

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
профессионального образования
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»



ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЕ ОБЕСКРЕМНИВАНИЕ ТИТАНОВОГО СЫРЬЯ СОЕДИНЕНИЯМИ ФТОРА

Смороков Андрей Аркадьевич

(Томский политехнический университет, г. Томск, wolfraum@yandex.ru)

к.т.н., Кантаев Александр Сергеевич

(Томский политехнический университет, г. Томск)



Томск 2021

Запасы и объемы производства титановых концентратов в мире

Таблица 1. Запасы титана и объемы производства концентратов в мире

№ п/п	Государство	Запасы, %	Доля в мировом производстве, %
1	Китай	24,8	29
2	Австралия	9,1	12
3	Канада	4,8	10
4	ЮАР	4	10
5	Украина	20	6
6	Мозамбик	2,5	6
7	Россия	12,4	0,04
8	Прочие	22,4	26,96

Таблица 2. Основные производители титановой губки в 2020 году.

№ п/п	Государство	Производство, тонн
1	Китай	110 000
2	Япония	50 000
3	Россия	33 000
4	Казахстан	15 000
5	Украина	6 000
6	Саудовская Аравия	500
7	Индия	250

- Объем мировых запасов титана в мире составляет около **928 миллионов тонн**.
- Обладая значительными запасами (**12,4 % от мировых**), доля России в мировом производстве титановых концентратов крайне низкая (**менее 1 %**), что связано, помимо прочего, со спецификой отечественного сырья.
- Подавляющее большинство российских предприятий используют импортное титановое сырье.

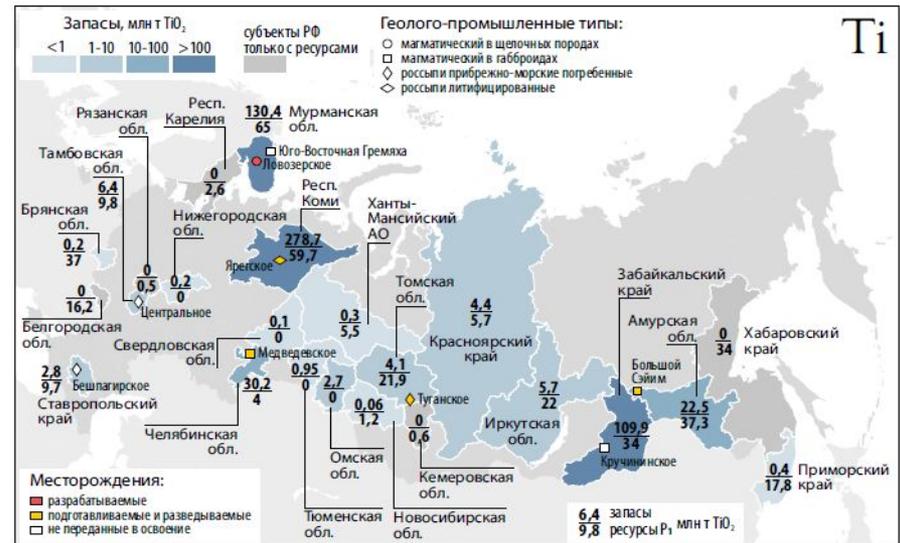


Рис. 1. Основные месторождения титана в РФ



Хлорная схема получения титановой губки

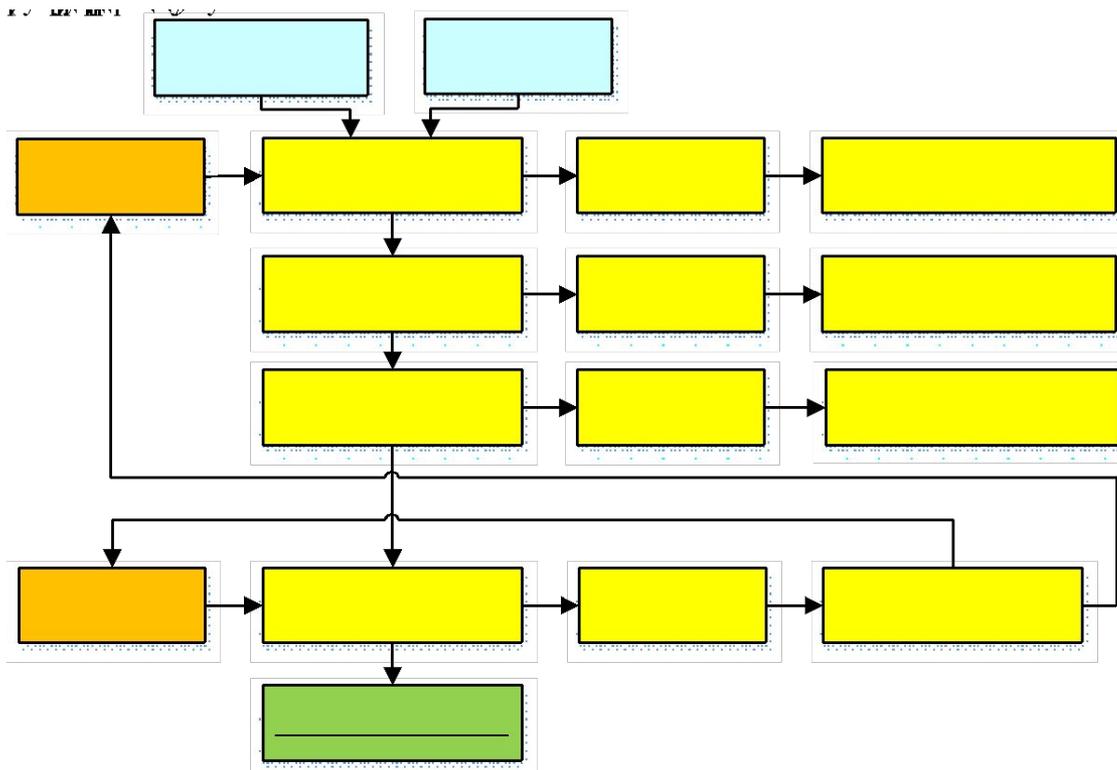


Рис. 2. Принципиальная схема хлорного способа получения титановой губки

Требования к сырью для получения титановой губки

1. Содержание TiO_2 - более 80 %.
2. Содержание SiO_2 - **менее 6 %**.
3. Содержание Fe_2O_3 - менее 9 %.

Проблема кремния

Высокое содержание кремния в сырье способствует большему образованию гексахлордислоксана (Si_2OCl_6), неотделяемого при ректификации от тетрахлорида титана.

$T_{\text{кип.}}(\text{Si}_2\text{OCl}_6) = 137 \text{ }^\circ\text{C}$.

$T_{\text{кип.}}(\text{TiCl}_4) = 136,4 \text{ }^\circ\text{C}$.



Лейкоксеновый концентрат Ярегского месторождения

- Ярегское месторождение титана является крупнейшим на территории России (**46 % от всех запасов страны**).
- Получаемые концентраты из кварц-лейкоксеновых песчаников характеризуются **высоким содержанием кремния (более 20%)** и недостаточно высоким **содержанием титана (менее 80 %)**.
- Разработка **способа селективного удаления кремния** позволит получать концентраты, подходящие для производства титановой губки.



Рис. 3. Лейкоксеновый концентрат

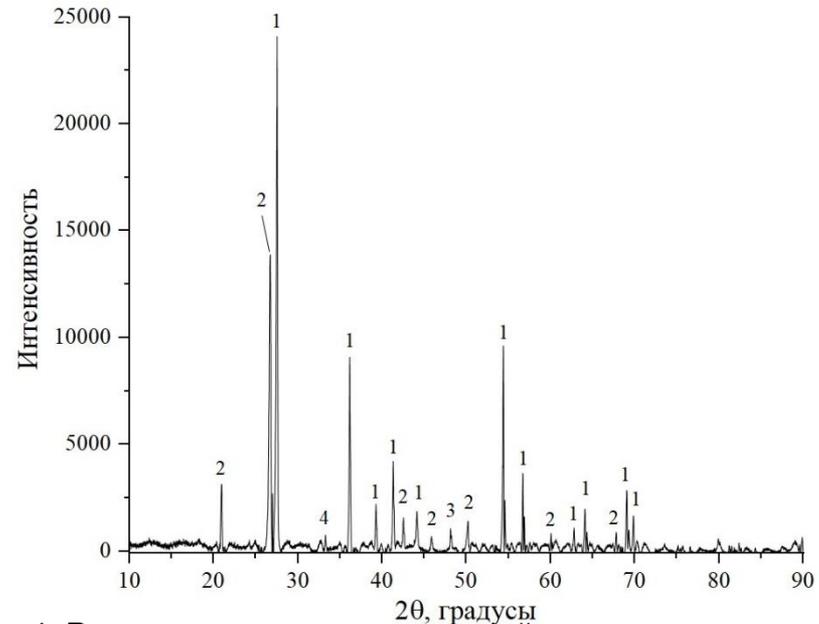


Рис. 4. Рентгенограмма исходного лейкоксенового концентрата
1 – TiO_2 (рутил); 2 – SiO_2 (кварц); 3 – TiO_2 (анатаз); 4 – Fe_2O_3 (гематит)



Описание процесса обескремнивания

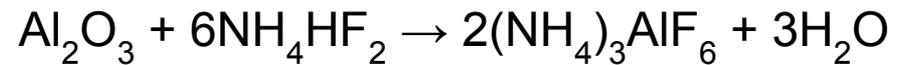
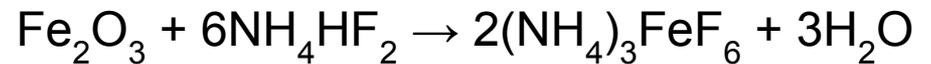
Селективное обескремнивание возможно с использованием раствора гидрофторида аммония. При этом количественно протекают следующие реакции.

Таблица 3. Состав исходного сырья

№ п/п	Компонент	Содержание, %
1	TiO ₂	57,35
2	SiO ₂	24,06
3	Fe ₂ O ₃	6,50
4	Al ₂ O ₃	1,81
5	П.п.п.	10,28



Рис. 5. Твердый остаток обескремнивания



Селективность перехода кремния в раствор основывается на высокой растворимости данного соединения в воде (более 200 г/л), относительно остальных компонентов системы.

Аналогичная реакция для титана (в особенности для рутильной формы) не протекает количественно, что может быть связано с особой химической стойкостью данного соединения, а также с достаточно нежесткими условиями ведения процесса (концентрированный водный раствор NH₄HF₂, температура 80-90 °С).



Определение оптимальных условий обескремнивания

Таблица 4. Степень выщелачивания кремния из лейкоксенового концентрата

Концентрация NH_4HF_2 в растворе, %	Время выщелачивания, мин.			
	60	120	180	240
10	31,06	73,56	80,91	83,06
20	42,06	85,97	93,74	94,52
30	60,92	87,14	95,20	97,98
40	89,39	92,87	98,44	99,35

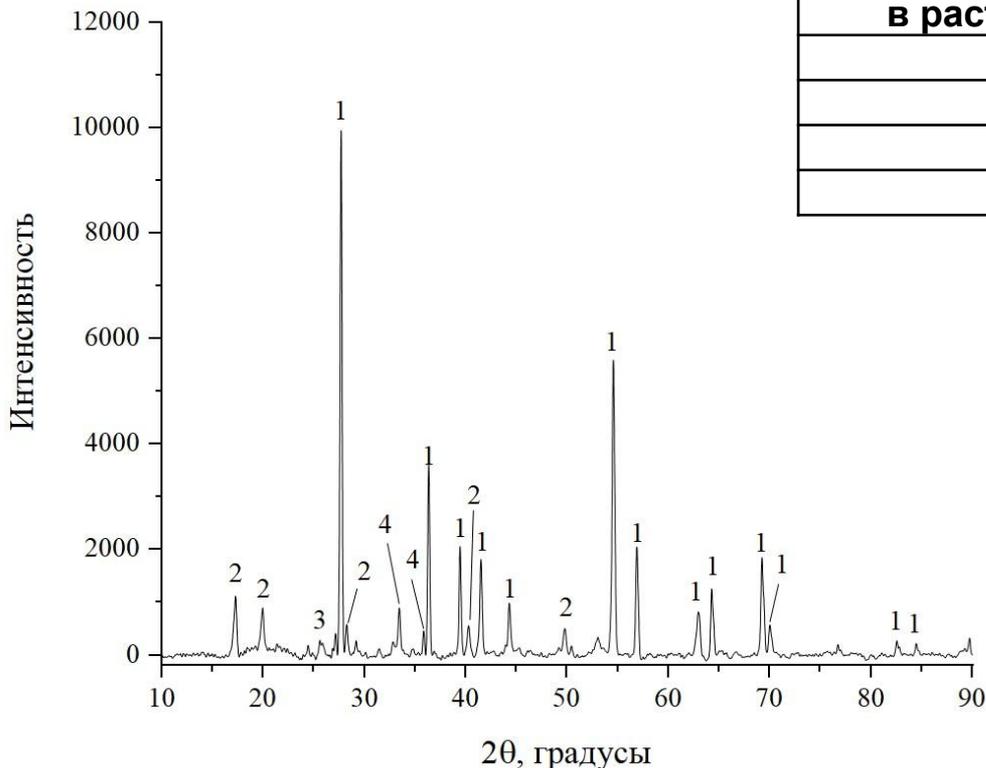


Рис. 6. Рентгенограмма обескремненного продукта.
1 – TiO_2 (рутил); 2 – $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$; 3 – TiO_2 (анатаз); 4 – Fe_2O_3 (гематит).

Оптимальными условиями процесса выбраны (степень удаления кремния более 95 %) выбраны следующие: концентрация NH_4HF_2 – 30 %, продолжительность – 3 ч, температура – 90 °С.

Степень перевода железа в раствор варьируется в пределах от 20 % до 70 %.

Количественный переход в раствор как алюминия, так и титана в условиях проведения процесса не отмечен.



Характеристика полученного продукта

- Последующий обжиг для максимального обесфторивания и дополнительного удаления кремния позволил получить продукт, соответствующий требованиям к сырью для производства титановой губки.

Таблица 5. Состав рутилового концентрата

№ п/п	Компонент	Содержание, %
1	TiO ₂	84,89
2	SiO ₂	0,58
3	Fe ₂ O ₃	3,84
4	Al ₂ O ₃	3,28
5	П.п.п.	7,41

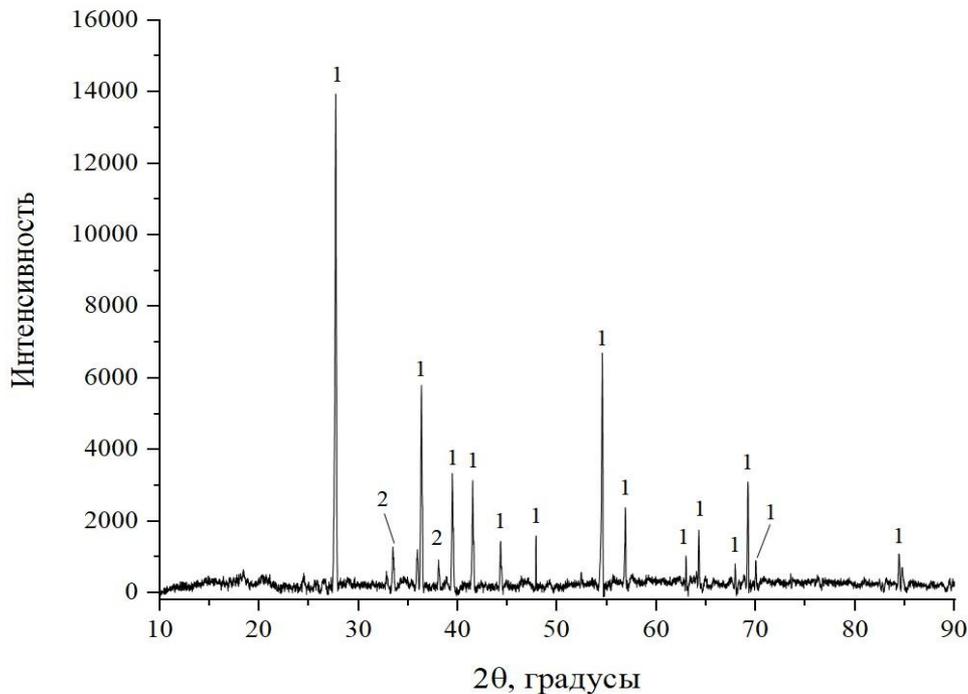


Рис. 7. Рентгенограмма обескремненного продукта.
1 – TiO₂ (рутил); 2 – Fe₂O₃ (гематит).



Рис. 8. Рутиловый концентрат



Схема процесса обескремнивания

По результатам работ предложена технологическая схема процесса обескремнивания лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения. Успешная реализация процесса в промышленности позволит задействовать крупнейшее отечественное месторождение титана для получения титановой губки и, соответственно, продукции на основе титана и его сплавов.

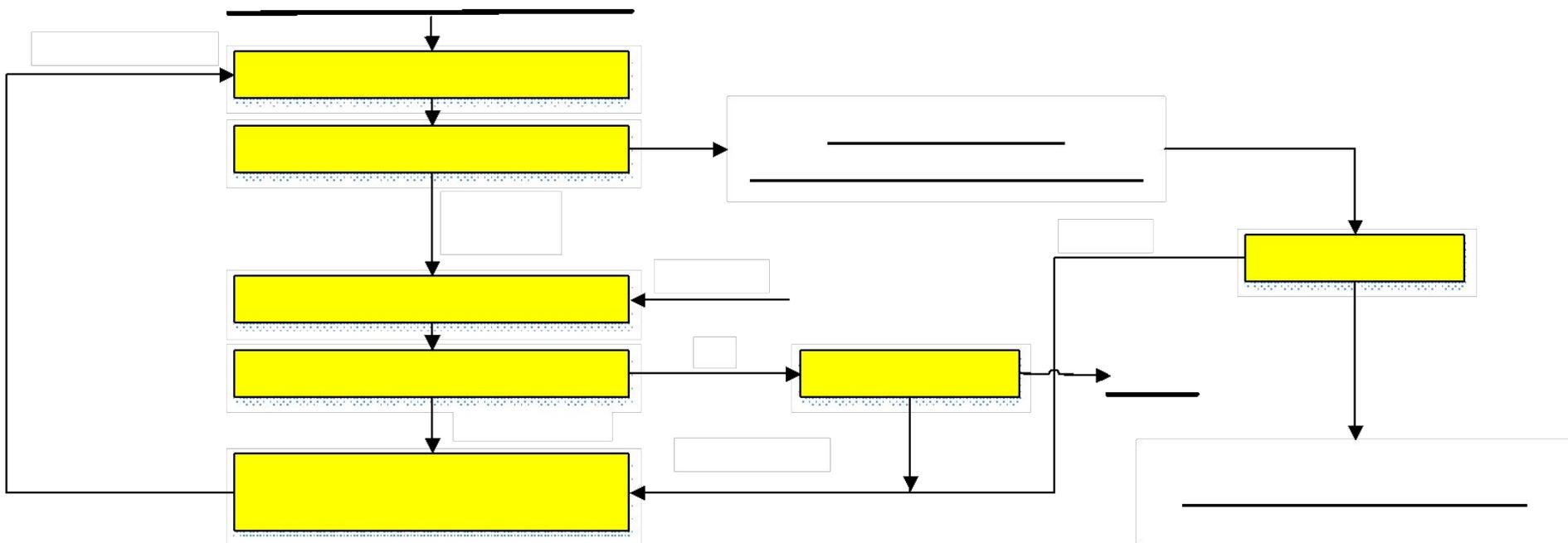


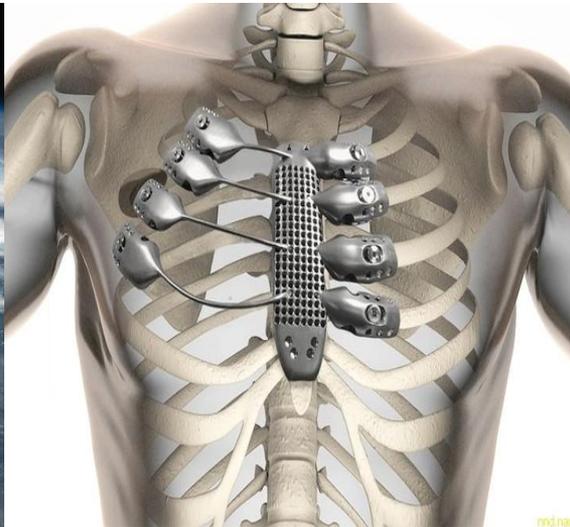
Рис. 9. Схема обескремнивания лейкоксенового концентрата



Выводы

Результаты работ свидетельствуют о возможности вовлечения гидрофторида аммония при переработке сырья с высоким содержанием кремния с возможностью рециклинга основного реагента. В случае лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения жидкофазное фтораммонийное обескремнивание позволяет получить титановый концентрат, пригодный для использования в профильных промышленных предприятиях.

Потенциал рассмотренного метода позволяет рассмотреть его применение для переработки различного минерального и техногенного сырья с высоким содержанием кремния.



Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
профессионального образования
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»



ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЕ ОБЕСКРЕМНИВАНИЕ ТИТАНОВОГО СЫРЬЯ СОЕДИНЕНИЯМИ ФТОРА

Смороков Андрей Аркадьевич

(Томский политехнический университет, г. Томск, wolfraum@yandex.ru)

к.т.н., Кантаев Александр Сергеевич

(Томский политехнический университет, г. Томск)



Томск 2021