и 3%, соответственно. Это объясняется тем, что при конденсации в процессе хлорирования парогазовой смеси большая часть хлоридов алюминия и железа конденсируется вместе с тетрахлоридом титаном, в результате чего образуется трудно отстаиваемая суспензия. Шлак не должен содержать больших количеств оксидов марганца, хрома, магния, диоксида кремния. Такие шлаки позволяют получать высококачественный пигментный TiO_2 или губчатый титан.

Сравнительный анализ себестоимости получения искусственного рутила и титановых шлаков для хлорного производства по известным технологиям (2008 г) приведен в табл.2.

Таблица 2

Сравнительный анализ себестоимости получения искусственного рутила и титановых шлаков по разным технологиям

Процессы	Содержание TiO_2 , %	Капитальные расходы, \$/т	Себестоимость операций, \$/т	Цена продукции, \$/т
ERMS	>97	450	140	420
Becher	>90	550	150	350
Benilite	>93	750	280	380
Titania Slag	>85	970	190	300

1.4. Титановые месторождения России

Мировые подтвержденные запасы титана составляют 799,15 млн.т TiO_2 . Географически они размещены следующим образом: Азия - 427,25 млн.т (53,5%), Африка - 110,4 млн. т (13,8%), Америка - 102,7 млн. т (12,8%), Австралия - 98,0 млн. т (12,3%) и Европа - 60,8 млн. т (7,6%). Россия по объему разведанных запасов занимает второе после Китая место в мире (рис.3) [2, 4].

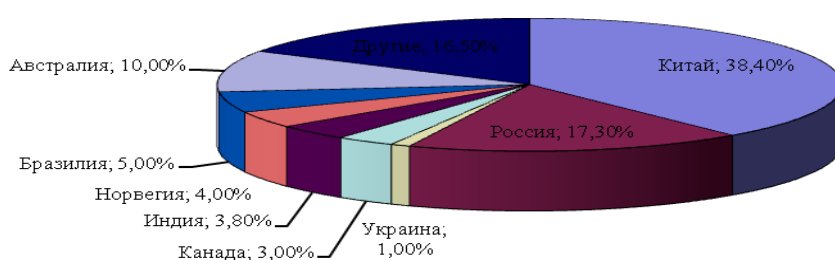


Рис.3. Подтвержденные мировые запасы титанового сырья.

Основная часть запасов РФ связана с рудами коренных месторождений: утверждены запасы 24 месторождений (сведения Госбаланса РФ на 01.01.2009г.), из них 20 с балансовыми и 4 – только с забалансовыми. На долю 10 коренных месторождений приходится 93,4% (отн.) балансовых запасов, на долю 10 россыпных – 6,6% (отн.) [6].

Коренные (магматогенные) месторождения России представлены следующими промышленными типами: ильменит-титаномагнетитовые руды (Медведевское в Челябинской обл.; Куранахское в Амурской обл., Кручининское в Читинской обл.), титаномагнетитовые руды (Подлысанское в Красноярском крае; Чинейское в Читинской обл.), лопаритовые руды (Ловозерское в Мурманской обл.) и апатит-нефелиновые руды с титаномагнетитом и сфеном (Юкспорское, Кукисвумчоррское, Партамчоррское в Мурманской обл.). К россыпным месторождениям относятся, в основном, циркон-рутил-ильменитовые россыпи (Лукояновское в Нижегородской обл., Туганское и Георгиевское в Томской обл.). Кварц-лейкоксоновые нефтеносные песчаники (Ярегское в республике Коми) и

ильменитоносные песчаники (Тулунское в Иркутской обл.) относятся по промышленной классификации к коренным месторождениям, но генетически они относятся к древней погребенной россыпи (к метаморфическим осадочным породам), а не к магматическим [3, 6, 13].

По качеству ильменит-(гематит)-титаномагнетитовых и титаномагнетитовых руд коренные месторождения России уступают лучшим канадским, норвежским и американским месторождениям, но сопоставимы с украинскими, китайскими, финскими. В это же время наиболее крупные россыпные месторождения по концентрациям рудных минералов (ильменита, рутила, циркона) вполне сопоставимы со многими крупнейшими зарубежными россыпями. Однако по географическому положению, горнотехническим условиям разработки, технологическим свойствам рудных песков они несколько уступают зарубежным месторождениям.

Россия, являющаяся одним из самых крупных продуцентов титановой губки, металлического титана и его сплавов, практически не использует собственную минерально-сырьевую базу. Для удовлетворения отечественным сырьем только одного металлургического предприятия – Березниковского титаномагниевого комбината (БТМК), требуется не менее 120 тыс. т/год ильменитового концентрата, а в перспективе – 230 тыс. тонн. Кроме того, ильменитовый концентрат на российском рынке может быть использован для производства пигментного диоксида титана, потребности в котором оцениваются в 100 тыс. тонн в год. К 2015 годам России для выпуска всех видов титановой продукции необходимо иметь 600 - 800 тыс. т/год ильменитового концентрата, в том числе около 200 тыс. т/год для производства металлического титана, ферросплавов, лигатур, а также не менее 400-700 тыс. т/год ильменитового концентрата для изготовления пигментного диоксида титана. В России до 2014 г. пигментный диоксид титана выпускался только предприятием ОПП “Спектр” на базе волгоградского ОАО “Химпром” по хлорной технологии (1000 т продукта рутильной формы в год).

Следует отметить, что в связи с территориальными изменениями, произошедшими в 2014 г. при присоединении Крыма к России, в нашей стране

появилось еще одно предприятие по производству пигментного диоксида титана ЧАО "Крымский титан" (г. Армянск). Данное предприятие функционирует на основе ильменитовых концентратов, поступающих из Днепропетровской и Житомирской области Украины, и доля его на российском рынке пигментного TiO_2 примерно составляла 30%. В 2013 г. выпуск пигментного диоксида титана ЧАО "Крымский титан" составил 107,9 тыс. т. [38]. Но нестабильная ситуация на Украине и смена юридического адреса предприятия на адрес, располагающегося в Киеве, затрудняет на данный момент времени оценку перспективы производства.

В настоящее время отечественная промышленность находится в зависимости от импорта титановых концентратов и титановых пигментов. Поэтому перед Россией сейчас стоит важнейшая задача по освоению и развитию собственной минерально-сырьевой базы титана. С этой целью наиболее перспективным источником могут стать нефтеносные лейкоксеновые песчаники Ярегского месторождения на Южном Тимане (Республика Коми).

1.5. Нефтеносные титановые руды Ярегского месторождения

Нефтеносные слои титансодержащих песчаников Ярегского месторождения содержат 6-9% тяжелой нефти, 10-12% TiO_2 и около 80% SiO_2 [7]. В Государственном балансе 40% запасов титана заключено в лейкоксен-кварцевых нефтеносных песчаниках Ярегского месторождения [4]. Это одно из наиболее богатых и самое крупное из всех месторождений России. Его запасы могут обеспечить работу будущего горно-обогатительного предприятия более чем на сто лет при производительности по добыче и переработке до 4 млн.т руды в год.

Минеральный состав кварц-лейкоксеновых песчаников Ярегского месторождения представлен лейкоксеном, кварцем, гидрооксидами железа, сидеритом, слюдистыми минералами. Основным титаноносным рудным минералом песчаников является лейкоксен. Морфологически лейкоксены Ярегского месторождения представляют собой полукатанные зерна серого,

желтовато-серого, зеленовато-серого цвета и реже черного. Установлены четыре минералогические разновидности лейкоксена: лейкоксенизированный ильменит (2%); рутиловый лейкоксен (73%); анатазный лейкоксен (9%); рутил-анатазный лейкоксен (15%) [39].

Основными компонентами лейкоксена Ярегского месторождения являются диоксид титана (от 58,51 до 71,9%) и диоксид кремния (от 20,01 до 37,81%). Содержание оксидов железа и алюминия в лейкоксене составляет 2-4%. Кальций, магний, калий, натрий, сера содержатся в десятых долях процента. Ниобий, тантал, марганец, фосфор, редкие земли - в сотых и тысячных долях процента.

По данным А.Э. Гернгардт (1969) сумма редкоземельных элементов достигает 0,46% [40]. Данные других авторов дают значительно меньшие содержания редких земель [39]. Состав РЗЭ следующий: иттрий - 30%, неодим - 18-20%, гадолиний - 1,5-1,8%, самарий - 3%, европий - 0,5%. Кроме этих элементов присутствуют диспрозий и празеодим. Необходимо отметить, что в состав РЗЭ входят особо дефицитные и дорогостоящие элементы.

В ярегских песчаниках и концентратах присутствуют радиоактивные элементы - уран и торий в количестве 0,02-0,06% и 0,007%, соответственно [39].

С помощью спектрального анализа обнаруживается относительно небольшой комплекс микроэлементов: ванадий, бериллий, цинк, хром, стронций и свинец, количество которых характеризуется, в основном, величинами кларковых содержаний.

1.6. Обогащение нефтеносных песчаников Ярегского месторождения с получением лейкоксенового концентрата

Исследования по обогащению нефтеносных лейкоксеновых песчаников Ярегского месторождения проводились в различных ведущих организациях СССР. Специфическое строение основного полезного минерала песчаников – лейкоксена, предопределяет неприемлемость гравитационных методов обогащения такого сырья из-за незначительной разницы в удельных весах кварца и лейкоксена [40].

В начале 60-х годов в Институте металлургии им А.А. Байкова проводились исследования по обогащению песчаников с применением магнетизирующего обжига [41]. В исследованиях использовались сидерит содержащие лейкоксеновые руды. Схема обогащения включает предварительный магнетизирующий обжиг песчаников при температуре 1160-1200°C с последующим двухстадийным электромагнитным обогащением в сильном магнитном поле. По этой схеме были получены титановый концентрат с содержанием 42% TiO_2 и железный концентрат, содержащий 76% Fe_2O_3 .

Работы Института Уралмеханобр по обогащению ярегских песчаников включают промывку для удаления нефти, агитацию и протирку песков, коллективную флотацию лейкоксена и сидерита эмульсией олеиновой кислоты и керосина при соотношении 1:1 (1,5 кг/т) в слабощелочной среде (расход соды 400-600 г/т). Коллективный концентрат с содержанием 22-35% TiO_2 подвергается магнетизирующему обжигу с последующей магнитной сепарацией для разделения железного и лейкоксенового концентратов [8].

В институтах ЦНИГРИ, ВНИИГАЗ и Гиредмет разработаны в принципе близкие варианты флотационного обогащения ярегских песчаников с использованием присутствующей в них нефти в качестве основного флотационного реагента [9, 42]. Предложенные схемы включают основную флотацию измельченных до $-0,3$ мм песков с содой (1,0-1,5 кг/т) и две перечистки концентрата. В результате флотационного обогащения получают нефтетитановый концентрат и хвосты. В обезвоженном нефтетитановом концентрате содержание нефти составляет 30-35%, а минеральной фазы 70-65%. В дальнейшем для удаления нефти концентрат подвергают обжигу. Полученные лейкоксеновые концентраты отличаются повышенным содержанием кремнезема (до 45% SiO_2). Извлечение титана в концентрат составляет 75-85%. Из 40-45% содержащегося в концентрате кремнезема только около половины приходится на тонкодисперсный кварц, сросшийся с рутилом внутри зерен лейкоксена. Другая половина кремнезема представлена отдельными зернами кварца примерно той же крупности, что и лейкоксен. Этот кварц имеет флотационную активность, близкую

к активности лейкоксена, и поэтому не удаляется при флотации. Попытка снижения содержания диоксида кремния в концентрате приводит к значительной потере титана с хвостами, в которых содержание TiO_2 достигает 40-42%, и только около трех четвертей извлекаемого титана переходит в богатый концентрат. Помимо этого в случае получения богатого концентрата схема флотации значительно усложняется [9].

Полученный после обогащения лейкоксеновый концентрат имеет следующий химический состав, %: TiO_2 47—52; SiO_2 41-45; Fe_2O_3 2-3; Al_2O_3 2-2,5; CaO 0,3; MgO 0,5; (K_2O+Na_2O) 0,2-0,4; P_2O_5 0,1-0,15; V_2O_5 0,1; ZrO_2 0,23; Nb_2O_5 0,063; Ta_2O_5 0,005; РЗЭ 0,2 [7, 9, 43, 44].

В более поздних работах было уделено особое внимание извлечению нефти из нефтетитанового флотационного концентрата в виде качественного товарного продукта [9]. Разработана технология экстракции нефти из водной суспензии нефтетитанового концентрата органическими растворителями, в частности бензином. По этой технологии нефть экстрагируется по противоточной схеме. При этом извлечение нефти составляет около 90%, а содержание ее во флотационном концентрате снижается до 2-3%. Согласно расчетам Гиредмета, выделение нефти с ее доводкой до товарных кондиций позволит существенно снизить себестоимость флотационного концентрата.

На основании результатов этих исследований была отработана технология обогащения руды на Ярегской опытно-промышленной обогатительной фабрике производительностью (по проекту) 330 тыс.т руды в год, которая включает операции дробления, измельчения до 0,15-0,25 мм, флотации (флотирующим реагентом является нефть) и окислительного обжига во вращающихся печах при $1000^{\circ}C$ [9].

1.7. Способы переработки лейкоксенового концентрата

В связи с большой актуальностью создания в стране собственной сырьевой базы для производства металлического титана и пигментного диоксида титана,

начиная с 50-ых годов XX века, проводились исследовательские работы по изучению возможности переработки лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения в следующих направлениях: 1 – сернокислотное разложение концентрата с целью получения пигментного диоксида титана; 2 – химическое обогащение концентрата щелочными методами с получением богатых по TiO_2 рутильных продуктов, предназначенных для использования в производстве $TiCl_4$. Также известны и другие методы переработки лейкоксенового концентрата: непосредственное хлорирование; переработка концентрата фторидным способом; получение ферротитана и титановых лигатур пирометаллургическими способами; карботермическое восстановление концентрата с получением порошков и перспективных титан- и кремнийсодержащих композиционных материалов на их основе [8-12, 44-67].

1.7.1. Сернокислотное разложение лейкоксенового концентрата с получением пигментного диоксида титана

Известно, что чем больше титановые концентраты лейкоксенизированы и рутилированы, тем труднее они разлагаются серной кислотой [45-46]. Поэтому использование измененных и рутилированных титансодержащих концентратов в производстве диоксида титана сернокислотным методом осложняется тем, что взаимодействие этих концентратов с H_2SO_4 протекает при более высоких температурах и концентрациях серной кислоты и сопровождается низким экзотермическим эффектом. Разложение возможно только при условии подвода тепла в зону реакции от внешнего источника [47, 48]. Однако подвод тепла к реакционной массе в процессе реакции представляет сложную техническую задачу, так как по мере протекания реакции реакционная масса постепенно загустевает и превращается в твердый «спек», что затрудняет ее перемешивание и тем самым резко снижает интенсивность теплообмена.

Учитывая трудности, возникающие при прямом нагреве смеси титансодержащего концентрата и H_2SO_4 , для разложения сильноизмененных

концентратов наряду с предварительным подогревом реагентов предложены различные приемы активации лейкоксеновых концентратов [49-53]. В частности, Коми научным центром УрО РАН разработана сернокислотная технологическая схема, включающая стадию измельчения до 75 мкм и предварительную обработку концентрата 40-43% серной кислотой при отношении Т:Ж = 1:5, температуре 120-130°C в течение 6-8 ч с целью очистки от фосфора и хромофорных примесей, а также для повышения реакционной способности лейкоксена. Дальнейшее разложение концентрата серной кислотой осуществляется при температурах 250-280°C, значительно превышающих освоённые в пигментной промышленности температуры сульфатизации ильменитовых концентратов или титановых шлаков (180-200°C) [50-52].

Для повышения химической активности лейкоксеновых концентратов ИМЕТ УрО РАН и Челябинским филиалом НИПРОИНС предложен способ высокотемпературного (1350°C) восстановительного обжига их с целью перевода рутила в более легко растворимую в серной кислоте титансодержащую фазу - аносовит (твёрдый раствор на основе Ti_3O_5) [54-57].

Смесь лейкоксенового концентрата с измельченным до крупности <3 мм твёрдым восстановителем (коквик, нефтяной кокс) подвергают восстановительному обжигу. Продукт обжига после охлаждения размалывают, смешивают с концентрированной серной кислотой при Т:Ж = 2:1, нагревают смесь до 180–200°C, выдерживают при этой температуре 1,5-2 ч, охлаждают и выщелачивают. При этом степень разложения концентрата достигается 98,5%. Полученные результаты лабораторных исследований подтверждены укрупненными испытаниями. Проведённые исследования показали принципиальную возможность термической активации лейкоксеновых концентратов.

1.7.2. Переработка лейкоксенового концентрата щелочными способами с получением богатого по TiO_2 продукта

В исследованиях по переработке лейкоксенового концентрата щелочными способами с получением высокотитанистых продуктов можно выделить два направления: 1 – спекание или сплавление концентрата с содой или едким натром с последующей гидрометаллургической обработкой спека; 2 – автоклавное выщелачивание обожженного флотационного лейкоксенового концентрата растворами едкого натра.

Работы по сплавлению лейкоксенового концентрата с содой проводились в Институте металлургии им А.А. Байкова [41, 58-60]. Сплавление концентрата с содой (при массовом соотношении 1:1,5) осуществляли при температуре 900-1000°C в течение 1-2 часов. Сплав после охлаждения выщелачивали водой, затем титансодержащую твердую фазу обрабатывали разбавленным раствором соляной кислоты. Конечный продукт имел следующий примерный состав: 85-92% TiO_2 , 5-6% SiO_2 , 1,2-1,6% Fe_2O_3 и т.д. Согласно результатам исследований применение соляной кислоты концентрацией более 15% и менее 10% оказывается малоэффективным, так как приводит к потере титана и ухудшению качества конечного продукта.

В Харьковском Институте НИОХИМ был разработан способ получения диоксида титана из лейкоксенового концентрата, основанный на двухступенчатом спекании с едким натром [8]. Первая стадия спекания проводится при температуре 200°C, а вторая при 750-850°C. После выщелачивания спека водой получается продукт, примерный состав которого соответствует формуле $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{TiO}_2$.

Аналогичный способ для получения богатых по TiO_2 продуктов из лейкоксенового концентрата предложен также в работе [10].

Впервые автоклавное выщелачивание лейкоксенового концентрата было предложено Институтом Уралмеханобр в 1958-1959 гг. [8, 9]. Концентрат, содержащий 40-45% TiO_2 , для перевода диоксида кремния в раствор подвергается автоклавному выщелачиванию едким натром при расходе NaOH 150% от массы

кремнезема или 650 кг/т концентрата и при давлении 10 атм, температуре 190°C и продолжительности 1-2 часа. В результате выщелачивания в автоклавах и последующей доводки на концентрационном столе удается получить продукт, содержащий 86,4% TiO_2 , 3,15% SiO_2 , 4,95% $\text{Fe}_{\text{общ}}$ [8].

В другой работе Уралмеханобра [12] для автоклавного выщелачивания флотационных обожженных при 900-1000°C концентратов с использованием NaOH предлагаются следующие условия: концентрация NaOH 200 г/л, Т:Ж = 1:2,5-3, температура 190°C, давление 10-11 атм, продолжительность выщелачивания 1 час. Обогащенный продукт содержит 71-73% TiO_2 , 3,5-4,5% SiO_2 . При проведении дополнительной обработки концентрата соляной кислотой и доводке его на концентрационном столе удается получать концентраты еще более высокого качества (80-85% TiO_2 , 2,9-2,7% SiO_2). При этом отмечено, что полностью перевести кремнезем в раствор не удалось как вследствие очень тонкой вкрапленности кварца, находящегося внутри зерен лейкоксена, так и по причине наличия крупных свободных зерен кварца, для которых требуется более продолжительное время обработки.

Проведенные в работе [12] исследования показали, что высокое содержание SiO_2 (~110г/л) в щелочных растворах не позволяет утилизировать их с регенерацией используемого щелочного реагента. При добавлении CaO (для осаждения SiO_2) к раствору пульпа становится густой массой, которая не перемешивается мешалкой и не фильтруется. Регенерация идет нормально при снижении концентрации SiO_2 до 85 г/л (более предпочтительно до 75 г/л). Однако при разбавлении растворов перед осаждением SiO_2 возникает необходимость концентрирования их для повторного использования при автоклавном выщелачивании концентрата.

В Институте ПечорНИПИнефть, в лаборатории нефти ЯНШУ, в ЦНИГРИ и Ереванском НИИХимии также проводились исследования по разработке технологии химического обогащения ярегского концентрата методом автоклавного выщелачивания едким натром [9]. Разработанные в то время варианты технологии сводились к автоклавному выщелачиванию преимущественно обожженных

флотоконцентратов при давлениях 10-12 атм, концентрации NaOH 240-400 г/л, продолжительности 1-2 часа. Для повышения содержания TiO_2 в конечном продукте полученный после автоклавного выщелачивания концентрат подвергали дешламации. В этих технологических вариантах образующиеся при автоклавном выщелачивании силикатные растворы подвергаются кристаллизации с получением девятиводного метасиликата натрия – $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$.

Согласно данным [9] по описанной технологии на Ярегской опытно-промышленной обогатительной фабрике в 1963-1966 гг. было произведено 1700 т автоклавного концентрата с содержанием 78-80% TiO_2 и 12-13% SiO_2 . Эта технология была принята Гиредметом за основу при проектировании автоклавного цеха реконструируемой обогатительной фабрики. Затем по рекомендации ЕрНИИХимии с целью сокращения продолжительности процесса давление в автоклавах было повышено до 22 атм и вместо дешламации применено сухое обеспыливание.

Однако все эти описанные щелочные методы переработки титановых концентратов на диоксид титана связаны обычно со значительным расходом едкого натра, соды и других ценных реагентов. В качестве отходов после обработки концентратов получается значительное количество щелочных и кислых солевых растворов, утилизация которых связана с определенными трудностями. По этой причине щелочные методы переработки титановых концентратов не нашли промышленного применения, хотя и были предложены еще при возникновении производства диоксида титана.

В связи с этим в дальнейших работах по автоклавному выщелачиванию лейкоксенового концентрата были рассмотрены возможности снижения расхода едкого натра.

В результате исследований, проведенных во ВНИИгазе, было показано, что при автоклавном выщелачивании содержащийся в зернах лейкоксена тонкодисперсный кварц значительно легче растворяется, чем свободные зерна кварца в концентрате. Разница в растворимости дисперсного кварца и свободных его зерен при уменьшении расхода едкого натра возрастает. При этом необходимо,

чтобы в условиях выщелачивания образовался дисиликат натрия – $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, а не метасиликат натрия - Na_2SiO_3 . Это позволило уменьшить расход едкого натра в четыре раза.

Проверка возможности выщелачивания с расходом едкого натра, уменьшенным в 4 раза, проводилась на Ярегской опытно-промышленной обогатительной фабрике в промышленном автоклаве высотой 7 м, диаметром 1 м и полезным объемом около 5 м³. В качестве исходного был использован обожженный флотоконцентрат с содержанием 42,5% TiO_2 и 48% SiO_2 . Опыт проводился при концентрации едкого натра 106 г/л, давлении 12 атм и продолжительности 2,5 часа.

При этом из-за недостатка NaOH мелкодисперсный кварц, содержащийся в зернах лейкоксена, растворяется, а свободные зерна кварца в концентрате остаются практически нетронутыми. После фильтрации пульпы твердую фазу подвергали дешламации. В этих условиях попутно получается титановый шлам (~10% от массы концентрата), содержащий 40-45% TiO_2 . Титановый шлам рекомендуется использовать для производства ситаллов. А щелочной силикатный раствор (4-5 м³ раствора на 1 тонну TiO_2) упаривают с получением сухого дисиликата натрия для использования в качестве растворимого стекла в текстильной, нефтедобывающей промышленности и в стройиндустрии.

В освобожденной от тонкодисперсного шлама твердой фазе (+0,02мм) содержание TiO_2 достигает 73%, а SiO_2 – около 18%. Дальнейшее обогащение твердой фазы от остаточного кварца проводится с применением электрической сепарации. При этом получают обогащенный продукт, содержащий около 82% TiO_2 , 12% SiO_2 , при извлечении титана 98,76%, а сквозное извлечение титана из концентрата в обогащенный продукт составляет 88,9%.

Несмотря на значительное уменьшение расхода щелочи (в 4 раза в сравнении с предыдущими работами) при автоклавном выщелачивании, в предложенном варианте не устраняются следующие основные недостатки, присущие способам непосредственного автоклавного выщелачивания концентрата:

1 – образование большого объема концентрированных силикатных растворов, для утилизации которых применяется энергоемкая операция - упаривание с получением сухого дисиликата натрия. Это сильно удорожает себестоимость целевого продукта;

2 – из-за отсутствия операции регенерации щелочных растворов при автоклавном выщелачивании расход безвозвратного дефицитного едкого натра составляет 0,18-0,2 тонн на одну тонну TiO_2 в концентрате;

3– достаточно высокое содержание в лейкоксене оксида алюминия (3-4%) снижает полноту извлечения растворимого SiO_2 в раствор; в условиях выщелачивания концентрата щелочными растворами часть SiO_2 из раствора связывается с Na_2O и Al_2O_3 в нерастворимое соединение $NaAlSiO_4$ (8,5-14% от массы концентрата), которое вместе с TiO_2 концентрируется в твердой фазе;

4 - из-за нахождения рутила в лейкоксеновом концентрате в виде тонкой сетки в условиях автоклавного выщелачивания, особенно при интенсивном перемешивании пульпы, часть его превращается в тонкодисперсный порошок, который при дешламации продукта автоклавного выщелачивания теряется со шламом (-0,02 мм);

5 – присутствие мелкого класса (0,02-0,04 мм) в твердой фазе (после его дешламации) снижает эффективность применения электрической сепарации для удаления остаточного нерастворенного кварца.

Совокупность этих факторов не позволяет повысить содержание TiO_2 в обогащенном продукте более 82%. С целью повышения содержания TiO_2 в конечном продукте до 90-92% предлагают применять дополнительную операцию кислотного выщелачивания, в частности солянокислыми растворами. Это приводит к образованию больших объемов (8-10 м³ на 1 тонну TiO_2) требующих дальнейшей утилизации кислых растворов, что существенно снижает эффективность предложенного технологического варианта.

1.7.3. Другие способы переработки лейкоксенового концентрата

Исследования по хлорированию лейкоксенового концентрата с получением тетраоксида титана проводились в Институтах ВАМИ и Гиредмет. При этом было рассмотрено два варианта: хлорирование гранулированного концентрата в кипящем слое и хлорирование концентрата в солевом расплаве. Проверка второго варианта проведена на Усть-Каменогорском титано-магниевого комбинате [61]. На основе этих работ были выполнены технико-экономическое обоснование (ТЭО), предпроектные и проектные проработки. Однако создание опытно-промышленного комплекса по выпуску концентратов и производству пигментного диоксида титана не было реализовано.

Переработка лейкоксенового концентрата фторидным способом состоит в спекании концентрата с кремнефтористым и фтористым калием, в результате чего образуются легкорастворимые соединения титана, перевод которых в раствор осуществляется путем обработки спека 1-5% серной кислотой. При охлаждении раствора (после отделения его от SiO_2 фильтрацией) в осадок выпадает фтортитанат калия, при обработке которого углекислым калием получается гидрооксид титана. Последующий гидролиз и солевая обработка аналогичны соответствующим стадиям сернокислотного процесса. Недостатки способа заключаются в высоком материальном индексе производства (более 10 тонн сырья и реагентов на 1 тонну TiO_2), сложности аппаратного оформления, и, как следствие этого, в дороговизне осуществления процесса в промышленных масштабах. Способ разрабатывался Челябинским филиалом ГИМПа в 1963-1965 гг. В 1964 г. ГИМПом был выполнен проект опытной установки, которая, однако, не была построена.

Целью пирометаллургической переработки концентрата является получение ферротитана, титановых лигатур, а также титановых шлаков для пигментной промышленности [62-63]. Промышленные испытания технологии металлургической переработки лейкоксенового концентрата с участием Гиредмета проводились на ОАО «Ключевской завод ферросплавов» (КЗФ). С применением

восстановительной плавки в дуговых электропечах было изучено три варианта: восстановление углеродом, ферросилицием и металлическим алюминием. В результате исследований были получены шлаки, которые как по составу, так и по содержанию TiO_2 не могут быть использованы в качестве титанового сырья.

Так же следует отметить работы, проведенные в Институте химии твердого тела УрО РАН по карботермическому восстановлению лейкоксенового концентрата в токе азота ($1400-1600^\circ C$) с образованием механической смеси карбида кремния SiC и карбонитрида титана TiC_xN_{1-x} , названной “тусином”. Разделение гетерогенной смеси происходило в результате кислотного разложения ($H_2SO_4 + HNO_3$), в результате чего были получены пигментный диоксид титана и модифицированный карбид кремния, а также радиопоглощающая и огнеупорная керамика [64-67].

Однако получение из лейкоксенового концентрата феррокарботитана, ферросиликотитана и титановых лигатур путем восстановительной плавки его в дуговых электропечах не решает проблемы использования огромных запасов кремнисто-титановых руд Ярегского месторождения.

Учитывая, что лейкоксен Ярегского месторождения является комплексным кремний-титановым сырьем, необходимо разрабатывать эффективные технологические процессы, позволяющие получать в качестве товарного продукта помимо искусственного рутила кремнийсодержащую продукцию. При этом наиболее целесообразным является получение синтетического волластонита, производство которого в России практически отсутствует.

1.8. Волластонит - основные способы получения и применение

Волластонит в настоящее время является одним из главных минеральных наполнителей, применяемых в различных отраслях промышленности. Главными потребителями волластонита являются производства керамики, пластика, заменителей асбеста, металлургических флюсов и наполнителей для красок [68-72]. Даже небольшие его добавки увеличивают прочность различных материалов

на два порядка, снижают технологическое время и температуру термообработки, увеличивают жаростойкость, химическую стойкость и износостойкость изделий, улучшают электроизолирующие и диэлектрические характеристики. Кроме традиционного применения в качестве наполнителя синтетический волластонит может быть использован в производстве белого пигмента в качестве заменителя TiO_2 [73].

На данный момент природный волластонит добывается сравнительно небольшим количеством горных предприятий. Мировая добыча волластонита составляет 0,5-0,7 млн тонн в год. Основными производителями природного волластонита являются США (44%), КНР (44%), Индия (4%), Мексика (4%), Финляндия (4%). Небольшие разведанные запасы природного волластонита в мире и возрастающий спрос на данное сырье стимулируют интерес к разработке способов получения синтетического волластонита. Ежегодное мировое производство синтетического волластонита составляет 0,6 млн. тонн и осуществляется в Великобритании (80%), Дании, Франции, Германии, США [73]. В России производство синтетического волластонита находится на этапе поисковых разработок, создания опытных производств и апробации в различных отраслях промышленности. Исходным сырьем для синтеза волластонита служат разнообразные соединения кальция и кремния (от отходов химических производств до различных природных соединений) [68].

В настоящее время волластонит получают большей частью с помощью высокотемпературного твердофазного синтеза из широкого комплекса веществ в результате спекания кальций- и кремнийсодержащих компонентов при температурах 1000-1400°C [73-75]. Также получение синтетического волластонита в ряде стран (Германия, Франция, Дания и др.) осуществляется гидротермальным синтезом гидросиликатов кальция из водных суспензий при температурах в интервале от 80 до 350°C с последующей дегидратацией и превращением их в волластонит при температуре выше 800°C [76-78]. Гидросиликаты кальция синтезируют из разнообразного кальций- и кремнийсодержащего сырья техногенного и природного происхождения (например, фосфогипса, мела,

кальцита, кварцевого песка, диатомита и т.д.), а их обезвоживание с одновременной кристаллизацией β -волластонита обычно проводят при более низких температурах, чем твердофазный синтез [75, 79-86]. Более дешевым и энергозатратным способом синтеза гидросиликатов кальция (в частности ксонотлита) является гидрохимический синтез, при котором процесс осуществляется при температурах ниже 100°C и нормальном атмосферном давлении [73, 79, 87-91].

Следует отметить, что в зависимости от условий синтеза силикаты кальция могут выделяться в различных формах, что обуславливает их области применения. Например, "длинноволокнистый" (высокоигольчатый) волластонит с высоким соотношением длины (L) к диаметру (D) кристалла характеризуется способностью упрочнять различные композиционные материалы и придавать им высокую термостойкость, в связи с чем используется в качестве армирующей добавки [68]. К сортам с высокими техническими характеристиками относят волластонит с отношением L/D от $12\div 20:1$ (рис. 4). Также в промышленности по длине иголок выделяют следующие сорта волластонита: длиноразмерные (L до 200 мкм) и микроигольчатый (L до 20 мкм). Следует отметить, что синтетический игольчатый волластонит с длиной иголок до 5 мкм по своим техническим характеристикам может конкурировать с TiO_2 в производстве лакокрасочных покрытий [73, 92].



Рис. 4. Морфология игольчатого волластонита 1700X [73].

Одним из способов получения крупнокристаллических (длинноцепочечных) гидросиликатов кальция является их гидротермальный синтез из техногенного кальцийсодержащего сырья (фосфогипса) и кремнийсодержащего продукта - силикат-глыбы. Полученный в результате порошок сушат при 25°C в течение 24 часов, а затем прокаливают в печи при 1000°C 2 часа. Размер частиц полученного волластонита составляет менее 1 мкм.

Особый интерес представляет методика двухстадийного синтеза волокнистых наночастиц силикатов кальция. Методом осаждения получали нанопорошок гидросиликата кальция со сферической формой частиц размером от 10 до 30 нм. Затем к нему добавляли 4%-ный раствор КОН при Т:Ж = 1:20 и выдерживали в реакторе при температуре 220°C в течение 2 часов с последующим охлаждением до комнатной температуры, продукт отделяли центрифугированием, промывали дистиллированной водой, высушивали при 50°C в течение 4 часов. В результате автоклавной обработки в щелочном растворе были выращены нановолокна с диаметром 10-12 нм и более 1 мкм в длину. Соотношение длины к диаметру у исследованных игольчатых кристаллов составило 100 к 1 и более [93].

При оценке емкости российского рынка по волластониту при полной замене им асбеста получают величину порядка 1,5-2 млн тонн в год. В связи с этим получение синтетического волластонита попутно с получением искусственного рутила позволит заполнить существующую нишу на российском рынке и создать их рентабельное производство [73].

Стоимость синтетического волластонита в зависимости от размера частиц и белизны оценивается от 300 до 600 долларов за тонну, что почти в два раза ниже товарной цены природного волластонита. В частности, по данным USGS, цена на игольчатый волластонит составляет 480-500 долларов за тонну [94]. Попутное получение волластонита, благодаря его высокой цене, позволит существенно снизить себестоимость обогащения Ярегских лейкоксеновых песчаников, а также сделать искусственный рутил более конкурентоспособным на мировом рынке.

1.9. Обоснование цели и задач диссертационной работы

Несмотря на проведение в течение почти полувека многочисленных исследований, проблема использования труднообогатимых титановых руд Ярегского месторождения как титанового сырья в настоящее время остается еще нерешенной. Таким образом, вопрос переработки лейкоксенов Ярегского месторождения является актуальной проблемой.

Учитывая важность проблемы титанового сырья для России, требуется принципиально новый подход к использованию нефтеносных песчаников с применением новых высокотехнологичных процессов с минимальными материальными затратами.

В представленной работе изучены термодинамические особенности реакций, протекающих в процессе связывания SiO_2 с CaO , а также исследован химизм протекания обескремнивания лейкоксенового концентрата при автоклавном выщелачивании известковым молоком с участием NaOH .

В результате исследований была разработана экологически чистая и эффективная технологическая схема обескремнивания лейкоксенового концентрата с получением искусственного рутила и синтетического волластонита. Реализация разработанной схемы позволит коренным образом решить сырьевую проблему титана в России и организовать в Республике Коми на базе Ярегского месторождения экологически чистое производство конкурентоспособного на мировом рынке искусственного рутила и пигментного диоксида титана хлорным способом, а также производство другой ценной продукции – синтетического волластонита.

Одним из наиболее перспективных способов химического обескремнивания титанового концентрата является автоклавное выщелачивание с использованием в качестве реагента известкового молока в присутствии NaOH , разработке физико-химических основ которого посвящена настоящая работа.

Выводы

1. Проведен литературный анализ основных способов получения пигментного TiO_2 и металлического титана из различных видов титанового сырья. Охарактеризованы основные титановые месторождения России, проведен анализ состояния и перспективы использования нефтеносных песчаников Ярегского месторождения в качестве сырья для производств металлического титана и пигментного TiO_2 .
2. Представлен анализ научно-технической литературы по изучению возможности переработки лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения с получением различных титановых концентратов.
3. Показано, что большинство работ отличаются значительными недостатками, не позволяющие реализовать их на практике, и проблема использования труднообогатимых титановых руд Ярегского месторождения до настоящего времени остается нерешенной.
4. Рассмотрены основные тенденции мирового производства синтетического волластонита и области его применения.
5. Учитывая актуальность проблемы титанового сырья для России, вопрос переработки лейкоксенов Ярегского месторождения является важной задачей, для решение которой требуется принципиально новый подход с минимальными материальными затратами и максимально комплексным использованием кремний-титанового сырья. Одним из перспективных направлений для получения высококачественного титанового сырья из лейкоксенового концентрата является применение автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата известковым молоком с участием NaOH в качестве активирующего агента.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И АНАЛИЗОВ

2.1. Исходные материалы и реактивы

Для исследований процесса обескремнивания лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения использовались следующие исходные материалы и реактивы:

- 1) Лейкоксеновые концентраты Ярегского месторождения крупностью -1,0 мм и -0,315 мм, имеющие следующий химический состав (%): TiO_2 - 51,2; SiO_2 - 40,05; Al_2O_3 - 3,9; Fe_2O_3 - 2,3; MgO - 0,23; CaO - 0,1; $\Sigma(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})$ - 1,1; ZrO_2 -0,09; P_2O_5 - 0,12; V_2O_5 - 0,1; Nb_2O_5 - 0,1; Ta_2O_5 - 0,06; РЗЭ - 0,2.
- 2) Титановые концентраты, полученные после восстановительного магнетизирующего обжига лейкоксеновых концентратов (крупностью -1,0 мм и -0,315 мм) и электромагнитной сепарации, следующего химического состава (%): TiO_2 - 63-68; SiO_2 - 25-28; Al_2O_3 - 3,0-3,5; $\text{Fe}_{\text{общ}}$ - 2,0-2,5.
- 3) Известь марки «ч», обожженная при 1000-1100°C.
- 4) NaOH марки «ч.д.а»
- 5) Na_2SiO_3 марки «ч.д.а»
- 6) HCl марки «х.ч».

2.2. Методы анализа

В исследованиях применялись методы химического, рентгенофазового, рентгеноспектрального, термогравиметрического и термодинамического анализа, а также оптическая и электронная микроскопия.

Рентгенофазовый анализ концентратов и продуктов их переработки проводился на дифрактометре ДРОН-3М в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Расшифровка

дифрактограмм осуществлялось с помощью базы данных PDF (POWDER DIFFRACTION FILE).

Химический анализ исходных образцов и продуктов их переработки проводился с применением классических методов (объемный, весовой), спектрофотометрии на спектрофотометре Unico 2100 и рентгено-флуоресцентной спектрометрии с использованием спектрометра последовательного действия PW 2400 "Philips Analytical".

Термогравиметрический анализ проводился на приборе синхронного термического анализа Netzsch STA 409 PC Luxx.

Микроскопический анализ образцов проводился на оптическом микроскопе AXIO Scope.A1 фирмы Zeiss в отраженном свете с использованием полированных шлифов.

Форма образцов гидросиликата кальция и волластонита, полученных при автоклавном выщелачивании лейкоксеновых концентратов известковым молоком, исследовалась на электронном микроскопе LeO – 430i.

Термодинамические расчеты реакций. Используемые в расчетах термодинамические характеристики индивидуальных веществ (Приложение 1) были взяты из различных источников [95-97].

Для реакций, протекающих при автоклавном выщелачивании лейкоксенового концентрата, по термодинамическим характеристикам индивидуальных веществ в интервале температур 373-673К были рассчитаны энтальпии (ΔH_p), энтропии (S), свободные энергии Гиббса (ΔG^0_T). Нижний и верхний предел температур обусловлен температурой для эффективной работы автоклавного оборудования.

Расчет энтальпии (ΔH^0_T) проводилось по уравнению:

$$\Delta H^0_{298} = \sum n_i \Delta H^0_{298\text{прод.}} - \sum n_i \Delta H^0_{298\text{исх.}}, \quad (1)$$

где $\sum n_i \Delta H^0_{298\text{прод.}}$ и $\sum n_i \Delta H^0_{298\text{исх.}}$ теплота образования продуктов реакции и исходных веществ при 298К, n_i – стехиометрические коэффициенты.

Энтропию (ΔS^0_T) рассчитывалось по уравнению:

$$\Delta S^0_{298} = \sum n_i \Delta S^0_{298\text{прод.}} - \sum n_i \Delta S^0_{298\text{исх.}}, \quad (2)$$

где $\sum n_i \Delta S_{298\text{прод.}}^0$ и $\sum n_i \Delta S_{298\text{исх.}}^0$, энтропия образования продуктов реакции и исходных веществ при 298К, n_i – стехиометрические коэффициенты.

Свободная энергия Гиббса (ΔG_T^0) рассчитывалась по уравнению:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - \Delta S_{298}^0 \cdot T, \quad (3)$$

где T – температура процесса, К.

2.3. Автоклавное выщелачивание лейкоксенового концентрата

Аппаратурное оформление процесса обескремнивания лейкоксенового концентрата представлено на рис. 5.

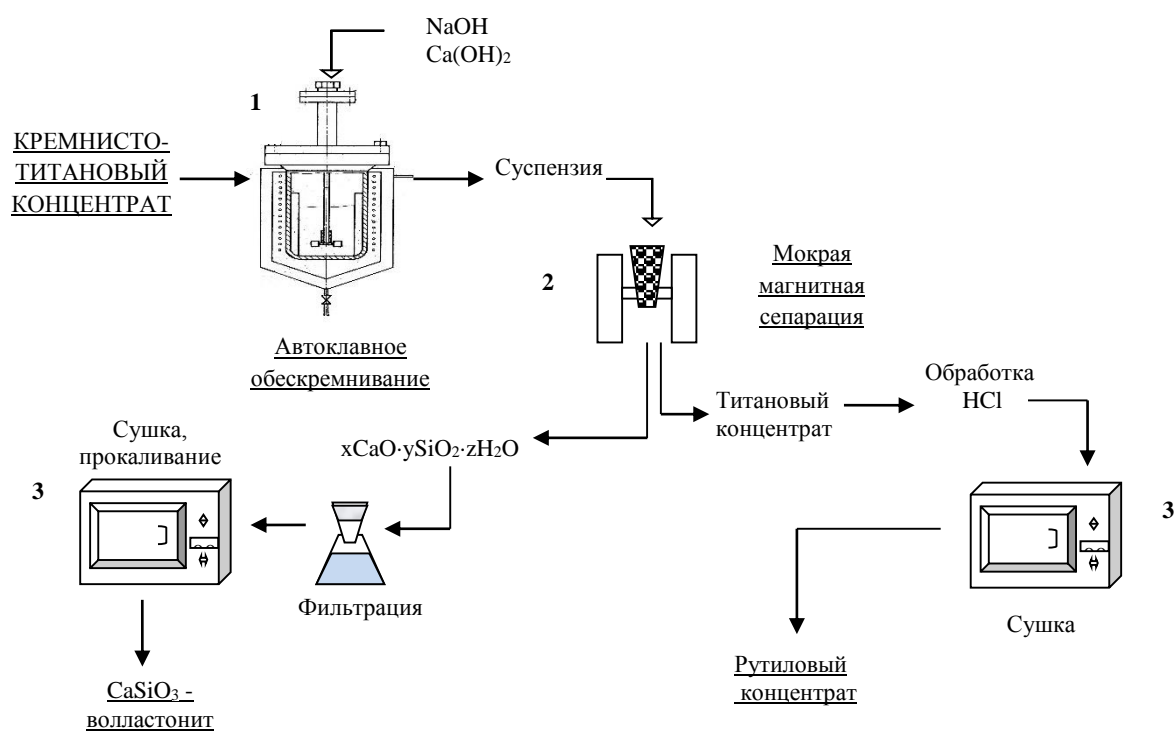


Рис. 5. Схематичное изображение аппаратурного оформления обескремнивания лейкоксенового концентрата в лабораторных условиях: 1 - вертикальный цилиндрический автоклав с пропеллерной мешалкой; 2 - высокоградиентный сепаратор; 3 – муфельная печь.

Выщелачивание лейкоксенового концентрата проводили на автоклавах двух типов:

1 – капсульный автоклав с перемешивающим устройством и обогревом в печи сопротивления (объем капсулы 50 мл);

2 – вертикальный цилиндрический с пропеллерной мешалкой с обогревом в разъемной печи сопротивления (объем 1 л и 3 л).

Автоклав первого типа, на котором выполнен основной объем исследований, представляет собой капсулу – стальной стакан со стенкой толщиной 7 мм, закрывающийся накладной крышкой на резьбе. Лейкоксеновый концентрат загружали в капсулу, затем добавляли необходимое количество прокаленной извести (15-27,5% от веса концентрата) и щелочного раствора ($T/J=1/2,5 \div 5,5$). Для перемешивания реагентов в капсуле во время опыта ее закрепляют в специальном вращающемся устройстве, установленном в печи сопротивления (опыты проводили в интервале температур 140-220°C). После закрепления капсул во вращающейся раме включали привод и нагрев. Начало выщелачивания отсчитывали с момента достижения заданной температуры, которая поддерживалась автоматически с точностью 2°C. После окончания опыта капсулы охлаждали под струей холодной воды, вскрывали и пульпу переводили в стакан.

При обескремнивании лейкоксенового концентрата с использованием обожженной извести после окончания выщелачивания пульпу разбавляли водой и разделяли по продуктам выщелачивания. В случае использования исходного лейкоксенового концентрата пульпу разделяли на три продукта: слив – вода, шлам – силикат кальция, тяжелая фракция – кварце-рутиловый концентрат. Выщелоченный концентрат промывали слабокислыми растворами, затем горячей водой для очистки его от остаточного силиката кальция и сушили при температуре 100-120°C. Количество связанного диоксида кремния в $CaSiO_3$ определяли взвешиванием твердого остатка, а также с помощью химического анализа полученного продукта на кремний. Высушенный концентрат использовали для дальнейшего обогащения с отделением рутильного продукта от нерудных составляющих методом электромагнитной сепарации.

В случае автоклавного выщелачивания продуктов магнетизирующего обжига пульпу после разбавления водой подвергали мокрой магнитной сепарации с непосредственным получением конечного продукта - рутильного концентрата и силиката кальция. Мокрая магнитная сепарация проводилась на лабораторном

высокоградиентном сепараторе марки СНЕм-0,08/0,18x1-МФ. Силикат кальция, получаемый при известковом автоклавном выщелачивании, сушили при температуре 105-120°C, затем прокаливали при 950-1050°C для удаления адсорбционной и кристаллизационной воды и перекристаллизации гидросиликата кальция в волластонит.

Для проверки результатов исследований было проведено опыты в укрупненном вертикальном цилиндрическом автоклаве объемом 1 л и 3 л с механическим перемешиванием (780, 900, 1500 об/мин).

Изучение процесса обескремнивания щелочно-силикатных растворов известью проводилось на модельных растворах с переменным содержанием SiO_2 и NaOH . Состав растворов изменяли в следующих интервалах: $\text{SiO}_2 = 27 \div 115$ г/л, $\text{NaOH} = 35 \div 260$ г/л. Осаждение SiO_2 из растворов осуществляли путем добавления CaO различной крупности. Процесс проводили в изотермических условиях в стакане объемом 250 мл с механическим перемешиванием. Загрузка CaO проводилась порционно после достижения заданной температуры, после чего начинался отсчет времени осаждения SiO_2 . Объем исходного раствора для всех экспериментов был постоянным и равнялся 100 мл. По окончании опытов осадки отфильтровывались под вакуумом и промывались горячей водой. Объем фильтрата поддерживался равным объему исходного раствора, т.е. 100 мл. Осадок сушили при температуре 105-120°C и определяли содержание в нем Na , а в фильтрате – Na и Si . Содержание свободной щелочи рассчитывалось по разности между общей и связанной щелочью. Содержание общей щелочи определяли с помощью титрования раствора 0,1N HCl с индикатором метиловым оранжевым. Количество связанной щелочи, находящейся в виде силиката натрия, определяли по стехиометрическому пересчету SiO_2 , содержащемуся в фильтрате. Содержание Si определяли весовым методом [98]. Далее в тексте представлен пересчет элементов на соответствующие им оксиды (SiO_2 , TiO_2 и т.д).

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ АВТОКЛАВНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЛЕЙКОКСЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА РАСТВОРАМИ NaOH

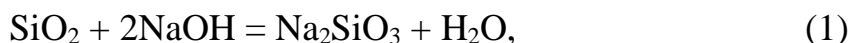
Как было отмечено в главе 1, проведенные ранее многочисленные исследования по переработке лейкоксовых концентратов Ярегского месторождения отличаются значительными недостатками, связанными, в частности, с использованием и большим расходом дорогого реагента – едкого натра, и получением низкокачественных конечных продуктов. Совокупность этих факторов является одним из главных препятствий для использования лейкоксовых руд и концентратов в качестве сырья для производств титана и пигментного TiO_2 . В связи с этим предложенный в данной работе технологический процесс автоклавного обескремнивания лейкоксовых концентратов известковым молоком с получением искусственного рутила, содержащего более 90% TiO_2 , и синтетического волластонита является принципиально новым, более оригинальным, и позволяет устранить основные недостатки ранее предложенных технологических решений использования указанного вида сырья.

При предварительном исследовании выщелачивания лейкоксового концентрата известковым молоком при массовом соотношении $CaO/SiO_2=0,8$, температуре $220^\circ C$ и продолжительности процесса 3 часа была получена низкая степень обескремнивания (15,5%). Как известно из литературных данных [95, 99, 100], для более полного связывания SiO_2 в моносиликаты кальция необходимо проведение процесса при температурах выше $250^\circ C$ и при большей продолжительности процесса. Однако, в работах Григоряна Г.О. [101, 102] по синтезу гидромосиликатов кальция в гидротермальных условиях было установлено, что в присутствии определенных инициаторов процесса (например, KOH, $CaCl_2$, CaF_2) возможно снижение температуры и продолжительности синтеза.

В институте ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова нами было предложено проведение автоклавного обескремнивания лейкоксового концентрата известковым молоком

в присутствии небольшого количества NaOH, выступающей в качестве инициатора процесса (или активирующей добавки) [103 - 107].

При автоклавном выщелачивании лейкоксеновых концентратов известковым молоком процесс протекает по сложному механизму и зависит от многих факторов. Связывание SiO₂ с CaO в CaSiO₃ происходит в две стадии по реакциям:



При этом скорость образования CaSiO₃ определяется, во-первых, скоростью реакции (1), во-вторых, скоростью растворения Ca(OH)₂, необходимого для поддержания интенсивности протекания реакции (2). Из-за использования при выщелачивании грубоизмельченного лейкоксенового концентрата (крупность - 0,63 мм или -0,3 мм), скорость реакции (1) существенно зависит от модификации и крупности частиц кремнезема, находящегося внутри зерен лейкоксена – «внутреннего» кремнезема.

С другой стороны Ca(OH)₂ трудно растворимое в воде соединение (растворимость в воде при 20°C составляет всего 0,165 г, а при повышении температуры существенно уменьшается и при 100°C не превышает 0,08 г в 100 мл) [108], и в условиях автоклавного выщелачивания этот фактор необходимо учитывать для достижения полноты обескремнивания лейкоксенового концентрата. Так же в случае ограничения растворения Ca(OH)₂ может способствовать протеканию побочных реакций SiO₂ с NaOH с образованием более сложных соединений дисиликатов и других полисиликатов натрия.

Таким образом, при автоклавном выщелачивании лейкоксенового концентрата известковым молоком в присутствии NaOH связывание SiO₂ с CaO в CaSiO₃ лимитируется в основном двумя процессами: взаимодействием кремнезема с NaOH по реакции (1) и интенсивностью растворения Ca(OH)₂ по мере израсходования его по реакции (2).

В связи с этим в настоящей главе детально исследованы процессы, протекающие при автоклавном выщелачивании лейкоксенового концентрата щелочными растворами, а также изучены некоторые вопросы при обработке силикатных растворов известью с осаждением CaSiO_3 [109 - 111].

3.1. Распределение кремнезема в лейкоксеновом концентрате

Кремнезем в лейкоксеновом концентрате Ярегского месторождения представлен кварцем, который различается по месту расположения и крупности [7]. Кварц присутствует в концентрате как в виде крупных свободных зерен (примерно 20 %), сростков с зернами лейкоксена (5 %), так и в виде значительно более мелких включений в рутиле (около 75-80 %) – «внутренний» кварц. С помощью оптической микроскопии нами было установлено, что около 80% зерен лейкоксена представляют собой мелкую сетку перемежающихся пластин рутила и тонкодисперсного кварца крупностью 1-20 мкм, а остальная часть - зернами с более крупными включениями кварца размером 20-40 мкм (рис. 6).

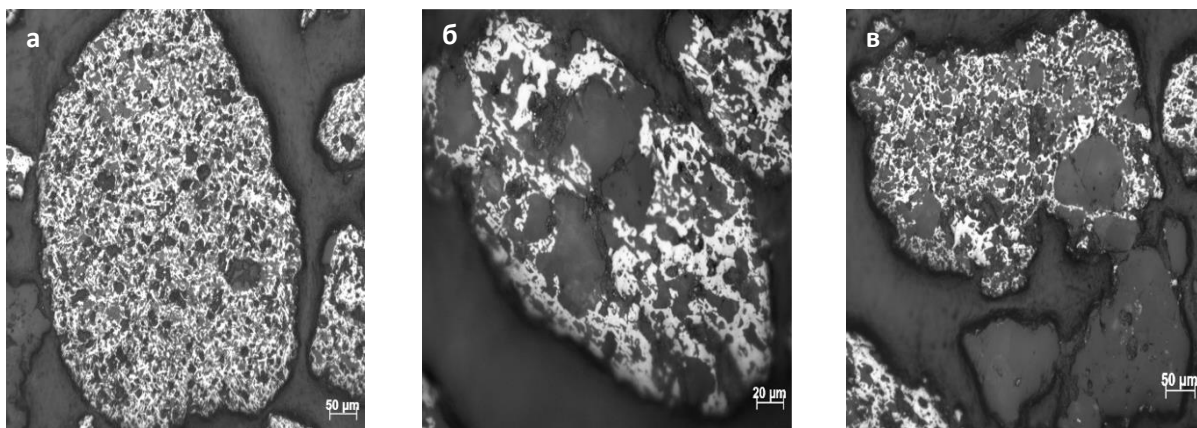


Рис. 6. Микрофотографии исходного лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения: а - сетчатый лейкоксен с тонкими прорастаниями кварца и рутила; б – лейкоксен с крупными включениями кварца; в – сростки лейкоксена с кварцем и свободные зерна кварца.

С помощью ситового и оптического анализов было установлено, что основная часть свободного кварца (85%) сосредоточена в классе $-0,315+0,1$ мм (табл. 3).

Таблица 3

Средний гранулометрический состав свободных зерен кварца в лейкоксеновом концентрате

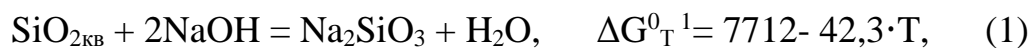
Крупность, мм	-1+0,63	-0,63+0,315	-0,315+0,2	-0,2+0,1	-0,1+0,05	-0,05
Выход фракций, %	0,1	6,6	31,0	54,2	7,2	1,0

3.2. Изучение условий взаимодействия NaOH с кварцем при автоклавном выщелачивании лейкоксенового концентрата

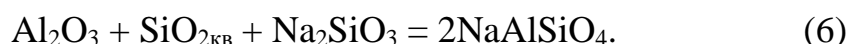
Учитывая, что реакционная способность кварца существенно зависит от его крупности, было изучено влияние различных параметров при автоклавном выщелачивании щелочью на степень перехода кремнезема в раствор. При этом основной задачей было определение минимального расхода щелочи, при котором происходит полное селективное растворение тонкодисперсного «внутреннего» кварца и практически не затрагиваются его свободные зерна. Степень извлечения кремнезема в раствор определяли весовым анализом и контролировали с помощью оптической микроскопии и рентгенофазового анализа.

Одной из основных физико-химических характеристик системы, позволяющей проанализировать возможность протекания тех или иных превращений в изучаемых процессах, являются значения энергии Гиббса. В связи с этим для характеристики изучаемого процесса целесообразно рассмотрение изменения энергии Гиббса в системе $\text{SiO}_2\text{-NaOH}$.

Процесс растворения кварца из лейкоксена щелочными растворами можно описать следующими реакциями:



Одновременно с этими реакциями могут протекать и другие побочные реакции при взаимодействии Al_2O_3 , содержащегося в концентрате, с продуктами реакций:



Термодинамический расчет по данным реакциям в области температур 373-493 К представлен в табл. 4.

Таблица 4

Результаты термодинамического расчета взаимодействия кварца с щелочесодержащими растворами

Реакция	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/моль·К	ΔG^0_{T} , кДж/моль		
			373	473	493
1	7,712	42,285	-8,06	-12,29	-13,14
3	-6,437	9,196	-9,87	-10,79	-10,97
4	24,44	30,04	13,23	10,23	9,63
5	-31,32	12,08	-35,83	-37,04	-37,28
6	-12,92	41,86	-28,53	-32,72	-33,55

Термодинамические расчеты показывают возможность растворения кварца щелочными растворами по реакции (1) в указанном температурном интервале и с ростом температуры вероятность ее протекания возрастает. В момент появления в системе Na_2SiO_3 становится вероятным взаимодействие его с «внутренним» кварцем с образованием дисиликата натрия (3). В этих условиях образование

$\text{NaAl}(\text{SiO}_4)$ наиболее вероятно по реакции (6), поскольку взаимодействие Al_2O_3 с Na_2SiO_3 по реакции (4) характеризуется положительными значениями $\Delta G^\circ_{\text{T}}$ и, следовательно, является маловероятной.

По термодинамическим расчетам взаимодействие кварца со щелочными растворами возможно при температуре выше 100°C . Поэтому сначала автоклавное выщелачивание лейкоксенового концентрата было проведено при относительно низкой температуре - 140°C . В исследованиях был использован концентрат следующего состава: 51,2% TiO_2 ; 40,05% SiO_2 ; 3,9% Al_2O_3 ; 2,7% Fe_2O_3 и др. Концентрация NaOH в растворе составляла 100, 150, 175 и 200 г/л, продолжительность процесса 1,5 часа и $\text{T}:\text{Ж}=1:3$. При этих условиях максимальное извлечение кремнезема из концентрата очень низкое и не превышает 36,5% (рис.7).

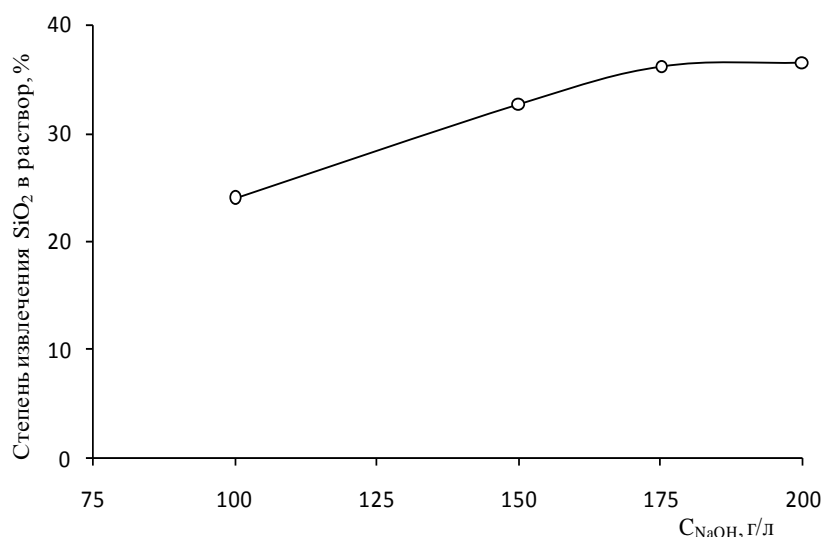


Рис.7. Зависимость степени извлечения SiO_2 в раствор от расхода NaOH при 140°C .

Микроскопический анализ продуктов, полученных при низкотемпературном выщелачивании, подтверждает низкую степень обескремнивания зерен лейкоксена, т.е. в этих условиях растворение мелкодисперсного «внутреннего» кварца протекает не полностью (рис.8).

Для определения влияния температуры на извлечение кремния в раствор автоклавное выщелачивание концентрата проводили при $\text{T}:\text{Ж}=1:3$ и при мольном отношении $\text{NaOH}/\text{SiO}_2 = 1$. Этого количества реагента соответствует тому, чтобы

перевести весь кварц концентрата в дисиликат натрия или половину его в метасиликат натрия. Температуру процесса изменяли от 140 до 180°C, продолжительность – 0,5-3 часа. Результаты опытов графически представлены на рис. 9.

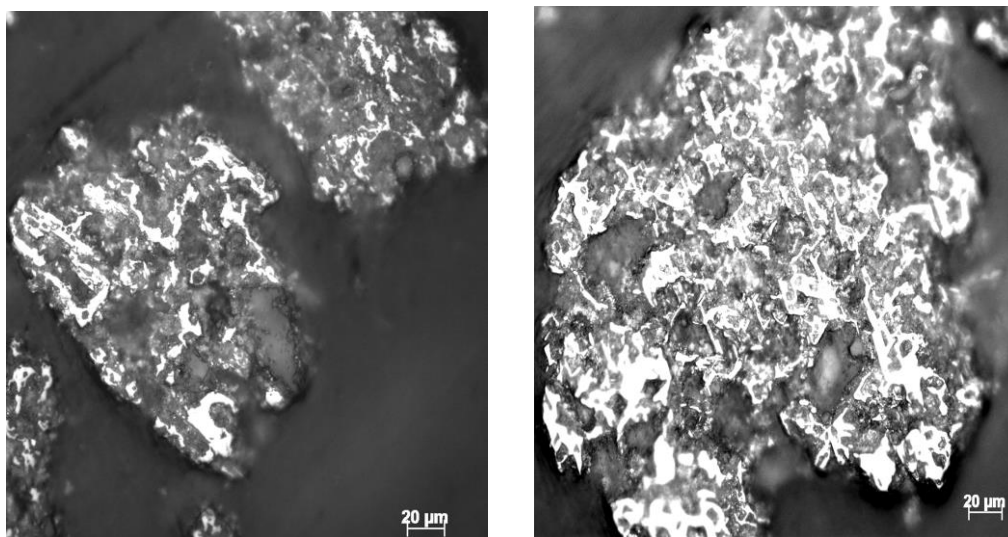


Рис. 8. Микрофотография отдельного зерна лейкоксена после автоклавного выщелачивания концентрата при 140°C (светлое - рутил, серое – кварц, темное – поры).

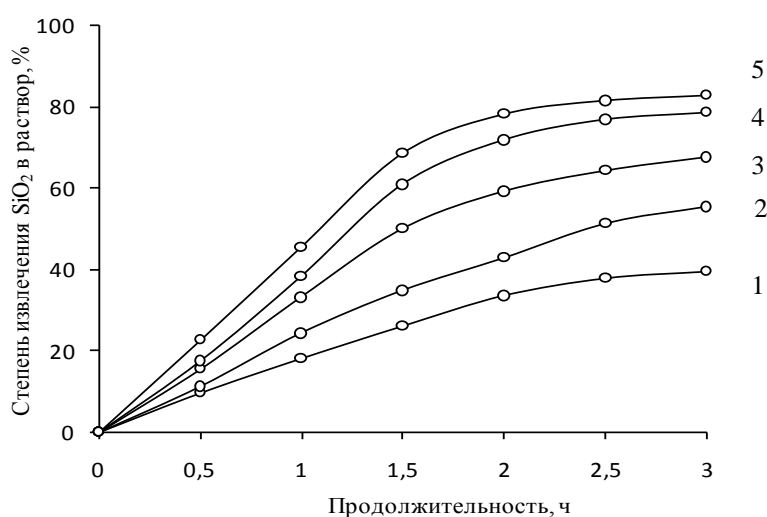


Рис. 9. Зависимость степени извлечения SiO_2 в раствор от продолжительности выщелачивания при мольном отношении $\text{NaOH}/\text{SiO}_2 = 1$ при температурах: 1- 140, 2- 150, 3 – 160, 4 – 170, 5 – 180°C.

Как видно из рис. 9, при 140-150°C выщелачивание идет очень медленно. При 150°C в течение 3-х часов достигается извлечение около половины SiO_2 в раствор. Процесс протекает по реакции (1) с образованием в качестве конечного продукта метасиликата натрия. Согласно микроскопическому анализу в этих условиях происходит растворение только мелкодисперсного «внутреннего» кварца в зернах лейкоксена (рис.10а). При выщелачивании концентрата в области 140-160°C свободные зерна кварца размером 0,05-0,315 мм практически не взаимодействуют со щелочным раствором (рис. 10б).

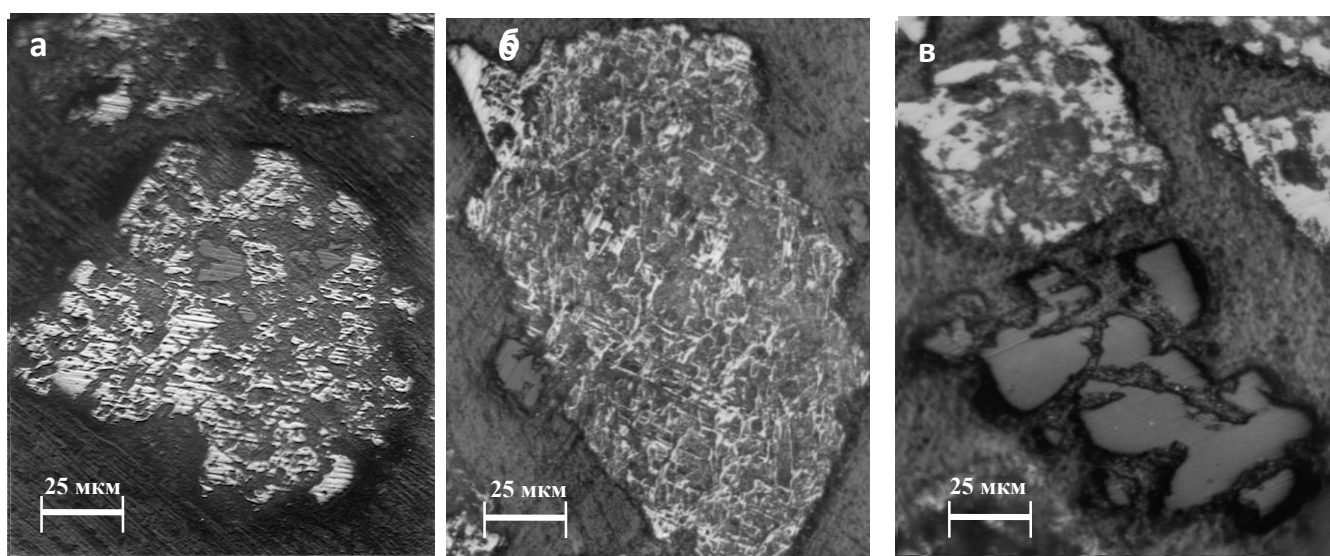


Рис. 10. Микрофотография зерен лейкоксена и кварца после выщелачивания раствором NaOH в области температур: а) 140-150°C; б) 160°C; в) 170-180°C (светлое - рутил, серое – кварц, темное – поры).

При температуре 160°C процесс выщелачивания ускоряется в 2 раза, и полное обескремнивание зерен лейкоксена по реакции (1) достигается в течение 1,5 часов. В дальнейшем начинается растворение свободных зерен кварца по реакции (2) (рис. 10в). Таким образом, при 160°C отмечается некоторое повышение химической активности метасиликата натрия. Однако процесс не получает достаточного развития и в течение 1,5 часов дополнительное извлечение SiO_2 в раствор составляет всего 17% (общее извлечение 67%).

С повышением температуры до 180°C увеличивается степень перехода SiO_2 в раствор. При этом в течение 2-х часов из концентрата переходит в раствор 78% SiO_2 . Увеличение продолжительности процесса до 3-х часов практически не приводит к улучшению результатов. При этом максимальное извлечение SiO_2 не превышает 82%, т.е. в области 160-180°C взаимодействие между Na_2SiO_3 и свободными зернами кварца по реакции (2) не идет до конца (рис. 10в). В то же время при 180°C при взаимодействии с Na_2SiO_3 из зерен лейкоксена полностью удаляется «внутренний» кварц.

Таким образом, в процессе выщелачивания лейкоксенового концентрата растворами NaOH при температуре 140-160°C происходит образование метасиликата натрия, а при 180°C - дисиликата натрия.

3.3. Изучение условий автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата раствором Na_2SiO_3

Как было отмечено в предыдущем разделе, при выщелачивании лейкоксенового концентрата щелочью при температурах 170-180°C после полного расходования NaOH растворение кварца продолжается за счет его взаимодействия с метасиликатом натрия. Данный раздел посвящен детальному изучению основных параметров автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата метасиликатом натрия на степень его обескремнивания [110].

Влияние температуры и продолжительности процесса на степень обескремнивания лейкоксенового концентрата представлено на рис. 11. Выщелачивание проводили раствором метасиликата натрия при мольном отношении $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{SiO}_{2\text{общ.}}=0,5$ в интервале температур 140-220°C. При Т:Ж=1:3 данная концентрация реагента соответствует количеству, необходимому для связывания половины кварца из лейкоксенового концентрата в дисиликат натрия по реакции (2).

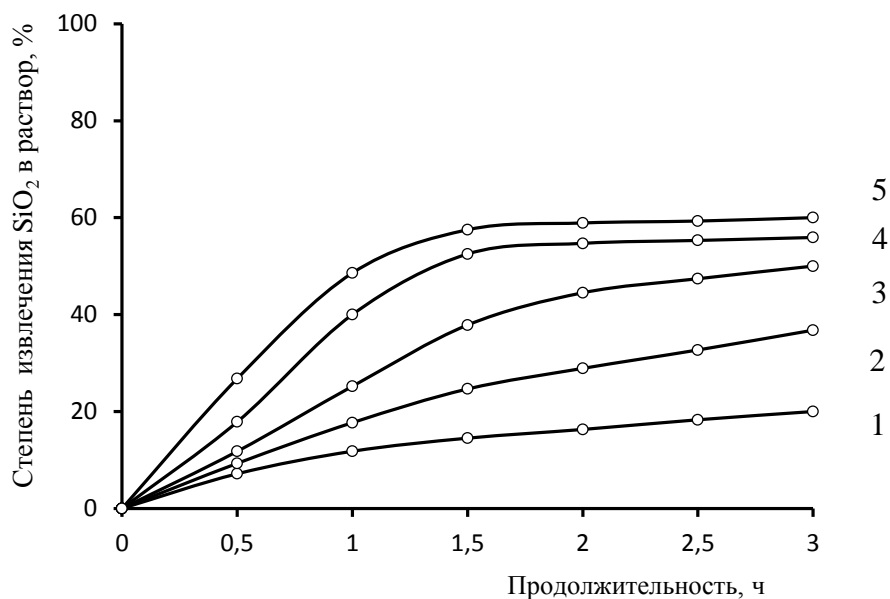


Рис.11. Зависимость степени извлечения SiO_2 в раствор от продолжительности автоклавного выщелачивания при мольном отношении $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{SiO}_2=0,5$ при температурах: 1-140, 2-160, 3-180, 4-200, 5-220°C.

Как видно из рис. 11, скорость растворения кварца сильно зависит от температуры выщелачивания. Процесс обескремнивания концентрата наиболее интенсивно протекает при 180-220°C. При температуре 200–220°C максимальная степень обескремнивания находится на уровне 55–60%, которая достигается за 1,5 часа. Увеличение продолжительности процесса практически не приводит к улучшению результатов. При 180°C степень обескремнивания не превышает 50%. В более низкотемпературной области (140–160°C) выщелачивание характеризуется малой степенью извлечения кремнезема в раствор (20-35%) и мало зависит от продолжительности процесса.

При температуре выше 180°C после растворения мелкодисперсного кварца начинается взаимодействие между дисиликатом натрия, являющегося продуктом реакции (2), и свободными зернами кварца по реакции:



При 220°C в течение 1,5 часов около 15% SiO₂ из свободного кварца по реакции (6) связывается в Na₂Si₃O₇, и процесс растворения практически останавливается.

Полноту растворения «внутреннего» кварца при различных температурах выщелачивания оценивали с помощью оптической микроскопии выщелоченных образцов (рис.12). В результате было показано, что при 200–220°C за 1,5-2 часа и при 180°C за 3 часа происходит практически полное растворение «внутреннего» кварца за исключением особо крупных включений. Таким образом, при выщелачивании лейкоксенового концентрата раствором метасиликата натрия оптимальная температура находится в области 180-220°C.

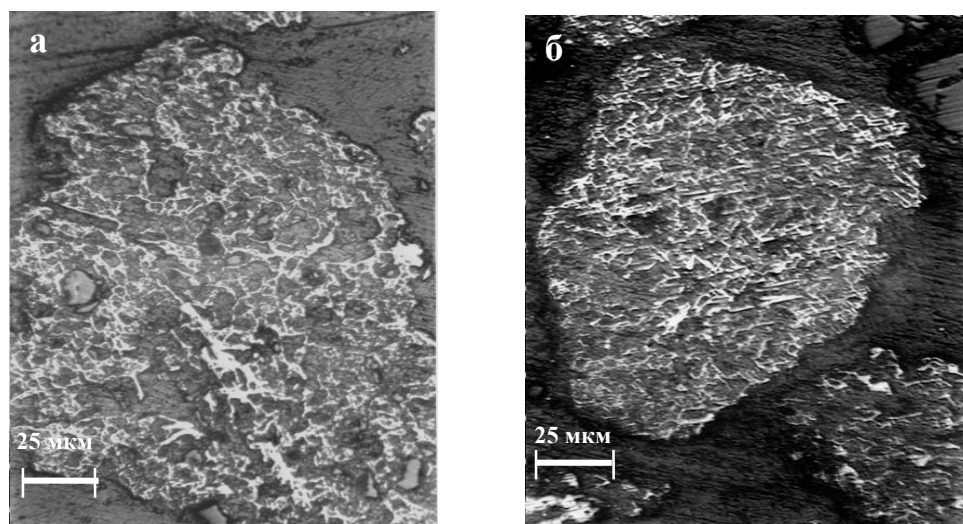


Рис.12. Микрофотографии зерен лейкоксена после выщелачивания раствором Na₂SiO₃: а) зерно с остатками крупных включений «внутреннего» кварца; б) полностью выщелоченное зерно лейкоксена (светлое – рутил, серое – кварц, темное – поры).

В следующей серии опытов было изучено влияние расхода Na₂SiO₃ на степень обескремнивания лейкоксенового концентрата. Исследование проводили при температурах 180°C, 220°C и при Т:Ж=1:3. Расход Na₂SiO₃ при выщелачивании был рассчитан, исходя из стехиометрически необходимого количества для полного связывания кремнезема и составлял (%): 12,5; 25,0; 37,5; 50,0; 62,5; 75; 100. Результаты исследования представлены на рис.13.

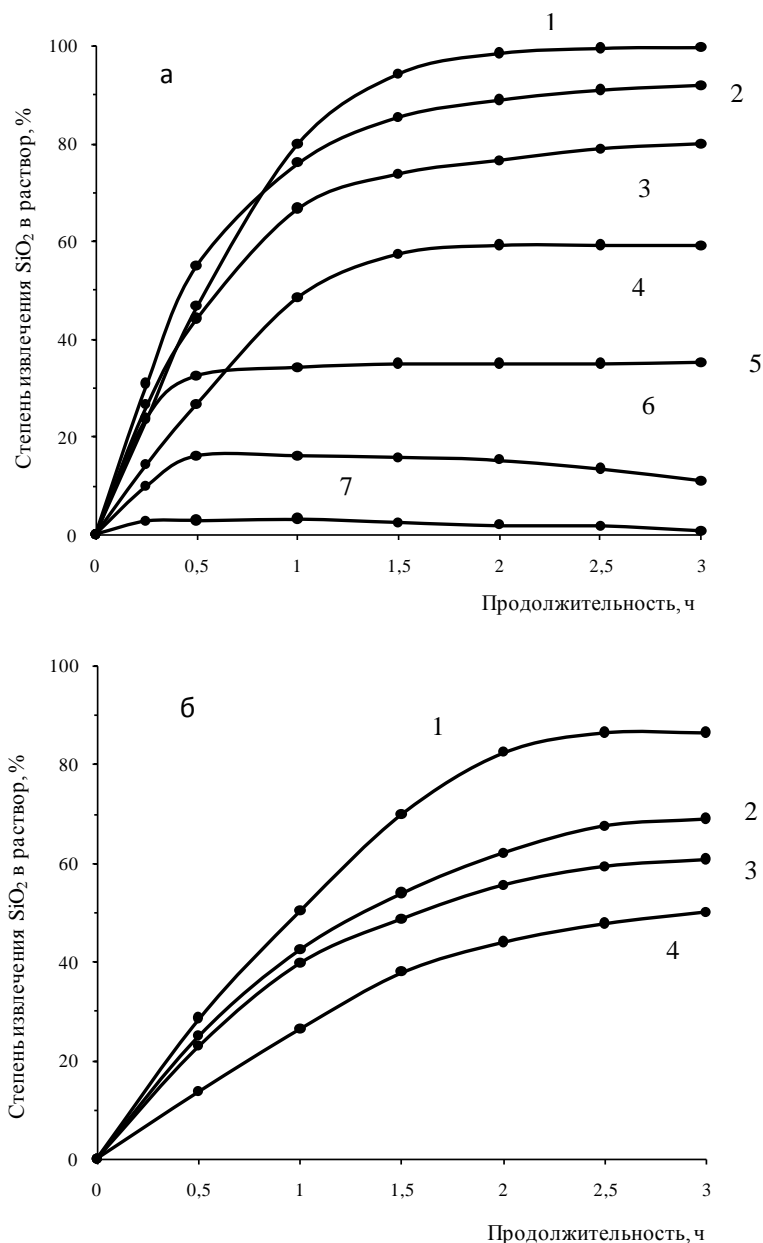


Рис.13. Зависимость степени обескремнивания лейкоксенового концентрата от продолжительности процесса при 220°С (а) и 180°С (б) и Т:Ж=1:3 при различном расходе Na₂SiO₃, %: 1-100; 2-75; 3-62,5; 4- 50; 5-37,5; 6- 25; 7-12,5.

На основании полученных данных (рис. 13а) можно сделать вывод о том, что при 220°С при стехиометрическом (100%) количестве реагента и при небольшом его недостатке (62,5-75%) заметно ускоряется взаимодействие кварца с Na₂SiO₃, которое завершается за 1–1,5 часа. Если при двукратном недостатке Na₂SiO₃ растворение сросшегося с рутилом внутри зерен лейкоксена мелкодисперсного

кварца при 220°C достигается в течение 1,5 часа, то при повышении расхода реагента до стехиометрического - в течение 0,5-1,0 часа.

Следует отметить, что при мольном отношении Na_2SiO_3 к SiO_2 , равном 0,75 и 1,0, обеспечивается практически полное обескремнивание концентрата с образованием растворимого $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Это подтверждается рентгенофазовым анализом твердой фазы от выщелачивания (рис. 14). На дифрактограммах продуктов выщелачивания линии кварца отсутствуют.

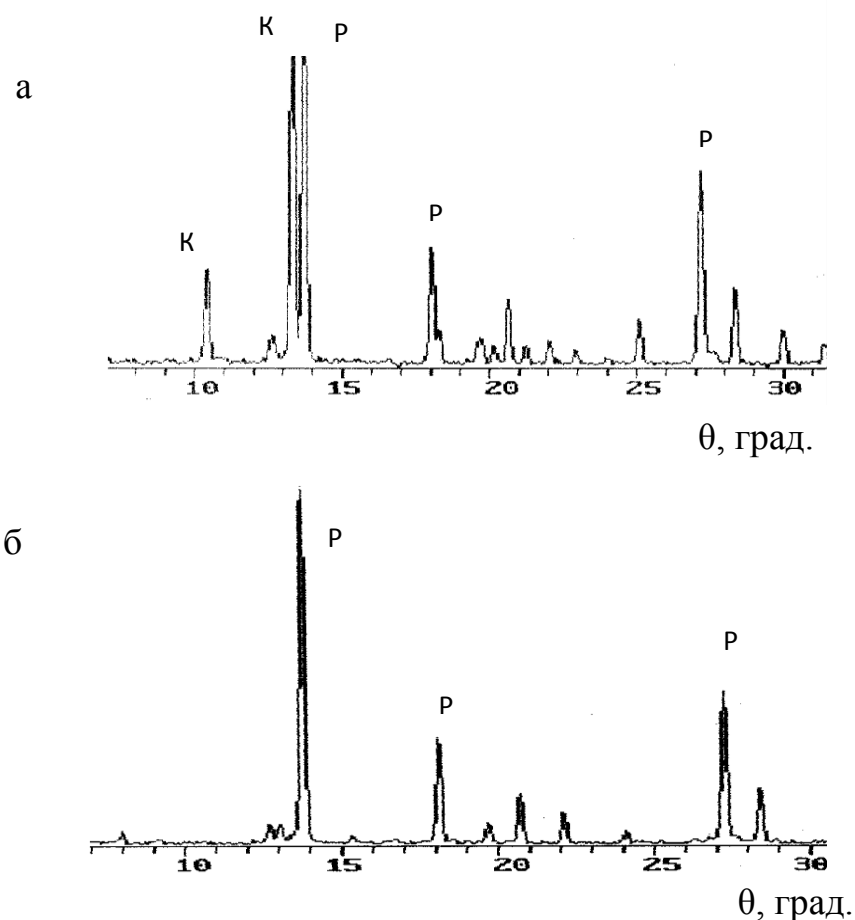


Рис.14. Дифрактограммы исходного концентрата (а) и твердой фазы от автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата раствором Na_2SiO_3 (б). К- кварц, Р-рутил.

Как отмечалось ранее, в условиях автоклавного выщелачивания возможно протекание побочной реакции (5), вследствие которой незначительное количество SiO_2 переходит в нерастворимое соединение - NaAlSiO_4 . Согласно результатам химического анализа при полном обескремнивании концентрата содержание

алюмосиликата натрия составляет около 3% от массы концентрата. Это соответствует связыванию примерно 1,1% Al_2O_3 из концентрата (от первоначального содержания в концентрате 3,9%).

Образование алюмосиликата можно проследить при меньших расходах реагента в растворе (при мольном отношении $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{SiO}_2=0,125, 0,25$ и $0,375$) (рис.13а). При мольном отношении $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{SiO}_2=0,125$, соответствующем связыванию около 5% SiO_2 , извлечения кремнезема в раствор практически не происходит. А при отношении 0,25 в начале процесса выщелачивания наблюдается небольшое извлечение кремнезема в раствор (степень растворения его составляет ~16%), затем в течение 1,5 часов степень извлечения SiO_2 в раствор практически не изменяется, а после этого уменьшается до 11%. Это соответствует полному связыванию активного Al_2O_3 в алюмосиликат натрия.

Экспериментально было установлено, что при автоклавном выщелачивании лейкоксенового концентрата образование алюмосиликата натрия зависит от концентрации Na_2SiO_3 в растворе. Так, если при небольших концентрациях Na_2SiO_3 ($\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{SiO}_2=0,25$) образование NaAlSiO_4 происходит постепенно по мере выщелачивания в течение 2 часов, то при увеличении концентрации Na_2SiO_3 (до стехиометрического) оно интенсивно протекает уже на ранних стадиях процесса.

Анализ данных по выщелачиванию лейкоксенового концентрата при температуре 180°C (рис.13б) показал, что при $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{SiO}_2=0,5$ полное растворение мелкодисперсного кварца достигается в течение 2,0–2,5 часов взаимодействия. Но в отличие от выщелачивания при 220°C обескремнивание зерен лейкоксена, протекающее при 180°C , характеризуется высокой селективностью. Независимо от концентрации Na_2SiO_3 и продолжительности выщелачивания растворение свободных зерен кварца не получает достаточного развития. Максимальная степень растворения всего кварца в концентрате не превышает 80%.

В ходе исследования автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата было установлено, что оптимальная температура процесса определяется расходом метасиликата натрия (рис. 15). Так, при повышении мольного отношения $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{SiO}_2$ от 0,625 до 1,0 температура процесса

уменьшается от 200-220°C до 170-180°C. При повышении одного из этих параметров выщелачивания нарушается селективность обескремнивания зерен лейкоксена и начинается растворение свободных зерен кварца.

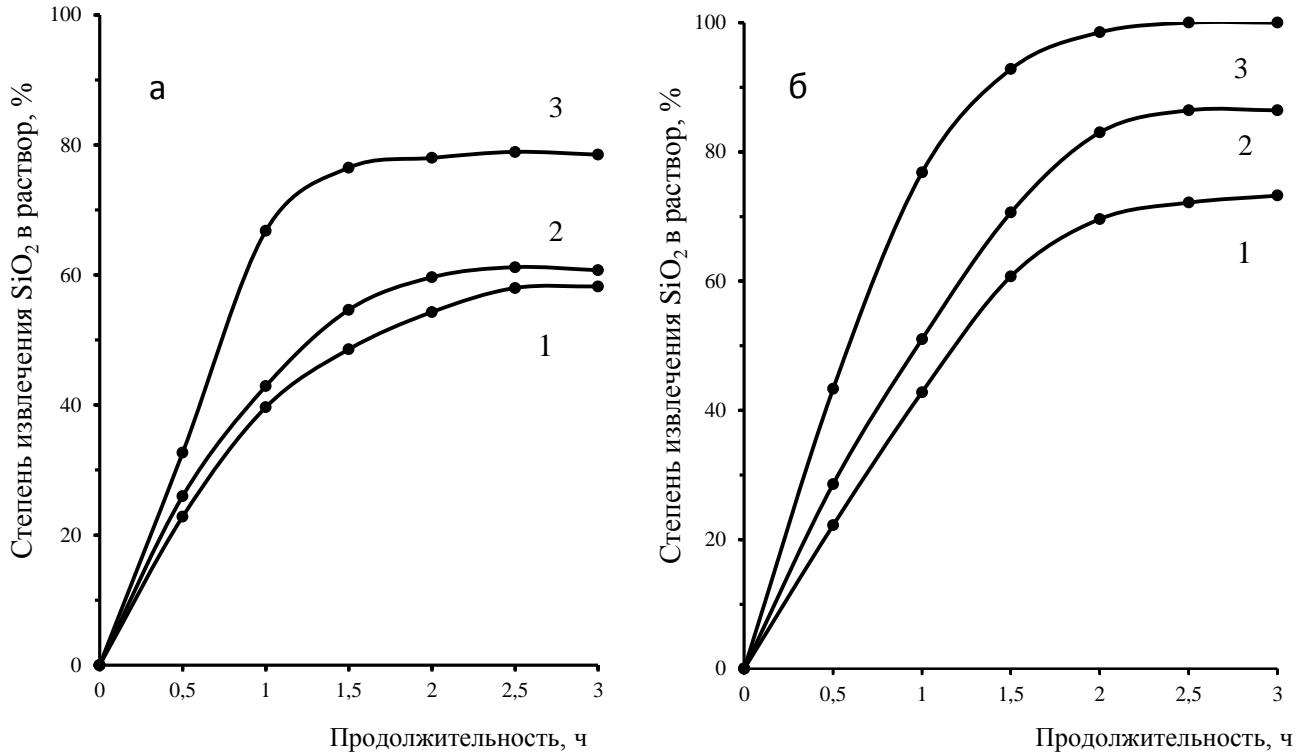


Рис.15. Зависимость степени обескремнивания лейкоксенового концентрата при различных температурах от продолжительности процесса при мольном отношении $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{SiO}_2$: а – 0,625 (1 – 180°C; 2 – 190°C; 3 – 220°C); б - 1,0 (1 – 170°C; 2 – 180°C; 3 – 220°C).

Селективное обескремнивание лейкоксена (при котором практически не затрагиваются свободные зерна кварца) при автоклавном выщелачивании лейкоксенового концентрата метасиликатом натрия происходит за 1-1,5 часа при температурах 180-220°C и при мольном отношении $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{SiO}_2$ в пределах 0,50-1,0. Химический состав рутильных продуктов, полученных при выщелачивании концентрата Na_2SiO_3 в оптимальных условиях, приведены в табл. 5.

Химический состав рутильных продуктов

Компоненты	Na ₂ SiO ₃ /SiO ₂ =0,625		Na ₂ SiO ₃ /SiO ₂ =0,75	
	220°C 1 час	180°C 2 час	180°C 1,5 час	180°C 2 час
TiO ₂	72,70	70,01	70,91	71,02
SiO ₂	16,37	19,97	20,09	19,88
Al ₂ O ₃	4,10	4,00	4,05	4,07
Fe ₂ O ₃	2,68	2,74	2,67	2,69
Na ₂ O	1,84	1,63	1,57	1,70
MgO	0,25	0,27	0,28	0,28
P ₂ O ₅	0,04	0,05	0,05	<<
K ₂ O	0,12	0,12	0,13	0,13
CaO	<<	<<	0,06	0,07

3.4. Кинетика процесса обескремнивания лейкоксенового концентрата щелочесодержащими растворами

Как было отмечено ранее, лейкоксеновый концентрат состоит из зерен лейкосена, представляющих собой достаточно пористый материал, внутри которого находится кварц в тонком прорастании с рутилом («внутренний» кварц), и из свободных зерен кварца. При автоклавном выщелачивании концентрата щелочными растворами первоначально происходит растворение «внутреннего» кварца, затем при условии наличия в системе достаточного количества реагента или активных щелочесодержащих продуктов реакции начинается их взаимодействие со свободными зернами кварца через образование различных силикатов натрия. Совокупность этих факторов определенным образом влияет на

кинетические параметры процесса автоклавного выщелачивания. Поэтому, для изучения кинетики данного процесса необходимо исходить из диффузионной теории макроскопических гетерогенных процессов, описывающей протекание химических превращений в их взаимосвязи с физическими процессами переноса вещества [112, 113]. Как всякий гетерогенный химический процесс обескремнивания лейкоксенового концентрата состоит из стадии переноса реагирующих веществ к поверхности, на которой происходит реакция, собственно химической реакции и отвода продуктов реакции от реакционной поверхности. В зависимости от соотношения скоростей этих стадий различают следующие области: внутренняя диффузия, кинетическая область и внешняя диффузия. Для определения механизма процесса автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата были определены основные кинетические параметры (константа скорости реакции и энергия активации) процесса, используя известные уравнения кинетики и уравнение Аррениуса [114-116]:

$$v = d\varepsilon/d\tau = K(T) \cdot C^n \cdot S \quad (4)$$

$$K(T) = A \cdot e^{-E/R \cdot T}, \quad (5)$$

где ε - степень извлечения SiO_2 в раствор, %; $K(T)$ – константа скорости реакции; C – концентрация реагирующего вещества; S – удельная поверхность раздела фаз твердое-жидкое; A – предэкспоненциальный множитель; $E_{\text{акт}}$ – энергия активации, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, $R=8,31$ Дж/К·моль.

Как известно [117], при равных условиях выщелачивания одна и та же степень реагирования (или концентрация кремнезема в растворе) обеспечивает одну и ту же концентрацию реагента и поверхность реагирования. Таким образом, для одной и той же степени превращения, достигнутой при различных температурах, можно записать уравнение скорости реакции следующим образом:

$$d\varepsilon/d\tau = K(T) \cdot \text{const} = \text{const} \cdot A \cdot e^{-E/R \cdot T} \quad (6)$$

Логарифмируя данное уравнение, получим

$$\lg k = \lg A + E/4,575T \quad (7)$$

откуда можно получить выражение для оценки температурной зависимости скорости реакции – энергии активации ($E_{\text{акт.}}$):

$$E_{\text{акт.}} = 4,575 \text{tg}\alpha \quad (8)$$

Для определения кинетических параметров процесса выщелачивания лейкоксенового концентрата щелочью были использованы данные, графически представленные на рис. 9, описывающие зависимость степени извлечения SiO_2 в раствор от продолжительности процесса. При этом выщелачивание концентрата проводилось при мольном отношении $\text{NaOH}/\text{SiO}_2 = 1$, что соответствует полному растворению «внутреннего» кварца в зернах лейкоксена с образованием Na_2SiO_3 или всего кварца в концентрате с образованием $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Обработанные результаты представлены в табл. 6. На рис.16 представлены температурная зависимость кинетических констант скорости. По тангенсу угла наклона была рассчитана энергия активации, по величине которой определили лимитирующую стадию процесса выщелачивания.

Таблица 6

Кинетические характеристики автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата раствором NaOH

Степень извлечения SiO_2 в раствор, %	Константа скорости реакции, ч^{-1}	Температура выщелачивания, °C					$E_{\text{акт.}}$, кДж/моль
		140	150	160	170	180	
0-20	k	17,90	23,50	31,30	34,50	44,40	36,60
	lgk	1,25	1,37	1,50	1,54	1,65	
20-50	k	10,30	19,23	34,88	44,12	46,15	58,56
	lgk	1,21	1,28	1,54	1,64	1,66	
50-70	k	-	8,92	12,14	35,42	47,22	92,23
	lgk	-	0,95	1,08	1,55	1,67	
70-100	k	-	-	-	7,75	8,62	19,22
	lgk	-	-	-	0,89	0,94	

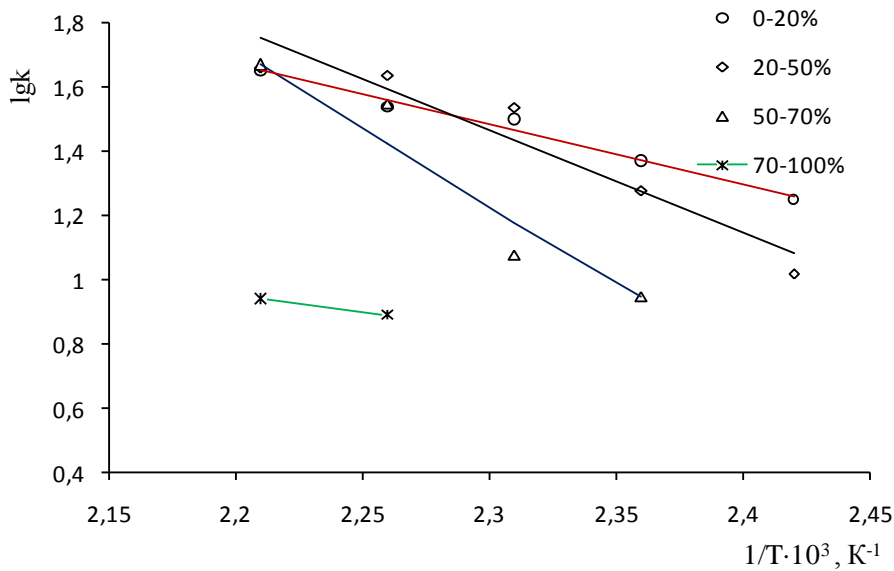


Рис. 16. Зависимость логарифма константы скорости реакции растворения кварца раствором NaOH от обратной температуры.

Как видно из таблицы 6 и рис. 16, по мере увеличения степени обескремнивания лейкоксенового концентрата значение энергии активации процесса выщелачивания значительно изменяется, что связано с переходом взаимодействия по мере протекания процесса выщелачивания из одной стадий в другую. В начальной стадии процесса растворение кварца происходит внутри зерен лейкоксена и определяется скоростью химической реакции между щелочью и «внутренним» кварцем (внутрикинетический режим). По мере протекания процесса растворения «внутреннего» кварца увеличивается пространство для доступа реагента внутри зерна лейкоксена, что приводит к уменьшению затруднений, связанных с диффузией щелочи через поры в зернах лейкоксена, и отражается в повышении значения энергии активации от 36,6 до 58,56 кДж/моль. Дальнейшее увеличение величины энергии активации до 92,23 кДж/моль связано, с одной стороны, с расходом в системе NaOH и увеличением концентрации другого реагента - Na_2SiO_3 , являющегося продуктом взаимодействия в предыдущих стадиях, и, с другой стороны, с началом растворения более труднорастворимых свободных зерен кварца, обладающих менее развитой

удельной поверхностью. На этой стадии продуктом взаимодействия является $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. На конечной стадии выщелачивания происходит резкое уменьшение значения энергии активации до 19,22 кДж/моль и скорости реакции. Это, вероятно, связано с уменьшением свободной поверхности зерен кварца, за счет образования гелеобразной пленки из полисиликатов (в частности из дисиликата) натрия, а также уменьшения концентрации действующего реагента – метасиликата натрия.

Таким образом, на основании полученных данных можно выделить следующие основные области взаимодействия кварца со щелочью при автоклавном выщелачивании лейкоксенового концентрата:

- внутрикинетический режим (взаимодействие щелочи с кварцем внутри зерен лейкоксена) - степень извлечения SiO_2 в раствор до 50%;
- внешнекинетический режим (взаимодействие метасиликата натрия со свободным кварцем) - степень извлечения SiO_2 в раствор от 50 до 70%;
- внешнедиффузионный режим (уменьшение концентрации реагента и поверхности взаимодействия) - степень извлечения SiO_2 в раствор от 70 до 100%.

Поскольку Na_2SiO_3 является продуктом взаимодействия щелочи с кварцем и активно вступает с ним в реакцию, то в работе были дополнительно изучены кинетические параметры его взаимодействия с кварцем при автоклавном выщелачивании лейкоксенового концентрата в более широкой температурной области (140-220°C). Расчеты проводились на основе данных о степени извлечения SiO_2 в раствор от температуры и продолжительности выщелачивания, полученных при мольном отношении $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{SiO}_2$, равном 0,5 и 1 (рис.10 и 14б), которые соответствуют количеству, необходимому для растворения всего «внутреннего» кварца и всего кварца в концентрате, соответственно. Результаты расчетов представлены в табл. 7, 8 и на рис. 17, 18.

Кинетические характеристики автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата раствором Na_2SiO_3 ($\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{SiO}_2 = 0,5$)

Степень извлечения SiO_2 в раствор, %	Константа скорости реакции, ч^{-1}	Температура выщелачивания, $^{\circ}\text{C}$					$E_{\text{акт}}$, кДж/моль
		140	160	180	200	220	
0-20	k	6,67	17,39	25,00	36,36	55,56	46,52
	lgk	0,82	1,24	1,40	1,56	1,74	
20-50	k	-	9,07	13,64	37,50	44,12	46,67
	lgk	-	0,96	1,13	1,57	1,64	
50-60	k	-	-	-	3,58	5,1	38,43
	lgk	-	-	-	0,55	0,71	

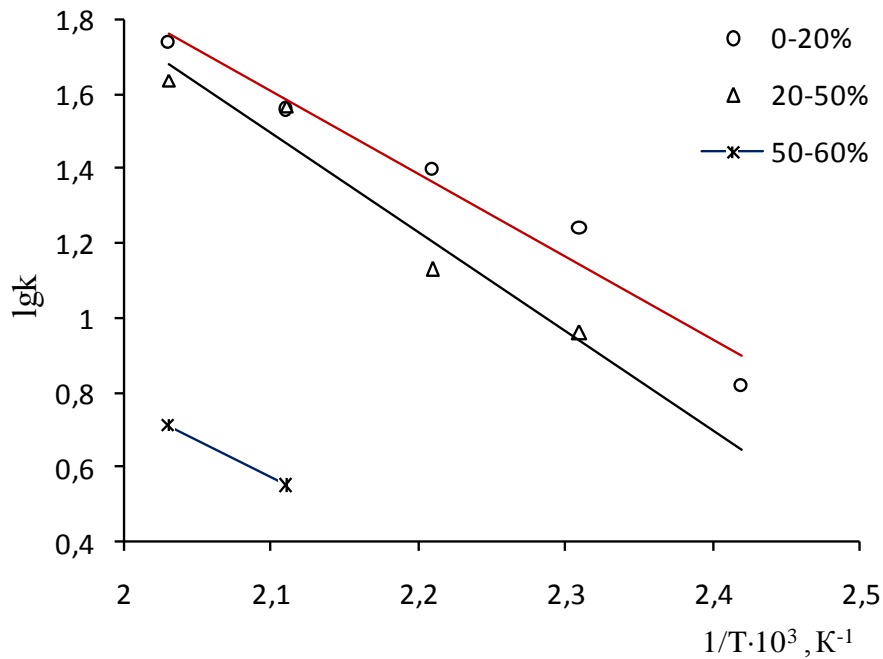


Рис.17. Зависимость логарифма константы скорости реакции растворения кварца раствором Na_2SiO_3 ($\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{SiO}_2=0,5$) от обратной температуры.

Кинетические характеристики автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата раствором Na_2SiO_3 ($\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{SiO}_2 = 1$)

Степень извлечения SiO_2 в раствор, %	Константа скорости реакции, ч^{-1}	Температура выщелачивания, °C			$E_{\text{акт}}$, кДж/моль
		170	180	220	
0-20	k	44,44	57,14	90,91	25,9
	lgk	1,65	1,76	1,96	
20-50	k	40,54	47,62	81,08	25,1
	lgk	1,61	1,68	1,91	
50-80	k	12,83	34,88	62,50	57,7
	lgk	1,11	1,54	1,80	
80-100	k	-	5,54	13,99	43,8
	lgk	-	0,74	1,15	

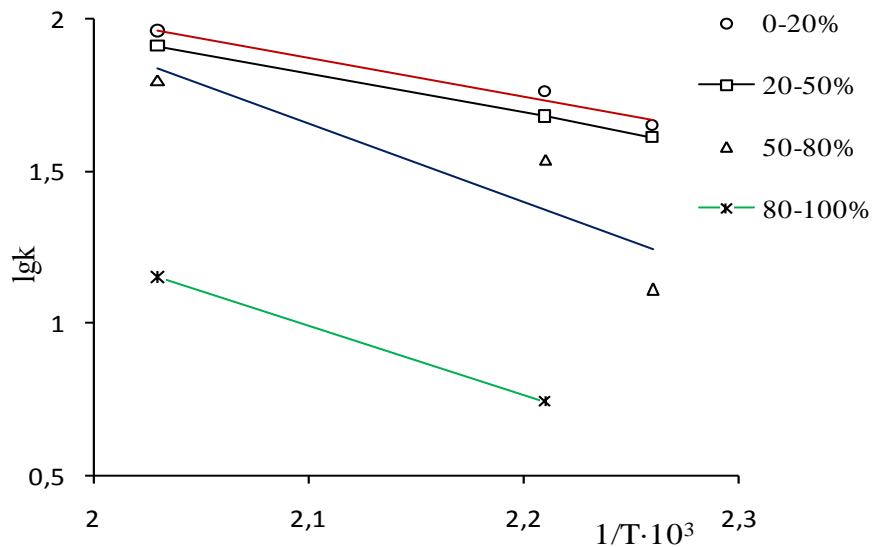


Рис. 18. Зависимость логарифма константы скорости реакции растворения кварца раствором Na_2SiO_3 ($\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{SiO}_2=1$) от обратной температуры.

Как видно из табл. 7, при автоклавном выщелачивании раствором Na_2SiO_3 , при мольном отношении $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{SiO}_2 = 0,5$, наблюдается аналогичный характер зависимости изменения значений энергии активации, как и при использовании раствора NaOH . В начальный период, когда концентрация реагента еще достаточно велика, процесс обескремнивания определяется скоростью взаимодействия между мелкодисперсным «внутренним» кварцем и Na_2SiO_3 с образованием $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ внутри зерен лейкоксена. Полученные значения энергии активации (46,52-46,67 кДж/моль) позволяют отнести эту стадию взаимодействия к внутрикинетической. Наблюдаемое небольшое снижение энергии активации (до 38,43 кДж/моль) по мере протекания обескремнивания связано с переходом процесса во внешнекинетическую область, в которой происходит взаимодействие реагента с крупными свободными зернами кварца. Дальнейшее взаимодействие практически прекращается из-за образования на поверхности зерен свободного кварца слоя из гелеобразного трисиликата натрия - $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$, образующегося по реакции (7).

Как следует из табл. 8, скорость процесса обескремнивания лейкоксенового концентрата при мольном отношении $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{SiO}_2 = 1$ в области повышенных температур (170-220°C) мало зависит от концентрации реагента ($E_{\text{акт}} = 25,1 - 25,9$ кДж/моль), а лимитируется диффузионными процессами в зернах лейкоксена. Это подтверждается порядком реакции, рассчитанным для указанной температурной области, равным примерно 1 (табл. 9). По мере завершения растворения мелкодисперсного кварца при степени извлечения SiO_2 в раствор больше 50% процесс переходит во внешнекинетический режим ($E_{\text{акт}}=57,7$ кДж/моль), связанный с химическим взаимодействием реагента Na_2SiO_3 со свободными зернами кварца. Последующее уменьшение значения энергии активации до 43,8 кДж/моль и скорости процесса связано с расходом Na_2SiO_3 и началом взаимодействия продуктов реакции $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ с SiO_2 с образованием полисиликатов, в частности трисиликата натрия по реакции (7).

Значения порядка реакций рассчитаны с использованием данных зависимостей степени обескремнивания лейкоксенового концентрата от продолжительности при температуре 180 и 220°C и при мольном отношении

$\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{SiO}_2$, равном 0,5 и 1, и представлены в табл. 9. Для двух концентраций реагента при условии идентичности режимов уравнение (4) можно записать в следующем виде:

$$d\tau_2 / d\tau_1 = (C_1/C_2)^n \quad (9)$$

Логарифмируя данное уравнение, получим выражение для вычисления порядка по реагенту:

$$n = (\lg d\tau_2 / d\tau_1) / \lg(C_1/C_2) \quad (10)$$

Таблица 9

Зависимость изменения порядка реакции от температуры выщелачивания лейкоксенового концентрата Na_2SiO_3

Степень извлечения SiO_2 в раствор, %	Температура процесса, °С	
	180	220
0-50	1,7	1,2
50-100	0,8	0,5

Как видно из табл. 9, процесс обескремнивания характеризуется дробным порядком реакции, что указывает на многоступенчатый характер процесса обескремнивания. Наблюдаемое при повышении температуры уменьшение значения порядка реакции до значения близкого к 1 ($n=1,2$) характеризует интенсивное протекание реакции растворения кварца при 220°С в диффузионном режиме, что согласуется с выше представленными данными, связанными с растворением «внутреннего» кварца метасиликатом натрия. При повышении температуры с 180 до 220°С уменьшение порядка реакции с 0,8 до 0,5 при высоких степенях извлечения SiO_2 (более 50%) свидетельствует об изменении характера процесса выщелачивания, и указывает на протекание поверхностных реакций в результате взаимодействия свободных зерен кварца с продуктом реакции - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$.

Таким образом, изучение кинетики процесса обескремнивания лейкоксенового концентрата растворами NaOH и Na₂SiO₃ показывает, что выщелачивание кварца в обоих случаях протекает ступенчато: сначала происходит растворение «внутреннего» кварца, а затем – свободного.

3.5. Изучение условий обескремнивания щелочных силикатных растворов известью

В процессе автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата щелочными растворами образуется метасиликат натрия. В данном разделе рассматривается вопрос о возможности осаждения SiO₂ из щелочных силикатных растворов с выделением метасиликата кальция и регенерацией щелочи (процесс каустификации) [111]. Исследование проводилось на модельных растворах с переменным содержанием SiO₂ и NaOH в термостатируемых закрытых стеклянных стаканах при постоянной скорости перемешивания. Состав растворов меняли в следующих интервалах: 27-115 г/л SiO₂, 35-260 г/л NaOH.

Для осаждения SiO₂ в раствор добавляли обожженную известь, в результате чего выпадал осадок в виде CaSiO₃ и высвобождался NaOH по следующей реакции:



Первоначально были определены основные параметры (температура, продолжительность, расход и крупность используемой извести) процесса обескремнивания силикатных растворов ($V_{\text{р-ра}}=100$ мл). Результаты опытов представлены в табл. 10.

Согласно полученным данным оптимальными условиями обескремнивания силикатных растворов являются следующие: мольное отношение CaO/SiO₂ = 1; температура 75–90°C; продолжительность – 60-90 мин. При этом содержание Na₂O в осажденном силикате кальция незначительно и изменяется в пределах 0,9–2,3%.

Результаты обескремнивания щелочных силикатных растворов

Содержание в исходном растворе, г/л		Мол. отношение CaO/SiO ₂	Крупность CaO, мкм	t, °C	τ, мин	Остаточное содержание SiO ₂ в фильтрате, г/л	Степень обескремнивания раствора, %
NaOH	SiO ₂						
198	48,1	1,0	5-10	75 - 80	30	8,40	82,5
198	48,1	-«-	-«-	75 - 80	90	0,58	98,8
198	48,1	-«-	-«-	65 - 70	60	4,80	90,0
198	48,1	-«-	-«-	75 - 80	-«-	2,60	94,4
198	48,1	-«-	-«-	85 - 90	-«-	1,77	96,3
194	49,1	0,8	-«-	75 - 80	-«-	15,28	68,9
194	49,1	1,2	-«-	75 - 80	-«-	3,54	92,8
194	49,1	1,0	25-30	65 - 70	-«-	30,70	37,5
194	49,1	-«-	-«-	75 - 80	-«-	24,30	49,6
194	49,1	-«-	-«-	85 - 90	-«-	31,80	35,2

Существенное влияние на результаты обескремнивания оказывает крупность CaO. При использовании более мелкой извести (5–10 мкм, по сравнению с CaO крупностью 25–30 мкм) степень осаждения SiO₂ увеличивается примерно на 45–60 %. Это связано с повышением химической активности тонкодисперсного оксида кальция, имеющего большую удельную поверхность.

Следующая серия опытов направлена на изучение влияния исходной концентрации SiO₂ на степень обескремнивания раствора. Содержание SiO₂ в растворе изменялось от 27 до 115 г/л, содержание NaOH составляло 100 и 200 г/л.

Осаждение проводили при 75–80°C в течение 60 минут. Результаты графически представлены на рис. 19.

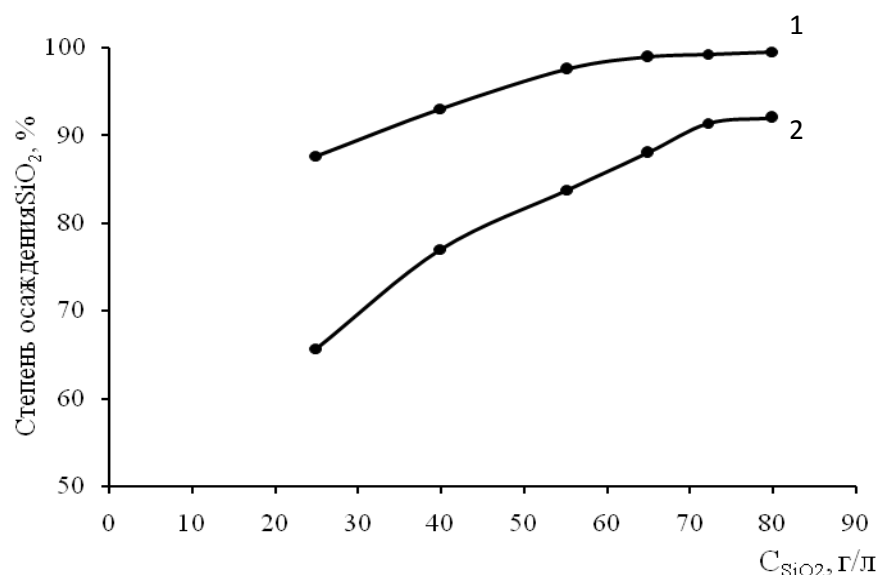


Рис. 19. Зависимость степени осаждения SiO_2 от его исходного содержания в растворе при разной концентрации $NaOH$, г/л: 1 – 100; 2 – 200.

Как видно из рис. 19, увеличение содержания SiO_2 в растворе влияет на степень его осаждения, причем при концентрации SiO_2 70–80 г/л полнота осаждения максимальная. Однако при содержании SiO_2 более 80 г/л, независимо от концентрации $NaOH$, осуществление процесса становится невозможным, так как внесение в раствор необходимого количества CaO приводит к загустеванию пульпы, которая не перемешивается механической мешалкой и не фильтруется, что согласуется с результатами работы [12].

Согласно полученным данным, полнота осаждения SiO_2 сильно зависит от исходной концентрации $NaOH$ в растворе. С повышением щелочности уменьшается степень осаждения SiO_2 . Поэтому в дальнейших опытах было изучено влияние концентрации $NaOH$ и величины каустического модуля (мольное отношение $Na_2O_{общ}/SiO_2$) на степень осаждения SiO_2 (рис. 20). Необходимую концентрацию $NaOH$ получали добавлением определенного количества едкого натра в раствор Na_2SiO_3 . Содержание свободной $NaOH$ изменяли в интервале от 0

г/л до 220 г/л. Температура процесса поддерживалась на уровне 75–80°C в течение 60 минут.

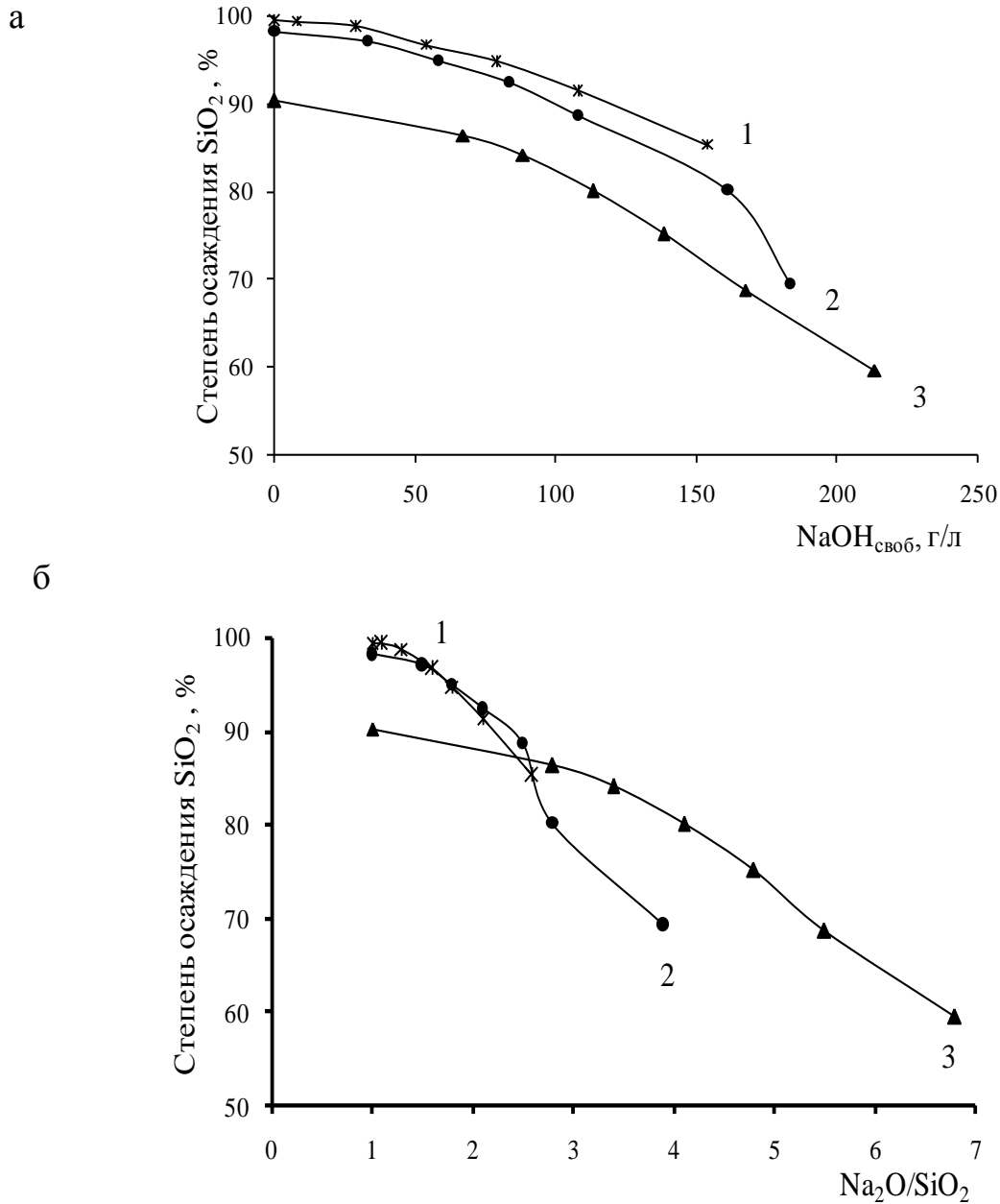


Рис. 20. Зависимость степени осаждения SiO_2 от содержания свободной NaOH в растворе (а) и величины каустического модуля (б) при концентрации SiO_2 , г/л: 1- 72,1; 2 – 55,3; 3 – 27,6.

Увеличение содержания свободной щелочи в растворе приводит к уменьшению степени осаждения SiO_2 (рис. 20а). Лучшие результаты по осаждению кремния из растворов были получены при каустическом модуле, находящемся в

пределах от 1,0 до 1,8 (рис. 20б). При этом степень обескремнивания составила 95–99%. Средний химический состав осадков, (%): SiO_2 -40,8; CaO -38,1; Na_2O -0,8; H_2O -20,3.

Выводы к главе 3

1. С помощью оптической микроскопии изучено распределение кварца в лейкоксеновом концентрате. Показано, что кварц в лейкоксеновом концентрате присутствует в виде довольно крупных (50-300 мкм и выше) свободных зерен и в виде мелкодисперсного (1-20 мкм), который находится в тонком прорастании с рутилом в зернах лейкоксена («внутренний» кварц), а также в виде сростков.
2. Изучен химизм процесса обескремнивания лейкоксенового концентрата щелочными растворами при автоклавном выщелачивании в интервале температур 140-220°C. Показано, что в зависимости от температуры и концентрации щелочи процесс протекает ступенчато через последовательное образование Na_2SiO_3 , $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ и $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$. При этом сначала растворяется мелкодисперсный «внутренний» кварц, затем – более крупный свободный кварц.
3. Определены основные кинетические характеристики процесса автоклавного выщелачивания растворами NaOH и Na_2SiO_3 : константа скорости реакции, энергия активации и порядок реакции. Показано, что растворение кварца протекает преимущественно в кинетическом режиме.
4. Изучены условия обескремнивания щелочных силикатных растворов известью с регенерацией щелочи. Определено влияние температуры, продолжительности процесса, расхода и крупности частиц CaO , содержания SiO_2 , и величины каустического модуля на полноту осаждения кремнезема из раствора-

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА АВТОКЛАВНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЛЕЙКОКСЕНОVOГО КОНЦЕНТРАТА ИЗВЕСТКОВЫМ МОЛОКОМ

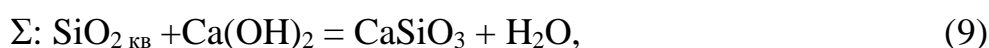
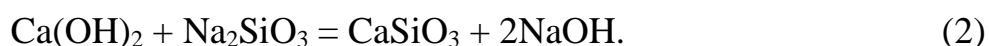
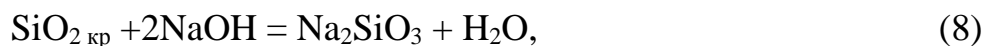
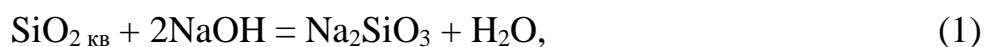
В предыдущей главе был исследован процесс автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата щелочными растворами в области температур 140-220°C. При автоклавном выщелачивании введение в систему необходимого количества $\text{Ca}(\text{OH})_2$, благодаря выпадению в осадок CaSiO_3 и высвобождению NaOH , может привести существенному уменьшению содержания NaOH в системе при сохранении высокой скорости процесса обескремнивания лейкоксена. Вероятно, что в этих условиях связывание SiO_2 в гидросиликат кальция (ГСК) будет идти в две стадии через образование Na_2SiO_3 . По мере протекания выщелачивания, возможно осаждение ГСК на поверхности частиц не прореагировавшего кварца и извести, что приведет к замедлению процесса выщелачивания. Кроме того, в случае ограничения растворения $\text{Ca}(\text{OH})_2$ возможно прекращение процесса выщелачивания в результате израсходования присутствующего в системе небольшого количества NaOH , вследствие протекания побочных реакций с образованием различных силикатов, в частности полисиликатов натрия.

Поэтому при исследовании процесса необходимо учитывать основные факторы (крупность и полиморфные формы кремнезема, температура и продолжительность процесса, активность извести, условия перемешивания и др.), влияющие на процесс обескремнивания зерен лейкоксена известковым молоком.

Исследования проводили на лейкоксеновом концентрате (51,2% TiO_2 ; 40,05% SiO_2 ; 3,9% Al_2O_3 ; 2,7% Fe_2O_3 и др.) и на продукте его обогащения после восстановительного магнетизирующего обжига (титановый концентрат). Титановый концентрат содержал (%): TiO_2 - 63-66; SiO_2 - 25-28; Al_2O_3 - 3,5; Fe_2O_3 - 2,9 и др. компоненты.

4.1. Термодинамический анализ реакций, протекающих при автоклавном выщелачивании лейкоксенового концентрата известковым молоком с участием NaOH

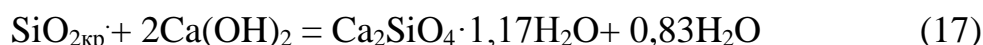
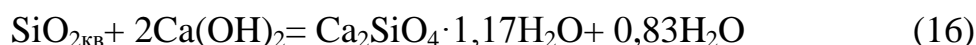
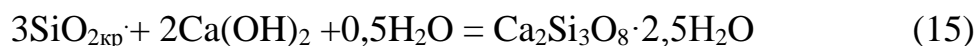
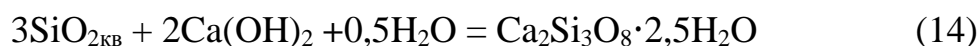
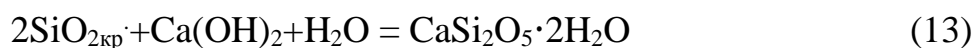
Автоклавное выщелачивание проводилось как на исходном лейкоксеновом концентрате, так и на продуктах его обогащения после магнетизирующего обжига в области 800-1300°C [107, 118]. В условиях обжига при высоких температурах имеет место частичное фазовое превращение кварца в кристобалит, отличающийся более высокой активностью по отношению к щелочным растворам. В концентрате кроме основных компонентов содержится 3-3,5% Al₂O₃. Поэтому, химические реакции, протекающие при автоклавном выщелачивании лейкоксенового концентрата, отличаются разнообразием и могут сопровождаться одновременным протеканием ряда побочных реакций с образованием силикатов кальция сложного состава, алюмосиликатов натрия и других соединений. В связи с этим возникает необходимость проведения термодинамического анализа вероятности осуществления предполагаемых реакций в диапазоне температур 373-673К. При автоклавном выщелачивании лейкоксенового концентрата известковым молоком в присутствии NaOH возможно протекание следующих реакций с образованием различных силикатов Na и Ca:



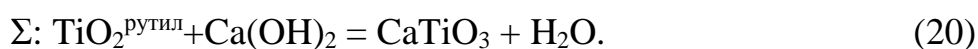
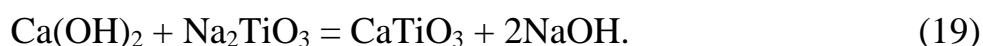
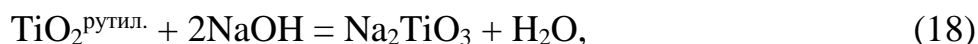
По мере расходования Ca(OH)₂ с образованием CaSiO₃ в определенных условиях при наличии не прореагировавшего SiO₂ образующийся Na₂SiO₃ может также принимать участие в процессе с образованием полисиликатов Na:



Одновременно с этим в случае изменения в процессе выщелачивания соотношения CaO/SiO_2 (C/S) и образования в системе избытка или недостатка реагента и кремнезема возможно связывание SiO_2 в силикаты кальция более сложного состава:



При анализе было также рассмотрена вероятность взаимодействия реагентов с рутилом - основным рудным веществом лейкоксенового концентрата:



В условиях выщелачивания возможны реакции с участием присутствующего в концентрате Al_2O_3 :



Температурные зависимости стандартных изменений свободной энергии Гиббса рассмотренных реакций представлены на рис. 21 и в Приложении 2. Следует отметить, что в приведенном термодинамическом расчете взаимодействие примесей железа с реагентами не учитывалось, так как оксиды железа в процессе выщелачивания практически не участвуют.

Как видно из рис. 21а, во всем температурном диапазоне значения ΔG°_T отрицательны, т.е. взаимодействие компонентов лейкоксенового концентрата с реагентами по представленным реакциям термодинамически вероятно. При этом наиболее вероятным конечным продуктом является метасиликат кальция по реакции (9) и (10).

Следует отметить, что несмотря на термодинамическую вероятность протекания реакций (24-26) с образованием CaTiO_3 , их осуществление в процессе выщелачивания маловероятно, вследствие двух причин: во-первых, в разбавленных растворах взаимодействие рутила со щелочью практически не происходит, во-вторых, титанат натрия (Na_2TiO_3) является нерастворимым соединением в разбавленных щелочных растворах, что сильно ограничивает возможность взаимодействия его с $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

В случае недостатка в системе гидроксида кальция (при мольном отношении $\text{CaO}/\text{SiO}_2 < 1$) при невысоких температурах (100-220°C) возможно образование $\text{CaSi}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (окенит) и $\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_8 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (гиролит) (рис. 21б). Как известно из литературных данных [95], окенит является неустойчивым соединением, которое с повышением температуры гидратируется и переходит в гиролит. При избытке реагента $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 > 1$) термодинамически вероятно образование гиллебрандита $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot 1,17\text{H}_2\text{O}$ по реакциям (16) и (17).

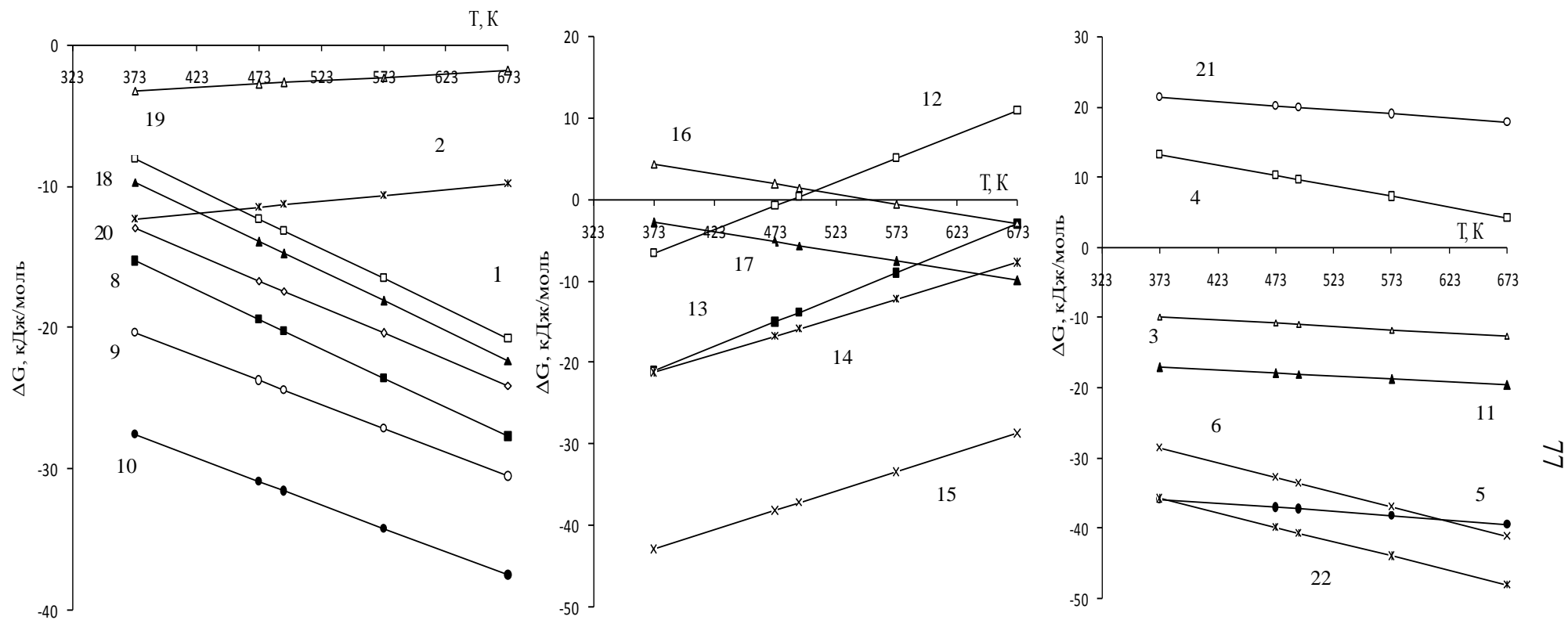


Рис. 21. Температурная зависимость стандартного изменения свободной энергии Гиббса реакций (1-22) (нумерация реакций в тексте) с образованием: а) соответствующих силикатов; б) силикатов Са сложного состава; в) алюмосиликатов и полисиликатов натрия.

Следует отметить, что все образующиеся гидросиликаты кальция являются представителями гидратированных волластонитов (CaSiO_3), которые при последующем прокаливании ($1000-1100^\circ\text{C}$) переходят в волластонит [95].

Связывание кварца и кристобалита с Al_2O_3 возможно по реакциям (6) и (22) с образованием алюмосиликата натрия (NaAlSiO_4) (рис. 21в).

Таким образом, на основании данных термодинамического анализа в процессе автоклавного обескремнивания лейкоксенового концентрата известковым молоком в присутствии NaOH основными реакциями, определяющими процесс, можно считать реакции с образованием Na_2SiO_3 и CaSiO_3 .

4.2. Изучение процесса автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата известковым молоком в присутствии NaOH

Первоначально было изучено влияние температуры выщелачивания и определена минимальная концентрация NaOH , обеспечивающая достижение высокой степени обескремнивания лейкоксенового концентрата. При выщелачивании расход CaO составил 15-20% от массы концентрата, что соответствует количеству реагента, необходимому для связывания находящегося в зернах лейкоксена SiO_2 в CaSiO_3 . Продолжительность выщелачивания при определенной температуре изменялась в пределах 1,5-3 часа. Влияние концентрации щелочи и температуры на степень обескремнивания при автоклавном выщелачивании в области $140-160^\circ\text{C}$ представлено на рис. 22.

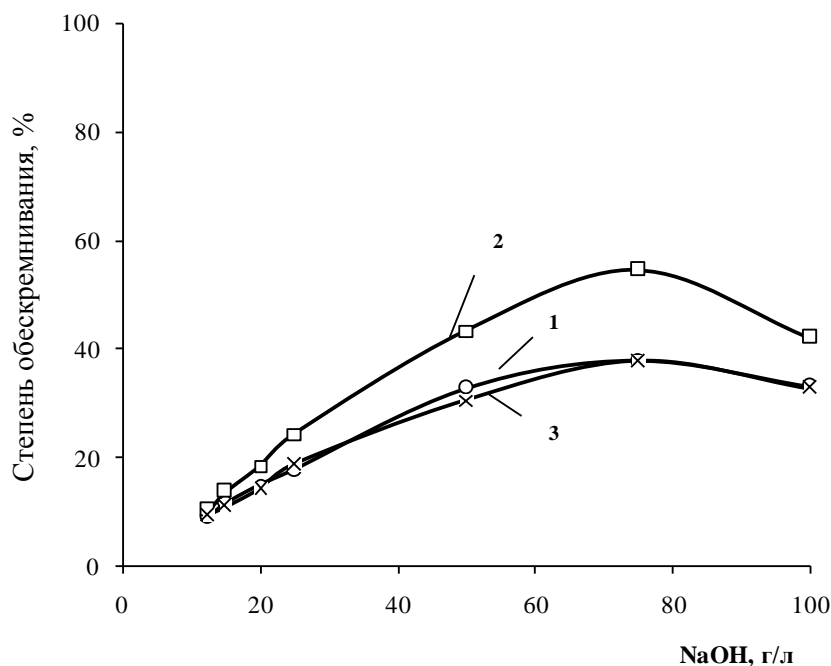


Рис.22. Зависимость степени обескремнивания лейкоксенового концентрата от концентрации NaOH при температурах: 1-140°C, 3 ч; 2- 150°C, 3 ч; 3 – 160°C, 1,5 ч (CaO 20%, Ж:Т=3:1).

Как видно из рис. 22, с увеличением концентрации NaOH от 10 до 75-80 г/л при указанных температурах степень обескремнивания концентрата постепенно возрастает, однако даже в лучшем случае не превышает 55%. Дальнейшее увеличение концентрации до 100 г/л приводит к некоторому уменьшению степени обескремнивания концентрата, что, вероятно, связано с образованием в зернах лейкоксена нерастворимого гидроалюмосиликата натрия – $\text{NaAlSiO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Как было показано в главе 3 в этих температурных условиях взаимодействие между NaOH и SiO_2 идет относительно медленно и протекает до образования метасиликата натрия. Заметное ускорение процесса наблюдается при температуре выше 180°C. При нехватке щелочи в области температур 200-220°C происходит образование ди- и трисиликата натрия. Образовавшиеся мета- и дисиликаты натрия сразу вступают в реакцию с SiO_2 . Таким образом, в этих условиях процесс обескремнивания происходит через образование Na_2SiO_3 . Лимитирующей стадией процесса является взаимодействие между Na_2SiO_3 и кварцем с образованием дисиликата или трисиликата натрия. Для поддержания интенсивности протекания

процесса обескремнивания требуется пополнение концентрации щелочи, чего можно достичь введением известкового молока. Присутствие $\text{Ca}(\text{OH})_2$ может либо сильно ограничить взаимодействие Na_2SiO_3 с кварцем, либо полностью его предотвратить, вследствие протекания реакции (2).

В связи с этим в дальнейших опытах автоклавное выщелачивание в области высоких температур (200-220°C) проводили известковым молоком с использованием низких концентраций NaOH (от 1 до 12,5 г/л). Результаты опытов при сопоставлении с результатами в низкотемпературной области (140-160°C) приведены в табл. 11.

Таблица 11

Результаты автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата известковым молоком с участием NaOH (Т:Ж= 1:3÷4, τ -3 ч)

C_{NaOH} , г/л	Расход CaO , %	Температура выщелачивания, °C	Степень обескремнивания, %
12,5	20,0	140	9,05
12,5	-«-	150	10,30
12,5	-«-	160	9,38
10	-«-	200	63,75
10	-«-	220	83,75
5	-«-	200	64,68
5	-«-	220	70,00
3	-«-	200	46,25
3	15,0	220	52,75
2	-«-	220	37,50
1	-«-	220	36,25
0	-«-	220	15,50

Согласно полученным данным, если при выщелачивании концентрата известковым молоком в области температур 140-160°C в присутствии в растворе 12,5% NaOH всего около 10% кремнезема удаляется из концентрата, то при 200°C и концентрации NaOH в пределах 5-10 г/л степень обескремневания составляет 63,8-64,7%. В этих условиях практически полностью удаляется тонковкрапленный «внутренний» кварц из зерен лейкоксена. С повышением температуры до 220°C процесс заметно ускоряется и при концентрации NaOH 5 и 10 г/л степень обескремнивания достигает 70 и 83,8%, соответственно. Это указывает на то, что при высоких температурах, помимо «внутреннего» кварца, в процессе участвует часть свободного кварца, находящегося в концентрате. Однако при этом возрастает вероятность образования в системе более высококремнистых силикатов кальция.

Повышение температуры выщелачивания до 220°C позволяет снизить концентрацию NaOH в растворе до 3 г/л с сохранением высоких результатов по обескремниванию ($\eta_{\text{SiO}_2}=52,75\%$), что соответствует полному удалению кварца из зерен лейкоксена. Дальнейшее уменьшение концентрации NaOH до 2 г/л и ниже приводит к ухудшению результатов по обескремниванию. При выщелачивании концентрата известковым молоком в отсутствие в растворе NaOH при температуре 220°C степень обескремнивания не превышает 15,5%, что свидетельствует об активизирующем участии в процессе щелочного компонента [107].

Из вышеизложенного следует, что наличие небольшого количества NaOH в растворе ускоряет связывание CaO с SiO₂ через образование Na₂SiO₃. Реакция образования силиката кальция может быть отнесена к транспортным химическим реакциям и схематически представлена на рис. 23. В образовании CaSiO₃ участвуют ионы щелочного металла, которые, по-видимому, играют роль транспортирующего агента. Очевидно, что в начальный период гидротермальной обработки образуется растворимый комплекс щелочного силиката (Na₂SiO₃), который впоследствии реагирует с катионами Ca²⁺, образуя силикат кальция. После завершения этой реакции катионы щелочного металла уходят из зоны взаимодействия [119].

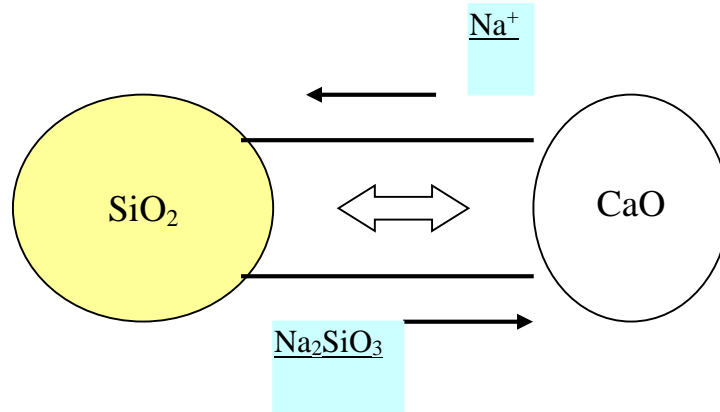


Рис. 23. Схематичное изображение процесса обескремнивания при автоклавном выщелачивании концентрата известковым молоком в присутствии NaOH.

Согласно литературным данным [100, 117, 120], в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-H}_2\text{O}$ при гидротермальном синтезе силикатов кальция выделяются следующие области: высокоизвестковая ($\text{C/S} \sim 2:1$), высококремниземистая ($\text{C/S} \sim 1:2$) и промежуточная ($\text{C/S} \sim 1:2 \div 2:1$). В первой области – высокоосновной – при любой щелочности среды возникают и стабильны чисто кальциевые гидросиликаты и катионы Na^+ (независимо от его содержания) не входят в химическую формулу соединения. Во второй – низкоосновной - Na может выступать напарником Ca с образованием смешанных Ca- Na соединений. В промежуточной области, изменяя параметры температуры и C_{NaOH} , можно направлять гидротермальный синтез в ту или иную сторону.

После определения оптимальной температуры процесса и концентрации NaOH при выщелачивании было изучено влияние расхода CaO и продолжительности выщелачивания на степень обескремнивания лейкоксенового концентрата. Обескремнивание проводили щелочными растворами с концентрацией 3 и 5 г/л NaOH. Температура процесса поддерживалась на уровне 220°C и отношение Ж:Т составляло 4:1 и 3:1. Расход извести составил: 15, 17,5, 20, 22,5, 25 и 27,5% от массы концентрата. При 20%-ный расход извести соответствует количеству, необходимому для связывания всего «внутреннего» кварца. Результаты представлены на рис.24.

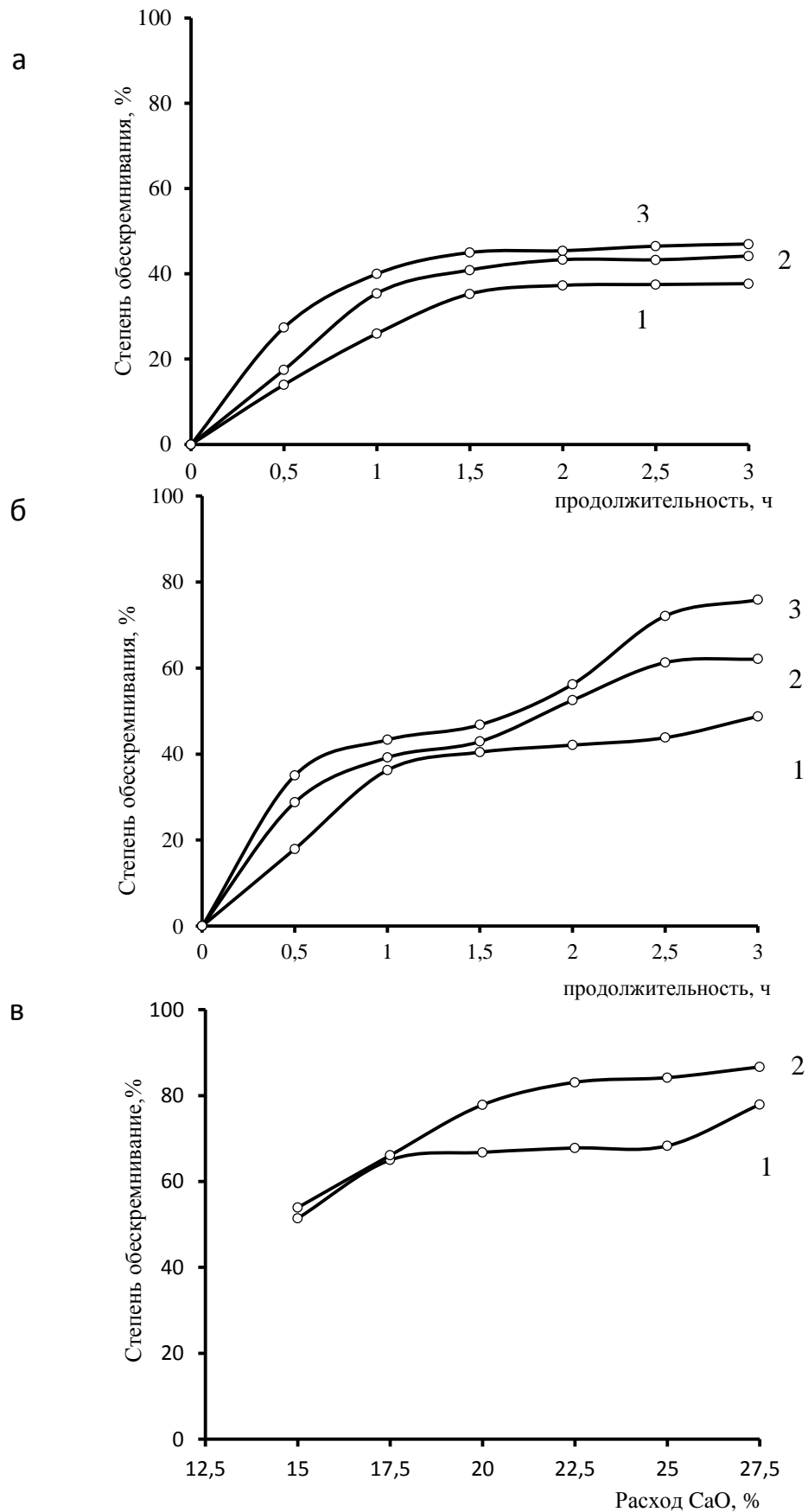


Рис. 24. Зависимость степени обескремнивания лейкоксенового концентрата при 220°C (Ж:Т=4:1, $C_{NaOH} = 3$ г/л (а) и $C_{NaOH} = 5$ г/л (б)) от продолжительности при различном расходе СаО: 1 - 15; 2 - 17,5; 3 - 20%; (в) от расхода СаО при Ж:Т=3:1: 1 - $C_{NaOH} = 3$ г/л, 2 - $C_{NaOH} = 5$ г/л.

Как видно из рис. 24 а, при низкой концентрации NaOH (3 г/л) процесс характеризуется невысокими показателями и мало зависит от расхода CaO. За 1,5 часа степень обескремнивания составляет 35-45%, которая потом практически не изменяются. Повышение концентрации NaOH до 5 г/л способствует увеличению степени обескремнивания (рис. 24б). Однако, при недостатке CaO выщелачивание идет медленно. В течение 3-х часов при 15%-ом расходе реагента извлечение SiO₂ находится на уровне 50%. В этом случае имеет место образование гелеобразных силикатов с повышенным содержанием кремния CaO/SiO₂<1, например гиролит Ca₂Si₃O₈·2,5H₂O [95]. Они обволакивают зерна лейкоксена, что ухудшает условия дальнейшего взаимодействия CaO с SiO₂. Увеличение расхода извести до 20% приводит к значительному ускорению процесса при 220°C степень обескремнивания достигает 75,8%. Перегибы на представленных кривых, а также незначительное уменьшение степени извлечения SiO₂ в раствор указывают на завершение растворения мелкодисперсного кварца и начало взаимодействия CaO со свободным кварцем. Однако этот процесс не получает достаточного развития независимо от увеличения расхода CaO (рис. 24в).

Влияние отношения Ж:Т на степень обескремнивания лейкоксенового концентрата представлено на рис. 25. Выщелачивание проводилось при температуре 220°C в течение двух часов при расходах извести 15,0; 17,5 и 20%.

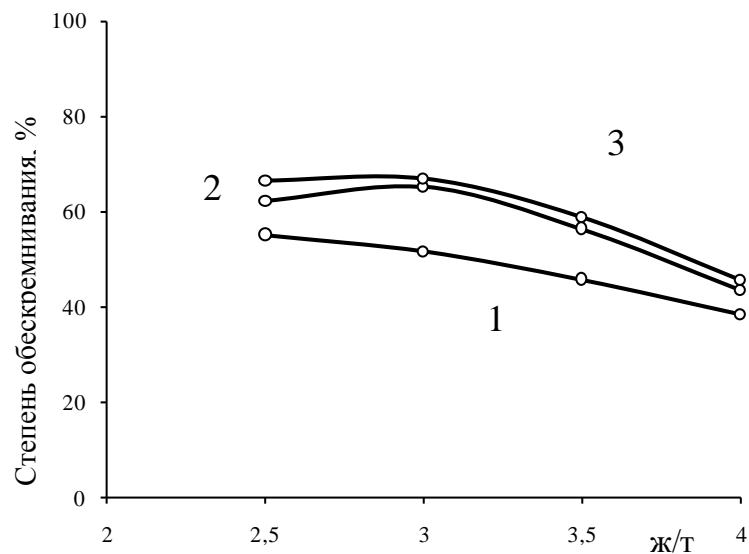


Рис.25. Зависимость степени обескремнивания лейкоксенового концентрата при 220°C (τ - 2 ч) от Ж:Т при различном расходе CaO: 1 – 15; 2 - 17,5; 3 - 20,0%.

Показано, что при отношении Ж:Т=3:1 увеличение расхода CaO с 15 до 20% приводит к небольшому повышению степени обескремнивания. При Ж:Т=4:1 степень образования CaSiO₃ независимо от расхода CaO уменьшается. Согласно работе [121], увеличение степени обескремнивания при уменьшении Ж:Т может быть связано с тем, что при взаимодействии силикатов с ионами кальция образуются гетерополимеры. Эти сложные структуры в щелочной среде рассматриваются как динамические системы с высокими скоростями прямых и обратных реакций и время "жизни" кальция в связке Si – O – Ca возрастает из-за потери влаги и увеличении вязкости. Поэтому автоклавное выщелачивание концентрата при низких значениях Ж:Т (2,5:1 и 3:1) характеризуется наибольшей плотностью пульпы по содержанию CaSiO₃. В этих условиях происходит сгущение и схватывание пульпы, образуемая масса представляет собой пористый материал, содержащий большие каналы (~1 мкм в поперечнике; капиллярные поры) [122], по которым осуществляется ускоренное направленное движение катионов щелочного металла (катализатора). Это так называемый "капиллярный эффект", который также приводит к увеличению скорости связывания SiO₂ в CaSiO₃. Однако, несмотря на положительный эффект, отмеченный при схватывании пульпы, при выборе оптимального значения Ж:Т необходимо учитывать, что при образовании слишком густой пульпы ухудшаются условия дальнейшего разделения продуктов реакции – рутила, свободного кварца и силиката кальция.

Поскольку в экспериментах с использованием капсульного автоклава не обеспечивалось достаточное равномерное перемешивание и взвешенное состояние твердого в пульпе, то с целью уточнения продолжительности процесса были проведены укрупненные испытания в автоклаве объемом 3 л с интенсивным перемешиванием (780 об/мин). Выщелачивание лейкоксенового концентрата проводили при 220°C и Ж:Т=4:1. Сравнительные результаты выщелачивания в капсульном и в 3-х литровом автоклавах представлены в табл. 12.

Результаты автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата при расходе 15% CaO

Показатели выщелачивания	Капсульный автоклав		Автоклав объемом 3 л	
	$C_{\text{NaOH}} - 3 \text{ г/л};$ $\tau - 3 \text{ ч.}$	$C_{\text{NaOH}} - 5 \text{ г/л};$ $\tau - 2 \text{ ч.}$	$C_{\text{NaOH}} - 3 \text{ г/л};$ $\tau - 3 \text{ ч.}$	$C_{\text{NaOH}} - 5 \text{ г/л};$ $\tau - 2 \text{ ч.}$
Степень обескремнивания, %	37,1	42,1	54,0	64,0

В автоклаве объемом 3 л с интенсивным перемешиванием достигается более высокая степень обескремнивания, что связано с разрушением силикатных отложений на поверхности зерен лейкоксена, замедляющих подвод реагента. Полученный продукт имел следующий состав: 71-74% TiO_2 , 20-23% SiO_2 , 2,5-3% Al_2O_3 , 2,3% Fe_2O_3 .

Необходимо отметить, что в оптимальных условиях выщелачивания происходит растворение расположенного внутри лейкоксена мелкодисперсного кварца, но при этом зерна лейкоксена не освобождается от более крупных включений кварца. Однако при этом, благодаря частичному растворению кварца по поверхности, размер этих включений несколько уменьшается, и они как бы свободно болтаются внутри зерен лейкоксена. Свободные зерна кварца в концентрате остаются практически нетронутыми (рис. 26).

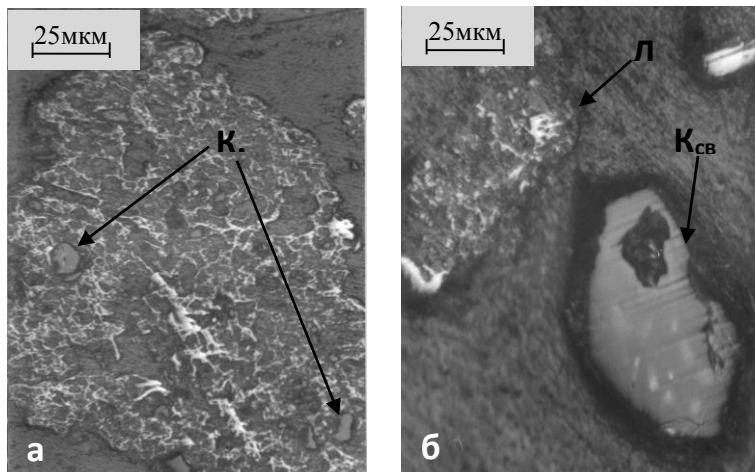


Рис. 26. Микрофотографии зерен лейкоксена и кварца после автоклавного выщелачивания.

4.3. Изучение возможности разделения продуктов автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата

Как было показано выше, при автоклавном выщелачивании происходит удаление из зерен лейкоксена мелкодисперсного кремнезема, а свободные зерна кварца остаются практически не затронутыми. В данном разделе рассмотрена возможность разделения продуктов выщелачивания – рутильного продукта, свободного кварца и метасиликата кальция.

Пульпу после автоклавного выщелачивания освобождали от гидрата метасиликата кальция путем дешламации. Тяжелую фракцию, представляющую собой кварцево-рутиловый концентрат, подвергали сепарации с использованием электростатического сепаратора СЭС-3 и флотации. Учитывая различную электропроводность рутила и кварца, составляющую, соответственно, $10^4 \div 10^{-1} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и $0,84 \cdot 10^{-14} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, в проводящую фракцию выделяются рутильный продукт, а в немагнитную фракцию - кварц. Для этого концентрат предварительно рассеивали на классы, фракции крупностью $-0,4+0,2$ и $-0,2+0,1$ мм направлялись на электросепарацию, класс $-0,1$ мм совместно с промпродуктами электросепарации после доизмельчения до $-0,063$ мм подвергали флотации в нейтральной или слабощелочной среде катионным собирателем АНП (рис. 27).

Обогащению подвергался кварце-рутиловый концентрат ($\text{SiO}_2=27,4\%$, $\text{TiO}_2=67,6\%$), полученный при выщелачивании в автоклаве объемом 3 л при 220°C и Ж:Т=4:1 в течение 2 часов, концентрация NaOH составляла 5 г/л. Результаты электросепарации и флотации представлены в табл. 13 и 14.

Таблица 13

Результаты электросепарации автоклавного кварце-рутилового концентрата

Продукты	Класс -0,4+0,2 мм (выход 34,8%)		Класс -0,2+0,1 мм (выход 52,2%)	
	Выход, %	Содержание TiO ₂ , %	Выход, %	Содержание TiO ₂ , %
Автоклавный концентрат	100,0	74,3	100,0	64,6
Проводящая фракция	64,3	82,2	55,3	85,5
Промпродукт	30,7	67,5	34,4	46,0
Непроводящая фракция	5,0	14,5	10,3	15,2

Таблица 14

Результаты флотации кварца из объединенной партии промпродуктов электросепарации и класса -0,1+0 мм

	Выход, %	Содержание TiO ₂ , %
Объединенный продукт	100,0	50,6
Пенный продукт 1	68,0	38,1
Камерный продукт 1	32,0	82,1
Пенный продукт 2	21,9	76,6
Камерный продукт 2	10,1	94,0

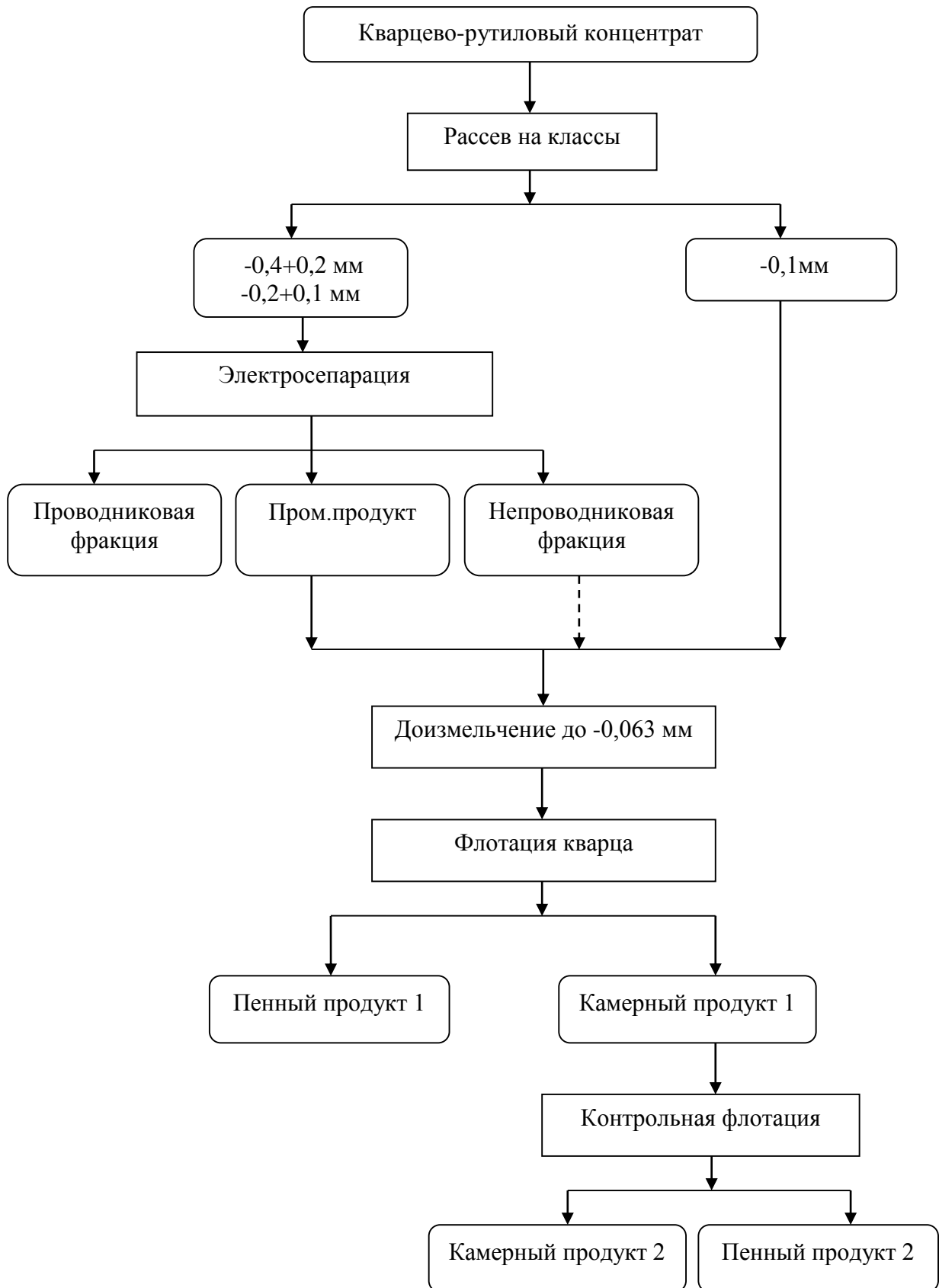


Рис. 27. Схема обогащения кварцево-рутилового концентрата после автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата.

Как видно из табл. 13, электросепарация характеризуется не достаточно эффективным разделением на проводниковую и непроводниковую фракцию. Общий выход проводниковых составляет 59% с общим содержанием TiO_2 84%. При этом общий для двух классов выход промпродукта составляет 33%, в котором содержится 54% TiO_2 . Анализе результатов сепарации показал, что происходит только частичное отделение свободного кварца от титансодержащей фракции, что отражается на невысоким выходом непроводниковой фракций (общий выход составляет 8%).

Анализ результатов табл. 14, показывает, что при обогащении промпродуктов и мелкого класса получается флотационный титановый концентрат с содержанием TiO_2 82,1%. Пенный 1 продукт скорее можно отнести к промпродуктам (выход 68,0%), поскольку содержание в нем TiO_2 составляет 38,1%.

Плохое разделение на фракции, возможно, связано с образованием на поверхности зерен кварца и лейкоксена тонкой оболочки, состоящей из различных силикатов кальция, образовавшихся при выщелачивании. Они могут экранировать электромагнитный поток и не позволяют получать хороших результатов при обогащении без введения дополнительных перечисток.

На основе полученных экспериментальных данных следует сделать вывод о том, что разделение рутильного продукта автоклавного выщелачивания и остаточного кварца с применением известных методов обогащения не дали удовлетворительных результатов, что связано с близкими физическими свойствами этих продуктов. В выделенном рутильном продукте содержание TiO_2 не превышает 85-86%. При этом происходит распределение титана между продуктами обогащения, что приводит к значительным потерям титана с хвостами. В полученных конечных титановых концентратах содержание титана и кремния не соответствуют требованиям, предъявляемым к сырью, пригодному для хлорирования. Эти недостатки могут быть устранены при использовании для обескремнивания предварительно восстановленного лейкоксенового концентрата, благодаря увеличению контрастности свойств между рутильной и кварцевой составляющими концентрата.

4.4. Автоклавное выщелачивание продуктов восстановительного магнетизирующего обжига лейкоксенового концентрата известковым молоком

Восстановительный магнетизирующий обжиг лейкоксенового концентрата разработан в лаборатории «Проблем металлургии комплексных руд» ИМЕТ РАН как эффективный способ обогащения лейкоксеновых руд и концентратов [118]. Суть процесса заключается в следующем: лейкоксеновый концентрат подвергается восстановительному обжигу в области температур 800-1300°C с целью восстановления связанных с TiO_2 в оксидов железа (2,5-3% Fe_2O_3) до металлического состояния, в результате чего зерна лейкоксена приобретают магнитные свойства, и становится возможным практически полная очистка их от свободных зерен кварца (в кварце практически отсутствует железо) с применением магнитной сепарации. Полученный после сепарации кремнисто-титановый концентрат содержит (%): TiO_2 – 63,4-67,2; SiO_2 - 25,3-28,1; Al_2O_3 – 3,0-3,5; $Fe_{общ}$ – 2,0-2,5 и др.

В концентрате кремнезем, в основном, находится в виде тонкого прораствания с рутилом или продуктами его восстановления (фазы Магнели с общей формулой Ti_nO_{2n-1} , где $n \geq 4$), а небольшая часть его - в виде включений и сростков. В процессе автоклавного выщелачивания известковым молоком частицы рутила, в которых присутствует металлическое железо, остаются не затронутыми, и, благодаря приобретенным магнитным свойствам, они легко отделяются с помощью мокрой электромагнитной сепарации от образующегося метасиликата кальция.

Для исследований были использованы обогащенные кремнисто-титановые концентраты, полученные при магнетизирующем обжиге лейкоксенового концентрата при 800, 1100 и 1300°C. Крупность концентрата – 0,315 мм. Согласно результатам РФА в концентрате, полученном при 800°C, практически весь кремнезем находится в виде кварца, а в концентрате, восстановленном при более высокой температуре (1300°C), часть кремнезема имеет модификацию

кристобалита, отличающегося от кварца более высокой реакционной способностью по отношению к щелочным растворам. Необходимо отметить, что при проведении предварительной сепарации, благодаря удалению около половины кварца, находящегося в исходном концентрате в виде свободных зерен, исключаются побочные реакции с участием СаО, становится возможной более точная дозировка извести, а также существенно уменьшается объем материальных потоков при автоклавном выщелачивании.

Автоклавное выщелачивание проводили в капсульном автоклаве при температуре 220°C в течение 3 часов при расходе извести 20 и 22,5% (от массы концентрата) в присутствии NaOH в количестве 3-5 г/л. После выщелачивания пульпу разбавляли водой, перемешивали мешалкой для освобождения поверхности зерен рутильного продукта от осадка силиката кальция, затем подвергали мокрой магнитной сепарации с получением магнитной (рутильный продукт) и немагнитной фракций (пульпа метасиликата кальция). Магнитную фракцию сначала промывали водой, подкисленной соляной кислотой, затем горячей дистиллированной водой. Продукт сушили при 100-105°C.

По массе продукта и по содержанию в нем SiO₂ определяли степень обескремнивания кремнисто-титанового концентрата при автоклавном выщелачивании. Результаты выщелачивания представлены в табл. 15.

Как видно из табл. 15, выщелачивание концентрата после низкотемпературного обжига (800°C) характеризуется невысокими показателями обескремнивания - 80-85%. Данные значения сопоставимы с результатами автоклавного выщелачивания исходного лейкоксенового концентрата без применения магнетизирующего обжига. С повышением температуры магнетизирующего обжига степень обескремнивания существенно возрастает и в случае выщелачивания концентрата, полученного при обжиге при 1300°C, она достигает 93-96% в зависимости от расхода реагентов.

Результаты автоклавного выщелачивания продуктов обогащения лейкоксенового концентрата после магнетизирующего обжига

Температура обжига, °С	Расход СаО, %	Содержание NaOH, г/л	Содержание SiO ₂ в рутильном продукте, %	Степень обескремнивания концентрата, %
800	20	3	6,6	80,18
	20	5	6,4	80,50
	22,5	5	5,2	85,03
1100	20	3	4,7	87,32
	20	5	3,8	89,89
	22,5	5	2,9	92,95
1300	20	3	3,1	92,57
	20	5	2,2	94,54
	22,5	5	1,9	95,69

Вероятно, это обусловлено структурными изменениями в зернах лейкоксена, происходящими при высоких температурах (фазовым переходом кварца в кристобалит, а также перекристаллизацией рутильной фазы с образованием фазы Магнели), которые могут привести к разрыхлению структуры зерен восстановленного лейкоксена. В этих условиях выщелоченные зерна лейкоксена практически полностью освобождаются от кремнезема, что подтверждается микроскопическим анализом рутильного продукта (рис. 28).

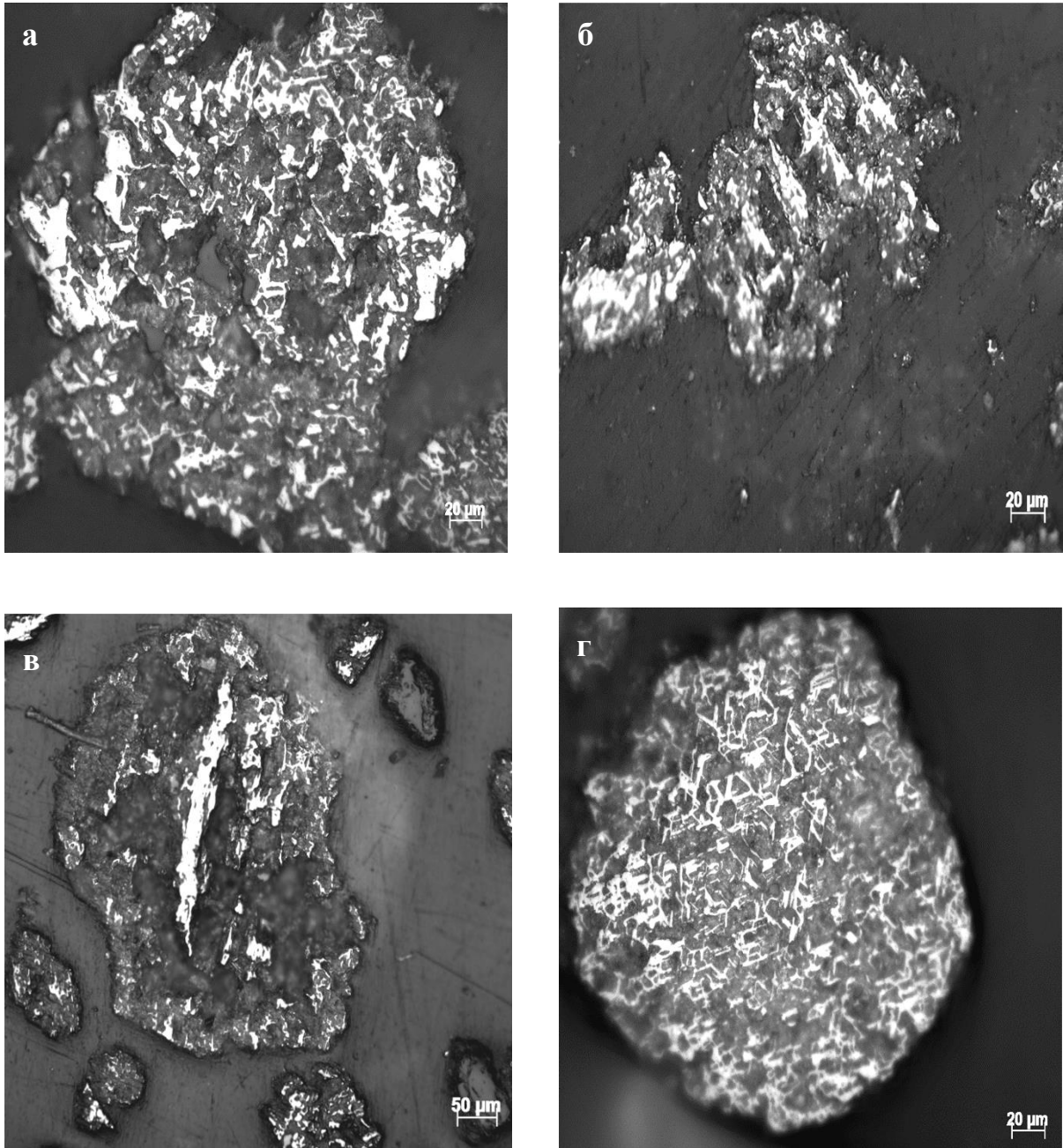


Рис. 28. Микрофотографии выщелоченных зерен лейкоксена, восстановленного при разных температурах: а) и б) - 800°C (зерно с остатками внутреннего кварца), в) и г) - 1300°C (полностью выщелоченное зерно лейкоксена). Светлое - рутил, серое - кварц, темное – поры.

Следует отметить, что при обескремнивании концентрата после магнетизирующего обжига с предварительным отделением свободных зерен кварца устраняются недостатки, характерные для известкового выщелачивания исходного лейкоксенового концентрата. При оптимальных условиях после мокрой электромагнитной сепарации и кислотной обработки получается богатый по титану продукт, содержащий 90-94% TiO_2 и 1,9-3,1% SiO_2 .

Вследствие использования при автоклавном выщелачивании известковым молоком зернистого концентрата, а также осаждения на поверхности выщелачиваемых частиц продуктов реакции - гидрометасиликата кальция, скорость обескремнивания будет лимитироваться диффузионными процессами. Поэтому в рассматриваемом процессе полнота обескремнивания кремнисто-титанового концентрата зависит от крупности частиц и продолжительности процесса.

В связи с этим, в следующей серии было изучено влияние крупности кремнисто-титанового концентрата на продолжительность автоклавного выщелачивания. Для исследований был использован более грубый (крупность -1,0 мм) кремнисто-титановый концентрат, полученный при высокотемпературном ($1300^{\circ}C$) магнетизирующем обжиге по вышеописанной методике.

Выщелачивание осуществляли в автоклаве объемом 1 л (число оборотов мешалки составляло примерно 900 об/мин) при температуре $220^{\circ}C$ в течение 2 и 3 часов при расходе 25% CaO в присутствии 5 г/л NaOH и Ж:Т=5÷5,5:1. Полученные рутильные продукты после очистки и сушки разделяли по фракциям различной крупности. Был анализирован химический состав каждой фракции, и по остаточному содержанию SiO_2 судили о влиянии крупности частиц на процесс обескремнивания. Результаты исследований представлены в табл. 16.

Как видно из табл. 16, при выщелачивании кремнисто-титанового концентрата в течение 2 часов наиболее высокая степень обескремнивания обеспечивается у фракции крупностью -0,315 мм. Содержание SiO_2 в указанной фракции составляет 2,19%. При увеличении продолжительности выщелачивания до 3 часов сопоставимая полнота обескремнивания достигается и в более крупной

фракции (-0,63+0,315 мм). При этом остаточное содержание SiO_2 находится в пределах 2,18%. В этих условиях содержание SiO_2 во фракции -1,0+0,63 мм составляет 4,25%.

Таблица 16

Фракционный состав рутильного продукта после автоклавного выщелачивания восстановленного лейкоксенового концентрата

Крупность фракций, мм	τ -2 ч, Ж:Т=5:1					τ -3 ч, Ж:Т=5,5:1				
	Выход, %	Содержание, %				Выход, %	Содержание, %			
		TiO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃		TiO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
-1+0,63	1,3	88,24	7,39	0,78	3,19	1,5	91,28	4,25	0,97	3,03
-0,63+0,315	40,8	90,58	4,22	0,99	3,83	34,3	92,79	2,18	1,04	3,56
-0,315+0,2	42,6	92,10	2,19	1,14	4,13	41,2	92,29	2,38	1,38	3,30
-0,2	15,3	92,63	1,77	1,18	3,99	23,0	92,48	2,20	1,43	3,18

Полученные данные подтверждаются рентгенофазовым анализом рутильных продуктов от выщелачивания (рис. 29). На дифрактограммах этих продуктов, полученных при обескремнивании в течение 2 и 3 часов, во фракциях -0,315 мм и -0,63+0,315 мм, соответственно, линии кварца отсутствуют.

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что для достижения высоких показателей обескремнивания при подготовке рудного сырья целесообразно измельчать его до крупности -0,315 мм. Это позволит в условиях автоклавного выщелачивания кремнисто-титанового концентрата известковым молоком при умеренных параметрах процесса достичь высокой степени обескремнивания (до 97%) с получением богатого по титану продукта. При этом остаточное содержание SiO_2 в конечном продукте составляет 2,1-2,3%, содержание TiO_2 достигает 92-93%.

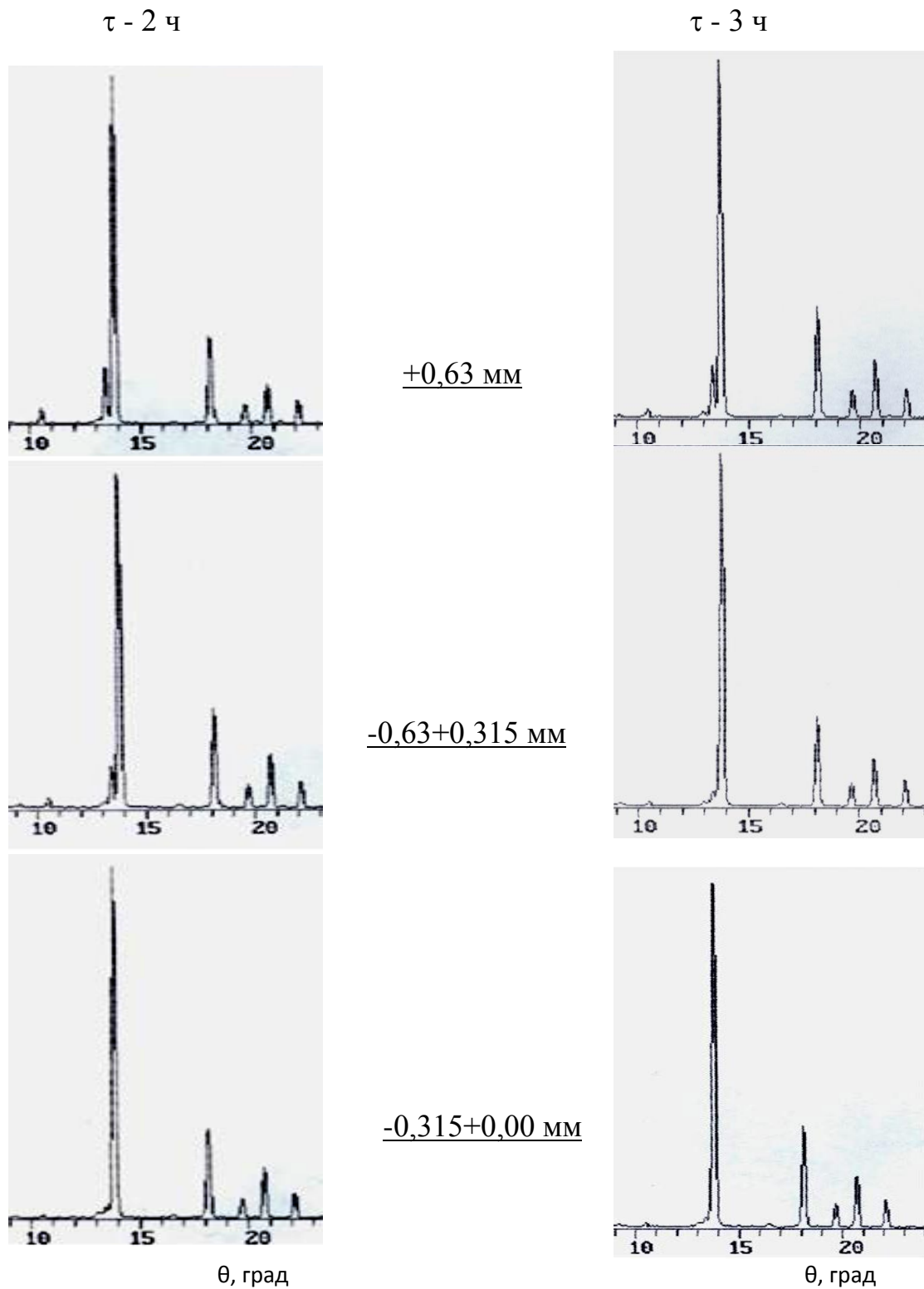


Рис. 29. Дифрактограммы различных фракций рутильных продуктов, полученных при автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата после магнетизирующего обжига (1300°C).

В исследованиях также было рассмотрено влияние скорости перемешивания и крупности используемого реагента (извести) на степень обескремнивания лейкоксенового концентрата. Выщелачивание осуществляли в автоклаве объемом 1 л при температуре 220°C в течение 2 часов при расходе извести 22,5-25 % в присутствии 5 г/л щелочи и Ж:Т=4÷5:1 (табл. 17).

Таблица 17

Результаты автоклавного выщелачивания продуктов обогащения лейкоксенового концентрата после магнетизирующего обжига

Крупность СаО, мкм	Число оборотов мешалки, об/мин	Содержание SiO ₂ рутильном продукте, %	Степень обескремнивания концентрата, %
25-30	900	11,2	73,70
5-10	900	3,02	92,60
5-10	1500	6,7	82,72

Как видно из представленных данных табл. 17, при использовании СаО с крупностью 25-30 мкм в процессе автоклавного выщелачивания степень обескремнивания минимальная - 73,7%. Рутильный продукт при этом содержит 11,2% SiO₂. В случае использования для выщелачивания крупнокристаллического реагента возможно образование гидросиликатов кальция на поверхности Са(ОН)₂, который в дальнейшем практически не может участвовать во взаимодействии, что согласуется мнением авторов работы [123]. При использовании тонкодисперсного СаО, обладающего более высокой химической активностью из-за более высокой удельной поверхности, степень обескремнивания существенно увеличивается и достигает 92,6%.

Увеличение скорости перемешивания в автоклаве приводит к переизмельчению концентрата и сгущению пульпы, при котором блокируется

доступ реагента к поверхности материала. Также это отрицательно сказывается на дальнейшем отделении рутильного продукта от образующегося силиката кальция. При этом значительно снижается степень извлечения кремния – 82,72%.

Таким образом, при оптимальных условиях автоклавное выщелачивание кремнисто-титанового концентрата, полученного при 1300°C, известковым молоком позволяет получить качественный богатый по титану продукт, содержащий более 90% TiO_2 . По содержанию TiO_2 этот продукт является синтетическим рутилом и представляет собой ценное сырье для производства титана и пигментного TiO_2 хлорным способом.

4.5. Разделение продуктов автоклавного выщелачивания кремнисто-титанового концентрата с получением искусственного рутила и метасиликата кальция

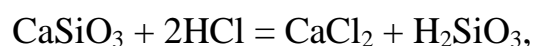
Для изучения условий разделения и оценки качества получаемого синтетического рутила около 100 г кремнисто-титанового концентрата (продукта магнетизирующего обжига лейкоксенового концентрата при 1300°C) подвергали выщелачиванию в автоклаве объемом 1 л при температуре 220°C в течение 3 часов. Расход CaO составлял 25% от массы концентрата при концентрации NaOH в растворе 5 г/л и Т:Ж= 1:5,5, скорость перемешивания поддерживалось на уровне 900 об/мин.

В результате выщелачивания получена достаточно густая водная пульпа, состоящая из зернистых частиц рутила (точнее фаз Магнели), покрытых осадком метасиликата кальция, что затрудняет разделение их магнитной сепарацией. Поэтому перед магнитной сепарацией пульпу разбавляли водой и перемешивали мешалкой до максимального освобождения поверхности частиц рутила от осадка метасиликата кальция. В результате в пульпе происходит расслоение, частицы рутила серо-черного цвета оседают на дно стакана, а сверху образуется водная суспензия из силиката кальция белого цвета. После перемешивания пульпу подвергали разделению на мокром магнитном сепараторе (марки СНЕМ-

0,08/0,18x1-МФ) при напряжении магнитного поля 3,0-5,0 кЭ. Для достижения полного разделения и максимальной очистки продуктов полученные обе фракции повторно подвергали мокрой магнитной сепарации. Магнитную фракцию сушили при температуре 100°C, а водную суспензию использовали для дальнейшей обработки с получением синтетического волластонита (см. след. раздел). После сушки выход магнитной фракции составил 73,7 г.

После выделения с помощью мокрой электромагнитной сепарации в рутильном продукте, из-за пористости его частиц, присутствует остаточный гидрат силиката кальция в виде белого налета. По анализу содержание его составляет около 5-8% от массы рутильного продукта. Гидрат метасиликата кальция хорошо разлагается в разбавленных кислых растворах, а рутил практически нерастворим в кислых растворах. Это обстоятельство позволяет осуществить глубокую очистку рутила от остаточного метасиликата кальция обработкой магнитной фракции кислыми растворами. С этой целью в качестве наиболее приемлемого реагента нами была использована соляная кислота (в случае использования серной кислоты происходит выделение труднорастворимого гипса в порах частиц рутила, что нежелательно).

Для определения минимальной концентрации соляной кислоты, при которой происходит интенсивное разложение CaSiO_3 по реакции:



были проведены предварительные исследования. Для разложения остаточного силиката кальция, находящегося на поверхности 40 г рутильного продукта, использовали HCl (1:1) при Т:Ж в водной пульпе равном 1:5. Результаты представлены на рис. 30.

Как видно из рис. 30а, вначале при добавлении HCl происходит резкое снижение рН до значения 2,5-2,0, при этом расходуется основное количество кислоты (64,5%). Затем расход соляной кислоты мало влияет на изменение рН раствора, что свидетельствует о разложении метасиликата кальция по вышеуказанной реакции. Следует отметить, что дальнейшее снижение рН до 1 связано уже с подкислением самого раствора (рис. 30б).

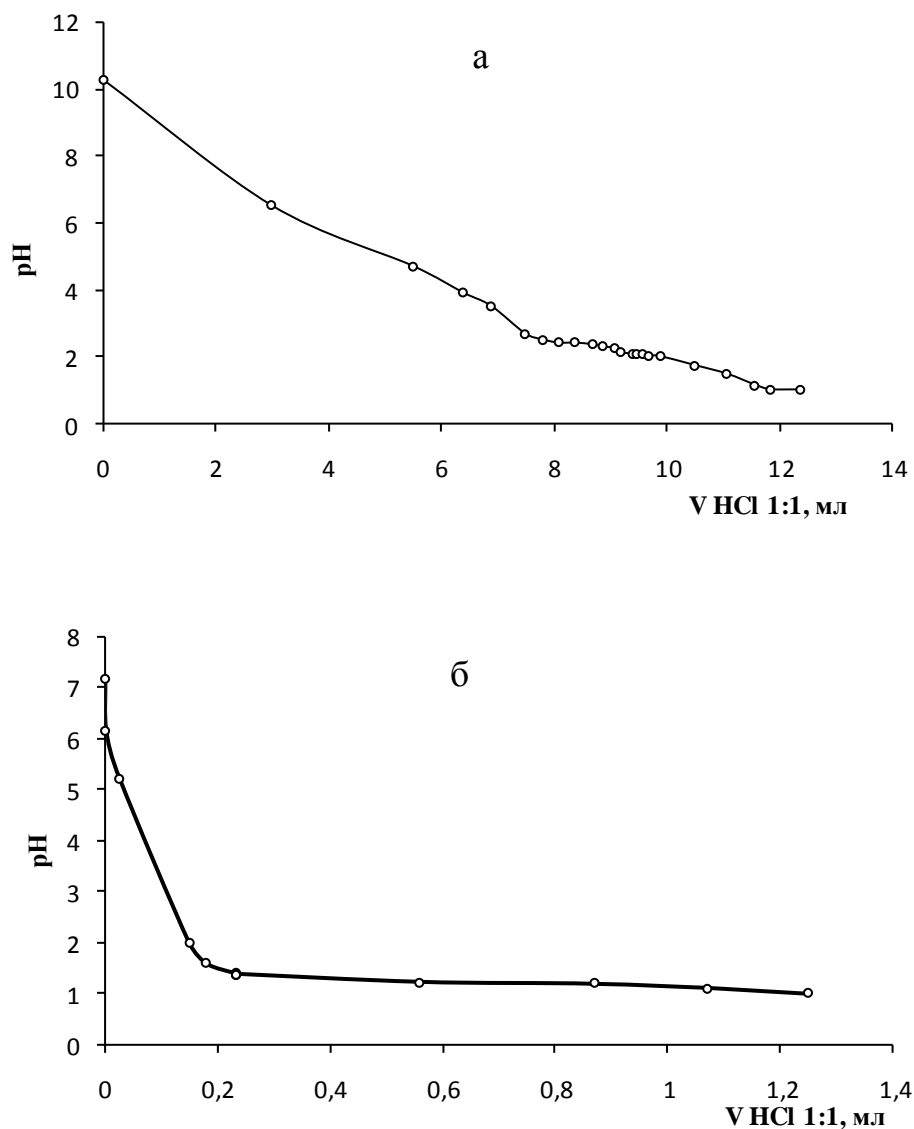


Рис. 30. Зависимость изменение pH раствора от объема HCl при: а) кислотной обработке рутильного продукта; б) подкислении воды.

Таким образом, для эффективной очистки рутильного продукта от остаточного количества CaSiO_3 необходимо проведение кислотной обработки в интервале pH - 1,5-2.

Далее было изучено влияние продолжительности кислотной обработки рутилового продукта (10 г) при pH - 2 и 1,5 на полноту очистки его от CaSiO_3 . Кислотную обработку проводили в автоматическом режиме на титраторе «Mettler Toledo T50». Результаты представлены на рис. 31.

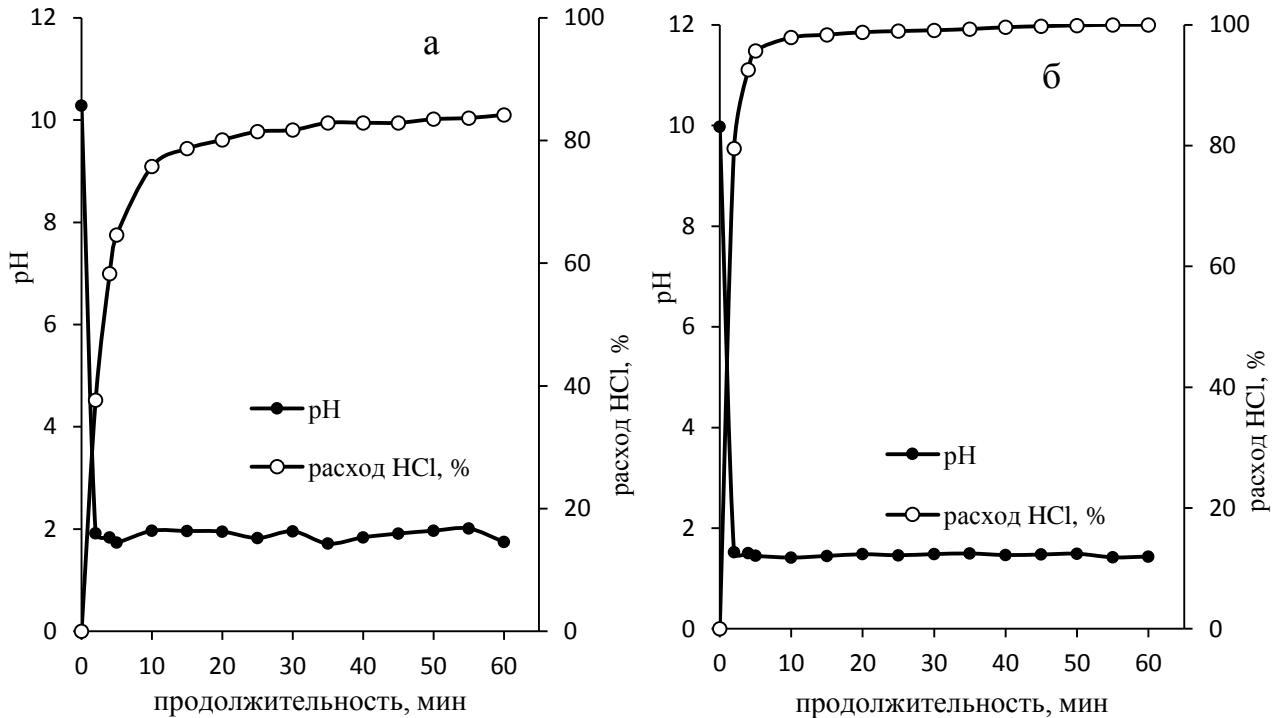


Рис. 31. Влияние продолжительности кислотной обработки на полноту очистки рутильного продукта от остаточного CaSiO_3 при: а) pH 2; б) pH 1,5.

Как видно из рис. 31а, при pH 2 разложение CaSiO_3 происходит очень медленно, сильно растягивается по времени. В течение первых 10-20 мин расходуется основное количество кислотного реагента (75,8-80,1%). Дальнейшее увеличение продолжительности слабо влияет на степень разложения CaSiO_3 . При этом значении pH не происходит полной очистки рутильного продукта от остаточного силиката кальция, процесс протекает только на 84,2%. Растянutosть процесса во времени связана с нехваткой реагента для поддержания скорости разложения CaSiO_3 , что требует повышения кислотности раствора. Помимо этого, разложение силиката кальция кислотой происходит не только на поверхности частиц материала, но и внутри в его порах, что также заметно влияет на продолжительность процесса, особенно при нехватке реагента.

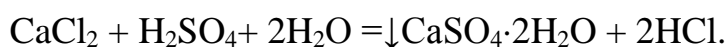
В связи с этим, в следующем опыте кислотную обработку рутильного продукта проводили при более высокой кислотности – при pH 1,5. Результаты опыта графически представлены на рис. 31б.

В данном случае наблюдается существенное увеличение скорости процесса разложения CaSiO_3 . В течение первых 5 мин разложение метасиликата кальция происходит на 95,7% и заканчивается в течение следующих 15 мин.

Для оценки качества получаемого конечного рутильного продукта и изучения возможности повторного использования образуемых растворов рутильный продукт (магнитная фракция) подвергали кислотной обработке HCl в оптимальных условиях. Приготовленную пульпу (объемом 100 мл), состоящую из навески рутильного продукта 50 гр и воды, постепенно подкисляли соляной кислотой до pH 1,5 при постоянном перемешивании мешалкой при соотношении Т:Ж = 1:5. В результате разложения CaSiO_3 получали кислый раствор с повышенным содержанием SiO_2 (9,1 г/л), что затрудняет разделение очищенного рутильного продукта с помощью фильтрации. В связи с чем, разделение проводили декантацией. Следует отметить, что практический расход HCl на разложение силиката кальция превышает расчетное количество на 20%, что связано, как отмечалось в предыдущем разделе, с присутствием более высокоосновных силикатов.

Рутильный продукт промывали, сушили при 105°C и определяли содержание в нем основных элементов. Конечный продукт имел следующий состав (%): TiO_2 92,5; SiO_2 2,1; Al_2O_3 1,8; $\text{Fe}_{\text{общ}}$ 2,7 и др.

Далее полученные кислые растворы направляли на утилизацию, целью которой является создание замкнутого цикла по жидким растворам и регенерация соляной кислоты с повторным ее использованием. Для осаждения примесей Ca и кремнезема маточный раствор обрабатывали серной кислотой при 25°C , количество серной кислоты соответствовало стехиометрическому соотношению $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HCl} = 1:2$. Связывание CaO в гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и высвобождение HCl происходит по следующей реакции:



Следует отметить, что одновременно осаждаются кремнезем на поверхности гипса, при этом содержание SiO_2 в растворе снижается до 1,37 г/л. Полученный

солянокислый раствор можно повторно использовать при очистке рутилового продукта от остаточного CaSiO_3 , тем самым создавая замкнутый цикл по кислоте.

После отделения твердого продукта от раствора с помощью фильтрации, его промывали малыми порциями горячей воды, сушили при 105°C . В результате получили твердый продукт, содержащий 77,2% CaSO_4 и 22,8% SiO_2 , который можно применять в производстве строительных материалов.

4.6. Термическая обработка гидрата метасиликата кальция с получением синтетического волластонита

Как было отмечено выше, при мокрой магнитной сепарации продукта автоклавного выщелачивания кремнисто-титанового концентрата известковым молоком немагнитная фракция состоит из водной пульпы, содержащей в основном гидрат метасиликата кальция. В пульпе также могут находиться в небольшом количестве свободные частицы кварца в виде грубой фракции, присутствовавшие в концентрате в виде включений и сростков. При необходимости эти частицы кварца легко могут быть удалены физическими методами обогащения, например, на гидроциклоне или путем дешламации. Гидросиликат кальция легко отделяется от раствора (воды) фильтрованием. При этом получается влажный осадок гидрата CaSiO_3 , который использовали для получения синтетического волластонита – ценного многофункционального универсального сырья для производства лакокрасочных материалов, высокотемпературной керамики и т.д.

После фильтрации осадок гидрата CaSiO_3 содержит до 80-85% воды, которая удаляется в результате сушки при комнатной температуре.

Термогравиметрический анализ (рис. 32) показал, что в высушенном гидросиликате кальция остаточное содержание воды составляет 32,5-34%, которая удаляется в две стадии в температурных интервалах: до 200°C и $200-710^\circ\text{C}$.

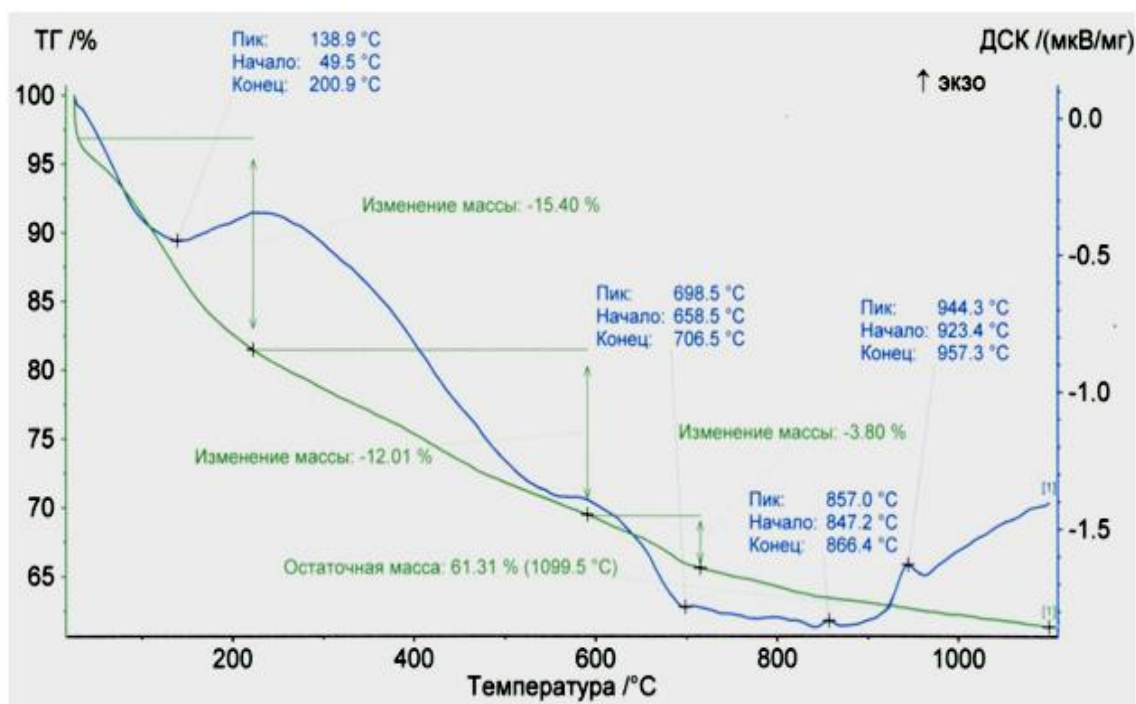


Рис. 32. Термограмма гидрата метасиликата кальция, полученного при автоклавном обескремнивании лейкоксенового концентрата.

Как видно из рис. 32, на кривых ДТА наблюдаются эндоэффекты, связанные с удалением воды из полученного гидросиликата кальция при различных температурах. Эндоэффект при температуре 138,9°C связан с удалением влаги, адсорбционной и кристаллизационной воды, которая составляет около 15%. Согласно рентгенофазовому анализу, высушенный осадок представляет собой аморфное вещество, состоящее из гидратированных форм силикатов кальция (рис. 33). Эндоэффект в интервале температур 200-710°C связан с удалением связанной воды при дегидратации гидросиликатов кальция. Практически полная дегидратация осадка достигается при температуре 850°C, что согласуется с работой [79]. Экзоэффекты на кривой ДТА при температурах 857 и 944°C относятся к перестройке кристаллической решетки и переходу аморфного гидратированного силиката кальция в β -волластонит. В этих условиях масса образца практически не изменяется.

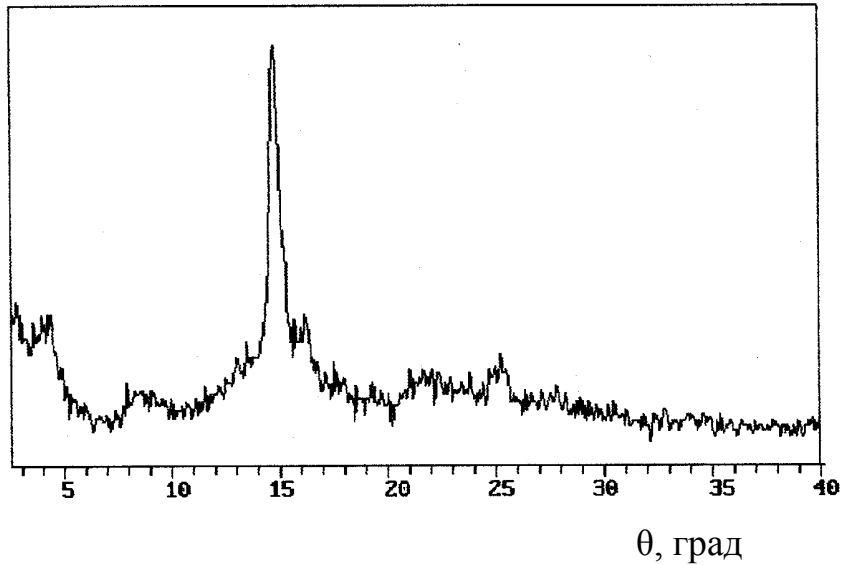


Рис. 33. Дифрактограмма гидросиликата кальция, высушенного при 105°C.

В результате прокаливания при 1000 - 1050°C в течение 1ч получают кристаллизованный метасиликат кальция, который соответствует синтетическому волластониту (рис. 34).

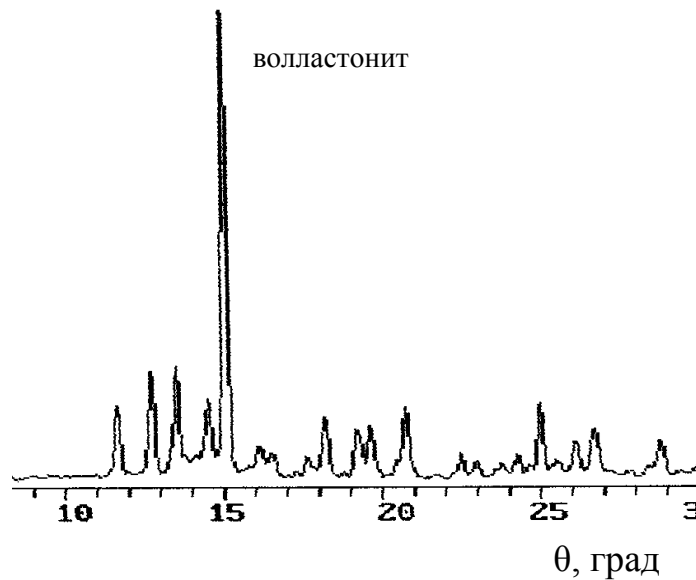


Рис. 34. Дифрактограмма силикатного продукта автоклавного обескремнивания, прокаленного при 1050°C в течение 1 ч.

С помощью растрового электронного микроскопа были изучены морфологические свойства силиката кальция, высушенного при 105°C и

прокаленного при 1050°C (рис. 35). В результате было показано, что образцы представляют собой агломераты различной формы от округлой до изометрической размером от 4 до 20-30 мкм, состоящие из игольчатых кристаллов. Длина (L) и диаметр (D) отдельных "иголок" составляет, соответственно, 2-5 мкм и ~0,2 мкм. При этом отношение L/D составляет от 10:1 до 20:1. Следует отметить, что этот показатель соответствует характеристикам микроигольчатых сортов волластонита (L/D=12÷20:1), широко используемых в производстве лакокрасочных покрытий. Также с помощью анализатора TriStar 3000 была определена удельная поверхность и пористость полученных порошков силиката кальция. В результате были получены данные, что удельная поверхность составила 11,2 м²/г, а объем внутренний пор - 1,1 м³/г.

Полученный силикатный продукт имеет следующий состав (%): SiO₂ - 50,2, CaO - 46,9, Na₂O - 1,6, TiO₂ - 0,9 и др. Остаточное содержание TiO₂ в этом продукте не превышает 0,9%, при этом потери TiO₂ незначительны и составляют 0,5-0,7%. Присутствие в незначительных количествах Na₂O и других компонентов связано с активной абсорбционной способностью получаемого осадка [120]. Низкое содержание примесей также соответствует требованиям для технических марок волластонита (до 10%).

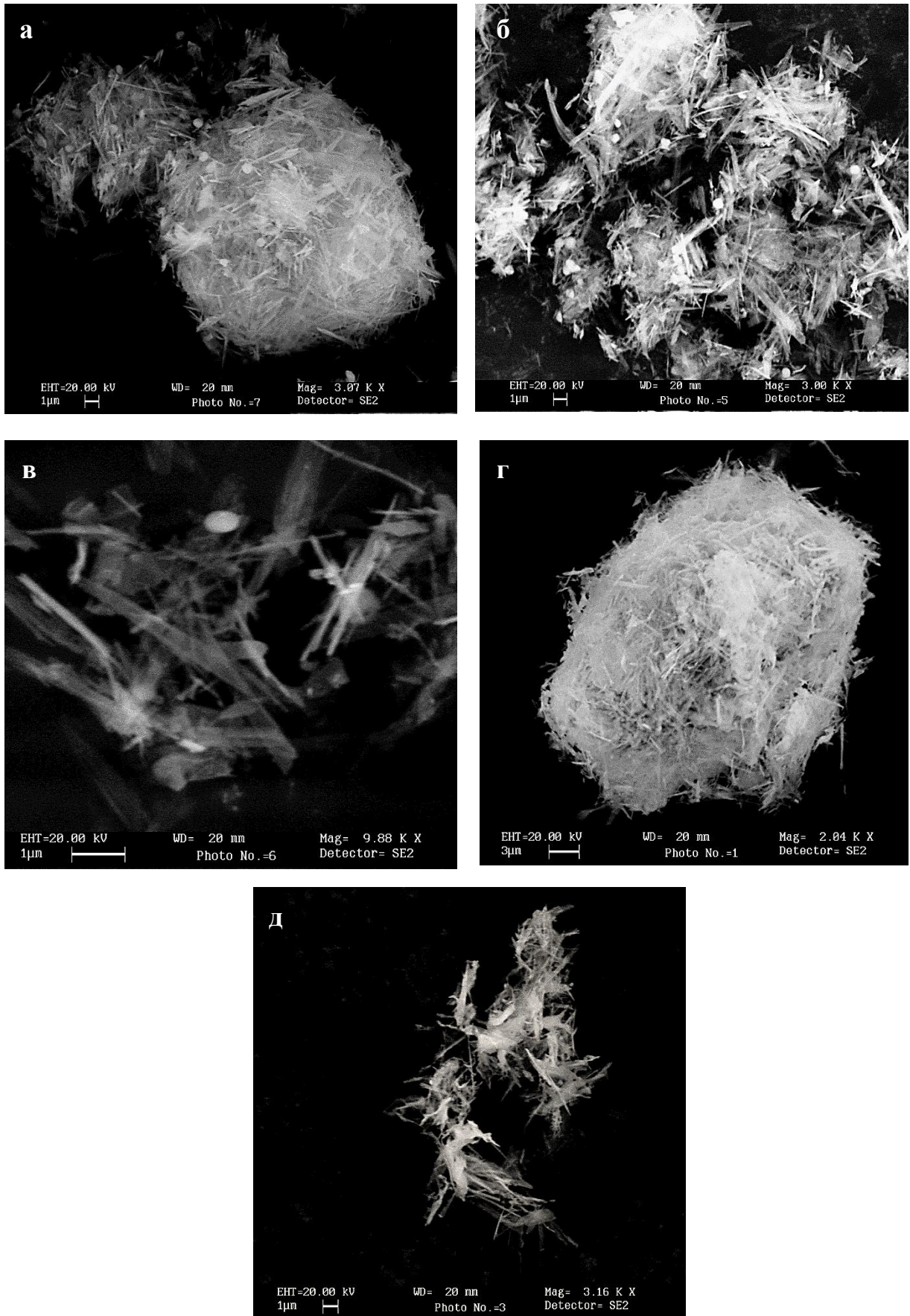


Рис. 35. Микрофотографии образцов силиката кальция, высушенного при 105°C (а-в) и прокаленного при 1050°C (г, д).

4.7. Разработка технологической схемы переработки лейкоксенового концентрата с получением искусственного рутила и синтетического волластонита

На основании проведенных исследований была разработана экологически чистая технологическая схема переработки лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения в гидротермальных условиях, замкнутая по жидким потокам (рис. 36).

Согласно этой схеме лейкоксеновый концентрат подвергается магнетизирующему обжигу при температуре 1100-1300°C, продукт обжига для удаления свободного кварца направляется на электромагнитную сепарацию с получением кремнисто-титанового концентрата, который подвергается автоклавному выщелачиванию известковым молоком с участием NaOH (3-5 г/л) при температуре 220°C в течение 2-3 часов. Разделение автоклавных продуктов осуществляют с помощью мокрой электромагнитной сепарации с получением рутильного продукта и гидрата метасиликата кальция. Рутильный продукт обрабатывают раствором HCl при pH -1,5, промывают водой и сушат при 105°C. Конечный продукт представляет собой искусственный рутил и содержит 90-94% TiO₂ и около 2% SiO₂. Осадок гидрата метасиликата кальция сушат и прокаливают при 1000-1050°C с получением синтетического волластонита. Схема предусматривает утилизацию растворов с их последующим повторным использованием. Разработанная схема прошла укрупненные испытания (Приложение 3).

Таким образом, конечными продуктами разработанной схемы переработки лейкоксенового концентрата являются: искусственный рутил, синтетический волластонит с игольчатой структурой. Учитывая высокую стоимость игольчатого волластонита (US\$ 500/тонна), попутное его получение может резко снизить себестоимость обогащения ярегских лейкоксеновых песчаников, уменьшить срок окупаемости проекта, а также сделать искусственный рутил более конкурентоспособным на мировом рынке.

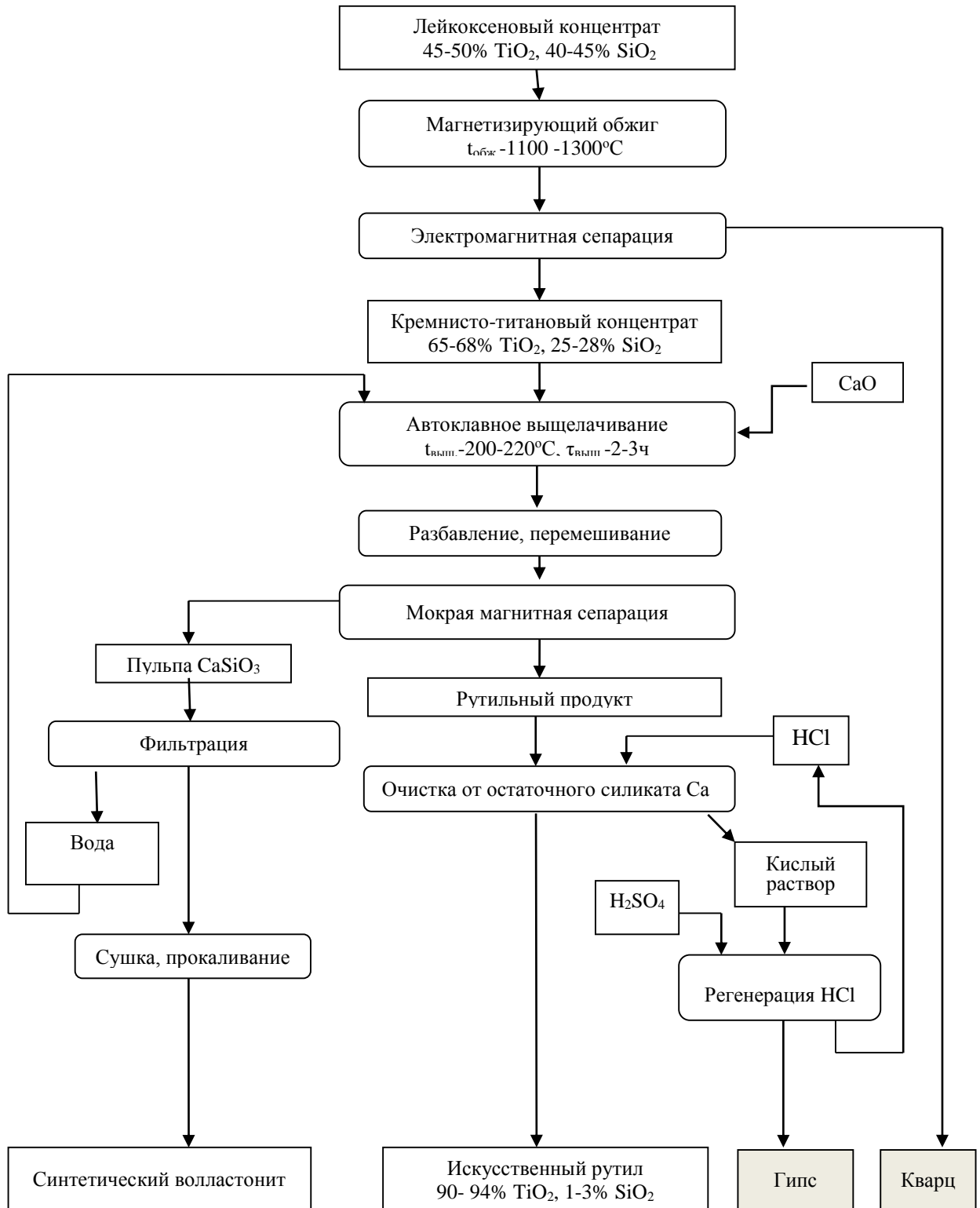


Рис. 36. Принципиальная технологическая схема переработки лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения с получением искусственного рутила и волластонита.

Реализация разработанной схемы позволит коренным образом решить сырьевую проблему титана в России и организовать в Республике Коми на базе Ярегского месторождения экологически чистое производство конкурентоспособного на мировом рынке искусственного рутила и пигментного диоксида титана хлорным способом, и попутное производство другой ценной продукции – игольчатого волластонита.

Ориентировочное технико-экономическое обоснование разработанной технологической схемы переработки лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения

Как было отмечено в главе 1, большую часть искусственного рутила получают в основном по двум технологиям: Becher процесс и Venilite процесс. Для переработки используются ильменитовые концентраты (52-64% TiO_2), в результате которой получают сопоставимого качества искусственный рутил с содержанием 90-94% TiO_2 для хлорного производства пигментного диоксида титана. Для качественного сопоставления (сравнения, сравнительного анализа) предлагаемого нами (ИМЕТ РАН) способа автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата (наиболее целесообразно) выбран Venilite процесса. По этой известной технологии ильменитовый концентрат (содержанием TiO_2 в исходном материале более 52%) предварительно обжигают во вращающейся печи при 870-925°C, затем охлажденный восстановленный продукт выщелачивают 18-20% раствором HCl при температуре 120-140°C в течение 2-4 ч. При этом получают искусственный рутил с 93-94% TiO_2 , стоимость которого на конец 2013 г составляет US\$ 1100-1300/тонна, и Fe_2O_3 . Способ переработки лейкоксенового концентрата (с содержанием 45-50% TiO_2) известковым молоком тоже предусматривает использование процесса (магнетизирующего) восстановленного обжига материала (при температуре 1100-1300°C) и автоклавного выщелачивания (200-220°C) с получением искусственного рутила (90-94% TiO_2) и синтетического

волластонита. В таблице 18 приведено сравнение двух способов переработки титанового сырья.

Как видно из таблицы, с технологической точки зрения схема переработки лейкоксенового концентрата сопоставима с известным Venilite процессом получения искусственного рутила из ильменитового концентрата. Также состав исходного сырья по ценному компоненту (50-54% TiO_2) и качество конечного титанового продукта – искусственного рутила находятся на сопоставимом уровне. В связи с чем, можно рассматривать предлагаемую схему как экономически рентабельное производство искусственного рутила.

Для оценки эффективности разработанной нами схемы был также проведен ее сравнительный анализ с разработанной в ВНИИГаз схемой переработки лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения щелочным автоклавным выщелачиванием (см. Глава 1). Сравнительный анализ схем и стоимости получения титановых продуктов представлен в таблице 19.

В 60-годы XX века на основе процесса, предложенным институтом ВНИИГаз, при участии «Гиредмет» разработан проект для его промышленной реализации на Ярегской опытно-промышленной обогатительной фабрике. В результате был получен титановый концентрат с 82%-ном содержанием TiO_2 при извлечении титана 98,7%. Полученный концентрат с таким содержанием титана сопоставим только с низкими сортами титанового шлака.

По новой технологической схеме, разработанной нами в ИМЕТ РАН, получают искусственный рутил с 90-94% TiO_2 при степени извлечения титана 98,6%, который является высококачественным сырьем для производств титана и его пигмента хлорным способом. В связи с отсутствием в настоящий момент производства переработки лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения, расчетная стоимость исходного лейкоксенового концентрата взята исходя из процентного содержания TiO_2 в концентрате (51,2%) и усредненной его цены на сырьевом рынке титана. Оценочные затраты на операции обжига и автоклавного выщелачивания приняты на основании данных компании ООО «ЯрегаРуда».

Технологическое сравнение двух способов переработки титаносодержащих концентратов

Benilite процесс		ИМЕТ РАН	
Операции, материалы	Объем потоков по твердому, т	Операции, материалы	Объем потоков по твердому, т
Ильменитовый концентрат 53-54% TiO_2	100	Лейкоксеновый концентрат 51,2% TiO_2	100
Окислительно-восстановительный обжиг (870°C)	100	Магнетизирующий обжиг (1100-1300°C, 1ч)	100
		Магнитная сепарация	99
Автоклавное выщелачивание 18-20% HCl (140°C, 2-4 ч, т/ж=1/5): - концентрат	92	Автоклавное выщелачивание известковым молоком (200-220°C, 2-3ч, т/ж=1/5): - концентрат - CaO	81 20
Фильтрация для отделения твердого остатка от солянокислотного раствора $FeCl_2$		Мокрая магнитная сепарация для отделения рутила от гидрата $CaSiO_3$	
Высокотемпературный гидролиз (600-700°C) солянокислотного раствора $FeCl_2$ с регенерацией HCl		Фильтрация гидрата $CaSiO_3$	
Сушка и прокаливание твердого остатка (рутильного продукта) (950°C)	68	Сушка и прокаливание гидрата $CaSiO_3$ (1000-1050°C)	61,5
Конечные продукты: 1) Искусственный рутил 93-94% TiO_2 (извлечение Ti – 99%) 2) Fe_2O_3 3) Обратный раствор соляной кислоты	57	Конечные продукты: 1) Искусственный рутил 90-94% TiO_2 (извлечение Ti - 98,6%) 2) Синтетический волластонит 3) Обратная вода	54,3
	35		40

Сравнительный анализ схем по переработке лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения

Схема переработки «Гиредмет»			Схема переработки ИМЕТ РАН		
Операции	Объем потоков по твердому, т	Стоимость операций и продуктов, руб	Операции	Объем потоков по твердому, т	Стоимость операций и продуктов, руб
Флотационный концентрат 50% TiO ₂	100	11418	Флотационный концентрат 51,2% TiO ₂	100	11418
Окислительный обжиг (800-1000°C)	100	8646	Магнетизирующий обжиг (1100-1300°C), магнитная сепарация	100	7782
Автоклавное выщелачивание (190°C), в т.ч. NaOH	90	38000 9504	Автоклавное выщелачивание (220°C), в т.ч. Ca(OH) ₂ NaOH	81	22322,4 1080 240
Получаемые продукты: - автоклавный титановый концентрат 82% TiO ₂ (извлечение Ti - 98,7%); - порошок Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O	61 80	40064 18000	Получаемые продукты: - искусственный рутил 90-94% TiO ₂ (извлечение Ti - 98,6%); -синтетический волластонит	54,3 40	33522,4 8000

Сравнительный анализ двух схем показал, что предлагаемый способ переработки лейкоксенового концентрата известковым молоком экономически более выгодный и эффективный, при котором достигается наиболее полное извлечение титана. Расчетная себестоимость искусственного рутила (90-94% TiO_2) составляет 33522,4 руб/т (US\$ 840/тонна) при мировых цен на данный вид продукции в пределах US\$ 1100-1300/тонна в зависимости от содержания титана.

Выводы к главе 4

1. Исследован процесс автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата известковым молоком с участием щелочи в качестве активатора. Установлено, что в процессе автоклавного выщелачивания связывание SiO_2 в CaSiO_3 протекает каталитически в результате транспортных реакций с участием NaOH .

2. Определены оптимальные условия автоклавного выщелачивания концентрата известковым молоком, обеспечивающие селективное растворение тонкодисперсного кварца с полным обескремниванием зерен лейкоксена: расход Ca(OH)_2 – 25%, концентрация NaOH в растворе – 3-5 г/л, температура выщелачивания – 220°C в течение 2-3 часов в зависимости от крупности концентрата.

3. Показано, что предварительный магнетизирующий обжиг лейкоксенового концентрата, а также использование при выщелачивании зернистого концентрата крупностью -0,315 мм существенно облегчает отделение рутильного продукта от тонкодисперсного осадка гидрата метасиликата кальция - $\text{CaSiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и остаточных непрореагировавших крупных частиц кварца с применением метода мокрой электромагнитной сепарации. Увеличение крупности материала с -0,315 до -0,63 мм требует увеличение продолжительности процесса с 2 до 3 часов.

4. Показано, что автоклавное выщелачивания лейкоксенового концентрата известковым молоком при оптимальных условиях позволяет

одновременно получить два товарных продукта – искусственный рутил (90-92% TiO_2) и волокнистый синтетический волластонит.

5. На основании проведенных исследований разработана экологически чистая, замкнутая по жидким стокам принципиально новая технологическая схема переработки лейкоксенового концентрата с получением искусственного рутила и синтетического волластонита.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработан новый одностадийный процесс каталитического автоклавного обескремнивания лейкоксенового концентрата известковым молоком с получением искусственного рутила и синтетического волластонита.
2. Исследованы процессы, протекающие при автоклавном выщелачивания лейкоксенового концентрата известковым молоком с участием NaOH в качестве активирующего и транспортного агента в области температур 140-220°C. Показано, что выщелачивание при 200-220°C при оптимальных расходах CaO позволяет снизить концентрацию NaOH в растворе до 3-5 г/л с достижением высоких результатов по обескремниванию зерен лейкоксена. В этих условиях связывание SiO₂ в CaSiO₃ протекает каталитически в результате транспортных реакций с участием катионов Na⁺.
3. Определены температурные области взаимодействия SiO₂ со щелочными растворами и последовательность образования различных силикатов натрия при автоклавном выщелачивании лейкоксенового концентрата. Установлено, что при выщелачивании концентрата раствором NaOH при мольном отношении NaOH/SiO₂ = 1,0 в области температур 140-160°C продуктом взаимодействия между SiO₂ и NaOH является Na₂SiO₃. Повышение температуры выщелачивания способствует протеканию реакций с образованием Na₂Si₂O₅ (в области 160-200°C) и Na₂Si₃O₇ (в области 200-220°C).
4. Показано, что при автоклавном выщелачивании лейкоксенового концентрата щелочными растворами образование силикатов натрия первоначально происходит селективно в зернах лейкоксена за счет растворения «внутреннего кварца», а после завершения этого процесса начинается растворение свободных частиц кварца в концентрате. Определены основные кинетические характеристики процесса автоклавного выщелачивания растворами NaOH и Na₂SiO₃: константа скорости реакции, энергия активации и порядок реакции. Установлено, что растворение кварца преимущественно протекает в кинетическом режиме.
5. Показано, что четкое разделение продуктов автоклавного выщелачивания (рутильного продукта от гидрата метасиликата кальция - CaSiO₃·xH₂O и

непрореагировавших частиц кварца) обеспечивается при использовании концентрата с магнитными свойствами, приобретенными в процессе магнетизирующего обжига. Максимальная степень обескремнивания (около 96%) достигается при использовании концентрата, обожженного при 1300°C. Это обусловлено фазовыми превращениями в зернах лейкоксена при высоких температурах в условиях восстановления рутильной фазы до фаз Магнели, а также фазовым переходом кварца в кристобалит, что, вероятно, приводит к разрыхлению зерен лейкоксена.

6. Установлено, что при автоклавном выщелачивании концентрата степень обескремнивания зерен лейкоксена существенно зависит от крупности концентрата. Так, при использовании концентрата крупностью -0,315 мм высокая степень обескремнивания достигается в течение 2 часов, а при крупности -0,63 мм - за 3 часа.

7. Определены оптимальные параметры процесса автоклавного выщелачивания, позволяющие достичь высокой степени очистки зерен лейкоксена с получением рутильного продукта и метасиликата кальция: температура 200-220°C, C_{NaOH} -3-5 г/л; расход CaO при мольном отношении $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1,0$; Т:Ж=1:5.

8. Изучен процесс обезвоживания гидрата метасиликата кальция и показано, что его интенсивная дегидратация происходит в области температур 700-710°C, а завершается удаление конституционной воды при 850-870°C. Дальнейший рост температуры до 925-960°C приводит к кристаллизации метасиликата кальция со структурой β -волластонита, которая растягивается до 1000-1050°C.

9. Показано, что полученный волластонит обладает игольчатой структурой с отношением длины к диаметру "иголок" L/D в пределах от 10:1 до 20:1, что соответствует характеристикам промышленных микроигольчатых сортов волластонита. Он из-за отсутствия хромофорных примесей отличается более высокой белизной по сравнению с природным волластонитом, что расширяет области его применения.

10. На основании проведенных исследований разработана экологически чистая, замкнутая по жидким стокам эффективная технологическая схема переработки лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения с получением искусственного рутила (90-94% TiO_2) и синтетического волластонита. Разработанная схема прошла укрупненные испытания.

11. Реализация разработанного процесса позволит создать в России на основе использования руд крупнейшего Ярегского месторождения устойчивую собственную сырьевую базу для производства титана и пигментного TiO_2 с попутным получением дефицитного универсального материала - синтетического волластонита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рикошинский, А. Е. Мировой рынок пигментного диоксида титана. Состояние, тенденции, прогнозы / А. Е. Рикошинский // Снабженец. - 2004. - №9 (410). - С. 164-168.
2. Архипова, Ю. А. Современное состояние рынка титаносодержащего сырья в мире и России / Ю. А. Архипова // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). - 2007. - № 3. - С. 66–74.
3. Быховский, Л. З. Освоение сырьевой базы титана – актуальная задача горной промышленности / Л. З. Быховский, Л. П. Тигунов, Л. Б. Зубков // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – 2001. - № 4. - С. 25-36.
4. Быховский, Л. З. Сырьевые парадоксы титана / Л. З. Быховский // Металлы Евразии. - 2003г. - №1. - С. 41-44.
5. Быховский, Л. З. Актуальные проблемы повышения инвестиционной привлекательности месторождений титана России / Л. З. Быховский, Е. А. Калиш, Ф. П. Пахомов, М. А. Турлова // Разведка и охрана недр. - 2007. - №11. - С. 14–18.
6. Быховский, Л. З. Титановое сырье России / Л. З. Быховский, Л. П. Тигунов // Российский химический журнал. - 2010г. - т.LIV. - №2. - С. 73-86.
7. Игнатъев, В. Д. Лейкоксен Тимана / В. Д. Игнатъев, И. Н. Бурцев. – СПб.: Наука, 1997г. - 214 с.
8. Сысолятин, С. А. Обогащение лейкоксено-сидеритовых песчаников комбинированным флотационно-автоклавным методом / С. А. Сысолятин, А. А. Маркова, М. Н. Федорова // Комбинированные методы обогащения полезных ископаемых. - М.: Изд-во АН СССР, 1969. - С.4-8.
9. Некоторые новые направления в технологии доводки ярегских нефтетитановых флотационных концентратов. Записка-аннотация по работам нефтешахтной лаборатории УНГО ВНИИГАЗа / Г. Р. Авджиев. – Ухта: ВНИИГАЗ, 1968. – 26 с.
10. Батыгин, В. Г. Изучение процесса щелочного разложения титановых концентратов. / В. Г. Батыгин // Проблемы металлургии титана – М.: Наука, 1967. – С. 101-108.

11. Авджи́ев, Г.Р. Ярегское месторождение – крупная и перспективная сырьевая база развития титановых производств в России / Г.Р. Авджи́ев, В.В. Коржаков // Народное хозяйство Республики Коми. Научно-технических журнал. –1993. - т.2. - №1. - С. 77-83.
12. Федорова, М. Н. Химическая доводка титанового концентрата путем автоклавного выщелачивания кремневой кислоты / М. Н. Федорова // Титан и его сплавы - М.: Изд-во АН СССР, 1963. – Вып. IX. - с.36-41.
13. Тигунов, Л. П. Титановые руды России: состояние и перспективы освоения. «Минеральное сырье». Серия геолого-экономическая / Л. П. Тигунов, Л. З. Быховский, Л. Б. Зубков. – М.: Изд-во ВИМС, 2005. - № 17 -104 с.
14. Анашкин, Н. Ф. Титан, современник прогресса / Н. Ф. Анашкин, В. С. Лобанов // Металлы Евразии. - 2000. - №1. - С.52-57.
15. Блинов, В. А. Минеральное сырье. Титан: справочник / В. А. Блинов, Н. В. Короленко. – М.: ЗАО ”Геоинформмарк”, 1998. – 49 с.
16. Быховский, Л. З. Титан России: состояние, проблемы развития и освоения минерально-сырьевой базы: обзор / Л. З. Быховский, Л. Б. Зубков. – М.: ЗАО ”Геоинформмарк”, 1996. - 47с.
17. Горынин, И. В. В контакте с морской водой / И. В. Горынин // Металлы Евразии. - 2003. - №1. - С. 44-47.
18. Тигунов, Л. П. Конъюнктура минерального сырья. Титан / Л. П. Тигунов. - М.: ВИЭМС, Вып.19, 1995. - 95с.
19. Гармата, В. А. Металлургия титана / В. А. Гармата, Б. С. Гуляницкий, В. Ю. Крамник. - М.: Металлургия, 1967. - 643 с.
20. Хазин, Л. Г. Двуокись титана / Л. Г. Хазин. – Л.: Химия, 1970. - 176 с.
21. Байтенеv, Н. А. Производство тетрахлорида и двуокиси титана / Н. А. Байтенеv, Н. Н. Рубан, Э. Н. Сулейманов, Е. М. Магкасов. - Алма-Ата: Наука, 1974. - 252 с.
22. Строгальщиков, В. С. Развитие промышленности двуокиси титана (Серия - Лакокрасочная промышленность) / В. С. Строгальщиков. - М.: НИИТЭХИМ, 1977. - 30 с.

23. Добровольский, И. П. Химия и технология оксидных соединений титана / И. П. Добровольский – Свердловск: УрО АН СССР, 1988. - 172 с.
24. Кашкаров, И. Ф. Методические рекомендации по оценке измененности ильменита при изучении титановых руд и продуктов их переработки / И. Ф. Кашкаров, Ю. А. Палкенов. - Симферополь: Аэрогеология, 1976. - 18с. Ротапринт.
25. Резниченко, В. А. Использование различных видов сырья в производстве пигментной двуокиси титана / В. А. Резниченко, В. И. Соловьев, В. В. Рикман, И. С. Гущина. // Процессы производства титана и его двуокиси – М.: Наука, 1973. - С. 123-126.
26. Воробейчик, А. И. Полупромышленная переработка шлака на пигментную двуокись титана / А. И. Воробейчик, В. А. Резниченко, В. И. Соловьев, Т. И. Петрова и др. // Процессы производства титана и его двуокиси - М.: Наука, 1973. - С. 100-106.
27. Зеликман, А. Н. Металлургия редких металлов: учебное пособие для вузов / А. Н. Зеликман, Г. А. Меерсон. – М: Metallurgy, 1973. – 608с.
28. Гармата, В. А. Титан. Свойства, сырьевая база, физико-химические основы и способы получения / В. А. Гармата, А. Н. Петрунько, Н. В. Галицкий. – М.: Metallurgy, 1983. – 559 с.
29. Технология производства искусственного рутила за рубежом. - М.: Цветметинформация, 1976. - 154 с.
30. Веймарн, А. Вершки и корешки отечественного титана / А. Веймарн // Однако. - 2012. - №4. - С. 38-42.
31. Александров, А. Возможности корпорации не утрачены / А. Александров // Металлы Евразии. – 2003 - №1. - С. 50-51.
32. Тетюхин, В. В. Возрождение гиганта / В. В. Тетюхин // Металлы Евразии. - 2003. - №1. - С. 47-49.
33. Тэлин, В.В. Анализ тенденций развития технологий, производства и потребления титана / В. В. Тэлин, В. И. Иващенко, И. Ф. Червоный, М. Я. Шварцман // Титан. – 2005. –№ 2 (17). – С. 62-68.

34. Криворучко, Н. П. Экспериментальное изучение процесса электролитического получения титана из его диоксида по способу FFC Cambridge process / Н. П. Криворучко, В. М. Проценко, А. Н. Петрунько, В. В.Тэлин, С. М. Теслевич, Е. А. Матвеев // *Металлургия. Труды Запорожской государственной академии.* - 2004.- №10.- С.59-61.
35. Chen, G. Z. Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride / G. Z. Chen, D. J. Fray, T. W. Farthing // *Nature.* – 2000. – V. 407, № 6802. – pp. 361–364.
36. Dring, K. Voltammetry of titanium dioxide in molten calcium chloride at 900°C / K. Dring, R. Dashwood, D. Inman // *Journal of the Electrochemical Society.* – 2005. – V. 152, № 3. – pp. E104–E113.
37. Chao Yi Chen. Extraction of Ti and Ti Alloy from Titaniferous Residue Using SOM Process / Chao Yi Chen, Jun Qi Li, Xiong Gang Lu. // *Advanced Materials Research. Trans Tech Publications, Switzerland.* – Vol. 550-553. – 2012. – P. 1811-1816. URL: AMR.550-553.1811
38. «Крымский титан» увеличил выпуск диоксида титана и серной кислоты в первом квартале 2014 года [Электронный ресурс]. 16 апреля 2014 г. Режим доступа: http://www.titanexport.com/rus/profile/news_more.php?id=169
39. Швецова, И. В. Минералогия лейкоксена Ярегского месторождения / И. В. Швецова. - М.: Наука, 1975. -127 с.
40. Гернгардт, Н. Э. Лейкоксен - новый вид комплексного сырья / Н. Э. Гернгардт. - М.: Наука, 1969. – 76 с.
41. Дмитровский, Е. Б. Разработка схемы использования лейкоксеносодержащих руд / Е. Б. Дмитровский, В. А. Резниченко, В. П. Соломаха // *Титан и его сплавы* - Вып. 5. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. - С. 13-16.
42. Найфонов, Т.Б. Флотация титановых минералов при обогащении комплексных титаносодержащих руд / Т. Б. Найфонов. – Л.: Наука, 1979. - 165 с.
43. Леонтьев, Л. И. Пирометаллургическая переработка комплексных руд / Л. И. Леонтьев, Н. А. Ватолин, С. В. Шаврин, Н. С. Шумаков. – М.: Metallurgy, 1997. – 432 с.

44. Ватолин Н. А. Проблемы переработки комплексного сырья Урала. Комплексная переработка металлургического сырья: Препринт / Н. А. Ватолин, Л. И. Леонтьев, С. В. Шаврин – Екатеринбург: УрО Р АН, 1994. - С. 3–27.
45. Беленький, Е. Ф. Химия и технология пигментов / Е. Ф. Беленький, И. В. Рискин. – Л.: Госхимиздат, 1960. –756 с.
46. Конык, О. А. Сернокислотное разложение продуктов обогащения лейкоксенового сырья: Препринт / О. А. Конык. – Сыктывкар: Коми филиал АН СССР, 1985. - Вып. 135. – 28 с.
47. Горощенко, Я. Г. Техническая двуокись титана и ее получение из измененного ильменита сернокислотным методом / Я. Г. Горощенко, Е. П. Белякова, Н. Н. Козачек. – Киев: Наук. думка, 1968. - 94 с.
48. А.С. 167917 СССР. Способ получения титановых белил / А. Г. Пусько, М. К. Байбеков, В. Г. Фельдман и др. - №810764/23-26; заявл. 29.12.1962; опубл. 05.02.1965. – Бюл. № 3.
49. Конык, О. А. Техничко-экономические основы комплексной переработки лейкоксенового сырья. Научные рекомендации народному хозяйству: Препринт / О. А. Конык, Н. А. Попова, Ю. Ц. Глокман, Г. Г. Белых. – Сыктывкар: Коми Нц УрО АН СССР, 1990. - Вып. 65. – 48 с.
50. Чуприн, В. Ф. Разложение сильно измельченных титансодержащих концентратов серной кислотой / В. Ф. Чуприн, В. Н. Кузьмин, И. В. Барсуков // Лакокрасочные материалы и их применение. - 1976. - №4. - с. 15-16.
51. Чуприн, В. Ф. Состав и структура продуктов разложения рутилизованного титансодержащего сырья / В. Ф. Чуприн, А. И. Шейнкман, И. В. Барсуков // Лакокрасочные материалы и их применение. - 1976. - №5. - С. 20-22.
52. А.С. 235883. СССР, С 22 В 3/08. Способ получения двуокиси титана / М. А. Бородина, С. Б. Шайкевич, И. М. Федотова и др. - №1097469/23-26; заявл. 15.8.1966; опубл. 24.1.1969, Бюл. №6.
53. Беккерман, Л. И. Состав и свойства продуктов сульфатизации рутиловых концентратов / Л. И. Беккерман, И. Н. Забродин // ЖПХ. - 1973. - №7. - С. 1427-1430.

54. Пат. 2001138 Российская Федерация, С 22 В 34/12. Способ переработки лейкоксеновых концентратов/ Л.Ф. Алексеев, А.М. Берсенова, Н.А. Ватолин и др.; заявитель патентообладатель Институт металлургии Уральского отделения РАН. - заявка 5003247 от 03.07.91; опубл. 15.10.93, Бюл. №37-38.
55. Авждиев, Г. Р. Технология переработки ярегского сырья. Проблемы комплексного освоения Ярегского нефтетитанового месторождения / Г. Р. Авждиев, В. А. Витязева, Г. А. Евстафьев // Доклады на научно-аналитической конференции «Природные ресурсы и производительные силы Республики Коми: - Сыктывкар, 1993. - С. 26-30.
56. Ватолин, Н. А. Изменение фазового состава ярегских лейкоксеновых концентратов в процессе восстановительного обжига. Физико-химические основы переработки комплексных руд: Препринт / Н. А. Ватолин, Т. В. Сапожникова, Л. А. Овчинникова. - Екатеринбург: УрО РАН, 1994. - С. 13 - 20.
57. Ватолин, Н. А. Высокотемпературная активация лейкоксенового концентрата. Комплексная переработка металлургического сырья. Препринт. / Н. А. Ватолин, Л. И. Леонтьев, С. В. Шаврин. – Екатеринбург: УрО РАН, 1994. - С. 35-41.
58. Дмитровский, Е. Б. Усовершенствование способа использования лейкоксеносодержащих титановых руд. / Е. Б. Дмитровский, Т. М. Бурмистрова, В. А. Резниченко // Титан и его сплавы - Вып. 8. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. - С. 14-21.
59. Дмитровский, Е. Б. К вопросу получения высокотитанового продукта из лейкоксеносодержащего концентрата. / Е. Б. Дмитровский, Т. М. Бурмистрова, В. А. Резниченко // Проблемы металлургии титана – М.: Наука, 1967. - С. 90-101.
60. Резниченко, В. А. Химическая технология титана / В. А. Резниченко, В. С. Устинов, И. А. Карязин, Ф. Б. Халимов. - М.: Наука, 1983. - 246 с.
61. Патык-Кара, Н. Г. Россыпные месторождения России и других стран СНГ / Н. Г. Патык-Кара, Б. И. Беневольский, Л. З. Быховский. – М.: Научный мир, 1977. - 479 с.

62. Голдин, Б. А. Высокотемпературная восстановительная переработка оксидного минерального сырья / Б. А. Голдин, Ю. И. Рябков, П. В. Истомин, В. Э. Грасс. – Екатеринбург: УрО РАН, 2001. – 216 с.
63. Мальцев, Г. И. Комплексная переработка редкометального концентрата / Г. И. Мальцев, Б. К. Радионов, С. В. Вершинин // Химия в интересах устойчивого развития. - 2010. - №5. - С. 583-586.
64. Пат. 2100317 Российская Федерация. С 04 В 35/56. Способ получения материала на основе карбонитрида титана, содержащего карбид кремния / Г.П. Швейкин, Т.А. Тимошук; заявитель и патентообладатель Институт химии и твердого тела Уральского отделения РАН. - №95117225/03 заявл. 10.10.1995; опубл. 27.12.1997.
65. Швейкин, Г. П. Переработка минерального и техногенного сырья карботермическим восстановлением / Г. П. Швейкин, В. А. Переляев // Изв. Академии наук. Сер. хим. - 1997. - №2. - С.233-245.
66. Швейкин, Г. П. Исследование продукта карбонитризации лейкоксенового концентрата / Г. П. Швейкин, А. П. Штин, И. В. Николаенко // Огнеупоры и техническая керамика. - 2000. - №1. - С. 25-27.
67. Швейкин, Г. П. Переработка лейкоксенового концентрата и получение на его основе продуктов и материалов / Г. П. Швейкин, И. В. Николаенко // Химическая технология. - 2008. - №8. - С. 394-401.
68. Гладун, В. Д. Получение и применение синтетического волластонита из природного и техногенного сырья / В. Д. Гладун, Л. В. Акатьева, Н. Н. Андреева, А. И. Холькин // Химическая технология. - 2004. - №9. - С. 4-11.
69. Гладун, В. Д. Перспективы создания волластонитовой индустрии России / В. Д. Гладун, Л. А. Башаева // Сборник-справочник “Достижения науки и техники по экологии, охране окружающей среды и рациональному природопользованию”. М. - 1998. - С.57-63.
70. Гладун, В. Д. Синтетический волластонит – альтернатива асбесту / В. Д. Гладун, Л. А. Башаева, И. А. Башаева // Сб. трудов I-й междунар. Конф. ”Производство, технология, экология”. М., 1998. - С. 120-122.

71. Пауэр, Т. Потенциал волластонита в качестве отделочного наполнителя / Т. Пауэр // *Industrial minerals*. - 1986. - №220. - P. 19-34.
72. Bolger, R. Wollastonite. Quality remains the key aspect / R. Bolger // *Industrial minerals*. - 1998. - November. - P. 41-51.
73. Гладун, В. Д. Перспективы создания производства синтетического волластонита в России / В. Д. Гладун, А. И. Холькин, Л. В. Акатьева // *Химическая технология*. – 2007. - №5. - С.201-204.
74. Gladun, V. D. Hightemperature synthesis of wollastonite and possibilities of its using in pyrotechnics / V. D. Gladun, L. A. Bashaeva // *XXI International Pyrotechnics Seminar, Moscow, Russia*. - 1995. - P. 232-247.
75. Гладун, В. Д. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез и технологии переработки промышленных отходов / В. Д. Гладун, Л. К. Дубинина // *Сб. трудов I международной конференции "ПРОТЭК"*. - М.: МГТУ "СТАНКИН". - 1998. - С. 63-71.
76. Гладун, В. Д. Получение ксонотлита и перспективы его применения / В. Д. Гладун, Л. В. Акатьева, Н. Н. Андреева, А. И. Холькин // *Химическая технология*. - 2000. - №11. - С. 2-9.
77. Пат. 2213054 Российская Федерация, С 01 В 33/24. Способ получения силиката кальция (варианты), тонкодисперсный силикат кальция (варианты), окрашенная композиция / В.Д. Гладун, А.И. Холькин, Л.В. Акатьева, Н.Н. Андреева; патентообладатель В.Д. Гладун; заявл. 11.11.2002; опубл. 27.09.2003.
78. Тюльнин, В. А. Волластонит: уникальное минеральное сырье многоцелевого назначения / В. А. Тюльнин., В. Р. Ткач, В. И. Эйрих, Н. П. Стародубцев. - М.: Издательский дом "Руда и металлы", 2003. - 144 с.
79. Ярусова, С. В. Синтез силикатов кальция в многокомпонентных системах и их физико-химические свойства: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Ярусова Софья Борисовна. - В., 2010. - 128 с.
80. А. с. 816960 СССР, С 01 В 33/24. Способ получения ксонотлита / А.К. Гармуте. -№ 2682626/23-26; заявл. 10.11.78; опубл. 30.03.81, Бюл. № 12.

81. А. с. 1265143 СССР, С 01 В 33/24. Способ получения технического гидросиликата кальция / А.К. Гармуте. - № 3322254/23-26; заявл. 02.06.81; опубл. 23.10.86, Бюл. № 39.
82. Nizami, M. S. Studies on the synthesis of wollastonite from rice husk ash and limestone / M. S. Nizami. - Pakistan, Lahore: Institute of chemistry, University of the Punjab, 1993. - 280 p.
83. Куатбаев К.К. Синтез гидросиликатов кальция из волластонитового сырья // Гидросиликаты кальция и их применение: тезисы докладов Всесоюзного семинара. - Каунас, 1980. - С. 69 - 71.
84. А. с. 1357352 СССР, С 01 В 33/24. Способ получения волластонита / Г.О. Григорян, О.В. Григорян, А.Б. Мурадян, К.Г. Григорян. - № 4039063/3 1-26; заявл. 15.02.86; опубл. 07.12.1987, Бюл. № 45.
85. Григорян, Г. О. Синтез гидромоносиликата кальция из γ -тридимита и β -кристобалита в гидротермальных условиях и его превращение в волластонит / Г. О. Григорян, К. Г. Григорян, О. В. Григорян, А. Б. Мурадян // Журнал прикладной химии. - 1997. - Т. 70. - Вып. 7. - С. 1086 - 1092.
86. Ibanez, A. Producing synthetic wollastonite by autoclaving / A. Ibanez, F. Sandoval // Amer. Ceram. Bull. - 1998. - Vol. 77. - № 9. - p. 74 - 77.
87. А.с. 528261 СССР, С 01 В 33/24. Способ получения синтетического волластонита / М.Г. Манвелян, Г.Г. Мартиросян. - № 2022210/26; заявл. 13.05.74; опубл. 15.09.76, Бюл. № 34.
88. А. с. 1060567 СССР, С 01 В 33/24. Способ получения гидросиликата кальция / Г.Г. Мартиросян, СЕ. Григорян, Э.Б. Овсепян, А.А. Казинян и др. -№ 3473992/23-26; заявл. 22.07.82; опубл. 15.12.83, Бюл. № 46.
89. А. с 1159884 СССР, С 01 В 33/24, В 01 D 15/08. Способ получения гидросиликата кальция / Э.Б. Оганесян, К.Б. Оганесян, Г.Ш. Овсепян и др. -№ 3702828/23-26; заявл. 12.12.83; опубл. 07.06.85, Бюл. №21.

90. Григорян, Г. О. Синтез волластонита из карбонатсодержащей опоки Республики Литвы / Г. О. Григорян, Г. А. Арутюнян, К. Г. Григорян, А. А. Хачатрян // Химическая технология. - 2009. - Т. 10. - № 5. - С. 257 - 260.
91. Гладун, В. Д. Переработка фосфогипса в экологически чистый синтетический волластонит/ В. Д. Гладун, Л. В. Акатьева, А. И. Холькин // Международная конференция по химической технологии ХТ'07: сб. тезисов докладов. - Т. 1. - М.: ЛЕНАНД, 2007. - С. 130 - 134.
92. Ciullo, *Peter A.* Волластонит – универсальный функциональный наполнитель [Электронный ресурс] / *Peter A. Ciullo, Sara Robinson* // Аналитика. - Режим доступа: <http://www.geokom.com/ru/analytics/article4.php>.
93. Акатьева, Л. В. Получение наноразмерных порошков гидросиликатов кальция для композиционных материалов / Л. В. Акатьева // Химическая технология. - 2013. - Т. 14. - №4. - С. 199-209.
94. Robert L. Virta. Wollastonite [Электронный ресурс] / Robert L. Virta // 2013 Minerals Yearbook. – 2014. – Режим доступа: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/wollastonite/myb1-2013-wolla.pdf>.
95. Бабушкин, В. И. Термодинамика силикатов / В. И. Бабушкин, Г. М. Матвеев, О. П. Мчедлов-Петросян. - М.: Издательство литературы по строительству, 1965. – 352 с.
96. Третьяков, Ю. Д. Твердофазные реакции / Ю. Д. Третьяков. – М.: Химия, 1978. – 360 с.
97. Наумов, Г.Б. Справочник термодинамических величин / Г. Б. Наумов, Б. Н. Рыженко, И. Л. Ходаковский. – М.: Атомиздат, 1971. – 240 с.
98. Пономарев, А.И. Методы химического анализа железных, титаномагнетитовых и хромовых руд / А. И. Пономарев. – М.: Наука, 1966. – 406 с.
99. Торопов, Н. А. Химия силикатов и окислов. Избранные труды / Н. А. Торопов – Л.: Наука, 1974. – 440 с.

100. Илюхин, В. В. Гидросиликаты кальция. Синтез монокристаллов и кристаллохимия / В. В. Илюхин, В. А. Кузнецов, А. Н. Лобачев, В. С. Бакшутков. – М.: Наука, 1979. – 184 с.
101. Григорян, Г. О. Синтез гидромносиликатов кальция из γ - тридимита и β - кристобалита в гидротермальных условиях и его превращение в волластонит / Г. О. Григорян, К. Г. Григорян, О. В. Григорян, А. Б. Мурадян // Журнал прикладной химии. - 1997. - Т. 70. - Вып. 7. - С. 1086-1092.
102. Григорян, К. Г. Синтез гидромносиликата кальция из диатомита в гидротермальных условиях и его превращение в волластонит / К. Г. Григорян, Г. А. Арутюнян, Л. Г. Багинова, Г. О. Григорян // Химическая технология. - 2008. - № 3. - С. 101-103.
103. Садыхов, Г. Б. Новая технология переработки нефтеносных лейкоксеновых песков Ярегского месторождения с получением рутила / Г. Б. Садыхов, В. А. Резниченко, И. М. Зеленова, В. К. Баканов // Нефть России. – 2002. - №6. – С. 76 - 79.
104. Садыхов, Г. Б. Исследование процессов автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата растворами NaOH / Г. Б. Садыхов, Ю. В. Заблоцкая, В. А. Резниченко, Р. К. Тагиров // Технология металлов. – 2006. - №8. - С. 2-6.
105. Садыхов, Г. Б. Нефтеносные пески Ярегского месторождения - решение проблемы титанового сырья в России / Г. Б. Садыхов, В. А. Резниченко, Ю. В. Заблоцкая, Т. В. Олюнина, Н. Ю. Кирюшкина, К. Г. Анисонян, Д. Ю. Копьев, И. М. Зеленова // Титан. – 2006.- №1 (18). - С. 12-19.
106. Садыхов, Г. Б. Химические аспекты обогащения нефтеносных лейкоксеновых руд с получением синтетического рутила / Г.Б. Садыхов, К.Г. Анисонян, Д.Ю. Копьев, Ю.В. Заблоцкая // Химия материалов, наноструктуры и нанотехнологии: тез. докл. XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – М.: Граница, 2007. - Т.2. – С. 496.
107. Заблоцкая, Ю. В. Особенности процессов автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата с участием $\text{Ca}(\text{OH})_2$ / Ю. В. Заблоцкая, Г. Б. Садыхов,

- Т. В. Гончаренко, Т. В. Олюнина, К. Г. Анисонян, Р. К. Тагиров. // *Металлы*. - 2011. - №6. - С. 9-14.
108. Справочник по растворимости. Тройные и многокомпонентные системы, образованные неорганическими веществами. Т. 3. / Составители В. Б. Коган, С. К. Огородников, В. В. Кафаров. – Л.: Наука, 1970. – 943 с.
109. Садыхов Г.Б. Исследование процессов автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата растворами NaOH / Г. Б. Садыхов, Ю. В. Заблоцкая, В. А. Резниченко, Р. К. Тагиров // *Технология металлов*. – 2006. - №8. - С. 2-6.
110. Заблоцкая, Ю. В. Автоклавное выщелачивание лейкоксенового концентрата метасиликатом натрия / Ю. В. Заблоцкая, Г. Б. Садыхов, В. А. Резниченко, Т. В. Олюнина, Р. К. Тагиров // *Технология металлов*. – 2006. - №9. - С. 2-7.
111. Заблоцкая, Ю. В. К вопросу утилизации силикатных растворов - отходов от извлечения TiO_2 из лейкоксеновых концентратов / Ю. В. Заблоцкая, Г. Б. Садыхов, В. А. Петрова // *Технология металлов*. - 2004. - №3.- С. 2-4.
112. Франк-Каменецкий, Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д. А. Франк-Каменецкий. – М.: Наука, 1987. - 502 с.
113. Бродский, А. И. Физическая химия. В 3-х т. – Т. 2. Растворы, электрохимия, химическая кинетика, фотохимия / А. И. Бродский. - Л.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1948. - 998 с.
114. Жуховицкий, А. А. Физическая химия / А. А. Жуховицкий, Л. А. Шварцман. – М.: Металлургия, 1987. - 688 с.
115. Медведев, А. С. Выщелачивание и способы его интенсификации / А. С. Медведев– М.: МИСиС, 2005. - 240 с.
116. Вольдман, Г. М. Теория гидрометаллургических процессов / Г. М. Вольдман, А. Н. Зеликман. – 4-е изд. – М.: Интермет Инжиниринг, 2003. - 424 с.
117. Шкодин, В. Г. Щелочное обескремнивание сырья / В. Г. Шкодин, Д. Н. Абишев, Н. С. Бектурганов. – Алма-Ата: Наука, 1984. – 200 с.
118. Анисонян, К.Г. Исследование процесса магнетизирующего обжига лейкоксенового концентрата / К. Г. Анисонян, Г. Б. Садыхов, Т. В. Олюнина, Т. В. Гончаренко, Л. И. Леонтьев // *Металлы*. – 2011. – № 4. – С. 62-66.

119. Суханова, В. Б. Каталитическое влияние гидроокисей щелочных металлов на процесс твердения известково-кремнеземистых вяжущих в гидротермальных условиях при 175°C / В. Б. Суханова, Т. Н. Кешишян, В. В. Тимашев, А. В. Демин // Сб. статей. Силикаты. – 1973. - №76. - С. 156-158.
120. Манвелян, М. Г. Получение метасиликата кальция каустификацией щелочных растворов метасиликата натрия и калия / М. Г. Манвелян, А. А. Айрапетян, В. Д. Галстян // Химия и технология глинозема. Ереван. - 1964. -С. 411-418.
121. Корнеев, В. И. Жидкое и растворимое стекло / В. И. Корнеев, В. В. Данилов. – Спб.: Стройиздат СпБ, 1996. – 216 с.
122. Вест, А. Химия твердого тела. Ч. 2. Теория и приложения. / А. Вест – М.: Мир, 1988. - 336 с.
123. Яги Омар Ибрагим. Образование гидросиликатов кальция на поверхности кристаллов кварца и гидроокиси кальция при автоклавном твердении / Яги Омар Ибрагим, Ю. М. Бутт, М. А. Воробьева, Л. М. Дыкова // Сб. статей. Силикаты. – 1973. - № 72. - С. 142-144.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Термодинамические величины веществ при 298К

Вещество	$-\Delta H_{298}^{\circ}$, кДж/моль	ΔS_{298}° , Дж/моль·К	Источник данных
SiO_2 кв	910,195	41,8	[96]
SiO_2 кр	902671	42,59	-«-
Ca(OH)_2 аq	1001,82	76,08	-«-
CaSiO_3	1634,17	81,93	-«-
H_2O аq	285,57	69,87	-«-
NaOH аq	469,15	49,74	-«-
Na_2SiO_3	1555,21	113,88	-«-
$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	2471,84	164,69	-«-
Ca_2SiO_4	2306,27	127,49	-«-
$\text{CaSi}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3136,25	170,96	-«-
$\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_8 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	4915,05	267,52	-«-
$\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot 1,17\text{H}_2\text{O}$	2663,29	160,51	-«-
TiO_2 рутил	943,9	50,33	[96]
Na_2TiO_3	1592,0	121,8	-«-
CaTiO_3	1660,6	93,7	-«-
Al_2O_3	1657,7	50,92	-«-
NaAlSiO_4	2075,264	124,34	[97]
NaAlO_2	1133,0	70,42	[96]

Приложение 2

Результаты термодинамического расчета взаимодействия между компонентами кремнисто-титанового концентрата при автоклавном выщелачивании

Реакция	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/моль·К	ΔG°_T , кДж/моль				
			Т, К				
			373	473	493	573	673
1	2	3	4	5	6	7	8
$\text{SiO}_{2\text{ KB}} + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	7,712	42,285	-8,06	-12,29	-13,14	-16,52	-20,75
$\text{SiO}_{2\text{ KP}} + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,188	41,49	-15,29	-19,44	-20,27	-23,59	-27,74
$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 = \text{CaSiO}_3 + 2\text{NaOH}$	-15,43	-8,36	-12,31	-11,48	-11,31	-10,64	-9,81
$\text{SiO}_{2\text{ KB}} + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaSiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-7,72	33,92	-20,37	-23,76	-24,44	-27,16	-30,55
$\text{SiO}_{2\text{ KP}} + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaSiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-15,24	33,13	-27,60	-30,92	-31,58	-34,23	-37,54
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{SiO}_{2\text{ KB}} = \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	-6,44	9,20	-9,87	-10,79	-10,97	-11,71	-12,63
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{SiO}_{2\text{ KP}} = \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	-13,96	8,40	-17,09	-17,93	-18,10	-18,77	-19,62
$2\text{SiO}_{2\text{ KB}} + \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaSi}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-28,48	-58,59	-6,63	-0,77	0,41	5,09	10,95
$2\text{SiO}_{2\text{ KP}} + \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaSi}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-43,53	-60,18	-21,08	-15,06	-13,86	-9,05	-3,03
$3\text{SiO}_{2\text{ KB}} + 2\text{Ca}(\text{OH})_2 + 0,5\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_8 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	-38,05	-44,97	-21,27	-16,78	-15,88	-12,28	-7,78
$3\text{SiO}_{2\text{ KP}} + 2\text{Ca}(\text{OH})_2 + 0,5\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_8 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	-60,62	-47,35	-42,96	-38,22	-37,27	-33,49	-28,75

Приложение 2 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8
$\text{SiO}_{2\text{KB}} + 2\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot 1,17\text{H}_2\text{O} + 0,83\text{H}_2\text{O}$	13,53	24,54	4,38	1,93	1,43	-0,53	-2,98
$\text{SiO}_{2\text{KP}} + 2\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot 1,17\text{H}_2\text{O} + 0,83\text{H}_2\text{O}$	6,01	23,74	-2,85	-5,22	-5,70	-7,60	-9,97
$\text{TiO}_{2\text{РУТИЛ}} + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{TiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	5,89	41,91	-9,74	-13,93	-14,77	-18,12	-22,32
$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{TiO}_3 = \text{CaTiO}_3 + 2\text{NaOH}$	-4,97	-4,66	-3,23	-2,77	-2,67	-2,30	-1,83
$\text{TiO}_{2\text{РУТИЛ}} + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaTiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,92	37,25	-12,97	-16,70	-17,44	-20,42	-24,15
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 = \text{NaAlSiO}_4 + \text{NaAlO}_2$	24,44	30,04	13,23	10,23	9,63	7,22	4,22
$\text{NaAlO}_2 + \text{SiO}_{2\text{KB}} = \text{NaAlSiO}_4$	-31,32	12,08	-35,83	-37,04	-37,28	-38,25	-39,45
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_{2\text{KB}} + \text{Na}_2\text{SiO}_3 = 2\text{NaAlSiO}_4$	-12,92	41,86	-28,53	-32,72	-33,55	-36,90	-41,09
$\text{NaAlO}_2 + \text{SiO}_{2\text{KP}} = \text{NaAlSiO}_4$	25,79	11,85	21,37	20,18	19,94	18,99	17,81
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_{2\text{KP}} + \text{Na}_2\text{SiO}_3 = \text{NaAlSiO}_4$	-20,44	41,06	-35,76	-39,86	-40,69	-43,97	-48,08

Акт использования результатов работы

УТВЕРЖДАЮ

УТВЕРЖДАЮ

Зам. директора

ИМЕТ РАН

Заболотный В.Т.

"22" октября 2013 г.



Генеральный директор

ОАО «ЯрегаРуда»

Власенко В.И.

"15" октября 2013 г.



АКТ

об использовании результатов
кандидатской диссертационной работы
Заблоцкой Юлии Витальевны

Мы, нижеподписавшиеся сотрудники ОАО «ЯрегаРуда» ген. директор Власенко В.И., ведущий инженер производственно-технологического отдела Борисов Д.В. и сотрудники ИМЕТ РАН зав. лаб. №1, д.т.н. Садыхов Г.Б. (руководитель работы), научные сотрудники Анисонян К.Г., Заблоцкая Ю.В. и Копьёв Д.Ю. (ответственные исполнители) составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Заблоцкой Ю.В. по теме «Автоклавное обескремнивание лейкоксенового концентрата гидроксидом кальция с получением искусственного рутила», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, были использованы при разработке технологического регламента для опытно-промышленных испытаний совместно с ОАО «ЯрегаРуда» по Государственному контракту в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы». На основании разработанного регламента проведены укрупненные испытания технологического процесса и получены опытные партии искусственного рутила и искусственного волластонита.

Реализация разработанного процесса при освоении крупнейшего Ярегского месторождения лейкоксеновых руд позволит создать надежную сырьевую базу для производства пигментного TiO_2 в России с одновременным производством многофункционального универсального материала - искусственного волластонита, а также обеспечить титановую промышленность страны качественным отечественным сырьем.

От ИМЕТ РАН:

Садыхов Г.Б.

Анисонян К.Г.

Заблоцкая Ю.В.

Копьёв Д.Ю.

От «ЯрегаРуда»

Власенко В.И.

Борисов Д.В.