

На правах рукописи

**Масленников Александр Николаевич**

**Получение тетрахлорида титана из  
титанового сырья Ярегского  
месторождения хлорированием в  
кипящем слое**

05.17.02 Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

**АВТОРЕФЕРАТ**

Диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

**Москва – 2017**

Работа выполнена в химико-технологической лаборатории научно-технического центра промышленных технологий филиала акционерного общества «Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я. Карпова»

**Научный руководитель:**

кандидат химических наук  
**Занавескин Леонид Николаевич**  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук,  
заведующий сектором промышленный технологий

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук, доцент  
**Рябков Юрий Иванович**  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук,  
заведующий лабораторией керамического материаловедения

кандидат химических наук  
**Ретивов Василий Михайлович**  
Федеральное государственное унитарное предприятие «Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»,  
заведующий аналитическим испытательным центром

Ведущая организация: Акционерное общество «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет»

Защита состоится 25 января 2018 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.09 при Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева" (125480, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, д.20, корпус 1) в конференц-зале имени академика В.А. Легасова ИМСЭН-ИФХ.

С диссертацией можно ознакомиться в информационно-библиотечном центре Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева и на официальном сайте <http://diss.muctr.ru>.

Автореферат диссертации разослан «   » \_\_\_\_\_ 2017 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
Д 212.204.09, кандидат технических наук

Растунова И.Л.

## **Общая характеристика работы**

**Актуальность проблемы** Тетрахлорид титана – крупнотоннажный продукт, получаемый в результате переработки титановых концентратов и являющийся сырьем для получения пигментного диоксида титана и титановой губки.

Сырьем для производства тетрахлорида титана являются титансодержащие минералы - ильменит и рутил, объём производства которых в мире в 2014 году составил 7,15 млн. тонн. Добыча титанового сырья в России ведется только попутно и в малых масштабах; доля страны в мировом производстве титановых концентратов едва превышает 1 %. В результате, все предприятия отечественной титановой подотрасли работают на импортном сырье.

В то же время, около половины российских запасов диоксида титана заключено в Ярегском нефтетитановом месторождении в Республике Коми. Кварц-лейкоксеновый концентрат, полученный после извлечения нефти, может быть альтернативным импортному отечественным сырьем для производства пигментного диоксида титана и титановой губки. Однако, для его использования должна быть разработана ресурсосберегающая, коммерчески эффективная и экологически чистая технология хлорирования. Следовательно, актуальность разработки процесса хлорирования титансодержащего сырья Ярегского месторождения не вызывает сомнения.

Большая часть исследований, проведенных за последние десятилетия, была посвящена разработке различных физико-химических методов обогащения ярегских титановых концентратов путем удаления кремнезема, главным образом, автоклавным выщелачиванием. При оценке перспективности разрабатываемой технологии ее авторы руководствовались только возможностью увеличения содержания диоксида титана в концентратах. В литературе отсутствует информация об особенностях хлорирования как кварц-лейкоксенового, так и автоклавного концентратов Ярегского нефтетитанового месторождения, что не позволяет сделать технологически обоснованный выбор между различными видами сырья - кварц-лейкоксеновым или автоклавным концентратом.

**Цель работы** Исследовать процессы хлорирования кварц-лейкоксенового и автоклавного концентратов Ярегского месторождения, обосновать выбор перспективного сырья и разработать принципиальную технологическую схему узла хлорирования.

### **Задачи исследования**

1. Изучение химического и минералогического состава кварц-лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения, а также продукта его обогащения – автоклавного концентрата;
2. Исследование процессов хлорирования кварц-лейкоксенового и автоклавного концентратов в реакторе кипящего слоя и определение оптимальных условий;

3. Исследование реакций хлорирования соединений редких металлов, содержащихся в ярегских концентратах;
4. Выбор на основании проведенных исследований исходного сырья для технологии получения тетрахлорида титана;
5. Разработка принципиальной технологической схемы стадии хлорирования ярегского концентрата в реакторе кипящего слоя.

#### **Научная новизна**

1. Впервые изучен химический и минералогический состав титановых концентратов Ярегского нефтетитанового месторождения. Показано, что основными компонентами концентрата являются рутил, кварц и измененные хлоритизированные слюды, которые формируют зерна лейкоксена;
2. Впервые исследованы процессы хлорирования кварц-лейкоксенового и автоклавного концентратов Ярегского месторождения в реакторе кипящего слоя;
3. Впервые исследован процесс хлорирования редких металлов – тантала, ниобия, ванадия и циркония, содержащихся в виде примесей в титановом сырье;
4. Впервые определена энергия активации реакции хлорирования диоксида титана, содержащегося в ярегских концентратах. Предложен механизм процесса хлорирования  $TiO_2$ .

#### **Практическая значимость работы**

1. Определены оптимальные условия хлорирования титановых концентратов в реакторе кипящего слоя.
2. Обоснован выбор перспективного титанового сырья (кварц-лейкоксенового концентрата) для процесса получения тетрахлорида титана в реакторе кипящего слоя.
3. Разработана принципиальная технологическая схема узла хлорирования титанового сырья Ярегского месторождения. Рассчитан материальный баланс, определены расходные коэффициенты сырья и материалов.
4. Разработаны и выданы ОАО "ЯрегаРуда" исходные данные для проектирования опытно-промышленной установки хлорирования титанового концентрата мощностью 480 тонн в год.

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Физико-химические основы процессов хлорирования кварц-лейкоксенового и автоклавного концентратов Ярегского нефтетитанового месторождения.
2. Оптимальные параметры процессов хлорирования кварц-лейкоксенового и автоклавного концентратов в реакторе кипящего слоя.

3. Принципиальная технологическая схема узла хлорирования титановых концентратов в реакторе кипящего слоя.

**Достоверность полученных результатов** подтверждается использованием стандартных, апробированных в лабораторных и промышленных условиях методик исследования, современных методов анализа и обработки полученных результатов.

**Апробация работы** Основные результаты работы докладывались на XIV Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии-2012» (г. Тула, 2012 г.), международной научно-технической конференции «"СМЗ": 80 лет на службе отечества» (г. Соликамск, 2016 г.), международной конференции по химической технологии «"ХТ"16» (г. Волгоград, 2016 г.).

**Публикации** По теме диссертации опубликовано 9 научных работ, в том числе 6 статей в журналах, включенных в перечень рецензируемых научных изданий для опубликования основных научных результатов диссертации.

**Структура и объем диссертации** Диссертационная работа изложена на 136 страницах, включающих 40 рисунков, 28 таблиц и 99 ссылок на литературные источники. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературных источников.

#### **Содержание работы**

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследования, указаны научная новизна и практическая значимость работы, даны основные положения, вынесенные на защиту.

**В первой главе** дан анализ опубликованной научно-технической информации о современной титановой промышленности, видах используемого сырья, а также способах его переработки. Обоснован выбор хлорирования в реакторе кипящего слоя как наиболее перспективный с точки зрения экономики, ресурсосбережения и экологической безопасности метод. На основании проведенного анализа литературы сформулированы цели и задачи научного исследования.

**Во второй главе** приводится описание экспериментальной установки, методик проведения экспериментов, анализов и обработки экспериментальных данных.

Эксперименты проводились на установке, состоящей из реактора кипящего слоя, снабженного карманом для термопары, термопарой, подводом газовых реагентов и отводом уходящих газов на систему конденсации. Хлорированию подвергалась шихта, состоящая из смеси частиц титановых концентратов и нефтяного кокса. Процесс изучался в интервале температур 650-950 °С.

Анализы исходного титанового сырья и продуктов хлорирования проводились современными методами: атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС), рентгенофазового анализа (РФА), растровой электронной микроскопии (РЭМ), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС), результаты которых согласуются друг с другом.

**В третьей главе** приведены результаты определения минералогического и химического состава кварц-лейкоксового и автоклавного концентратов, а также результаты исследований по влиянию размера зерен титанового сырья и нефтяного кокса, температуры, соотношения реагентов, времени проведения процесса хлорирования указанного сырья в реакторе кипящего слоя на конверсию диоксида титана и других редких металлов.

**В четвертой главе** приводится обсуждение полученных результатов.

**Химический и минералогический состав сырья** В таблице 1 приведены усредненные составы кварц-лейкоксового и автоклавного концентратов Ярегского нефтетитанового месторождения.

Таблица 1 — Химический состав кварц-лейкоксового и автоклавного концентратов

Состав кварц-лейкоксового концентрата, % масс.								
TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Другие
53,2	41,3	2,9	1,6	0,07	0,04	0,005	0,015	0,87
Состав автоклавного концентрата, % масс.								
93,2	3,4	1,3	1,8	0,07	0,07	0,008	0,02	0,132

Установлено, что диоксид титана в кварц-лейкоксовом концентрате входит в состав зерен лейкоксона в виде рутила (сагенитовой решетки). Диоксид кремния представлен в виде включений тонкозернистого кварца в зернах лейкоксона, а также содержится в виде отдельных зерен кварца и кварц-лейкоксовых агломератов, при этом роль интерстиций (связок) между зернами выполняет алюмосиликат.

Основными минеральными компонентами автоклавного концентрата являются рутил, остатки непрореагировавшего кварца и содалит. Удаление из концентрата соединений кремния значительно увеличивает удельную поверхность частиц реагента: так, для частиц кварц-лейкоксового концентрата диаметром  $-0,315+0,25$  мм удельная поверхность зерен возрастает с  $1,6 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $5,5 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Ярегские титановые концентраты содержат примеси соединений редких металлов – тантала, ванадия, циркония и ниобия. В процессе выщелачивания концентрации соединений всех редких металлов увеличиваются пропорционально увеличению концентрации TiO<sub>2</sub>.

Изучение процесса хлорирования титановых концентратов Ярегского месторождения проводилось в реакторе кипящего слоя при линейной скорости газового потока  $\geq 0,1$  м/с, что обеспечивало устойчивое псевдооживление реакционной массы, состоящей из смеси кварц-

лейкоксового концентрата ( $\leq 0,315$  мм) и нефтяного кокса ( $\leq 0,4$  мм), без сегрегации мелких частиц концентратов и кокса.

Реакции хлорирования диоксида титана могут быть представлены следующими уравнениями:



Параллельно с этими реакциями имеет место реакция восстановления  $\text{CO}_2$  до  $\text{CO}$ :

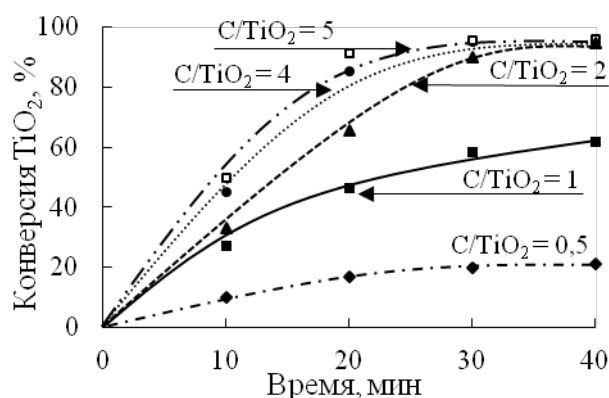


Рисунок 1 — Конверсия  $\text{TiO}_2$  в зависимости от времени при различном начальном мольном соотношении  $\text{C}/\text{TiO}_2$  (температура  $850^\circ\text{C}$ )

Одной из первых задач исследования являлось выяснение влияния начального мольного соотношения кокса и диоксида титана, содержащегося в кварц-лейкоксовом концентрате, на скорость процесса хлорирования (рисунок 1).

Анализ продуктов реакции показал, что доля  $\text{CO}$  в них в зависимости от условий эксперимента превышает 50 %.

Из данных таблицы 2 следует, что при начальном мольном соотношении  $\text{C}/\text{TiO}_2=1$ , за счет протекания реакций (2) и (3) процесс хлорирования идет в недостатке восстанавливающего агента. Мольное соотношение  $\text{C}/\text{TiO}_2$  около 2 обеспечивает необходимый избыток восстановителя и максимальную конверсию  $\text{TiO}_2$  (~ 92 %).

Таблица 2 — Мольное соотношение  $\text{C}/\text{TiO}_2$  в зависимости от времени проведения реакции

Время, мин		0	10	20	30	40	50
$\text{C}/\text{TiO}_2$	Опыт 1	1,07	0,97	0,84	0,72	0,64	0,64
	Опыт 2	2,00	2,24	3,25	7,22	13,06	-

На рисунке 2 представлены конверсии оксидов железа, алюминия и редких металлов, содержащихся в концентрате, в зависимости от начального мольного соотношения  $\text{C}/\text{TiO}_2$ . При мольном соотношении  $\text{C}/\text{TiO}_2 = 2$  конверсия оксидов металлов достигает практически максимального значения. Таким образом, процесс хлорирования кварц-лейкоксового концентрата следует вести при начальном мольном соотношении  $\text{C}/\text{TiO}_2$  около 2, так как в этом случае обеспечивается необходимый избыток восстановителя и максимальная конверсия диоксида титана и оксидов других металлов.

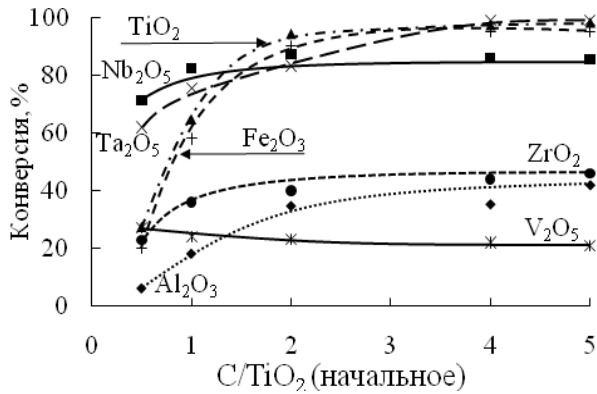


Рисунок 2 — Конверсия различных компонентов концентрата в зависимости от начального мольного соотношения  $C/TiO_2$  за 30 минут протекания экспериментов

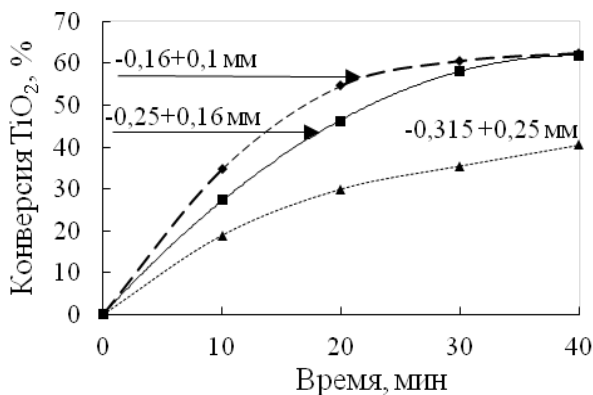


Рисунок 3 — Конверсия  $TiO_2$  в зависимости от времени при различном начальном размере фракции кокса

Дробление кокса на шаровых мельницах обеспечивает максимальный выход зерен с размером  $\leq 0,315$  мм около 72 %. При этом почти 43 % зерен имеют размер  $-0,25+0,16$  мм; 25 % зерен были крупнее, а 32 % - мельче этой фракции. Следовательно, при использовании фракции зерен  $\leq 0,315$  мм 75 % от их общего количества обеспечивают максимальную скорость процесса хлорирования. Кроме того, в процессе хлорирования размер частиц кокса уменьшается за счет истирания и расходования на реакции. Таким образом, выбор кокса с размером частиц  $\leq 0,315$  мм является технологически обоснованным и экономически целесообразным.

На рисунке 4 приведены зависимости конверсий  $TiO_2$  от длительности опыта при различной крупности фракции кварц-лейкоксового концентрата. Наибольшая конверсия  $TiO_2$  наблюдается при хлорировании самых мелких зерен концентрата. Учитывая фракционный состав кварц-лейкоксового концентрата (рисунок 5), была рассчитана конверсия диоксида титана для концентрата, состоящего из фракций разного размера. Так,

С целью исследования влияния размера зерен кокса на процесс хлорирования кварц-лейкоксового концентрата и определения требований к размеру зерен кокса при его дроблении были проведены серии экспериментов, результаты обработки которых представлены на рисунке 3.

Нефтяной кокс не является пористым веществом и скорость гетерофазной реакции с его участием пропорциональна внешней поверхности его частиц. Расчет суммарной поверхности 1 мл спокойного слоя кокса (с учетом гипотезы Кеплера) показал, что для фракции  $-0,315+0,25$  мм она составит  $27,9 \text{ см}^2$ , для зерен  $-0,25+0,16$  мм -  $38,5 \text{ см}^2$ , а для зерен  $-0,16+0,1$  мм -  $60,7 \text{ см}^2$ . Из данных рисунка 3 видно, что изменение величины конверсии диоксида титана коррелирует с величиной изменения суммарной поверхности зерен кокса при их разных диаметрах.



для концентрата с размером частиц  $\leq 0,315$  мм, при длительности процесса хлорирования 50 минут конверсия  $\text{TiO}_2$  составит 91,3 %, а концентрата с размерами частиц  $\leq 0,25$  мм - 94 %.

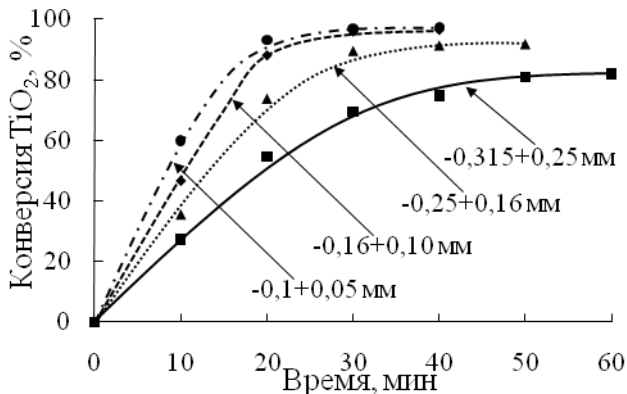


Рисунок 4 — Конверсия  $\text{TiO}_2$  в зависимости от времени для фракций кварц-лейкоксового концентрата различных классов крупности

В случае переработки в реакторе кипящего слоя концентрата крупностью  $\leq 0,25$  мм, обеспечивающего самую высокую конверсию  $\text{TiO}_2$ , около четверти от всего исходного концентрата необходимо подвергать измельчению и рассеиванию, что потребует дополнительного оборудования и существенно увеличит энергозатраты. При этом конверсия  $\text{TiO}_2$ , исходя из приведенных данных, увеличится всего на 2,7 %. Таким образом, для процесса получения тетрахлорида титана рационально использование титансодержащего сырья с размером зерен  $\leq 0,315$  мм.

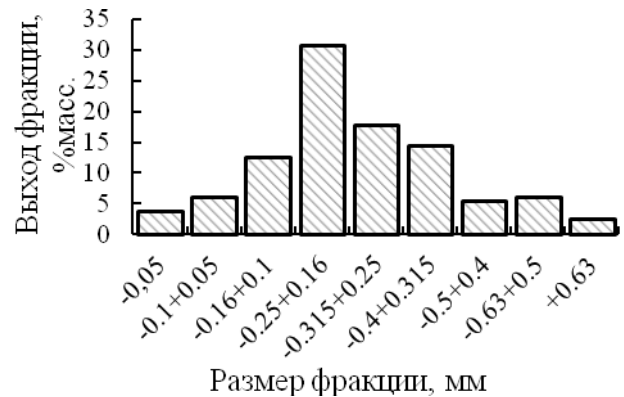


Рисунок 5 — Гранулометрический состав кварц-лейкоксового концентрата

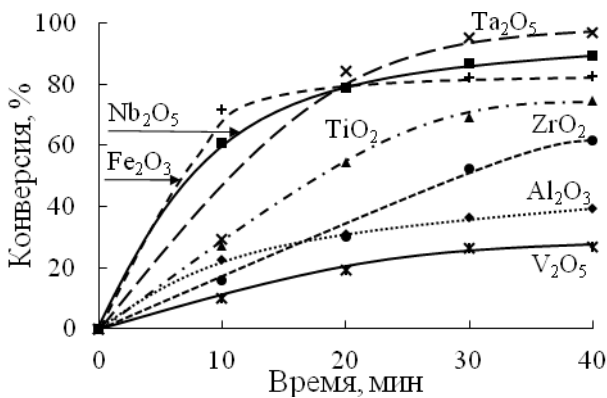


Рисунок 6 — Конверсии оксидов металлов в зависимости от времени для фракции кварц-лейкоксового концентрата  $-0,315+0,25$  мм ( $T = 850$  °C)

На рисунке 6 приведены конверсии диоксида титана и оксидов других металлов, содержащихся в кварц-лейкоксовом концентрате с размером зерен  $-0,315+0,25$  мм в зависимости от длительности опыта. Оксиды железа характеризуются наибольшей скоростью хлорирования: за первые 10 минут их конверсия составляет 78 %, при этом наблюдается очень слабая зависимость конверсии соединений железа от размера частиц сырья. Хлорное железо, образующееся в результате реакции хлорирования, десорбируется, оставляя поры в частицах концентрата, что увеличивает площадь поверхности для последующей реакции хлорирования  $\text{TiO}_2$ .

Эксперименты показали, что скорость хлорирования соединений тантала не зависит от крупности частиц исходного сырья и пропорциональна конверсии соединений железа. Это

связано с тем, что, как правило, тантал содержится в виде комплексных соединений с железом, что и объясняет наблюдаемые закономерности.

Для изучения влияния температуры на процесс хлорирования кварц-лейкоксового концентрата была проведена серия опытов, условия и результаты которых представлены на рисунке 7. Определение энергии активации реакции хлорирования диоксида титана было проведено по методу начальных скоростей. Зависимость логарифма константы скорости от обратной температуры представлена на рисунке 8.

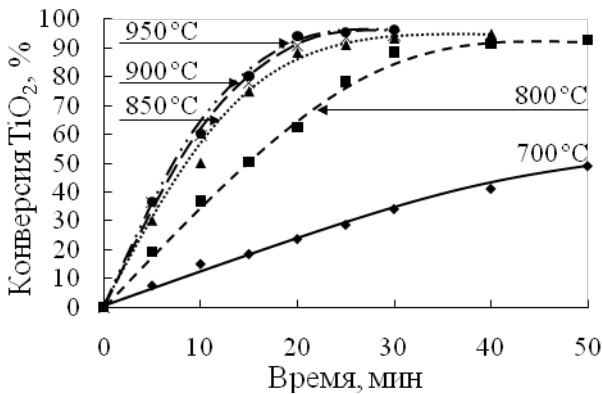


Рисунок 7 — Конверсия  $\text{TiO}_2$  в зависимости от времени при различных температурах

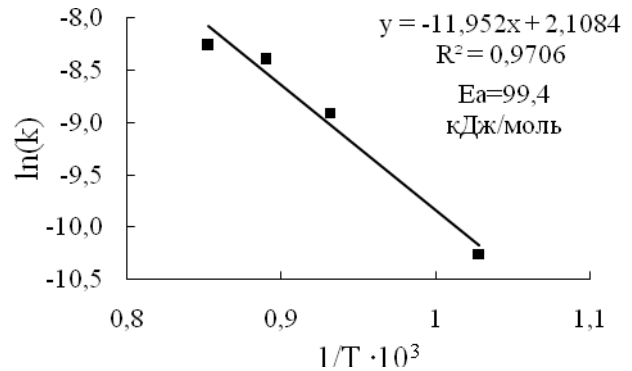


Рисунок 8 — Линеаризация уравнения Аррениуса (реакция хлорирования диоксида титана)

Расчеты показали, что в интервале температур 700-900 °C энергия активации составляет  $99370 \pm 730$  Дж/моль (при точности определения константы скорости  $\pm 7,5$  %). Такая величина энергии активации свидетельствует о том, что в изученном интервале температур при величине зерен концентрата  $\leq 0,315$  мм процесс протекает в кинетической области.

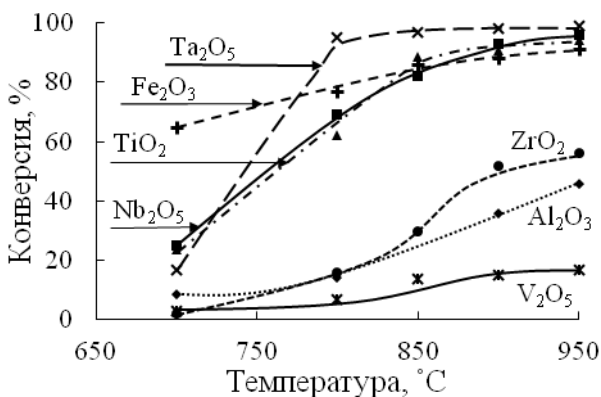


Рисунок 9 — Конверсии компонентов кварц-лейкоксового концентрата в зависимости от температуры за 20 минут протекания экспериментов

металлов входят в состав рутила. Ко второй группе относятся соединения алюминия, циркония и ванадия.

На рисунке 9 представлены конверсии оксидов металлов, содержащихся в кварц-лейкоксовом концентрате в зависимости от температуры через 20 минут после начала хлорирования. Аналогично описанному выше, по своей реакционной способности соединения металлов можно разбить на две группы: первая группа, в которую входят титан, железо, ниобий и тантал, во всем изученном интервале температур показывают наибольшую конверсию. Соединения этих

На основании проведенных исследований можно рекомендовать проведение процесса хлорирования кварц-лейкоксового концентрата при температурах 800-850 °С.

Реактор кипящего слоя является реактором вытеснения по газу. Следовательно, при проведении экспериментов по влиянию концентрации хлора на процесс получения тетрахлорида титана, варьировать парциальное давление хлора можно было изменяя его начальную концентрацию при подаче в реактор, что и было сделано.

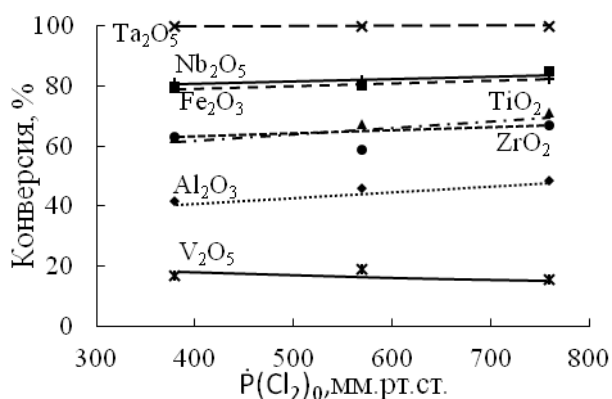
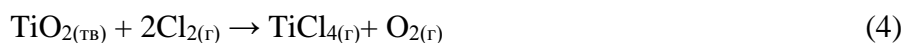
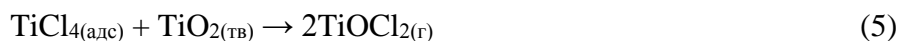


Рисунок 10 — Конверсии компонентов кварц-лейкоксового концентрата в зависимости от начального парциального давления хлора за 40 минут протекания экспериментов

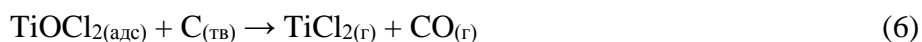
Промежуточное соединение - оксихлорид титана (TiOCl<sub>2</sub>). Den Hoed, P. с коллегами экспериментально показали, что даже при температурах выше 600 °С скорость взаимодействия хлора с диоксидом титана невелика и обеспечивает получение лишь небольших количеств тетрахлорида титана:



Тетрахлорид титана адсорбируется на поверхности диоксида титана (кварц-лейкоксового концентрата), реагирует с ним с получением оксихлорида титана:



Оксихлорид титана десорбируется с поверхности диоксида титана (кварц-лейкоксового концентрата), диффундирует к поверхности углеродной частицы (нефтяного кокса), адсорбируется на ней, взаимодействует с углеродом с образованием дихлорида титана и оксида углерода:



Дихлорид титана взаимодействует с газообразным хлором с получением тетрахлорида титана:



Представленные данные (рисунок 10) показывают, что конверсия всех оксидов металлов, входящих в состав кварц-лейкоксового концентрата, не зависит от концентрации хлора.

В соответствии с уравнениями (1) и (2) получение тетрахлорида титана происходит при взаимодействии двух твердых реагентов и газообразного хлора. В литературе описано несколько возможных механизмов протекания этого процесса. Вероятнее всего образование тетрахлорида титана идет через

Образовавшийся по реакции (7) тетрахлорид титана вновь адсорбируется на поверхности диоксида титана и реагирует с ним.

Таким образом, при хлорировании кварц-лейкоксового концентрата имеет место автокатализ тетрахлоридом титана - самоускорение процесса конечным продуктом реакции. Приведенный механизм процесса хлорирования диоксида титана объясняет роль и участие двух твердых и одного газообразного реагентов в процессе получения тетрахлорида титана и независимость скорости процесса от концентрации хлора. Реакциями, определяющими скорость процесса хлорирования диоксида титана, могут быть или реакция (5) взаимодействия тетрахлорида титана с диоксидом титана, или реакция (6) взаимодействия оксихлорида титана с коксом, то есть такие реакции, в кинетическое уравнение которых не входит концентрация хлора.

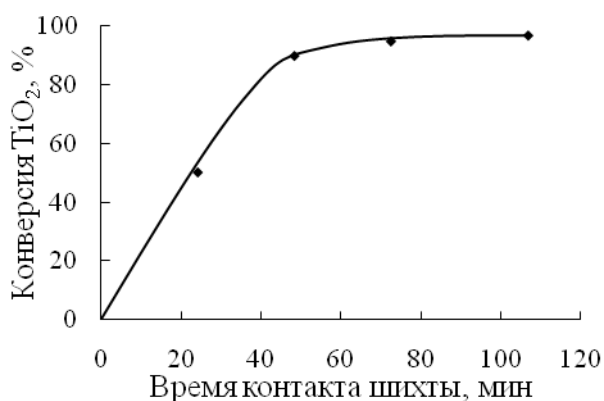


Рисунок 11 — Конверсия TiO<sub>2</sub> в зависимости от времени контакта шихты

На рисунке 11 представлены результаты обработки экспериментов по влиянию условного времени контакта на конверсию диоксида титана в кварц-лейкоксовом концентрате. Эксперименты показали, что в непрерывном режиме в реакторе кипящего слоя при условном времени контакта 60 минут конверсия диоксида титана достигает 92 %. Дальнейшее

увеличение времени контакта практически не приводит к возрастанию конверсии TiO<sub>2</sub>.

**Хлорирование автоклавного концентрата** На рисунке 12 представлены конверсии диоксида титана при различных начальных мольных соотношениях C/TiO<sub>2</sub> в зависимости от длительности опытов. Эксперименты проводились при 750 °С, т.е. при температуре на 100 °С ниже, чем были проведены аналогичные эксперименты по хлорированию кварц-лейкоксового концентрата. При этом, полученные в обоих случаях конверсии соединений металлов были близки. Опыты показали, что только при C/TiO<sub>2</sub> ≥ 2 процесс хлорирования диоксида титана протекает достаточно интенсивно, и через 40 минут его конверсии составляет 95 %. Увеличение мольного соотношения C/TiO<sub>2</sub> до 4 и 5 не приводит к заметному росту конверсии диоксида титана. При C/TiO<sub>2</sub> = 1 скорость процесса хлорирования TiO<sub>2</sub> значительно ниже, и через 40 минут его конверсия не превысила 62 %. Как и в случае переработки кварц-лейкоксового концентрата, при мольном соотношении

$C/TiO_2 = 1$  процесс хлорирования идет в недостатке углерода, поскольку достаточно велика доля реакций (2) и (3), приводящих к повышенному расходу восстановителя.

Результаты экспериментов по зависимости конверсии других оксидов металлов, содержащихся в автоклавном концентрате, приведены на рисунке 13.

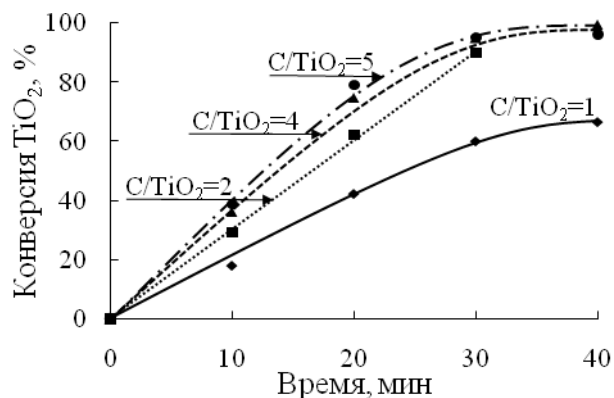


Рисунок 12 — Конверсия  $TiO_2$  в зависимости от времени при различном начальном мольном соотношении  $C/TiO_2$  (автоклавный концентрат)

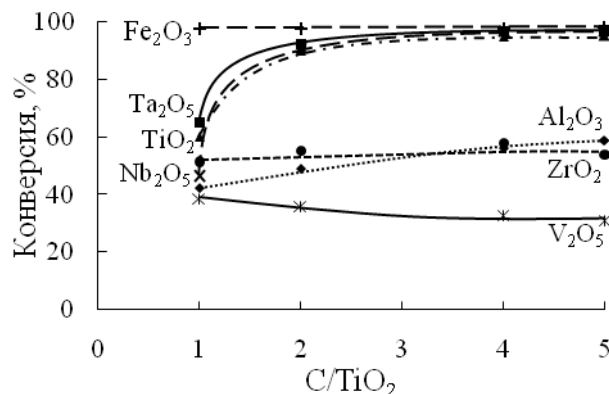


Рисунок 13 — Конверсии различных компонентов автоклавного концентрата в зависимости от начального мольного соотношения  $C/TiO_2$  за 30 минут протекания экспериментов

Полученные зависимости конверсии соединений металлов через 30 минут хлорирования автоклавного концентрата по виду аналогичны зависимостям, полученным при хлорировании кварц-лейкоксового концентрата. Исключением является практически полная конверсия соединений железа (более 97 %), достигаемая в первые минуты хлорирования, и практически не зависящая от мольного соотношения  $C/TiO_2$ . Увеличение удельной поверхности частиц концентрата за счет выщелачивания кварца, вероятней всего, приводит к значительному увеличению поверхности оксидов железа, и, как следствие, к увеличению скорости хлорирования. Изменения конверсий соединений тантала и ниобия в зависимости от соотношения  $C/TiO_2$  по своему виду совпадают с изменением конверсии диоксида титана. Основное количество соединений тантала и ниобия распределено в массе кристаллов рутила, чем и объясняется изменение их конверсии пропорционально прореагировавшему диоксиду титана.

Таким образом, процесс хлорирования автоклавного концентрата следует проводить при мольном соотношении  $C/TiO_2 \geq 2$ , поскольку именно это соотношение обеспечивает необходимый избыток восстановителя и максимальную конверсию диоксида титана и оксидов других редких металлов.

На рисунке 14 представлены данные по конверсии диоксида титана в зависимости от размера зерен автоклавного концентрата при различной длительности опытов.

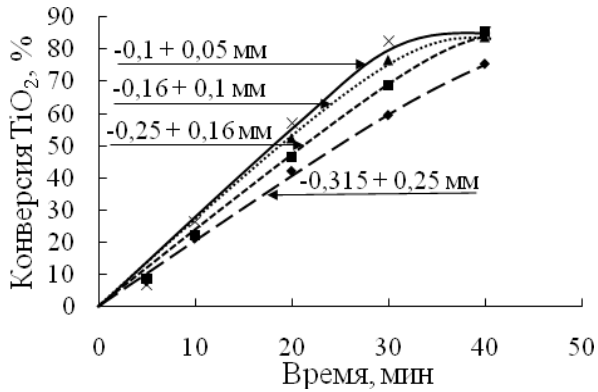


Рисунок 14—Конверсия  $TiO_2$  в зависимости от времени при различном начальном размере фракции автоклавного концентрата

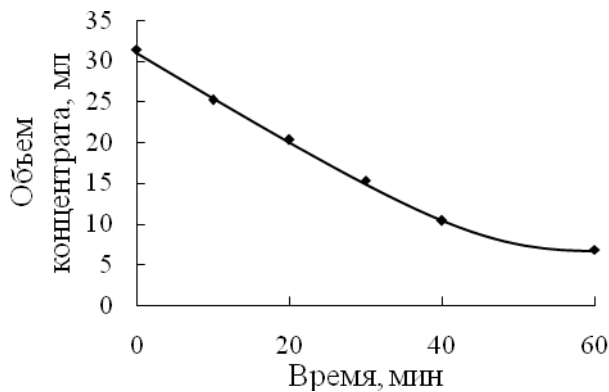


Рисунок 15 — Объем автоклавного концентрата в зависимости от времени хлорирования

Следовательно, каким бы ни был начальный размер частиц автоклавного концентрата, через 40 и более минут со времени начала хлорирования его частицы значительно уменьшаются в размерах, усредняются, и их первоначальный размер практически не сказывается на скорости превращения диоксида титана. Различие в скорости процесса хлорирования концентрата с различным размером частиц наблюдается только в первые 30 минут. На основании проведенных исследований можно рекомендовать для процесса получения тетрахлорида титана в реакторе кипящего слоя использование автоклавного концентрата с размером зерен  $\leq 0,315$  мм.

На рисунке 16 приведена зависимость конверсий  $TiO_2$  от времени, полученная в результате хлорирования автоклавного концентрата при различных температурах. При температуре  $750^\circ C$  конверсия диоксида титана в автоклавном концентрате составляет 94,7 %.

Таким образом, выщелачивание кварц-лейкоксового концентрата, имеет выраженный положительный эффект, заключающийся в снижении температуры процесса на  $100^\circ C$  при сохранении высокой степени превращения диоксида титана.

Как и при хлорировании кварц-лейкоксового концентрата (рисунок 4), уменьшение размера зерен автоклавного концентрата приводит к увеличению конверсии  $TiO_2$ . Однако, различие между конверсией диоксида титана при хлорировании отличающихся по размеру зерен не столь существенно. При хлорировании автоклавного концентрата, содержание кварца в котором составляет 7-10 %, наблюдается значительное изменение объема его частиц.

На рисунке 15 приведена величина объема автоклавного концентрата (в спокойном состоянии) с первоначальным размером зерен  $-0,315+0,25$  мм в зависимости от длительности его хлорирования. Через 40-60 минут объем автоклавного концентрата в реакторе уменьшается более чем в 4,5 раза.

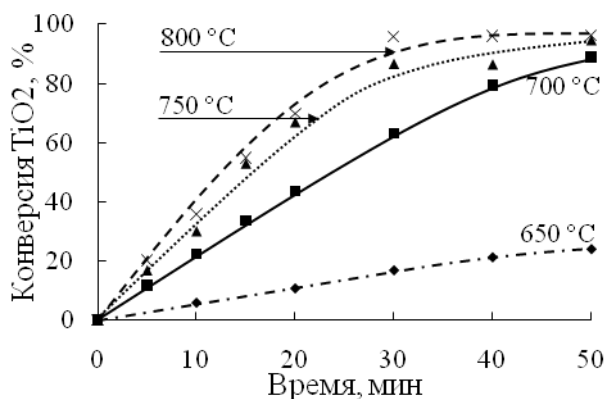


Рисунок 16—Конверсия  $TiO_2$  в зависимости от времени при различных температурах хлорирования автоклавного концентрата.

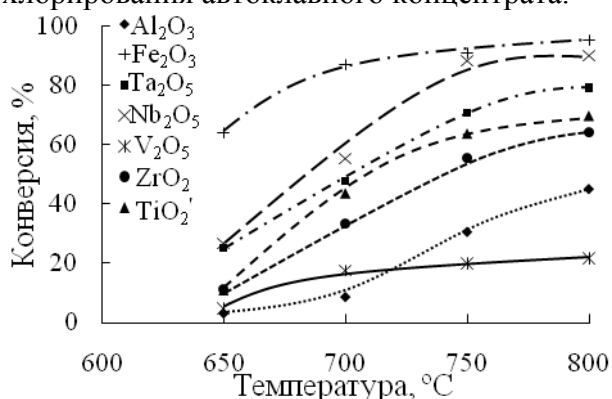


Рисунок 17 — Конверсии компонентов автоклавного концентрата в зависимости от температуры за 20 минут протекания экспериментов

На рисунке 17 приведены конверсии диоксида титана и других соединений, содержащихся в автоклавном концентрате, от температуры за опыт длительностью 20 минут.

Увеличение температуры приводит к росту скорости хлорирования оксидов металлов. Также как и для кварц-лейкоксового концентрата, примеси оксидов металлов можно разделить на две группы. С наибольшей скоростью хлорируются оксиды железа, тантала и ниобия, входящие в состав рутила. Ко второй группе относятся оксиды ванадия, алюминия и циркония, скорость хлорирования которых ниже.

В таблице 3 приведены оптимальные условия процессов хлорирования кварц-лейкоксового и автоклавного концентратов в реакторе кипящего слоя, полученные на основании проведенных исследований.

Таблица 3 — Оптимальные условия проведения процессов хлорирования концентратов

Наименование параметра	Кварц-лейкоксовый концентрат	Автоклавный концентрат
Температура, °C	800-850	750-800
Условное время контакта, мин	60	60
Линейная скорость газового потока, м/с	0,1	0,1
Размер частиц концентрата, мм	$\leq 0,315$	$\leq 0,315$
Размер частиц кокса, мм	$\leq 0,315$	$\leq 0,315$
Мольное соотношение $C/TiO_2$	$\geq 2$	$\geq 2$
Мольное соотношение $Cl_2/TiO_2$	$\geq 2$	$\geq 2$
Конверсия $TiO_2$ , %	92	95

Анализ приведенных данных показывает, что процесс хлорирования автоклавного концентрата протекает с большей скоростью, чем процесс хлорирования кварц-лейкоксового концентрата: конверсия диоксида титана достигает максимальной величины – 95 % при температуре на 100 °C ниже. При использовании автоклавного концентрата съем тетраоксида титана с единицы объема реактора хлорирования почти в 1,5 раза выше, чем в процессе с кварц-лейкоксовым концентратом. Тем не менее, обогащение кварц-

лейкоксенового концентрата Ярегского нефтетитанового месторождения (~300 долларов за тонну), с одной стороны, приводит к крайне дорогому продукту (~ 1300 долларов за тонну), неконкурентоспособному на рынке сырья, а, с другой стороны, эффект увеличения конверсии диоксида титана на 3 % несущественен по сравнению с затратами на его получение.

На основании приведенных выше доводов для создания промышленного производства тетрахлорида титана рекомендуется процесс хлорирования кварц-лейкоксенового концентрата Ярегского нефтетитанового месторождения, как наиболее технологически обоснованный и экономически целесообразный.

На рисунке 18 представлена блок-схема опытно-промышленной установки процесса.

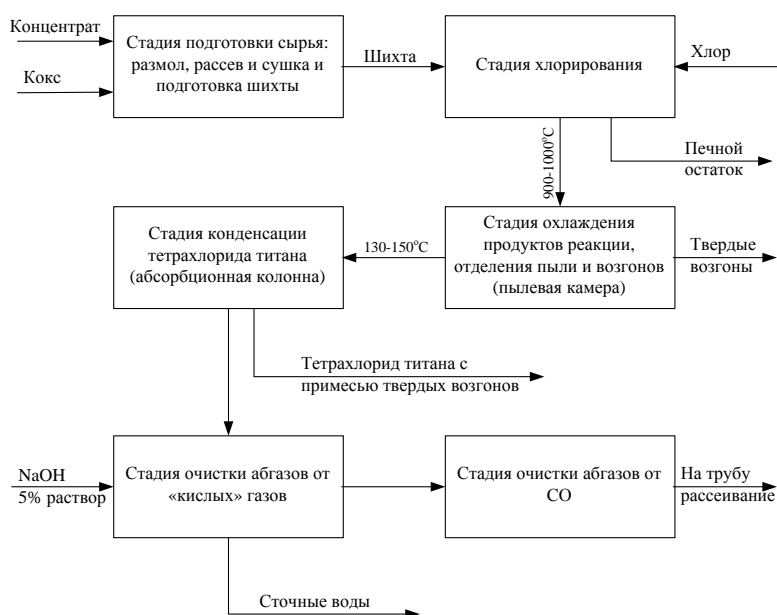


Рисунок 18 — Блок-схема опытно-промышленной установки хлорирования

По результатам проведенных исследований разработаны и выданы ОАО "ЯрегаРуда" исходные данные для проектирования опытно-промышленной установки хлорирования титансодержащего концентрата мощностью 480 тонн в год.

### Выводы

1. Исследованы усредненные образцы кварц-лейкоксенового и автоклавного концентратов Ярегского нефтетитанового месторождения. Показано, что диоксид титана в кварц-лейкоксеновом концентрате входит в состав зерен лейкоксона в виде рутила (сагенитовой решетки). Диоксид кремния представлен в виде включений тонкозернистого кварца в зернах лейкоксона, а также содержится в виде отдельных зерен кварца и кварц-лейкоксеновых агломератов, при этом роль интерстиций (связок) между зернами выполняет алюмосиликат. Основными минеральными компонентами автоклавного концентрата являются рутил, остатки



непрореагировавшего кварца и содалит. В обоих концентратах содержатся соединения редких металлов: тантала, ниобия, циркония и ванадия.

2. Исследован процесс хлорирования кварц-лейкоксового и автоклавного концентратов в реакторе кипящего слоя. Определены оптимальные условия проведения процессов: размер частиц зерен концентратов и нефтяного кокса  $\leq 0,315$  мм; линейная скорость газового потока  $\geq 0,1$  м/с; условное время контакта 60 мин.; мольное соотношение  $C/TiO_2 \geq 2$ ; температура хлорирования 750-850 °С. При этих условиях конверсия диоксида титана в кварц-лейкоксовом концентрате составляет 92 %, а в автоклавном – 95 %.
3. Исследованы реакции хлорирования соединений редких металлов, содержащихся в ярегских концентратах. Определено, что соединения тантала и ниобия хлорируются практически полностью, конверсия циркония и ванадия составляет около 50 %.
4. Рассчитана энергия активации реакции хлорирования диоксида титана, содержащегося в ярегских концентратах, равная 99,4 кДж/моль. Предложен механизм процесса.
5. На основании проведенных исследований рекомендовано использование в качестве исходного сырья в промышленной технологии получения тетрахлорида кварц-лейкоксового концентрата.
6. Разработана принципиальная технологическая схема узла хлорирования титанового концентрата в присутствии нефтяного кокса, рассчитаны материальный баланс схемы и тепловой баланс реактора хлорирования, определены расходные коэффициенты сырья и материалов.
7. По результатам проведенных исследований разработаны и выданы ОАО "ЯрегаРуда" исходные данные для проектирования опытно-промышленной установки хлорирования титанового концентрата мощностью 480 тонн в год.

#### **Публикации по теме диссертации**

1. Занавескин К.Л., Масленников А.Н., Махин М.Н., Занавескин Л.Н. Особенности химического и минерального состава чернового кварц-лейкоксового концентрата Ярегского месторождения // Обогащение руд. 2015. №5. С.25-32.
2. Занавескин К.Л., Масленников А.Н., Дмитриев Г.С, Занавескин Л.Н. Автоклавная переработка кварц-лейкоксового концентрата Ярегского месторождения // Цветные металлы. 2016. №3. С.49-56.

3. Занавескин К.Л., Лукашев Р.В., Масленников А.Н., Терехов А.В., Махин М.Н., Занавескин Л.Н. Получение пористых материалов из лейкоксенового концентрата // Неорганические материалы. 2016. том 52. №8. С. 858-864.
4. Занавескин К.Л., Масленников А.Н., Махин М.Н., Занавескин Л.Н. Влияние гранулометрического состава на переработку автоклавного концентрата Ярегского месторождения на тетрахлорид титана // Цветные металлы. 2016. №10. С.31-37.
5. Занавескин К.Л., Масленников А.Н., Занавескина С.М., Дмитриев Г.С. Обогащение лейкоксена Ярегского месторождения методом автоклавного выщелачивания // Обогащение руд. 2016. №6. С.14-20.
6. Занавескин К.Л., Занавескина С.М., Масленников А.Н., Политова Е.Д., Власенко В.И., Занавескин Л.Н. Активация кварц-лейкоксенового концентрата для переработки в тетрахлорид титана. // Журнал прикладной химии. 2016. Т.89. Вып.11. С.48-54.
7. Масленников А.Н., Занавескин К.Л., Занавескин Л.Н. Влияние состава и строения руды на технологию синтеза тетрахлорида титана // Тез. Докл. XIV Международная научно-техническая конференция “Наукоемкие химические технологии-2012”, 21-25 мая 2012 г. – Тула. С.336.
8. Занавескин К.Л., Масленников А.Н., Занавескина С.М. Переработка кварц-лейкоксенового концентрата в тетрахлорид титана // Тез. Докл. Международная научно-техническая конференция “СМЗ”: 80 лет на службе отечества. 2016. – Соликамск. С.18-19.
9. Занавескин К.Л., Масленников А.Н., Махин М.Н. Получение тетрахлорида титана из кварц-лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения // Тез. Докл. V Международная конференция-школа по химической технологии: сб. тезисов докладов сателитной конференции XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, 16-20 мая 2016 г. – Волгоград: ВолГТУ. 2016. Т.2. С.211-213.