

К. х. н. **Е. И. Истомина** (✉), к. х. н. **П. В. Истомин**, к. т. н. **А. В. Надуткин**,
к. г.-м. н. **В. Э. Грасс**

ФГБУН «Институт химии Коми НЦ УрО Российской академии наук»,
г. Сыктывкар, Россия

УДК 549.657.5:622.267.7

ОБЕСКРЕМНИВАНИЕ ЛЕЙКОКСЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА ПРИ ВАКУУМНОЙ СИЛИКОТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

Представлен новый подход к переработке лейкоксенового концентрата, основанный на вакуумном силикотермическом восстановлении оксидов титана и кремния с использованием технического кремния в качестве восстановителя. Показано, что в результате протекания высокотемпературных химических реакций, сопровождающихся образованием газа SiO, происходит обескремнивание лейкоксенового концентрата. Максимальная степень обескремнивания, достигнутая в проведенной серии экспериментов, составила 82 % при содержании элементарного кремния в исходной шихте 29 мас. %.

Ключевые слова: лейкоксеновый концентрат, вакуумная силикотермическая обработка, газ SiO, степень обескремнивания.

ВВЕДЕНИЕ

Ярегское нефтетитановое (лейкоксеновое) месторождение Республики Коми содержит значительные запасы титанового сырья, которые составляют, по некоторым оценкам [1], более половины всех разведанных запасов титана в России. Извлечение титана из лейкоксеновых руд ввиду особенности минерального строения лейкоксена, структура которого образована тонкими взаимными прорастаниями титановых минералов с кварцем [2], представляет собой довольно сложную технологическую задачу. На сегодняшний день разработаны и исследованы различные химические и физико-химические подходы к переработке ярегского лейкоксенового концентрата, в том числе с использованием методов сернокислотного разложения [3, 4], автоклавного выщелачивания [5–8], фторирования [9, 10], магнитной сепарации [11, 12], карботермического восстановления в азоте [13–16]. При этом, несмотря на внушительный объем исследований по данной тематике, проблема эффективной переработки труднообогатимых титановых руд Ярегского месторождения с учетом различных экологических и экономических факторов не нашла пока своего окончательного решения. В этой связи сохраняет актуальность

поиск новых технологических подходов к решению этой проблемы.

Ранее в Институте химии Коми НЦ УрО РАН был предложен метод вакуумной карботермической восстановительной переработки лейкоксенового концентрата с использованием активированного угля в качестве восстановителя, который обеспечивал высокую степень разделения кремниевого и титанового компонентов [17, 18]. Эффект обескремнивания достигался за счет образования в ходе высокотемпературных окислительно-восстановительных реакций газа SiO, который покидал реакционную зону и в дальнейшем мог быть легко сконденсирован в виде рыхлого налета в охлаждаемой зоне реактора. Существенным недостатком этого метода являлось образование наряду с газом SiO значительного количества других газообразных продуктов, а именно CO и CO₂. Это критическим образом сказывалось на снижении производительности процесса ввиду необходимости поддержания в реакционном объеме относительно глубокого вакуума (10–100 Па) путем непрерывной интенсивной откачки неконденсирующихся газов, образующихся в ходе карботермического восстановления.

Альтернативным подходом к обескремниванию лейкоксенового концентрата может стать вакуумное силикотермическое восстановление с использованием элементарного кремния в качестве восстановителя. Очевидно, что замена углеродного восстановителя кремнием позволяет исключить образование газов CO и CO₂ в ходе восстановительной обработки. Как следствие,



Е. И. Истомина

E-mail: istomina-ei@yandex.ru

снимаются ограничения на производительность процесса, связанные с необходимостью интенсивной откачки газов для поддержания достаточно высокого вакуума в реакционном объеме. При этом сохраняются также условия, необходимые для образования газа SiO, что потенциально может обеспечить высокую степень удаления кремния из продуктов восстановительной переработки. В настоящей статье представлены результаты исследований по силикотермическому восстановлению лейкоксенового концентрата в условиях вакуума с использованием технического кремния в качестве восстановителя.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве сырья в работе использовали лейкоксеновый концентрат Ярегского нефтетитанового месторождения следующего химического состава, мас. %: TiO₂ 53, SiO₂ 38, Al₂O₃ 5, (Fe₂O₃ + FeO) 3; остальное — 1 мас. %. В качестве восстановителя использовали технический кремний марки Кр-00 (чистота >99 %, дисперсность 50 мкм). Составы

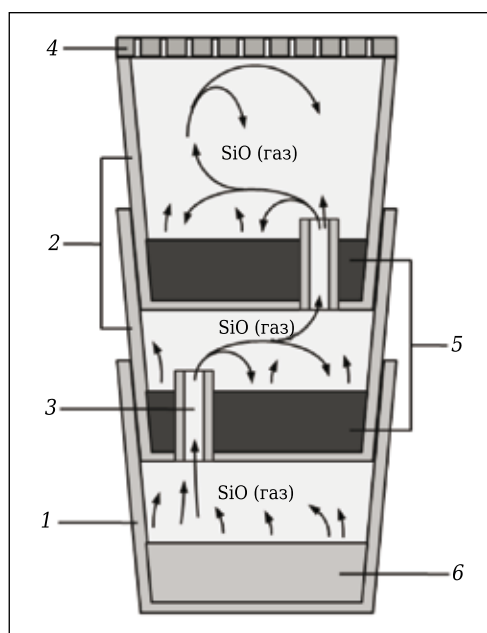


Рис. 1. Лабораторный реактор для силикотермической обработки лейкоксенового концентрата: 1, 2 — стеклоуглеродные тигли; 3 — газопроводящий канал; 4 — перфорированная крышка; 5 — химический поглотитель SiO; 6 — гранулированная реакционная смесь ЛК + Si

исходных смесей для проведения силикотермического восстановления лейкоксенового концентрата (ЛК) приведены в таблице. Порошки исходных реагентов смешивали с добавлением воды в качестве временной технологической связки. Образцы компактировали, а затем гранулировали путем перетирания через сито с размером ячейки 2,5 мм. Полученные гранулы высушивали до полного удаления влаги. Для проведения экспериментов использовали гранулы фракции 1,6–2,5 мм.

Силикотермическую обработку проводили в трехсекционном лабораторном реакторе, размещенном в рабочей камере вакуумной печи. Реактор обеспечивал защиту печи от паров SiO путем его химического связывания с веществом-поглотителем и представлял собой систему из трех вложенных друг в друга стеклоуглеродных тиглей, соединенных между собой газопроводящими каналами диаметром 5 мм. Схема загрузки показана на рис. 1. Гранулированный образец массой 10 г загружали в нижнюю секцию реактора. В две верхние секции загружали поглотитель SiO, в качестве которого использовали активированный уголь марки БАУ-А фракции 1,6–2,5 мм. Суммарная масса поглотителя 6 г. Термообработку образцов проводили при постоянной откачке газообразных продуктов. Режим термообработки включал нагрев со скоростью 2000 град/ч до 1380 °С и 200 град/ч до 1450 °С, изотермическую выдержку при 1450 °С в течение 45 мин, охлаждение со скоростью 4000 град/ч.

Фазовый состав продуктов определяли методом порошковой рентгеновской дифрактометрии (РФА) с использованием дифрактометра Shimadzu XRD 6000 (Cu K_α-излучение, Ni-фильтр). Количественное содержание кристаллических фаз в образцах оценивали по рентгеновским данным методом Ритвельда с помощью программы PowderCell 2.4 [19]. Микроструктуру продуктов синтеза и их элементный состав изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе TESCAN VEGA3 SBU, оснащенном энергодисперсионным микроанализатором X-ACT (EDX).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что с увеличением количества восстановителя, вводимого в исходную шихту, степень обескремнивания лейкоксенового кон-

Состав исходной шихты и характеристика основных элементов в лейкоксеновом концентрате и продуктах его силикотермической обработки

Образец	Состав исходной шихты	Убыль массы, %	Атомные отношения основных элементов по данным EDX-анализа			Фазовый состав по данным РФА
			Si/Ti	Al/Ti	Fe/Ti	
ЛК0	100 % ЛК	—	1,06	0,15	0,05	TiO ₂ (рутил), TiO ₂ (анатаз), SiO ₂ (кварц)
ЛК1	83 % ЛК + 17 % Si	36,2	0,46	0,09	0,02	Ti ₂ O ₃ , SiO ₂ (кristобалит), SiO ₂ (кварц)
ЛК2	71 % ЛК + 29 % Si	57,3	0,19	0,10	0,02	Ti ₂ O ₃ , Ti ₃ Si ₃

центра закономерно возрастала (см. таблицу). Так, атомное отношение Si/Ti, по данным EDX-анализа, для образца ЛК1 составило 0,46, для образца ЛК2 0,19, тогда как в исходном образце эта величина равнялась 1,06. На рис. 2 показаны микроструктура и EDX-картирование по элементам Si и Ti образца исходного лейкоксенового концентрата (ЛК0) и образца с максимальной степенью обескремнивания (ЛК2). Видно, что контраст EDX-картирования по Si у образца ЛК2 значительно ниже, чем у образца ЛК0. Согласно полученным результатам, максимальная степень обескремнивания лейкоксенового концентрата составила 82 % при содержании элементного кремния в исходной шихте 29 мас. %.

На рис. 3 показаны дифрактограммы образцов ЛК0, ЛК1 и ЛК2. Установлено, что в образце с максимальной степенью обескремнивания (ЛК2) кристаллические формы SiO_2 отсутствовали, а весь остаточный кремний содержался в виде сильно аморфизированного силицида титана Ti_5Si_3 , количество которого составляло 20–25 мас. %. Основная часть титана в ходе силицирующей обработки была восстановлена до трехвалентного состояния и присутствовала в продуктах в виде хорошо сформированного Ti_2O_3 . Результаты РФА активированного угля, расположенного в верхних секциях реактора, выявили появление в его составе SiC, образовавшегося в ходе термообработки образцов ЛК1 и ЛК2 в результате химического связывания газообразного SiO углем.

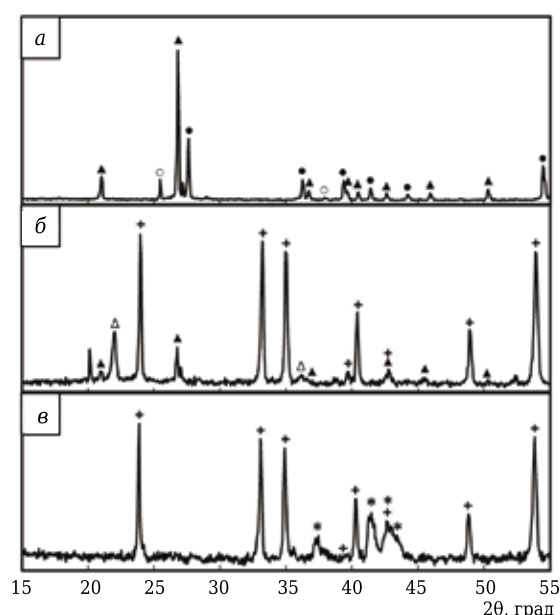


Рис. 3. Рентгенограммы образцов ЛК0 (а), ЛК1 (б) и ЛК2 (в): ● — TiO_2 (рутил); ○ — TiO_2 (анатаз); ▲ — SiO_2 (кварц); Δ — SiO_2 (кристобалит); + — Ti_2O_3 ; * — Ti_5Si_3

На основании выявленных закономерностей фазообразования можно заключить, что процесс обескремнивания лейкоксенового концентрата в ходе вакуумного силикотермического восстановления является результатом протекания следующих окислительно-восстановительных реакций, сопровождающихся образованием SiO:

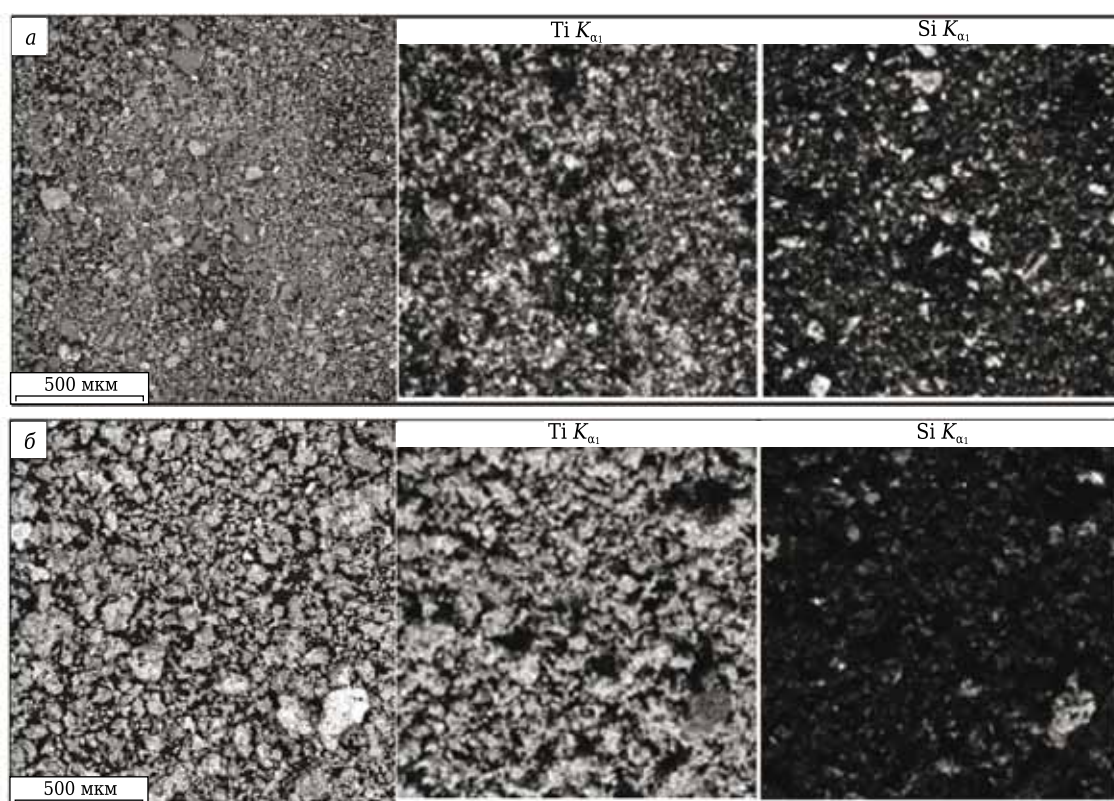
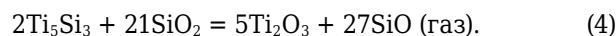
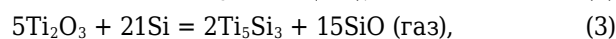
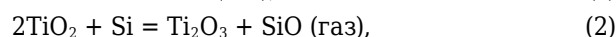


Рис. 2. Микроструктура (слева, СЭМ) и EDX-картирование по элементам Si и Ti (справа): а — ЛК0; б — ЛК2



Следует отметить, что наиболее быстрым и легко протекающим процессом в ходе силикотермического восстановления лейкоксенового концентрата является восстановление TiO_2 кремнием по реакции (2). Вторым по интенсивности процессом является образование Ti_5Si_3 по реакции (3); далее следует реакция газификации SiO_2 (1). Наконец, наиболее медленной реакцией является восстановление SiO_2 силицидом титана Ti_5Si_3 — реакция (4), которая в механизме обескремнивания лейкоксенового концентрата играет роль обратной связи, не позволяя Ti_5Si_3 накапливаться в продуктах восстановления и способствуя тем самым более полному удалению кремния. В ходе экспериментов было установлено, что продолжительность стадии обескремнивания при 1450°C не превышала 45 мин.

По данным EDX-анализа был выявлен неравномерный характер распределения минорных компонентов в продуктах силикотермического восстановления лейкоксенового концентрата. На рис. 4 показаны микрофотография участка поверхности образца ЛК2 и EDX-картирование по элементам Al, O, Fe и Si. Видно, что алюминий преимущественно сконцентрирован на участках с кислородом, а железо — на участках с кремнием. Из этого следует, что атомы алюминия в основном входят в состав оксида трехвалентного титана Ti_2O_3 , вероятно, изоморфно замещая титан в металлической подрешетке. Напротив, атомы железа концентрируются в основном в Ti_5Si_3 в количестве 5–10 ат. %. Относительно высокая концентрация железа в кремнийсодержащей фазе позволяет предложить метод магнитной сепарации для извлечения Ti_5Si_3 из продуктов силикотермического восстановления лейкоксенового концентрата для достижения более высокой степени удаления кремния.

Таким образом, результаты проведенного исследования позволяют предложить схему си-

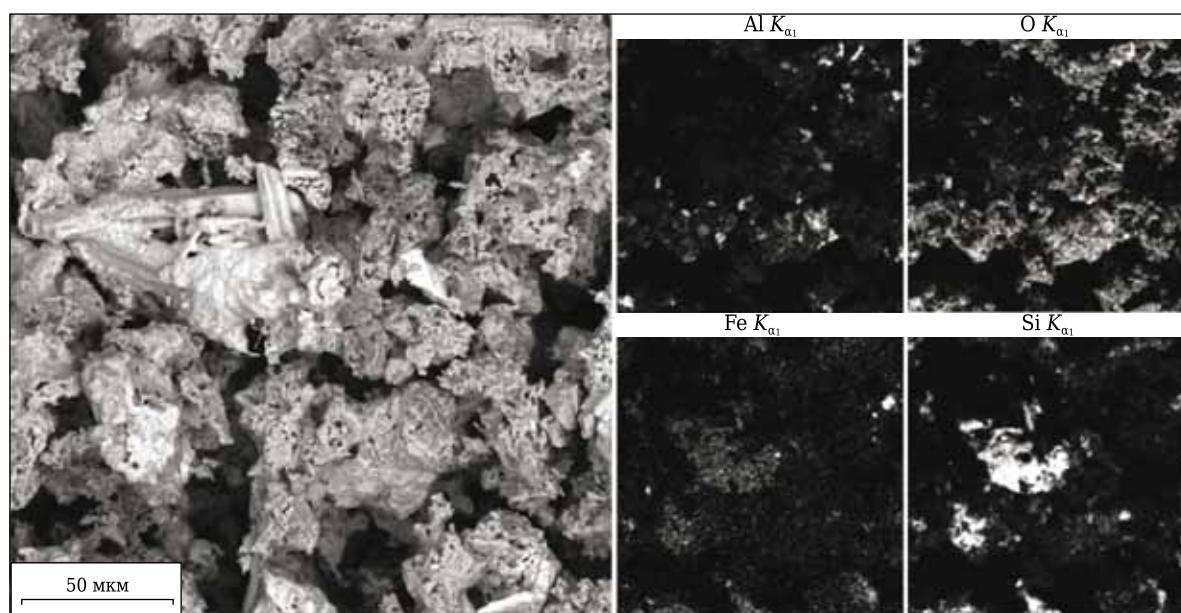


Рис. 4. Микроструктура участка поверхности образца ЛК2 (слева, СЭМ) и EDX-картирование по элементам Al, O, Fe, Si (справа)

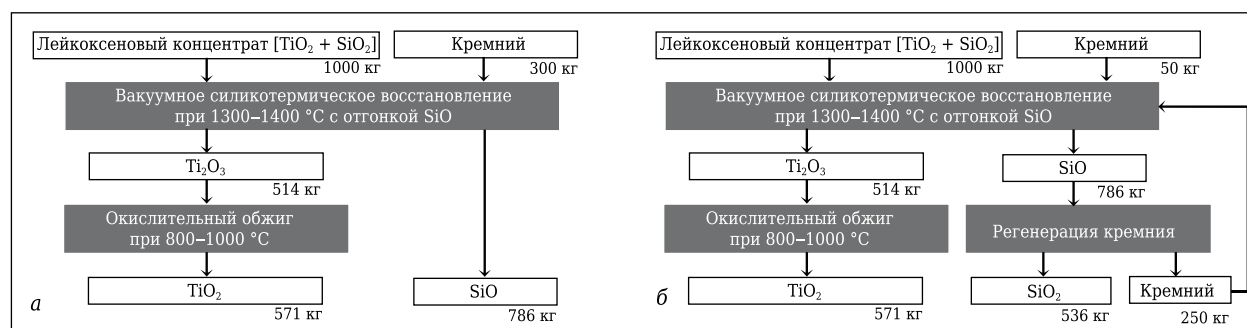


Рис. 5. Материальный баланс вакуумной силикотермической переработки лейкоксенового концентрата: а — основная схема; б — схема с регенерацией кремния

ликотермической переработки лейкоксенового концентрата, показанную на рис. 5, а. Кроме того, в предложенную схему может быть включена процедура регенерации кремния из конденсированного SiO₂, что позволяет значительно снизить расход кремния (рис. 5, б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен новый подход к переработке лейкоксенового концентрата, основанный на вакуумном силикотермическом восстановлении оксидов титана и кремния с использованием технического кремния в качестве восстановителя. Анализ результатов лабораторных экспериментов показал, что предлагаемым методом достигается разделение оксидов титана и кремния

в результате протекания высокотемпературных окислительно-восстановительных реакций, сопровождающихся образованием газа SiO. При этом другие газообразные продукты не образуются. Это значительно снижает требования к производительности вакуумной системы и создает предпосылки для масштабирования процесса. Максимальная степень обескремнивания, достигнутая в проведенной серии экспериментов, составила 82 % при содержании элементарного кремния в исходной шихте 29 мас. %.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы УрО РАН (проект 18-3-3-31) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН.

Библиографический список

1. **Тигунов, Л. П.** Титановые руды России: состояние и перспективы освоения / Л. П. Тигунов, Л. З. Быховский, Л. Б. Зубков. — М. : ВИС, 2005. — 104 с.
2. **Игнатъев, В. Д.** Лейкоксен Тимана: минералогия и проблемы технологии / В. Д. Игнатъев, И. Н. Бурцев. — СПб. : Наука, 1997. — 213 с.
3. **Коньк, О. А.** Сернокислотное разложение продуктов обогащения лейкоксенового сырья / О. А. Коньк. — Препринт. — Сыктывкар : Коми филиал АН СССР, 1985. — Вып. 135. — 28 с.
4. **Горощенко, Я. Г.** Техническая двуокись титана и ее получение из измененного ильменита сернокислотным методом / Я. Г. Горощенко, Е. П. Беякова, Н. Н. Козачек. — Киев : Наукова думка, 1968. — 94 с.
5. **Батыгин, В. Г.** Изучение процесса щелочного разложения титановых концентратов / В. Г. Батыгин // Проблемы металлургии титана. — М. : Наука, 1967. — С. 101–108.
6. **Садыхов, Г. Б.** Получение игольчатого волластонита при каталитическом автоклавном выщелачивании лейкоксенового концентрата известковым молоком / Г. Б. Садыхов, Ю. В. Заблоцкая, К. Г. Анисонян [и др.] // Перспективные материалы. — 2015. — № 1. — С. 65–71.
7. **Заблоцкая, Ю. В.** Автоклавное выщелачивание лейкоксенового концентрата метасиликатом натрия / Ю. В. Заблоцкая, Г. Б. Садыхов, В. А. Резниченко [и др.] // Технология металлов. — 2006. — № 9. — С. 2–7.
8. **Заблоцкая, Ю. В.** Особенности процессов автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата с участием Ca(OH)₂ / Ю. В. Заблоцкая, Г. Б. Садыхов, Т. В. Гончаренко [и др.] // Металлы. — 2011. — № 6. — С. 9–14.
9. **Карелин, В. А.** Фторидная технология переработки концентратов редких металлов / В. А. Карелин, А. И. Карелин. — Томск : НТЛ, 2004. — 221 с.
10. **Перовский, И. А.** Влияние механоактивации лейкоксена на эффективность процесса его переработки по фторидному методу / И. А. Перовский, И. Н. Бурцев // Перспективные материалы. — 2016. — № 2. — С. 66–73.
11. **Анисонян, К. Г.** Исследование процесса магнетирующего обжига лейкоксенового концентрата / К. Г. Анисонян, Г. Б. Садыхов, Т. В. Олюнина [и др.] // Металлы. — 2011. — № 4. — С. 62–66.
12. **Анисонян, К. Г.** О явлении ферромагнетизма в фазах Магнели, образующихся при магнетизирующем обжиге лейкоксенового концентрата / К. Г. Анисонян // Перспективные материалы. — 2008. — Спец. выпуск (5). — С. 527–531.
13. **Швейкин, Г. П.** Карботермическая переработка лейкоксена Ярегского нефтетитанового месторождения / Г. П. Швейкин // Проблемы создания специальных видов керамики на основе природного минерального сырья (оперативно-информационные материалы президиума Коми научного центра УрО РАН). — Сыктывкар : Коми НЦ УрО РАН, 1994. — 112 с.
14. **Швейкин, Г. П.** Переработка минерального и техногенного сырья карботермическим восстановлением / Г. П. Швейкин, В. А. Переляев // Изв. РАН. Сер. химическая. — 1997. — № 2. — С. 233–245.
15. **Швейкин, Г. П.** Исследование продукта карбонизации лейкоксенового концентрата / Г. П. Швейкин, А. П. Штин, И. В. Николаенко // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 1. — С. 25–27.
16. **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.
17. **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. — 215 с.
18. **Истомин, П. В.** Карботермическое восстановление лейкоксенового концентрата в вакууме : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.01 / Истомин Павел Валентинович. — Сыктывкар, 1998. — 153 с.
19. **Kraus, W.** Powder Cell — a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the X-ray powder patterns / W. Kraus, G. Nolze // J. Appl. Crystallogr. — 1996. — Vol. 29. — P. 301. ■

Получено 30.10.19

© Е. И. Истомина, П. В. Истомин, А. В. Надуткин, В. Э. Грасс, 2020 г.