

Филиал акционерного общества “Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я. Карпова”

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Занавескин Леонид Николаевич

Москва – 2017 год

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	8
2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	33
2.1. Исходные материалы.....	33
2.2.Методики проведения экспериментов.....	33
2.3.Методы анализа.....	42
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	45
3.1. Изучение химического и минералогического состава кварц-лейкоксового концентрата Ярегского месторождения.....	49
3.2. Изучение процесса хлорирования кварц-лейкоксового концентрата	50
3.3.Изучение процесса хлорирования автоклавного концентрата	61
4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	69
4.1. Изучение химического и минералогического состава кварц-лейкоксового концентрата Ярегского месторождения.....	70
4.2. Изучение процесса хлорирования кварц-лейкоксового концентрата.....	78
4.3.Изучение процесса хлорирования автоклавного концентрата.....	98
4.4.Материальный и тепловой балансы, принципиальная технологическая схема и расходные коэффициенты процесса получения $TiCl_4$ хлорированием кварц-лейкоксового концентрата в реакторе кипящего слоя.....	113
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	124
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	126

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Тетрахлорид титана — важный продукт химической промышленности, получаемый в результате переработки титансодержащих концентратов по хлорной технологии. Дальнейшая переработка TiCl_4 позволяет получить пигментный диоксид титана и титановую губку. В мире производится более 6 млн т в год диоксида титана — основного белого пигмента, который находит применение в лакокрасочной промышленности, производстве бумаги, пластмасс, резины, керамики и др. Потребность промышленности России составляет 75—100 тыс. т и практически полностью покрывается за счет импорта.

Вторым важным продуктом переработки тетрахлорида титана является губчатый титан, используемый для получения металлического титана и его сплавов. Основными потребителями титана являются космическая и авиационная промышленность, а также судостроение, машиностроение, медицина и многие другие отрасли промышленности.

Сырьем для производства тетрахлорида титана являются титансодержащие минералы - ильменит и рутил. Объёмы производства концентратов ильменита и рутила в мире в 2014 году составили 7,15 млн т. Россия обладает крупными балансовыми запасами диоксида титана, однако качество российской сырьевой базы титана в целом невысоко. Добыча титана 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 по хлорной технологии. Однако, для реализации этого должна быть разработана соответствующая

ресурсосберегающая и экологически чистая технология, что и является основной задачей настоящего исследования.

Хлорный способ промышленного получения диоксида титана был изобретен компанией DuPont (США) в 1950 году и стал доминирующим из-за возможности получения высококачественного пигмента с низким уровнем отходов. На большинстве современных предприятий для получения тетрахлорида титана используется процесс хлорирования титансодержащего сырья в реакторах кипящего слоя. Однако, все эти процессы используют высококачественное сырье с содержанием диоксида титана 95-98 %. Выше было отмечено, что в России нет сырья такого качества.

Несмотря на проведение за последние десятилетия большого количества исследований, проблема использования кварц-лейкоксового концентрата Ярегского месторождения в качестве титанового сырья остается нерешенной. Основные работы сводятся к использованию различных физико-химических методов обогащения для удаления кремнезема, а основным способом является автоклавное выщелачивание. 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-лейкоксового, так и автоклавного концентратов Ярегского нефтетитанового месторождения, что не позволяет сделать технологически обоснованный выбор между различными видами сырья — кварц-лейкоксовым или автоклавным концентратом.

Решая вопрос перспективы создания производства тетрахлорида титана на базе концентратов ярегского месторождения, необходимо провести исследования процесса хлорирования как кварц-лейкоксового концентрата, так и обогащенного методом выщелачивания (автоклавного концентрата), и экспериментально обосновать необходимость использования того или вида сырья при создании промышленного производства.

Целью настоящей работы является исследование процессов хлорирования кварц-лейкоксового и автоклавного концентратов Ярегского месторождения,

выбор перспективного сырья и разработка принципиальной технологической схемы узла хлорирования в реакторе кипящего слоя.

Для достижения данной цели следует решить следующие **задачи**:

- 1) изучение химического и минералогического состава кварц-лейкоксового концентрата Ярегского месторождения, а также продукта его обогащения — автоклавного концентрата;
- 2) исследование процессов хлорирования кварц-лейкоксового 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 работы

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 лейкоксов.
2. Впервые исследованы процессы хлорирования кварц-лейкоксового 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

1. Определены оптимальные условия хлорирования титановых концентратов в реакторе кипящего слоя.
2. Обоснован выбор перспективного титанового сырья (автоклавного 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 т в год.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Физико-химические основы процессов хлорирования кварц-лейкоксового и автоклавного концентратов Ярегского нефтетитанового месторождения.
2. Оптимальные параметры процессов хлорирования кварц-лейкоксового и автоклавного концентратов в реакторе кипящего слоя.
3. Принципиальная технологическая схема узла хлорирования титановых концентратов в реакторе кипящего слоя.

Личный вклад соискателя заключается в общей постановке задач, отработке методик анализа и проведения экспериментов, проведении экспериментов, анализе и интерпретации полученных данных, оформлении статей. Приведенные в диссертации результаты получены либо самим автором, либо при его участии.

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» (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 литературы.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Тетрахлорид титана — важный продукт химической промышленности, получаемый в результате переработки титансодержащих концентратов по хлорной технологии. Дальнейшая переработка TiCl_4 позволяет получить пигментный диоксид титана и титановую губку. Более 90 % производимых титансодержащих концентратов идут на получение пигментного диоксида титана; в мире производится более 6 млн т в год [1]. Диоксид титана — основной белый пигмент, применяемый в лакокрасочной промышленности, производстве бумаги, пластмасс, резины, керамики и др.

Вторым важным продуктом переработки титансодержащих концентратов является губчатый титан, используемый для получения металлического титана и его сплавов. Основными потребителями титана являются космическая и авиационная промышленность, а также судостроение, машиностроение, медицина и многие другие отрасли промышленности [2].

Титан — один из самых распространенных элементов в земной коре, среди конструкционных материалов занимает четвертое место, уступая железу, алюминию и магнию. Известно 67 минералов титана, в основном магматического происхождения, титан в них находится, как правило, в оксидной форме [3]. Оксид титана существует в виде следующих минеральных форм — рутила, анатаза и брукита.

Основным сырьем для производства тетрахлорида титана являются ильменит и рутил, их мировые запасы превышают 2 млрд т [3]. При этом запасы ильменита оцениваются (в пересчёте на TiO_2) в 700 млн т. В основном они сосредоточены в Китае (29 %), Австралии (23 %), Индии (13 %), Южной Африке (9 %), Бразилии и Мадагаскаре (по 6 %), Норвегии (5 %) и Мозамбике (2 %). Мировые запасы рутила в пересчёте на чистый TiO_2 составляют 48 млн т. Основные запасы сосредоточены в Австралии (50 %), за ней следуют Южная Африка (17 %), Индия (15 %), Сьерра-Леоне (8 %) и Украина (5 %).

Объёмы производства концентратов ильменита и рутила в мире в 2014 году составили 7,15 млн т. На долю Канады пришлось 23 % производства ильменита, далее следуют Южная Африка и Австралия (по 12 %). При этом в мировом объёме выпуска рутила доля Австралии составляет 52 %, далее следуют Южная Африка (15 %) и Украина (12 %) [4].

Россия обладает крупными балансовыми запасами диоксида титана — 591,5 млн т; по их сумме страна занимает второе место в мире после Китая [5]. Однако качество отечественной сырьевой базы титана в целом невысоко. Добыча титана в России ведётся только попутно и в малых масштабах; доля страны в мировом производстве титановых концентратов едва превышает 1 %. Подавляющая часть российских запасов диоксида титана — 97,5 % — находится в коренных месторождениях, в том числе более половины — в древних литифицированных россыпях. В нелитифицированных россыпных месторождениях, из песков которых в мире производится почти две трети титановых концентратов, заключено лишь 2,5 % российских запасов [5].

В России эксплуатируется Куранахское месторождение, которое находится на северо-западе Амурской области. Основными продуктами переработки руд месторождения являются титаномagnetит с содержанием железа не ниже 61,5 % и ильменит с содержанием диоксида титана 48 — 50 %. Рудник и обогатительная фабрика принадлежат гонконгской фирме IRC Ltd. Объём выпуска ильменита на месторождении в Куранахе в 2012 году составил 125 тыс. т, а по итогам 2015 года должен был достичь 160 тыс. т. Однако, в связи нерентабельностью работы в декабре 2015 года собственник решил перевести рудник в режим поддержания работоспособности без выпуска товарного продукта. [4].

Таким образом, на сегодняшний день Россия практически не имеет собственного титанового сырья, пригодного для переработки хлорным или серноокислотным методами. Для обеспечения потребности действующих предприятий в сырье объём закупок титановых концентратов составляет около 100 млн долларов в год. При этом 75—100 тыс. т закупается пигментного диоксида титана.

Около половины российских запасов диоксида титана заключено в Ярегском нефтетитановом месторождении в Республике Коми. Месторождение залегает на глубине 150—280 м и представляет собой многоэтажную древнюю россыпь. Его руды – нефтеносные кварцевые песчаники с лейкоксеном – по содержанию диоксида титана (10,4 %) являются одними из самых богатых в России, но технология переработки диоксида титана из лейкоксена, импрегнированного включениями кремнезема, до сих пор не разработана.

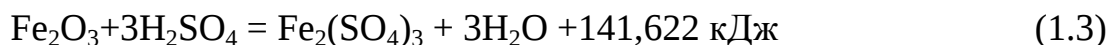
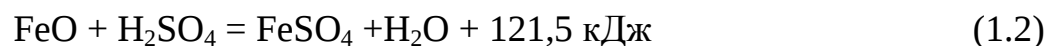
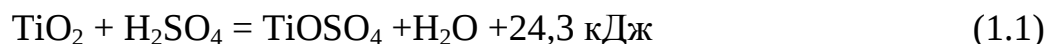
В 60-х годах различными научно-исследовательскими институтами СССР проводились исследования по обогащению ярегских нефтеносных песчаников. В работах [6—10] авторами предложено использование флотационного способа. Ярегские нефтеносные пески, содержащие в среднем 6-9 % тяжелой нефти, 10 % TiO_2 и 80 % SiO_2 подвергают дезинтеграции для получения однородного по размеру сырья. Нефть преимущественно смачивает титансодержащие частицы и не смачивает частицы кварца, что позволяет разделить нефтетитановую руду на кварц и нефтетитановый концентрат. Последний подвергают экстракции керосином, в результате чего получают титансодержащий концентрат, содержащий до 5 % остатка нефти. Для удаления остаточных органических соединений флотационный кварц-лейкоксеновый концентрат обжигают в роторной печи при температуре 1000 °С. Полученный после обогащения продукт содержит 47—52 % масс. диоксида титана 41—45 % масс. диоксида кремния, а также примеси соединений железа, алюминия, редких и редкоземельных элементов [6]. Кварц-лейкоксеновый концентрат, полученный при извлечении нефти по описанной выше технологии, может быть альтернативным импортному отечественным сырьем для производства пигментного диоксида титана и титановой губки по хлорной технологии. Однако, для реализации этого должна быть разработана соответствующая ресурсосберегающая и экологически чистая технология, что и является основной задачей настоящего исследования.

Если титановую губку можно получить, используя в качестве сырья только тетрахлорид титана, то пигментный диоксид титана может быть получен двумя способами: по сернокислотной и хлорной технологии. Сернокислотная

технология является, в определенной мере, устаревшей: все вновь вводимые производства диоксида титана, как правило, основаны на хлорной технологии.

Сернокислотная технология Доля пигментного диоксида титана, получаемого по сернокислотной технологии, в настоящее время составляет около 30 %. Этим способом могут перерабатываться перовскитовые, сфеновые, ильменитовые концентраты, а также титановые шлаки [23]. Технологические операции могут быть сведены к трем основным этапам:

1) вскрытие сырья с получением растворов сернокислотного титана и их очистка. В основе процесса переработки ильменитовых концентратов лежат следующие реакции:



2) гидролиз этих растворов с получением гидратов титана;

3) прокаливание гидратов с переводом их в диоксид титана [11—13].

Основными недостатками данной технологии являются ее многостадийность, периодичность процесса, высокий расход серной кислоты (4,0—4,5 т/тTiO₂). Для процесса характерно образование большого количества отходов – сульфата железа (более 3 т семиводного продукта на 1 т TiO₂), разбавленной 2—22 %-ной гидролизной серной кислоты (~2 т на 1 т TiO₂), а также относительно низкое качество продукта по сравнению с хлорной технологией.

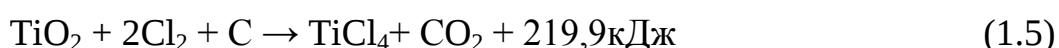
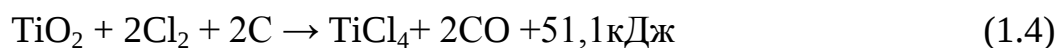
Кроме выше перечисленных недостатков, сернокислотный метод имеет еще одну особенность: низкая скорость растворения рутила в серной кислоте делает невозможной переработку рутиловых концентратов [14]. По этой причине концентраты, полученные из сырья Ярегского месторождения и состоящие на 90—96 % из рутила, не могут быть использованы на единственном в России предприятии, работающем по сернокислотной технологии — ПАО "Крымский титан". В разное время были предложены различные способы активации кварц-лейкоксового концентрата [15—22], однако они так и не были реализованы, так

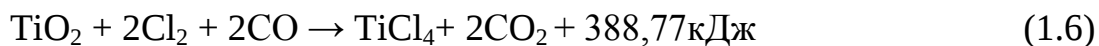
как их применение значительно увеличивает себестоимость получаемого пигмента (по сравнению с получением из ильменитового сырья).

Таким образом, несмотря на наличие крупных запасов минерального титансодержащего сырья, промышленные предприятия России вынуждены работать на импортируемом сырье из-за устаревших технологий его переработки. При этом, следует иметь в виду, что существующие в России мощности по производству диоксида титана не могут обеспечить потребность в нем промышленности страны, и существует настоятельная необходимость в строительстве новых производств.

Хлорная технология. Выше уже было отмечено, что в мире более половины пигментного диоксида титана производится по хлорной технологии. Хлор широко используют в промышленности редких и цветных металлов. Это объясняется его высокой реакционной способностью. Вследствие этого, при взаимодействии хлора с минеральным титансодержащим сырьем сравнительно легко образуются хлориды не только титана, но и других присутствующих металлов. Разнообразие свойств хлоридов, легкость взаимодействия их с другими химическими соединениями позволяет извлекать их из продуктов реакции, эффективно разделяя ценные компоненты. В этой связи одной из привлекательных сторон хлорной технологии производства тетрахлорида титана является возможность получения ряда металлов, производство которых возможно только через хлориды [11; 23]. Кроме того, данную технологию можно реализовать в непрерывном режиме. Благодаря высокой реакционной способности хлора степень перевода исходного сырья в хлориды может достигать 99 % [24]. Также следует отметить малостадийность, низкое число отходов, практически полное отсутствие сточных вод, возможность создания замкнутого цикла по хлору.

Процесс хлорирования титансодержащих концентратов проводится в присутствии восстановителя, и может быть описан следующими реакциями:





Образующийся тетрахлорид титана конденсируют и очищают от примесей. Из него диоксид титана можно получить методом гидролиза или сжиганием при высокой температуре [3]. Как правило, в качестве восстановителей используются твердые углеродные материалы (антрацит, кокс, древесный уголь) и газообразный СО [3; 11; 25].

Хлорным способом преимущественно перерабатывается титановое сырье с содержанием TiO_2 85—95 %. Титансодержащие концентраты представляют собой сложные системы, состоящие из различных соединений и твердых растворов, для которых термодинамические характеристики, как правило, отсутствуют [23]. Однако, для выяснения качественных закономерностей в первом приближении их можно рассматривать как смеси оксидов. Ниже приведена краткая характеристика минерального титансодержащего сырья, которое может быть в том или ином виде использовано в процессе хлорирования.

Натуральный рутил содержит 93—95 % TiO_2 в рутильной форме и является наиболее предпочтительным сырьем вследствие того, что содержит небольшое количество примесей и не требует дополнительного обогащения [26]. Однако, разведанные запасы рутиловых руд ограничены, а в РФ вообще отсутствуют. В результате, в последнее время все большее значение приобретают ильменитовые руды, запасы которых достаточно велики [3].

Ильменит — минерал подкласса сложных окислов, FeTiO_3 . Природные ильмениты, как правило, представляют собой твердые растворы переменного состава в системах FeTiO_3 — MgTiO_3 (гейкилит)— Fe_2O_3 (гематит) и FeTiO_3 — MgTiO_3 — MnTiO_3 (пирофанит)— Fe_2O_3 ; кроме того, присутствуют примеси Al, Si, Nb, Cr, Ca, V, Co, Ni. Ильменитовые концентраты получают методами гравитационного обогащения и магнитной сепарации. Иногда применяются методы магнетизирующего и восстановительного обжигов. Из тонкозернистых коллективных концентратов и тонковкрапленных титано-магнетитовых руд ильменит извлекается флотацией с жирнокислотными собирателями [23].

Учитывая большую концентрацию соединений железа в ильменитовом концентрате при содержании TiO_2 около 45—60 %, этот вид сырья преимущественно используется в качестве полупродукта для обогащения в синтетический рутил или титановый шлак.

Титановый шлак получают путем восстановительной рудотермической плавки ильменитовых концентратов в электродуговых печах. В качестве восстановителя используется, как правило, антрацит, поскольку он содержит минимальное количество примесей. Продуктами плавки являются титановый шлак, чугун и оксид углерода. Качество титанового шлака определяется содержанием TiO_2 и примесей. Шлак, применяемый в производстве TiCl_4 , по содержанию TiO_2 должен приближаться к рутиловому концентрату, т.е. содержать более 85 % TiO_2 [11]. Титановый шлак не должен содержать больших количеств оксидов марганца, хрома, магния, диоксида кремния, поскольку данные соединения являются либо труднохлорируемыми, либо соответствующие хлориды являются высококипящими продуктами и будут накапливаться в хлораторе.

Синтетический рутил получают различными способами из ильменита. В основе процессов Benetite (США), Murso (Австралия, Япония), Tiomin (Канада), Austrac (Австралия) лежит схема “восстановительный обжиг — выщелачивание” [26; 27]. Ильменитовые концентраты подвергают восстановительному обжигу для перевода оксидов железа в металлическую форму. Процесс проводят в аппаратах кипящего слоя при температуре 800—1100 °С с использованием природного газа в качестве восстановителя. Также применяются вращающиеся печи, где восстановителем служат нефтяной кокс, древесный уголь и другие реагенты. Затем проводится электромагнитная сепарация продукта восстановления с отделением металлического железа. На последнем этапе осуществляется выщелачивание железа, оксидов магния, марганца, хрома, кальция, алюминия, ванадия кислотами либо другими реагентами (FeCl_3 , NH_4Cl , H_2CO_3 , HCl , H_2SO_4) с их регенерацией. Полученный синтетический рутил содержит 90—95 % TiO_2 .

Известны также технологии селективного хлорирования ильменитовых концентратов с помощью хлора или хлороводорода, основанные на высокой реакционной способности оксидов железа в реакциях хлорирования [28].

Увеличение концентрации диоксида титана в кварц-лейкоксеновом концентрате может быть осуществлено методом автоклавного выщелачивания, предложенного в 60-х годах [6; 8; 29; 30]. Концентрат подвергают обработке раствором NaOH при повышенной температуре (190 °C) и давлении (10 атм.). В результате, концентрация диоксида титана возрастает до 86—90 %. В литературе описаны и некоторые другие методы обогащения кварц-лейкоксенового концентрата, в том числе выщелачиванием $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [31—34], магнитной и гравитационной сепарацией [35; 36], карботермическим восстановлением концентрата [37—41], сплавлением с содой [42—45], со щелочью [46].

Все описанные методы обогащения кварц-лейкоксенового концентрата в различной степени обеспечивают увеличение концентрации диоксида титана в продукте, но характеризуются большими затратами на закупку используемых реагентов, а также возникающими экологическими проблемами. Вопрос утилизации или использования образующихся стоков, содержащих значительные количества остаточной щелочи и солей кремневой кислоты, не решен.

Таким образом, анализ научно-технической литературы показал, что, как правило, в качестве сырья для производства тетрахлорида титана применяется минеральное природное или обогащенное сырье с высоким содержанием диоксида титана: природный рутил (93—95 % TiO_2); синтетический рутил (90—95 % TiO_2), а также титановый шлак (более 85 % TiO_2). Информация о возможности использования в процессе хлорирования титановых концентратов, по составу аналогичных ярегским, отсутствует.

Тетрахлорид титана в промышленности получают по технологиям, отличающимся, главным образом, типом используемого реактора хлорирования. Наиболее старой является технология, процесс хлорирования в которой осуществляется в шахтных реакторах или шахтных электропечах [11; 47—49]. Кроме того, до настоящего времени работают производства, в которых процесс

хлорирования титанового сырья проводится в расплаве солей [50]. Но наиболее прогрессивными являются технологии с использованием реакторов кипящего слоя [51—58].

Хлорирование в шахтном хлораторе. Рутил, титановые шлаки и др. титансодержащее сырье хлорируют в виде брикетов с нефтяным коксом [3; 23; 59]. На скорость хлорирования оказывают влияние состав и помол шихты, размеры брикетов, пористость и т.д. [23]. Основными стадиями этого гетерогенного процесса являются подвод хлора к поверхности брикета, его диффузия внутрь брикета и, собственно, химическая реакция. Первый процесс определяется гидродинамикой газовых потоков. Массоперенос хлора вглубь брикета сопровождается химической реакцией, в результате которой образуется зона хлорирования, имеющая некоторую протяженность. С течением времени зона хлорирования перемещается к центру брикета, вместо нее образуется зона непрохлорированного «огарка». Глубина зоны хлорирования зависит от температуры, и при 400-450 °С ее глубина обычно превышает радиус брикета, что обеспечивает постоянство концентрации хлора по всему объему пор брикета. Естественно, что при этом реакция протекает во всем объеме брикета (кинетическая область). С повышением температуры константа скорости реакции возрастает более интенсивно, чем коэффициент диффузии газов, в результате чего процесс переходит в переходную, а затем в диффузионную область [23].

На Рисунке 1.1 представлена схема шахтной электропечи полунепрерывного действия. Нижняя часть печи заполнена угольной или графитовой насадкой, разогреваемой электрическим током до температуры ~ 700 °С, которой достаточно для поддержания в расплавленном состоянии образующихся высококипящих хлоридов магния, кальция и железа. На слой насадки загружается шихта в виде брикетов. Подогретый хлор интенсивно реагирует с шихтой практически нацело (до остаточного содержания 0,01 % об.), происходит увеличение температуры в зоне хлорирования до ~ 1100 °С.

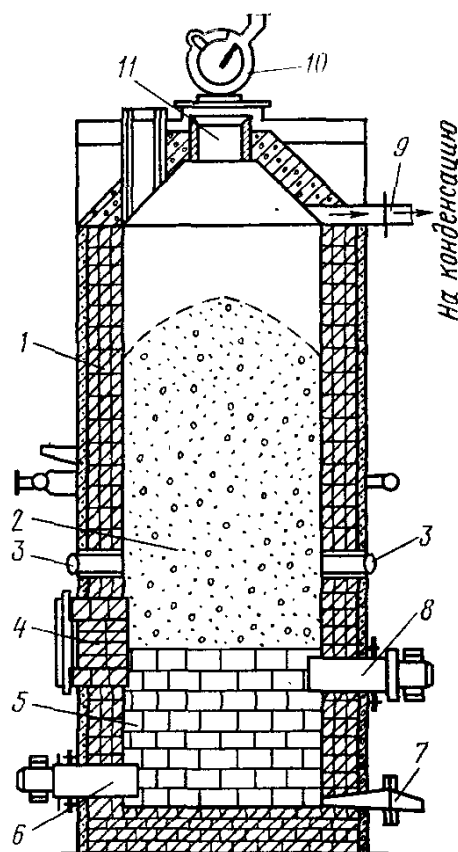


Рисунок 1.1 — Схема шахтной электропечи (ШЭП) [23]

1 — футеровка; 2 — брикеты ; 3 — хлоропровод; 4 — смотровой лаз; 5 — угольная насадка; 6 — электроды нижнего яруса; 7 — летка; 8 — электроды верхнего яруса; 9 - патрубок для отвода парогазовой смеси; 10 — золотниковый питатель; 11 - загрузочное отверстие.

Основные продукты реакции в виде парогазовой смеси удаляются из верхней части реактора и содержат тетрахлорид титана, а также хлориды алюминия, железа, ванадия, кремния и др. Соотношение CO_2 : CO в парогазовой смеси на выходе из печи колеблется в пределах 1 : 5÷8. Такой состав газов взрывоопасен, поэтому для избегания подсоса воздуха в реакторе поддерживается избыточное давление. Степень превращения диоксида титана в сырье достигает 98 % [23].

К недостаткам шахтного реактора хлорирования относится его достаточно низкая производительность ($\sim 2 \text{ т/м}^3 \text{ TiCl}_4$ в сутки), полупериодическое действие, связанное с остановками для выгрузки непрохлорированного огарка, а также необходимость в предварительной подготовке сырья по достаточно трудоемкой и сложной технологии, требующей, кроме того, использования ряда

дополнительных реагентов. Данный способ осуществляется также в непрерывном режиме [60; 61]. Подобный прием, увеличивая производительность установки, не устраняет основных недостатков реактора шахтного типа. Основной особенностью и одним из главных недостатков процесса хлорирования титаносодержащего минерального сырья в шахтных реакторах является необходимость использования сырья с очень высоким содержанием диоксида титана. Этим требованиям не соответствует кварц-лейкоксеновый концентрат Ярегского месторождения, впрочем, как и любой другой концентрат на территории России.

Хлорирование в расплаве солей. Процесс получения тетрахлорида титана в реакторах с расплавом солей до настоящего времени находит широкое применение в технологиях получения пигментного диоксида титана и титановой губки [2; 23; 50; 59; 62]. На Рисунке 1.2 представлена схема реактора для хлорирования в расплаве солей.

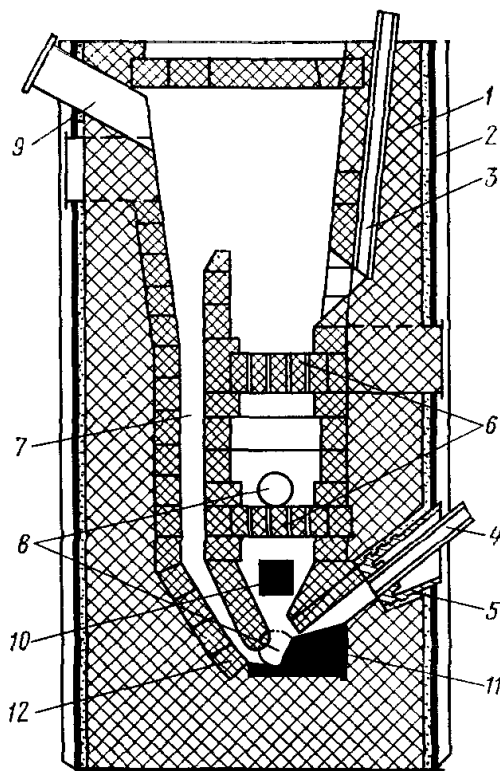


Рисунок 1.2 — Схема реактора для хлорирования в расплаве солей [23]

1 — шахта; 2 — кожух; 3 — точка для загрузки шихты; 4 — хлоропровод; 5 — фурма; 6 — распределительная решетка; 7 — циркуляционный канал; 8 — летка; 9 — патрубок для отвода парогазовой смеси; 10 — графитовый электрод; 11 — подина (графит); 12 — футеровка.

Хлорирование ведут в реакторе, заполненном расплавом KCl , $NaCl$, $CaCl_2$, $MgCl_2$. Обычно для этих целей используют отработанный электролит магниевых ванн, основным компонентом которого является KCl . Измельченный шлак и кокс непрерывно поступают на поверхность расплава. Снизу подается поток хлора, который создает интенсивную циркуляцию расплава, благодаря чему компоненты шихты равномерно распределяются по всему объему. Процесс хлорирования ведут при 750—800 °С. Снижение температуры хлорирования, по всей вероятности, связано с каталитическим действием расплава. В отходящих газах содержится главным образом CO_2 , содержание CO менее 5 % (об.), следствием этого является снижение расхода кокса [23]. Процесс хлорирования в реакторах с расплавом солей непрерывный. Съём с единицы реакционного объема в среднем в 5 раз выше, чем у шахтных реакторов, и достигает 10 т/м³ $TiCl_4$ в сутки.

К недостаткам технологии с использованием реакторов с расплавом солей следует отнести сравнительно небольшой срок службы футеровки, необходимость обновления расплава солей из-за загрязнения соединениями железа и твердыми частицами, что приводит к потерям титана. Кроме того, процесс характеризуется повышенным пылеуносом. Достаточно сложной экологической задачей является переработка и утилизация отводимого из реактора отработанного расплава, состоящего из токсичных хлоридов различных элементов.

Кроме того, как и при использовании шахтных реакторов, хлорирование в реакторах с расплавом солей требует использования сырья с высоким содержанием соединений титана, не менее 90—95 %. Следовательно, в процессе можно использовать только импортное сырье. Существующее в России производство тетрахлорида титана в расплаве солей на предприятии корпорации ВСМПО-АВИСМА использует только импортируемые титансодержащие концентраты.

Хлорирование в реакторах кипящего слоя В последние годы все большую популярность в технологии переработки титансодержащего минерального сырья приобретают технологии, основанные на использовании реакторов кипящего слоя [25; 63]. Большинство патентов, опубликованных

компаниями-производителями тетрахлорида титана, посвящены процессу хлорирования в кипящем слое: E.I. du Pont (США) [64—66], British Titan Products [54; 67; 68], Kronos Titan G.m.bH (Германия) [69], Ishinara Mining and Chem. Co [70], Ishinara Sangyo Kaisha Ltd [71—74], Nippon Steel Corporation and Toho Titanium Co. Ltd. [75], Tronox World wide LLC (США) [50], Titangesellschaft M.b.H. (Германия) [76], Fabriques de produits Chimiques de Thann et de Mulhouse (Франция) [77], Quebec Iron and Titanium Corporation (Канада) [55], Kerr-McGee Pigments (Голландия) [56], SCM Corporation (США) [52; 53; 78].

Несмотря на то, что способ хлорирования титансодержащих материалов, например рутила, в аппаратах с кипящим слоем был запатентован еще в 1950-е годы, промышленное применение он получил только в семидесятые годы прошлого века. Основная причина, тормозившая развитие этого, безусловно, прогрессивного и эффективного метода, заключается в сложности аппаратного оформления процесса. Одной из основных проблем является конструкция распределительных устройств, которые должны обеспечивать равномерное и стабильное во времени распределение хлора по сечению аппарата в псевдоожиженном слое. Вызывает также большие трудности подбор материалов, устойчивых, например, к высокотемпературной эрозии. Эти вопросы рассмотрены в большом числе зарубежных патентов. Наиболее характерные конструкции аппаратов и газораспределительных устройств представлены на Рисунке 1.3. На Рисунке 1.3 (а) приведена схема реактора с кипящим слоем без распределительной решетки. Реактор представляет собой вертикальный цилиндроконический аппарат с устройством ввода хлора в нижней части. Корпус аппарата включает коническую секцию с общим углом конусности 20—30° для равномерного распределения хлора, соединённую с цилиндрической реакционной секцией. Реактор футерован шамотным кирпичом. Футерованные части корпуса снабжены охлаждающей рубашкой для стабилизации условий работы футеровки. Работает эта схема следующим образом. Снизу с определенной расчетной скоростью вводят хлор.

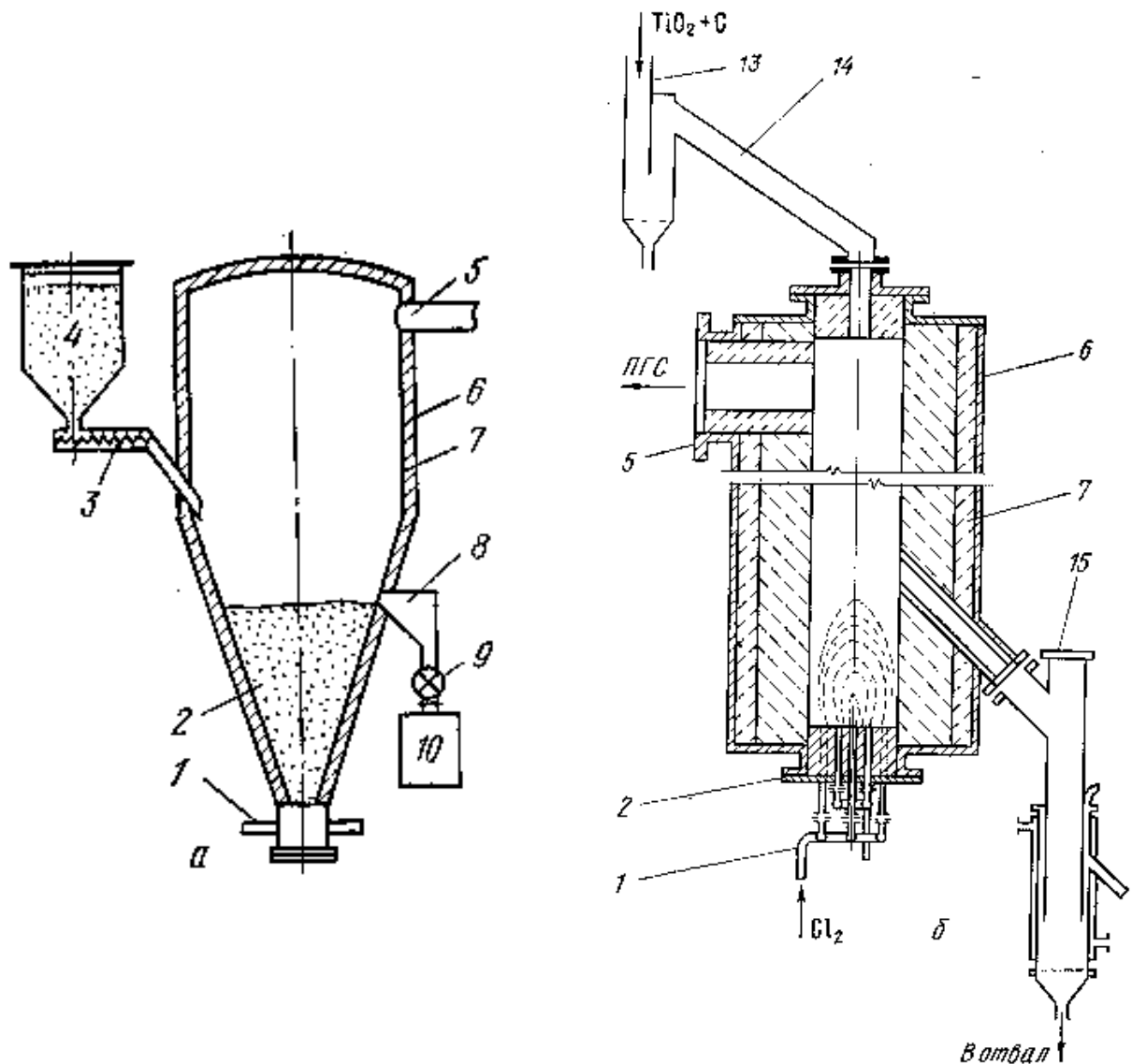


Рисунок 1.3 — Схемы реакторов с кипящим слоем: а - без распределительной решетки; б - с распределительной решеткой

1 — ввод хлора; 2 — кипящий слой; 3 — загрузочный шнек; 4 — загрузочный бункер; 5 — патрубок для отвода ПГС; 6 — кожух реактора; 7 — футеровка; 8 — разгрузочное устройство; 9 — запорное устройство; 10 — приемник непрохлорированного остатка; 11 — хлорный коллектор; 12 — поддон с распределительным устройством; 13 — загрузочное устройство; 14 — патрубок для загрузки шихты; 15 — разгрузочное устройство с холодильником для удаления непрохлорированного остатка.

Поскольку за счёт конусности обратный поток частиц заторможен, реакция здесь не протекает и происходит выравнивание давления хлора по сечению. Такое состояние продолжается до тех пор, пока скорость хлора не упадёт до скорости витания самых крупных частиц. Здесь начинается реагирование и в реакцию вступают всё более мелкие фракции шихты. Этот процесс продолжается вплоть

до перехода нижнего конуса в цилиндрическую секцию, где с определенной линейной скоростью газов осуществляется развитый кипящий слой с перемешиванием твёрдой фазы.

Схема реактора с кипящим слоем с распределительной решеткой приведена на Рисунке 1.3 (б). Реактор представляет собой цилиндрический футерованный аппарат, в нижней части которого расположена газораспределительная решетка. Исходная шихта поступает в верхнюю часть реактора и непрерывно хлорируется газообразным хлором. Часть непрохлорированного остатка шихты выводится через соответствующий патрубок в разгрузочное устройство, снабженное теплообменником. Одной из основных технических проблем использования реакторов кипящего слоя с распределительной решеткой является подбор материала для ее изготовления: материал решетки должен быть химически стоек при температурах до 1000 °С, а также обладать высокой механической прочностью и быть устойчивым к эрозии под воздействием частиц минерального сырья в атмосфере хлора, хлорированных металлов.

Хлорирование титансодержащего сырья представляет собой сложный гетерофазный процесс, в котором участвуют две твердые фазы — титансодержащее сырье и восстановитель, как правило, нефтяной кокс, и газовая — хлор. По гидродинамическим условиям реактор кипящего слоя приближается к реактору идеального смешения по твердой фазе, и к реактору идеального вытеснения по газовой [11; 25].

Выше уже было отмечено, что скорость процесса хлорирования в реакторах кипящего слоя определяется не только температурой, но и размером частиц титансодержащего сырья и восстановителя, например, кокса, соотношением TiO_2 и углерода в шихте, парциальным давлением хлора. Свойства шихты будут определять скорость начала псевдооживления слоя, геометрические размеры реактора. От высоты слоя шихты (условного времени контакта) будет зависеть величина степени превращения всех реагентов.

При хлорировании титансодержащего сырья в качестве восстанавливающего агента был исследован не только углерод (нефтяной и

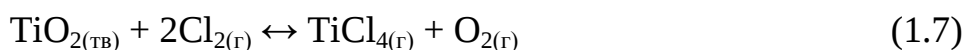
каменный кокс, уголь и др.), но и оксид углерода [79—82]. Исследования показали, что в присутствии оксида углерода (II) скорость хлорирования протекает почти в 40—50 раз медленнее, чем в присутствии таких же количеств углерода. При этом было установлено, что добавление небольших количеств оксида углерода (II) в процесс с участием кокса практически не сказывается на скорости реакции хлорирования. Введение значительных количеств СО приводило к снижению скорости реакции за счет разбавления хлорирующего агента и снижения его парциального давления. Кроме того, было сделано предположение, что за счет сравнительно прочной адсорбции СО на поверхности углерода имеет место ее блокирование, в результате чего затрудняется контакт с ней других реагентов, участвующих в процессе [80].

Степень хлорирования возрастает с увеличением содержания углерода в шихте, оптимальным является 15—25 % избыток восстановителя [79]. Кроме того, исследования показали, что замена кокса на сажу или активированный уголь при прочих равных условиях не приводит к заметному кинетическому эффекту, т.е. природа углеродного восстановителя не играет существенной роли в процессе хлорирования титанового сырья.

В работе [83] рассмотрены структурные изменения титансодержащего сырья в ходе реакции хлорирования в присутствии газовых реагентов СО и хлора. Исследования проводились методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа. В рутиле наблюдается рост зерен диоксида титана за счет спекания при высоких температурах. Скорость этого процесса возрастает с увеличением температуры. Хлор, который является акцептором электронов, также способствует этому процессу, он реагирует с катионами титана, что значительно изменяет структуру поверхности с TiO_2 на Ti_3O_5 . По мнению авторов, наблюдаемые структурные изменения поверхности имеют важные последствия для кинетики хлорирования рутила. С другими титановыми минералами, такими как титановый шлак и обогащенный ильменит, также протекают процессы твердофазового спекания и роста зерен в ходе реакции хлорирования, но эти процесс имеют более сложный характер.

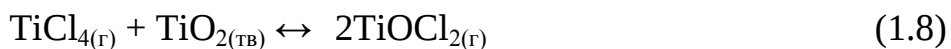
В работе [84] с целью сравнения реакционной способности диоксида титана в титановом шлаке, рутиле и синтетическом рутиле были проведены эксперименты по их хлорированию в присутствии нефтяного кокса в реакторе кипящего слоя. Эксперименты показали, что скорость хлорирования всех видов сырья значительно возрастает при увеличении температуры процесса от 800 до 1000 °С. При 1000 °С конверсия синтетического рутила была самой высокой; конверсия титанового шлака была несколько ниже. Синтетический рутил имеет пористую структуру, что обеспечивает большую поверхность контакта диоксида титана с хлором. Титановый шлак становится пористым по мере хлорирования содержащихся в нем FeO и MnO, в то время как в рутиле практически не происходит изменения величины поверхности. Поскольку пористость шлака возрастает по мере хлорирования соединений железа и марганца, то и скорость хлорирования диоксида титана значительно увеличивается при срабатывании указанных примесей.

На сегодняшний день нет единого мнения о механизме протекания процесса хлорирования. Так, в работах [80; 85] авторами предлагается следующая последовательность стадий: первым химическим актом процесса хлорирования является реакция хлора с диоксидом титана с образованием тетрахлорида титана и кислорода (1.7):

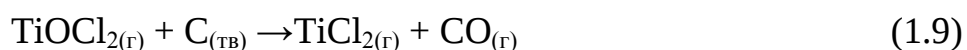


Реакция хлорирования TiO_2 медленная, и только незначительная часть диоксида титана расходуется на ее протекание.

Образовавшийся тетрахлорид титана взаимодействует с диоксидом титана с образованием оксихлорида титана (1.8):



Оксихлорид титана десорбируется с поверхности частиц сырья, переходит в газовую фазу, а затем адсорбируется на поверхности частиц углерода (нефтяного кокса или др. восстановителя), где происходит его восстановление до хлорида титана (II) (1.9):



Десорбированный с поверхности углерода хлорид титана (II) быстро взаимодействует с хлором, переходя в тетрахлорид титана (1.10):



Приведенный выше механизм подразумевает автокатализ процесса хлорирования диоксида титана тетрахлоридом титана.

Авторы считают, что лимитирующими стадиями процесса являются стадии диффузии в газовой фазе оксихлорида титана и хлорида титана (II), и в отсутствии интенсивного перемешивания реакционной массы процесс хлорирования может протекать во внешнедиффузионной области.

При исследовании процесса хлорирования диоксида титана в реакторе кипящего слоя были выявлены следующие закономерности: количество углерода и его геометрическая площадь поверхности линейно связаны со скоростью реакции при концентрациях вплоть до 20 % (масс.) восстановителя. Дальнейшее увеличение концентрации углерода приводит к тому, что скорость процесса хлорирования практически не зависит от площади поверхности углерода.

Кроме того, было показано, что парциальное давление хлора является незначительной переменной, влияющей на скорость процесса хлорирования.

Присутствие тетрахлорида титана катализирует реакцию, и увеличение его концентрации приводит к увеличению скорости. Одновременное уменьшение концентрации хлора не приводит к существенному влиянию на скорость процесса.

Наличие большой внутренней площади поверхности и пустот в сырье не влияет на скорость реакции. Скорости хлорирования природного рутила и обогащенного ильменита по существу одинаковы.

Коммерческая практика подтверждает использование неактивных атомов углерода, таких как нефтяные коксы, которые не благоприятствуют превращению CO_2 в CO: эта реакция протекает с пренебрежимо малой скоростью при данных температурах процесса и в присутствии хлора и хлоридов металлов.

Исследования, проведенные в работе [86] согласуются с приведенным механизмом. Авторы предполагают, что газообразный оксихлорид титана

адсорбируется на частицах углерода, где реагирует с хлором с образованием TiCl_3 , который затем при взаимодействии с хлором образует тетрахлорид титана. В отсутствие углерода при хлорировании смесью $\text{CO}—\text{Cl}_2$, образующийся по реакции (1.7) кислород вступает в реакцию с CO с образованием CO_2 , однако наличие хлора замедляет протекание этой реакции. Лимитирующей стадией данного процесса является диффузия реагентов через газовую пленку частиц кокса и титанового сырья.

В работе [87] исследовался процесс хлорирования ильменита с CO . Было предположено, что вначале протекает хлорирование оксида железа, освободившийся кислород взаимодействует с CO . Скорость реакции замедляется, по мнению авторов это связано с формированием высококипящих жидких фаз, которые блокируют поры частиц.

В исследованиях [88] по хлорированию смеси порошков TiO_2 и графита (20—25 % масс.) был предложен следующий механизм:



При хлорировании некоторых типов железотитановой руды [91] (ильменит, шлак, и природный рутил) в присутствии CO и Cl_2 было открыто, что скорость хлорирования рутила линейно зависит от парциального давления Cl_2 и CO .

В таблице 1.1 представлены условия экспериментов по хлорированию различного титансодержащего сырья и предложенные кинетические уравнения, полученные в различных работах [82; 89—91]. Анализ литературы показывает, что скорость процесса хлорирования определяется выбором титанового сырья, восстановителя и его концентрации в шихте, температурного режима. Однако, опубликованной научно-технической информации недостаточно для выбора оптимальных условий процесса хлорирования титановых концентратов Ярегского нефтетитанового месторождения и разработки технологии для создания промышленного производства на основе этих концентратов.

Таблица 1.1 — Кинетические исследования хлорирования различного титансодержащего сырья

№	Ист	Реагенты	T, °C	Размер частиц, мкм	Парц. давление кПа	E _A , кДж/моль	Кинетическое уравнение
1	82	Рутил CO Cl ₂	870- 1038	149-177	CO: 25,33-50,65 Cl ₂ : 25,33-50,65	158	$1 - (1 - X)^{1/3} = 6065(p_{CO} \cdot p_{Cl_2})^{0,665} \exp\left(\frac{-1,9 \cdot 10^4}{T}\right) t$
2	82	Рутил Кокс Cl ₂	955- 1033	149-420	Cl ₂ : 25,33-50,65	45,2	$1 - (1 - X)^{1/3} = 0,294 \exp\left(\frac{-10,820}{RT}\right) p_{Cl_2}^{0,692} d_C^{-0,55} \left(\frac{KOKC}{pyda}\right)^{0,376} t$
3	89	Рутил CO Cl ₂	950- 1150	38-250	CO и Cl ₂ 0,9-57	175	$1 - (1 - X)^{1/3} = 2,87 \cdot 10^4 d_P^{-1} \cdot p_{CO}^{0,55} \cdot p_{Cl_2}^{0,74} \cdot \exp\left(\frac{-2,1 \cdot 10^4}{T}\right) t$
4	89	Шлак (84,6 % TiO ₂) Кокс Cl ₂	950- 1120	53-300	Cl ₂ : 17-86	29	$1 - (1 - X)^{1/3} = 2,93 \cdot 10^{-4} \cdot d_P^{-0,2} \cdot p_{Cl_2}^{1,5} \cdot \exp\left(\frac{-3488}{T}\right) \cdot (t - t_0)$ Где $t_0 = 0,042 \cdot \exp\left(\frac{6900}{T}\right)$ и $X = 0$ для $0 \leq t \leq t_0$
5	90	Шлак (86-89 % TiO ₂) CO Cl ₂	910- 950	106-850	CO: 25,8-60,2 Cl ₂ : 8,6-25,8	28.8	$X_T = X_{TiO_2}^{иниц} + (2,45 \cdot 10^3 \cdot d_P^{-0,14} \cdot p_{CO}^{0,84} \cdot p_{Cl_2}^{0,47} \exp\left(\frac{-28,810^3}{RT}\right) t)(1 - X_{TiO_2}^{иниц})$ Где $X_{TiO_2}^{иниц} = 7,9 \cdot 10^3 \cdot p_{CO}^{0,21} \cdot p_{Cl_2}^{0,09} \cdot N^{1,9} \cdot \exp\left(\frac{-66,510^3}{RT}\right) t$ И $X_T \leq 0,2$
6	91	Синтетический рутил (92 % TiO ₂) Кокс Cl ₂	900- 1050	63-252	CO: 9,6-57,4 Cl ₂ : 9,6-57,4	156	$\lambda \left[\exp\left(\frac{X}{\lambda}\right) - 1 \right] - b = 69 \exp\left(\frac{-18800}{T}\right) \cdot p_{CO}^{0,82} \cdot p_{Cl_2}^{1,05} t$ Где $b = 3,32 d_P^{-0,8}$ и $\frac{1}{\lambda} = 1,32 \cdot 10^3 d_P^{0,36} \cdot \exp\left(\frac{-11700}{T}\right)$

Комплексная переработка сырья Ярегского месторождения Известно, что, помимо диоксида титана, кварц-лейкоксеновый концентрат содержит цирконий, ванадий, тантал, ниобий, а также оксиды РЗМ цериевой группы. В пересчете на оксиды их содержание в процентах масс. составляет: ZrO_2 0,23; V_2O_5 0,1; Nb_2O_5 0,063; Ta_2O_5 0,005. Известно, что большинство приведенных выше металлов так или иначе производятся по хлорной технологии. [92—95]. С большой степенью вероятности можно предположить, что при хлорировании титановых концентратов какая-то часть этих соединений прохлорируется и окажется в продуктах реакции. С одной стороны, выделение редких металлов повысит комплексность переработки титанового сырья Ярегского месторождения, а, с другой стороны, наличие хлоридов металлов в продуктах реакции усложнит выделение и очистку целевого тетраоксида титана.

В литературе отсутствует информация о реакционной способности редких металлов в условиях проведения процесса получения тетраоксида титана. Следовательно, еще одной задачей настоящего исследования является изучение реакций хлорирования металлов, содержащихся в титановом концентрате.

Ниже приведена краткая информация о свойствах и областях применения некоторых редких металлов, содержащихся в титановом концентрате.

Цирконий Сплавы и соединения циркония используют в различных областях техники: атомной энергетике, электронике, пиротехнике, машиностроении, производстве сталей и сплавов с цветными металлами, огнеупоров, керамики и эмалей, литейном производстве [92]. Получение циркония осуществляют способами хлорирования, фторирования, спеканием с содой, выщелачиванием концентрированными кислотами циркониевых концентратов [93].

Во флотационном кварц-лейкоксеновом концентрате Ярегского месторождения цирконий представлен в виде минерала циркона — силиката циркония состава (ZrSiO_4). Известно, что циркон хлорируется с достаточно высокой для практических целей скоростью в смеси с углем при температуре 900—1000 °C (1.14):

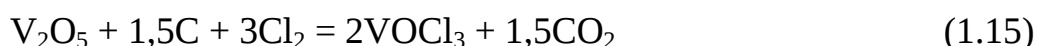


Тетрахлорид циркония — белое кристаллическое вещество, имеющее температуру сублимации 331 °С, является сырьем для получения металлического циркония и его соединений. Кроме того, тетрахлорид циркония используют в качестве катализатора в процессах полимеризации и изомеризации углеводородов, в синтезе бутадиена и др. Таким образом, при аппаратурном оформлении процесса хлорирования в реакторе кипящего слоя возможно его селективное отделение от тетрахлорида титана ($T_{\text{кип}} = 136$ °С) и выделение в качестве сопутствующего товарного продукта.

Ванадий в основном применяется для легирования сталей и чугунов (около 90 %) [92]. При этом, значительная часть ванадия используется в виде солей, оксидов и других соединений. Так, оксид ванадия (V_2O_5) играет важную роль как активный катализатор в синтезе органических веществ, при контактном способе производства серной кислоты. Оксихлорид ванадия (III) (VOCl_3) — катализатор в производстве некоторых каучуков и других полимеров [94].

Несмотря на то, что содержание ванадия в земной коре довольно значительно (0,02 %) и превышает содержание меди, цинка или свинца, самостоятельные промышленные месторождения встречаются редко, поскольку он рассеян в различных минералах и горных породах [92]. В связи с этим ванадий и его соединения получают комплексно с другими металлами.

Известно, что при хлорировании оксидов ванадия в присутствии восстановителя образуется преимущественно VOCl_3 по реакциям (1.15-1.16):



VOCl_3 — желтая жидкость, имеющая близкую температуру кипения с тетрахлоридом титана (125,6—127,0 °С и 136,6 °С соответственно), вследствие чего его довольно трудно полностью отделить ректификацией. Наличие VOCl_3 в виде примесей в TiCl_4 сильно сказывается на качестве производимых пигментного диоксида титана и титановой губки. Для отделения VOCl_3 его восстанавливают до менее летучего соединения VOCl_2 . Прогрессивным и широко распространенным

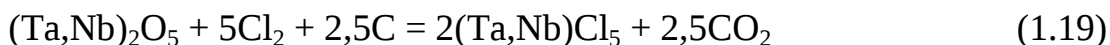
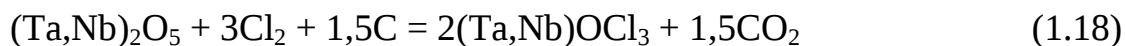
методом является очистка трихлоридом титана [92], получаемым при действии алюминиевой пудры на тетрахлорид титана. Очистку от ванадия с помощью алюминиевой пудры совмещают с процессом ректификации технического TiCl_4 от твердых веществ. сероводородом [94].

Также возможна очистка с помощью минеральных нефтяных масел, однако они загрязняют тетрахлорид титана трудноотделяемыми органическими соединениями [3]. Таким образом, ванадий концентрируется в кубовых остатках, из которых можно получить VOCl_3 , являющийся товарным продуктом [92].

Тантал и ниобий применяются в радиоэлектронике и электротехнике, производстве жаропрочных, сверхпроводниковых и твердых сплавов, легированных сталей, атомной энергетике и химическом машиностроении [92].

Данные элементы входят в состав большого числа минералов, представляющих собой в основном сложные комплексные соли ниобиевой и танталовой кислот или титано-тантало-ниобиевой кислоты, в состав которых входят катионы железа, марганца, щелочных и щелочноземельных металлов, редкоземельных элементов и других. Основные промышленные минералы — танталит-колумбит, пирохлор, лопарит.

Оксиды тантала и ниобия, также как и оксиды других металлов, хлорируются в присутствии восстановителя, реакции протекают со значительной убылью энергии Гиббса и становятся практически необратимы (1.18—1.19):



В присутствии восстановителя интенсивное хлорирование Nb_2O_5 начинается при температуре 380 °С, Ta_2O_5 при 420 °С. Известно, что при температурах ниже 500 °С образуются преимущественно оксихлориды, а в интервале 500—1000 °С получают смесь хлоридов и оксихлоридов [95]. Для выделения данных хлоридов в промышленности применяется схема последовательной конденсации твердых хлоридов и оксихлоридов в пылевых камерах при температурах 140—200 °С, а затем жидких тетрахлоридов титана и кремния в оросительных конденсаторах.

Несмотря на проведение за последние десятилетия большого количества исследований, проблема использования флотационного кварц-лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения в качестве титанового сырья остается нерешенной. Большинство исследований сводятся к использованию различных физико-химических методов обогащения для удаления кремнезема, основным способом является автоклавное выщелачивание с получением автоклавного концентрата. При этом авторы руководствуются только одним критерием оценки качества получаемого продукта — его химическим составом.

Обогащение ярегских концентратов методом выщелачивания позволяет значительно повысить концентрацию диоксида титана в сырье. Однако, следует отметить, что метод выщелачивания требует применения дорогих реагентов, сопровождается образованием большого количества сточных вод и твердых отходов. До сегодняшнего дня нет практических предложений для решения экологических вопросов, возникающих при выщелачивании концентратов. Кроме того, этот метод экономически не обоснован.

Решая вопрос перспективы создания производства тетрахлорида титана на базе концентратов Ярегского месторождения, необходимо провести исследования процесса хлорирования как кварц-лейкоксенового, так и обогащенного методом выщелачивания концентратов, и экспериментально обосновать необходимость использования того или иного вида сырья при создании промышленного производства.

В настоящей работе была поставлена цель исследовать процесс хлорирования кварц-лейкоксенового и автоклавного концентратов Ярегского месторождения в реакторе кипящего слоя и на основании анализа полученных данных выбрать оптимальное сырье для промышленного производства тетрахлорида титана.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- 1) изучить минеральный и химический составы кварц-лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения;

- 2) исследовать процесс хлорирования кварц-лейкоксового и автоклавного концентратов в реакторе кипящего слоя;
- 3) на основе анализа полученных экспериментальных данных выбрать оптимальное сырье для процесса получения тетрахлорида титана в реакторе кипящего слоя;
- 4) разработать принципиальную технологическую схему узла хлорирования титанового концентрата Ярегского месторождения нефтетитановых руд.

2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Исходные материалы

В данной работе использовались следующие исходные материалы и реактивы:

- 1) проба концентрата, полученная в результате обогащения 2 тыс. т нефтетитановой руды Ярегского месторождения, предоставленная ОАО “ЯрегаРуда”;
- 2) кокс электродный прокаленный марки КПЭ-2 по ГОСТ 3213-91 (производитель ООО “Сланцы”), имеющий следующие показатели: 1. Массовая доля общей влаги — 0,7 %; 2. Действительная плотность — 2,09 г/см³; 3. Зольность — 0,45 %; 4. Содержание примесей, % масс. : сера — 3,73, ванадий — 0,095, железо — 0,098, кремний — 0,025. Далее данный кокс будет называться “кокс” либо “нефтяной кокс”;
- 3) Хлор жидкий по ГОСТ 6718-93.
- 4) Бромформ марки “х.ч.” по ГОСТ 5851-75.
- 5) NaOH марки “х.ч.” по ГОСТ 4328-77.
- 6) Кислота соляная по ГОСТ 3118-78.
- 7) Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484-78, марки “х.ч.”
- 8) Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

2.2. Методики проведения экспериментов

Установка для изучения периодического процесса хлорирования и методика проведения экспериментов. Эксперименты по изучению периодического процесса получения тетрахлорида титана хлорированием титансодержащих материалов в реакторе кипящего слоя проводились на установке, представленной на Рисунке 2.1.

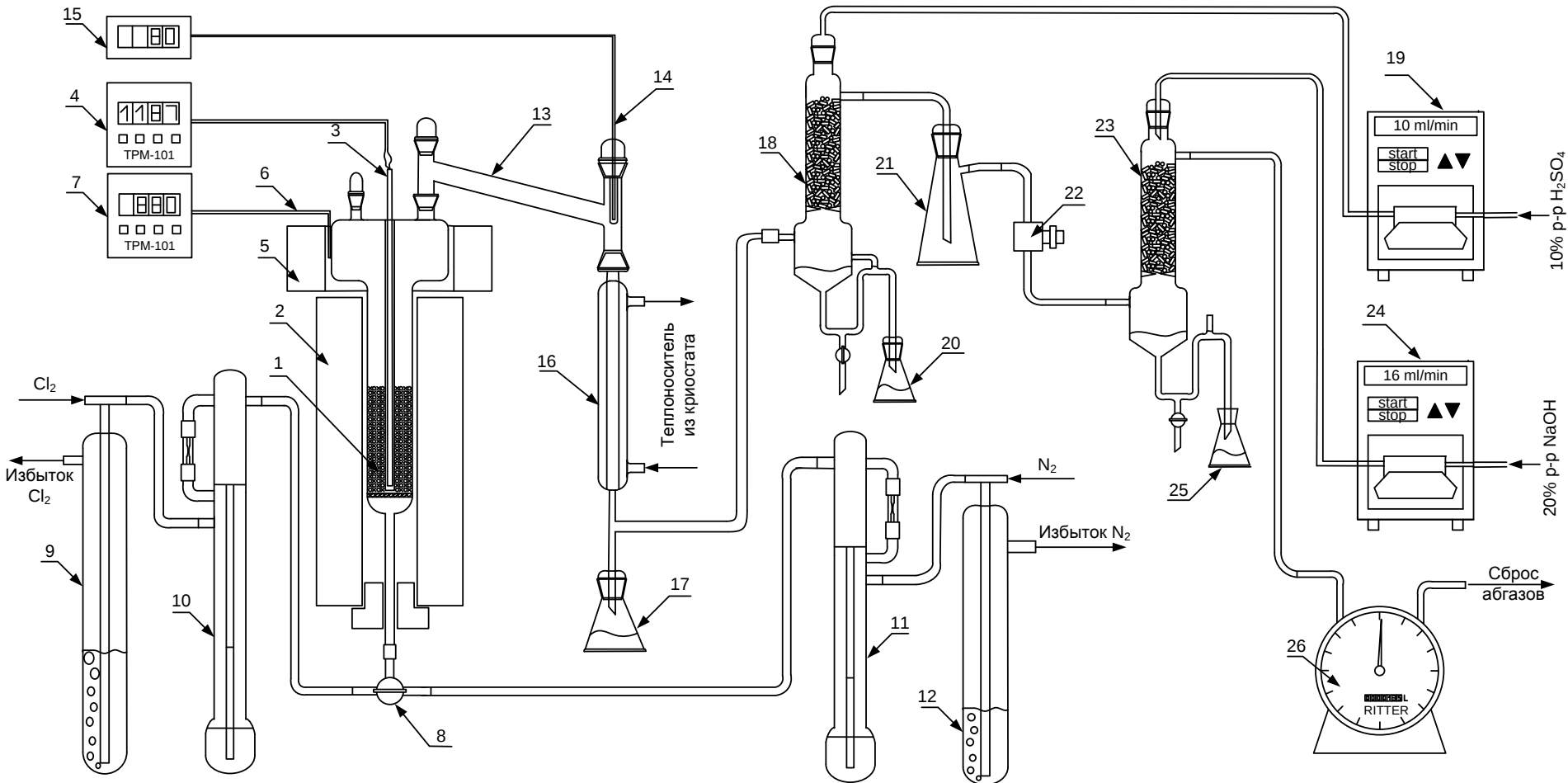


Рисунок 2.1 — Схема лабораторной установки

1 — лабораторный реактор; 2, 5 — электрическая печь; 3, 6, 14 — термопара; 4, 7 — измеритель-регулятор температуры; 8 — трехходовой кран; 9, 12 — маностат; 10, 11 — реометр; 13 — пыльник; 15 — измеритель температуры; 16 — холодильник; 17, 20, 25 — приемник; 18, 23 — абсорбционная колонка; 19, 24 — перистальтический насос; 21 — каплеуловитель; 22 — клапан для отбора газовой фазы; 26 — газовые часы.

Лабораторный реактор (1) представляет собой кварцевый аппарат колонного типа диаметром 32 мм и высотой 160 мм, снабженный сверху сепарационной зоной диаметром 80 мм и высотой 100 мм, снизу трубкой для подачи газа и распределительной решеткой, гильзой для термопары.

Обогрев реактора обеспечивается при помощи электрической печи Nabertherm B180 (2). Регулирование и измерение температуры в реакторе проводится с помощью термопары (3) и одноканального микропроцессорного программируемого измерителя-регулятора температуры ТРМ-101 (4). Для предотвращения конденсации продуктов реакции в сепарационной зоне реактора также происходит ее обогрев при помощи электрической печи (5). Регулирование и измерение температуры в сепарационной зоне проводится с помощью термопары (6) и измерителя-регулятора температуры ТРМ-101 (7).

Подача в реактор хлора и газа-инерта, в частности азота, осуществляется при помощи трехходового крана (8). Газы поступают из баллонов, а их расход регулируется с помощью систем, включающих маностат (9) и реометр (10) для хлора и маностат (12) и реометр (11) для инерта. Избыточный хлор из маностата (9) поглощается раствором NaOH в склянке Дрекслея (на рисунке не показана).

Из реактора продукты поступают в пыльник (13), где происходит охлаждение и конденсация твердых хлоридов некоторых металлов и осаждение шихты фракции -0.05, которая может уноситься из реактора. Температура на выходе из пыльника регистрируется при помощи термопары (14) и измерителя (15).

После пыльника продукты реакции поступают в холодильник (16), который охлаждается при помощи криостата ТЖ-ТС-01 этиловым спиртом с температурой минус 25°C. В холодильнике происходит конденсация пульпы тетрахлорида титана, которая собирается в приемник (17).

Поток газообразных продуктов поступает в абсорбционную колонку (18), орошаемую 10 % масс. раствором серной кислоты для полного удаления остатков хлоридов и оксихлоридов из газовой фазы. Кислота подается в колонку с помощью перистальтического насоса (19) и полученный раствор собирается в

приемнике (20). После каплеуловителя (21) из газового потока, содержащего хлор, оксид и диоксид углерода, отбирается проба через клапан (22) и анализируется хроматографически на соотношение CO/CO_2 . Хлор из пробы предварительно удаляется при помощи раствора KI.

В абсорбционной колонке (23), орошаемой 20 % масс. раствором гидроксида натрия, происходит поглощение хлора и диоксида углерода из газового потока. Раствор щелочи подается в колонку с помощью перистальтического насоса (24) и полученный раствор собирается в приемнике (25). Количество образующегося монооксида углерода определялось с помощью газовых часов RITTER (25).

Перед пуском лабораторная установка проверяется на герметичность. После этого включаются электрические печи (2, 5) и криостат, задаются необходимые температуры. В реактор (1) загружается навеска шихты известного состава. Начинается подача инерта в реактор, кран (8) поворачивается в соответствующее положение.

После выхода установки на температурный режим происходит включение насосов (19, 24) и задаются требуемые значения расходов. Затем регистрируется значение на газовых часах (26) и начинается подача хлора в реактор переключением крана (8). В этот момент начинается отсчет времени.

В течение эксперимента происходит отбор газовой пробы из клапана (22) и ее хроматографический анализ после предварительной нейтрализации хлора.

В момент окончания эксперимента регистрируется значение на газовых часах и начинается подача инерта в реактор вместо хлора. Выключается обогрев реактора. После вытеснения из установки хлора инертном выключаются насосы.

После охлаждения реактора выключается подача инерта. Реактор взвешивается, шихта выгружается, определяется ее масса и насыпная плотность. После этого навеска шихты отбирается на анализ, а остальная ее часть может быть загружена в реактор для продолжения процесса хлорирования. Навеска шихты подвергается обжигу в муфеле для удаления кокса, взвешивается и анализируется на химический состав.

Сконденсировавшиеся в пыльнике (13) продукты смываются водой, полученный раствор переносится на фильтр. Оставшиеся на фильтре шихта и нерастворимые хлориды прокаливаются при температуре 100-110 °С, взвешиваются и обжигаются в муфельной печи при температуре 700-750 °С для удаления кокса. Полученный остаток взвешивается и анализируется на химический состав. Раствор после фильтрации также анализируется на химический состав.

Определяется количество тетрахлорида титана, полученного в приемнике 17. Раствор из приемника 20 анализируется на химический состав. Раствор из приемника 25 анализируется на количество остаточного активного хлора методом титрования.

Установка для изучения непрерывного процесса хлорирования и методика проведения экспериментов. Опыты по изучению непрерывного процесса получения тетрахлорида титана хлорированием титансодержащих материалов в реакторе кипящего слоя проводились на установке, представленной на Рисунке 2.2.

Лабораторный реактор (1) представляет собой кварцевый аппарат колонного типа диаметром 32 мм и высотой 160 мм, снабженный сверху сепарационной зоной диаметром 80 мм и высотой 100 мм со шлифом диаметром 29 мм. Кроме того, реактор оснащен трубкой для подачи газа, расположенной снизу, распределительной решеткой, гильзой для термопары, а также стеклянной трубкой для непрерывного отвода шихты из реакционной зоны, находящейся на высоте 210 мм от распределительной решетки. На конце трубки расположен шлиф диаметром 14 мм.

Обогрев реактора, регулирование и измерение температуры, подача в реактор хлора и газа-инерта осуществляется аналогично методике периодических экспериментов.

Непрерывная подача шихты в реактор осуществляется при помощи дозатора (13), представляющего из себя герметичную емкость, снабженную конусом, выполненным из фторопласта, с отверстием и лопаткой в основании.

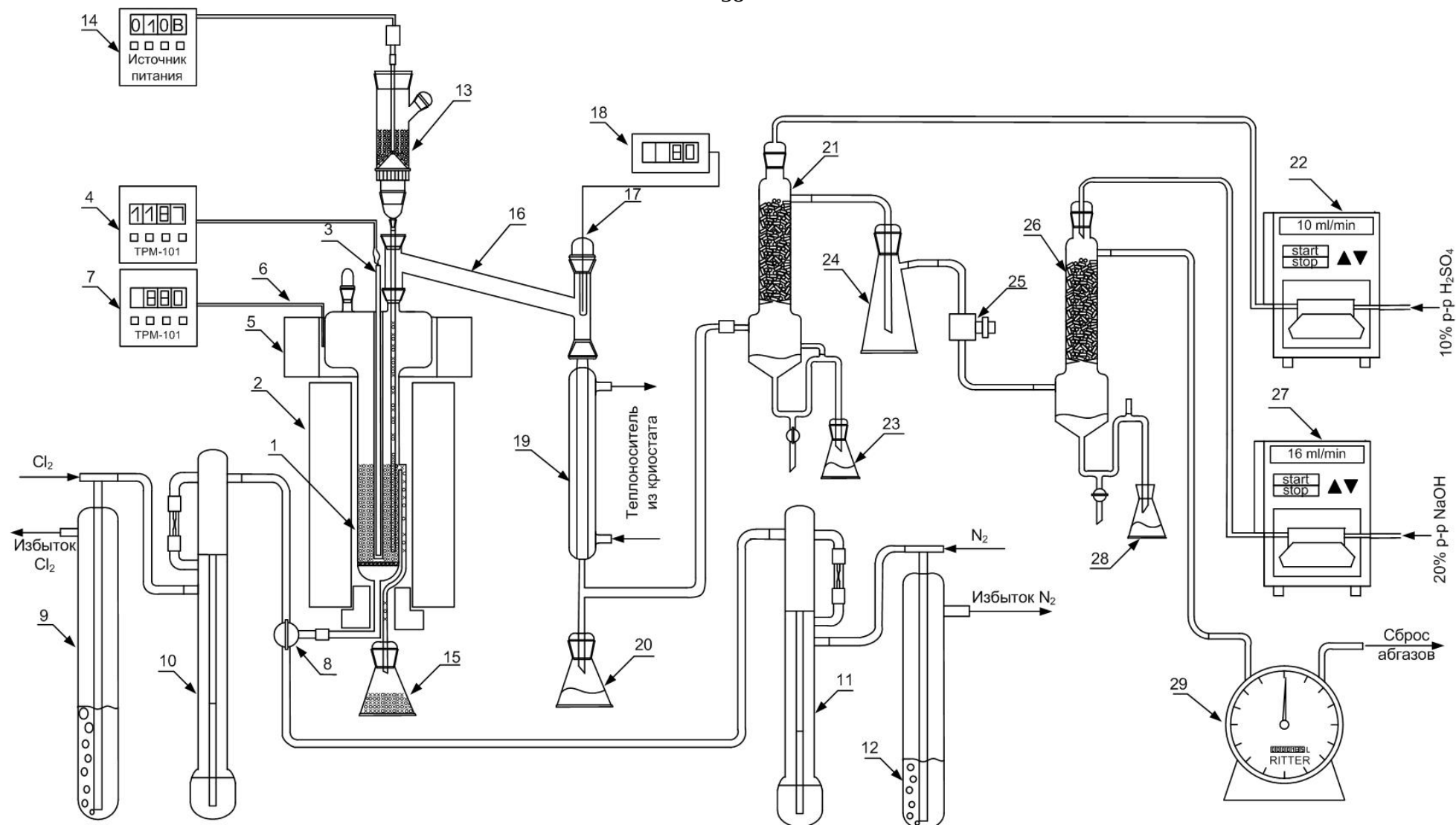


Рисунок 2.2 — Схема лабораторной установки: 1 — лабораторный реактор; 2, 5 — электрическая печь; 3, 6, 16 — термопара; 4, 7 — измеритель-регулятор температуры; 8 — трехходовой кран; 9, 12 — маностат; 10, 11 — реометр; 14 — дозатор; 15 — пыльник; 17 — измеритель температуры; 18 — холодильник; 13, 19, 22, 27 — приемник; 20, 25 — абсорбционная колонка; 21, 26 — перистальтический насос; 23 — каплеуловитель; 24 — клапан для отбора газовой фазы; 28 — газовые часы

Электропривод через вал осуществляет вращение конуса, в результате происходит ссыпание шихты через отверстие, которая затем лопаткой ссыпается в выход из дозатора. Регулирование подачи шихты осуществляется изменением скорости вращения конуса при помощи источника питания (14).

В процессе хлорирования шихта через отвод из реактора по уровню поступает в приемник (15).

Из реактора газообразные продукты поступают в пыльник (16), где происходит охлаждение и конденсация твердых хлоридов некоторых металлов и осаждение шихты фракции минус 0,05 мм, которая может уноситься из реактора. Температура на выходе из пыльника регистрируется при помощи термопары (17) и измерителя (18).

После пыльника продукты реакции поступают в холодильник (19), который охлаждается при помощи криостата ТЖ-ТС-01 этиловым спиртом с температурой -25°C . В холодильнике происходит конденсация пульпы тетрахлорида титана, которая собирается в приемник (20).

Поток газообразных продуктов поступает в абсорбционную колонку (21), орошаемую 10 % масс. раствором серной кислоты для полного удаления остатков хлоридов и оксихлоридов из газовой фазы. Кислота подается в колонку с помощью перистальтического насоса (22) и полученный раствор собирается в приемнике (23). После каплеуловителя (24) из газового потока, содержащего хлор, оксид и диоксид углерода, отбирается проба через клапан (25) и анализируется хроматографически на соотношение CO/CO_2 . Хлор из пробы предварительно удаляется при помощи раствора KI.

В абсорбционной колонке (26), орошаемой 20 % масс. раствором гидроксида натрия, происходит поглощение хлора и диоксида углерода из газового потока. Раствор щелочи подается в колонку с помощью перистальтического насоса (27) и полученный раствор собирается в приемнике (28). Количество образующегося монооксида углерода определялось с помощью газовых часов RITTER (29).

Перед пуском лабораторная установка проверяется на герметичность. После этого включаются электрические печи (2, 5) и криостат, задаются необходимые температуры. В реактор (1) загружается навеска шихты известного состава. Начинается подача инерта в реактор, кран (8) поворачивается в соответствующее положение.

После выхода установки на температурный режим происходит включение источника питания (14), включение насосов (22, 27) и задаются требуемые значения расходов. Затем регистрируется значение на газовых часах (29) и начинается подача хлора в реактор переключением крана (8). В этот момент начинается отсчет времени.

В течение эксперимента через равные промежутки времени происходит смена приемников (15, 20, 23, 28).

Приемник с шихтой из реактора (15) взвешивается, затем шихта промывается 10 %-м раствором H_2SO_4 для удаления из нее продуктов хлорирования, переносится на фильтр, промывается водой, сушится в сушильном шкафу при температуре 105 °С и взвешивается, определяется ее насыпная плотность. Навеска шихты подвергается обжигу в муфеле для удаления кокса, взвешивается и анализируется на химический состав.

Приемник (20), содержащий пульпу тетрахлорида титана, взвешивается, затем пульпа титруется на остаточное содержание активного хлора, после чего анализируется на химический состав. Растворы из приемников (23, 28) также титруются на остаточное содержание активного хлора.

В течение эксперимента осуществляется отбор газовой пробы через равные промежутки времени из клапана (25) и ее хроматографический анализ после предварительной нейтрализации хлора, а также регистрируются значения величины газового потока на газовых часах.

После проведения эксперимента выключается подача шихты, вместо хлора осуществляется подача инерта, выключается обогрев реактора и сепарационной зоны. После вытеснения из установки хлора инертном выключаются насосы.

После охлаждения реактора выключается подача инерта. Сконденсировавшиеся в пыльнике (16) продукты смываются водой, полученный раствор переносится на фильтр. Оставшиеся на фильтре шихта и нерастворимые хлориды прокаливаются при температуре 105 °С, взвешиваются и обжигаются в муфельной печи при температуре 700-750 °С для удаления кокса. Полученный остаток взвешивается и анализируется на химический состав. Раствор после фильтрации также анализируется на химический состав.

Методика получения автоклавного концентрата. Опыты по получению автоклавного концентрата выщелачиванием лейкоксенового концентрата раствором NaOH проводились в стальном автоклаве объемом 300 мл (miniclave drive производства Швейцарии фирмы Büchi Glas Uster). Автоклав снабжен рубашкой, мешалкой с регулируемым числом оборотов в интервале от 400 до 3000 об/мин, клапаном для сброса давления, термопарой, электронным датчиком давления. Обогрев реактора осуществлялся подачей теплоносителя из термостата в рубашку реактора. Охлаждение осуществлялось с помощью второго термостата с холодным теплоносителем. Опыты проводились в периодическом режиме.

В предварительно подогретый автоклав загружался лейкоксеновый концентрат известной массы, полученный в результате обогащения флотационного кварц-лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения гравитационным способом. Затем загружались заданные массы NaOH и воды, после чего автоклав закрывался, включалось перемешивание, обогрев реактора. После выхода системы на заданный температурный режим начинался отсчет времени.

После окончания эксперимента включалось охлаждение, при достижении температуры в реакторе 50 °С выключалась мешалка, открывался клапан сброса давления, выключался термостат охлаждения.

Реакционную массу выгружалась и центрифугировалась. Полученный твердый остаток переносился на фильтр и промывался водой, помещался в сушильный шкаф, разогретый до температуры 105 °С для удаления влаги, затем взвешивался, после чего определялся химический состав.

Полученный автоклавный концентрат подвергался промывке 5 % раствором HCl. Процесс осуществлялся в стеклянном реакторе с рубашкой, снабженном мешалкой, в течение 1 часа при температуре 80 °С. Концентрат после промывки переносился на фильтр, промывался водой до pH = 7, сушился, взвешивался и анализировался на химический состав.

2.3. Методы анализа

Минералогический анализ. Подготовка к минералогическому анализу предусматривала рассеивание концентрата на лабораторных ситах и деление минералов по плотностям в бромформе. Методика определения минерального состава концентрата включала применение следующих современных взаимодополняющих методов исследования:

- 1) рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Rigaku Ultima-IV (рабочий режим – 40 кВ — 40 мА, медное излучение, никелевый фильтр) (Япония);
- 2) растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе FEI Quanta 3D (США), оборудованном приставкой для проведения энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС);
- 3) рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на рентгеновском микроанализаторе JEOL «Superprobe» JCSA-733 (Япония), оборудованном системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy SEM 300 (Oxford Instrument, Англия).

Образцы для микроанализа и электронной микроскопии представляли собой зерна концентрата, приклеенные на двухсторонний углеродный скотч, а также полированные аншлифы зерен (эпоксидные «шашки»).

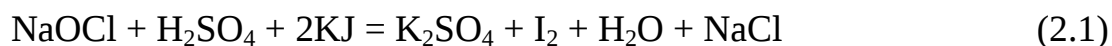
Химический анализ твердых образцов и водорастворимых продуктов хлорирования. Для определения химического состава твердые образцы истирались в агатовой ступке, навеска пробы массой 100 мг взвешивалась на аналитических весах, помещалась во фторопластовый автоклав SEM XP-1500

США, к ней добавлялись 7 мл соляной кислоты и 4 мл плавиковой кислоты. Растворение образцов осуществлялось в микроволновой системе подготовки проб СЕМ MARS-5 США в течение 40 минут с постепенным подъемом температуры до 210 °С. После охлаждения содержимое автоклава переносилось в пробирку объемом 50 мл и доводилось до метки. Из полученного раствора с помощью автоматической пипетки отбиралось 10 мл, помещалось в пробирку объемом 50 мл, добавлялся раствор индия объемом 2,5 мл с концентрацией индия 100 мкг/см³ (использовался как внутренний стандарт) и доводилось до метки.

Методика подготовки химического анализа водорастворимых продуктов хлорирования не требовала предварительного растворения в микроволновой системе подготовки проб, а в остальном аналогична описанным выше действиям.

Анализ растворов проводился на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ThermoScientific iCAP 6300 duo, США.

Методика определения остаточного активного хлора. Количество остаточного активного хлора в гипохлорите натрия определялось йодометрическим титрованием 0,1 н раствором тиосульфата натрия согласно ГОСТ 11086-76 (Гипохлорит натрия – технические условия). Метод основан на следующих реакциях:



Пробу из приемника 25 переносили в мерную колбу объемом 500 мл, доводили до метки дистиллированной водой и перемешивали. Из колбы пипеткой на 5-10 мл отбирали аликвоту в колбу для титрования, куда затем добавляли 20 мл 10 %-ой серной кислоты и 10 мл 10 %-го раствора КJ. Колбу помещали в темное место на 5 минут, после чего титровали 0,1 н раствором тиосульфата натрия до светло-желтой окраски раствора, затем прибавляли 2-3 мл раствора крахмала и продолжали титрование до обесцвечивания раствора.

Массу хлора рассчитывали по формуле:

$$m(\text{Cl}_2) = V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{н}}} \cdot M_{\text{экв}}(\text{Cl}_2) / 1000 \quad (2.3),$$

где $m(\text{Cl}_2)$ — масса хлора, г; $V^{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ — объем 0,1 н раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедшего на титрование, мл; $C^{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ — концентрация раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, равная 0,1 моль·экв/л; $V_{\text{к}}$ — объем мерной колбы, мл; $V_{\text{п}}$ — объем пипетки, мл; $M_{\text{экв}}(\text{Cl}_2)$ — молярная масса эквивалента хлора, равная 35,5 г/моль·экв.

Методика проведения хроматографического анализа газовой фазы на соотношение CO/CO_2 . Объемное соотношение CO/CO_2 в процессе хлорирования определялось по следующей методике. Из газового потока, содержащего хлор, CO и CO_2 отбирали пробу, затем пропускали через 10 %-ый раствор KI для удаления Cl_2 , после чего анализировали методом газовой хроматографии на хроматографе Цвет-800 с применением детектора по теплопроводности — катарометра. Обработка хроматограмм велась с помощью компьютерной программы Цвет-Аналитик V1.03E.

Таблица 2.1 — Условия проведения хроматографического анализа

Газ-носитель	Гелий
Расход газа-носителя	30 мл/мин
Неподвижная фаза	Уголь активный СКТ-4, фракция 0,2—0,4 мм
Длина колонки	3 м
Внутренний диаметр колонки	3 мм
Продолжительность анализа	15 мин
Температура детектора	200 °С
Ток детектора	80 мА
Температура колонки	45 °С в течение 5 мин, подъем температуры со скоростью 20 °С в мин до 180 °С.
Метод расчета концентраций	Метод нормализации с учетом коэффициентов относительной чувствительности

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Изучение химического и минерального состава кварц-лейкоксового концентрата Ярегского месторождения

Был определен химический состав кварц-лейкоксового концентрата (Таблица 3.1). Исходный концентрат был рассеян на узкие фракции, определены выходы фракций, а также их химический состав (Таблица 3.2).

Таблица 3.1 — Химический состав Ярегского концентрата в пересчёте на высшие оксиды

Компонент	Содержание, %
TiO ₂	53,19
SiO ₂	41,31
Al ₂ O ₃	2,90
Fe ₂ O ₃	1,57
K ₂ O	0,53
MgO	0,15
Nb ₂ O ₅	0,0699
P ₂ O ₅	0,1235
Na ₂ O	0,0692
V ₂ O ₅	0,0380
ZrO ₂	0,0146
CaO	0,0300
Ta ₂ O ₅	0,0048

Таблица 3.2 — Химический состав фракций концентрата в пересчёте на высшие оксиды

Класс крупности, мм	Выход фракции, %	Химический состав фракций, % масс						
		TiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Прочие
-0,05	3,8	53,76	40,32	2,42	2,11	0,48	0,12	0,79
-0,1+0,05	6,1	53,92	40,62	2,41	1,99	0,44	0,13	0,49
-0,16+0,10	12,5	50,08	44,97	2,57	1,41	0,50	0,14	0,33
-0,25+0,16	30,9	50,96	43,69	2,96	1,36	0,55	0,15	0,33
-0,315+0,25	18,0	52,55	41,90	3,09	1,42	0,56	0,16	0,32
-0,4+0,315	14,5	55,00	39,31	3,04	1,64	0,52	0,16	0,33
-0,5+0,4	5,5	58,74	35,26	3,18	1,76	0,54	0,17	0,35
-0,63+0,5	6,2	59,79	34,28	2,83	2,16	0,46	0,15	0,33
+0,63	2,5	59,27	34,77	3,01	1,96	0,50	0,16	0,33

3.2. Изучение процесса хлорирования кварц-лейкоксового концентрата

Были определены насыпные плотности для узких фракций компонентов шихты (Таблица 3.3).

Таблица 3.3 — Насыпные плотности для различных фракций сырья

	Предел крупности, мм		Ср. размер, мм	Плотность, г/мл
	Верхний	Нижний		
Кварц-лейкоксовый концентрат	0,4	0,315	0,358	1,37
	0,315	0,25	0,283	1,44
	0,25	0,16	0,205	1,47
	0,16	0,1	0,130	1,48
	0,1	0,05	0,075	1,49
Автоклавный концентрат	0,315	0,25	0,283	1,07
	0,25	0,16	0,205	1,15
	0,16	0,1	0,130	1,17
	0,1	0,05	0,075	1,17
Прокаленный нефтяной кокс “Сланцы”	0,63	0,5	0,565	0,98
	0,5	0,4	0,450	0,98
	0,4	0,315	0,358	0,96
	0,315	0,25	0,283	0,95
	0,25	0,16	0,205	0,94
	0,16	0,1	0,130	0,94
	0,1	0,05	0,075	0,94

Для обеспечения интенсивного псевдоожижения и отсутствия сегрегации по высоте слоя для сырья были определены скорости начала псевдоожижения (u_{mf}). Для этого были экспериментально установлены величины перепада давления в слое (ΔP) при различной линейной скорости газового потока. Под линейной скоростью здесь и далее обозначается скорость газового потока без учета изменения реакционного объема в результате химических реакций. На Рисунках 3.1, 3.2 и 3.3 представлены зависимости перепада давления от линейной скорости газового потока для различных фракций кварц-лейкоксового, автоклавного концентратов и нефтяного кокса. Скорости начала псевдоожижения соответствуют началу выхода зависимостей на плато.

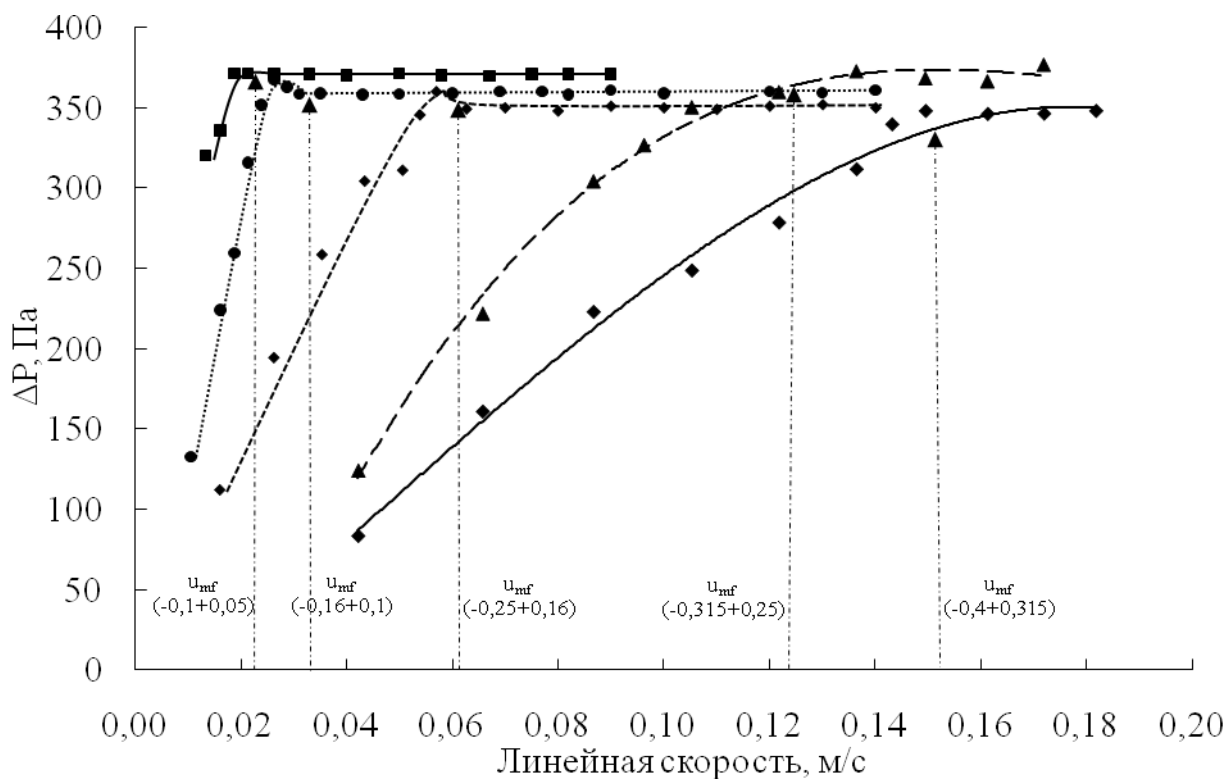


Рисунок 3.1 — ΔP в зависимости от линейной скорости газа для различных фракций кварц-лейкоксового концентрата

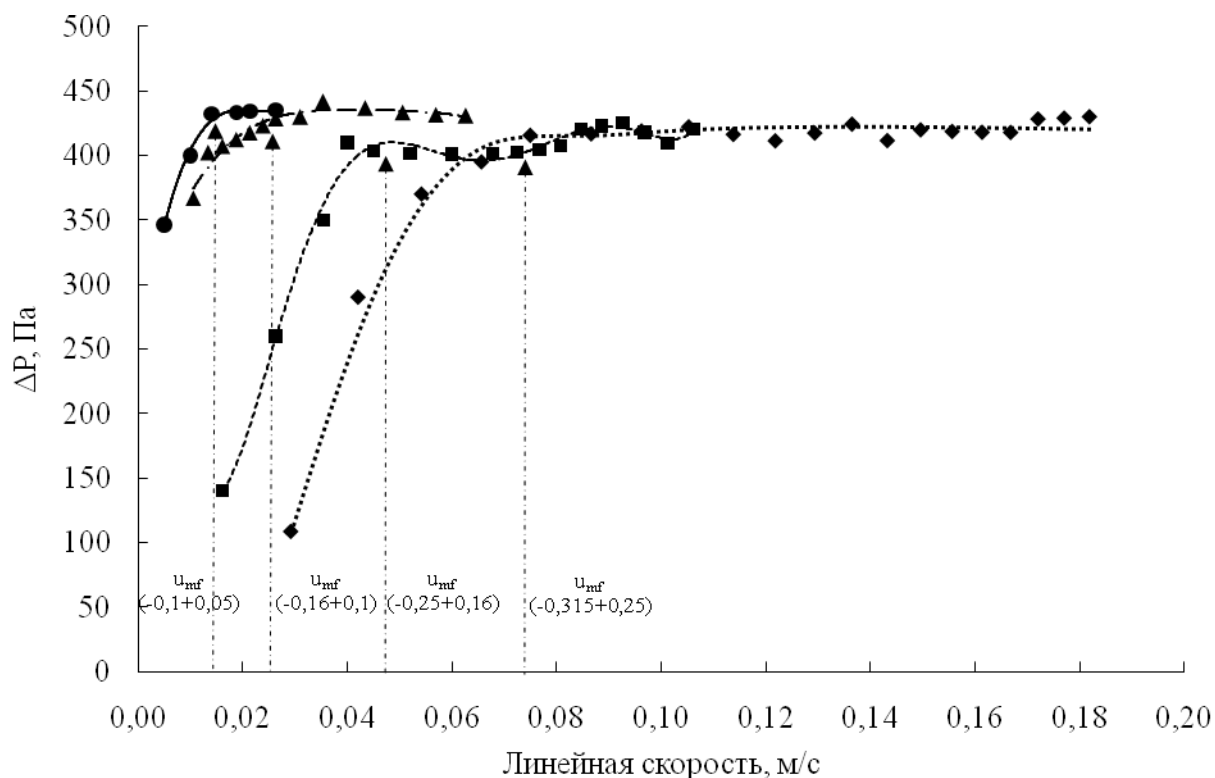


Рисунок 3.2 — ΔP в зависимости от линейной скорости газа для различных фракций автоклавного концентрата

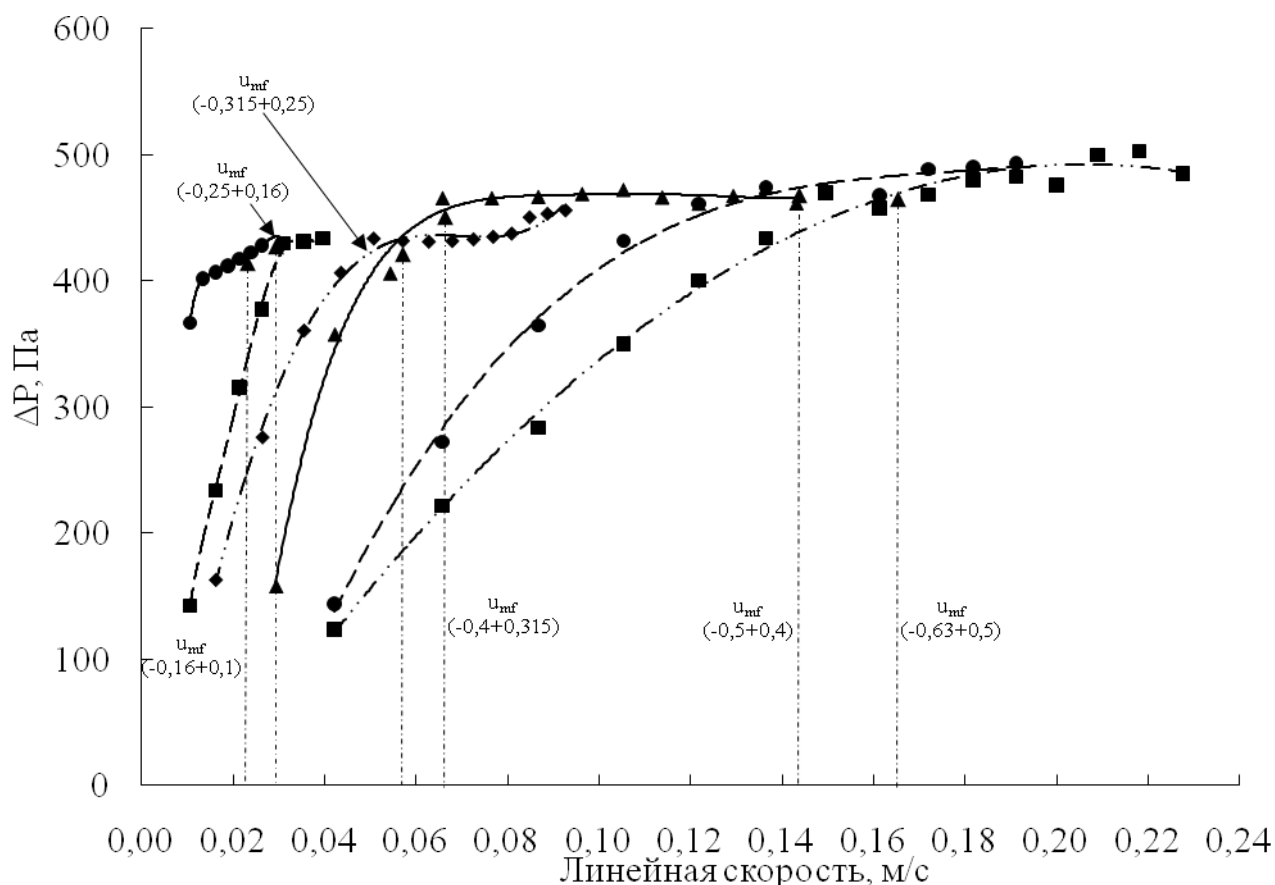


Рисунок 3.3 — ΔP в зависимости от линейной скорости газа для различных фракций кокса

Результаты экспериментов по хлорированию кварц-лейкоксового концентрата при различном начальном мольном соотношении C/TiO_2 , представлены в Таблице 3.4.

Таблица 3.4 — Результаты экспериментов по хлорированию кварц-лейкоксового концентрата при различном начальном мольном соотношении C/TiO_2 ($T = 850$ °C, начальный состав шихты – кварц-лейкоксовый концентрат $-0,16+0,10$ мм, нефтяной кокс $-0,25+0,16$ мм)

Начальное мольное соотношение $C:TiO_2 = 0,5$						
Время, мин	0	10	20	30	40	50
Масса шихты, г	59,96	58,01	54,81	53,09	51,89	51,21
Содержание кокса, %	3,78	2,48	1,50	1,00	0,88	0,70
Содержание концентрата, %	96,22	97,52	98,50	99,00	99,12	99,30

Продолжение Таблицы 3.4

Состав концентрата, % масс.						
Время, мин	0	10	20	30	40	50
Al ₂ O ₃	2,66	2,66	2,67	2,73	2,78	2,80
Fe ₂ O ₃	1,45	0,61	0,48	0,46	0,44	0,43
TiO ₂	52,29	47,93	46,50	46,00	46,32	46,70
Nb ₂ O ₅	0,042	0,037	0,035	0,033	0,032	0,030
Ta ₂ O ₅	0,003	0,002	0,002	0,001	0,001	0,000
V ₂ O ₅	0,049	0,045	0,041	0,039	0,037	0,034
ZrO ₂	0,014	0,013	0,012	0,012	0,011	0,010
другие оксиды	43,50	48,71	50,26	50,72	50,39	50,00
Начальное молярное соотношение C:TiO ₂ = 1						
Время, мин	0	10	20	30	40	50
Масса шихты, г	62,08	53,03	45,78	41,04	38,72	37,38
Содержание кокса, %	7,76	6,00	4,40	3,28	2,83	2,70
Содержание концентрата, %	92,24	94,00	95,60	96,72	97,17	97,30
Состав концентрата, % масс.						
Время, мин	0	10	20	30	40	50
Al ₂ O ₃	2,66	2,91	3,13	3,14	3,16	3,15
Fe ₂ O ₃	1,45	0,47	0,40	0,37	0,34	0,31
TiO ₂	52,29	43,81	36,56	31,52	30,33	28,99
Nb ₂ O ₅	0,042	0,032	0,027	0,021	0,020	0,020
Ta ₂ O ₅	0,003	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001
V ₂ O ₅	0,072	0,079	0,082	0,083	0,080	0,074
ZrO ₂	0,014	0,013	0,013	0,010	0,010	0,010
другие оксиды	43,47	52,69	59,78	64,86	66,05	67,44
Начальное молярное соотношение C:TiO ₂ = 2						
Время, мин	0	10	20	30	40	50
Масса шихты, г	66,75	52,94	39,54	29,10	26,07	-
Содержание кокса, %	13,57	12,79	12,82	11,24	11,85	-
Содержание концентрата, %	86,43	87,21	87,18	88,76	88,15	-
Состав концентрата, % масс.						
Время, мин	0	10	20	30	40	50
Al ₂ O ₃	2,66	3,03	3,65	3,88	3,69	-
Fe ₂ O ₃	1,45	0,46	0,42	0,42	0,40	-
TiO ₂	52,29	43,70	30,20	11,69	6,86	-
Nb ₂ O ₅	0,042	0,031	0,019	0,005	0,002	-
Ta ₂ O ₅	0,003	0,002	0,001	0,000	0,000	-
V ₂ O ₅	0,049	0,057	0,071	0,085	0,086	-
ZrO ₂	0,014	0,015	0,017	0,019	0,018	-
другие оксиды	43,50	52,70	65,62	83,90	88,94	-

Продолжение Таблицы 3.4

Начальное молярное соотношение C:TiO₂ = 4						
Время, мин	0	10	20	30	40	50
Масса шихты, г	75,83	56,76	39,95	35,12	33,45	-
Содержание кокса, %	23,90	26,17	30,60	33,07	34,43	-
Содержание концентрата, %	76,10	73,83	69,40	66,93	65,57	-
Состав концентрата, % масс.						
Время, мин	0	10	20	30	40	50
Al ₂ O ₃	2,66	3,50	4,11	4,23	3,84	-
Fe ₂ O ₃	1,45	0,50	0,50	0,50	0,44	-
TiO ₂	52,29	39,61	15,88	6,41	5,76	-
Nb ₂ O ₅	0,042	0,028	0,008	0,003	0,001	-
Ta ₂ O ₅	0,003	0,002	0,001	0,000	0,000	-
V ₂ O ₅	0,049	0,063	0,092	0,101	0,097	-
ZrO ₂	0,014	0,016	0,020	0,019	0,017	-
другие оксиды	43,50	56,29	79,39	88,74	89,86	-
Начальное молярное соотношение C:TiO₂ = 5						
Время, мин	0	10	20	30	40	50
Масса шихты, г	80,36	60,37	43,05	39,86	38,42	-
Содержание кокса, %	28,20	32,00	38,20	40,66	41,86	-
Содержание концентрата, %	71,80	68,00	61,80	59,34	58,14	-
Состав концентрата, % масс.						
Время, мин	0	10	20	30	40	50
Al ₂ O ₃	2,66	3,35	4,04	3,77	3,65	-
Fe ₂ O ₃	1,45	0,53	0,52	0,52	0,44	-
TiO ₂	52,29	36,91	10,09	5,87	5,25	-
Nb ₂ O ₅	0,042	0,023	0,005	0,002	0,001	-
Ta ₂ O ₅	0,003	0,003	0,000	0,000	0,000	-
V ₂ O ₅	0,100	0,129	0,195	0,188	0,192	-
ZrO ₂	0,008	0,009	0,012	0,012	0,010	-
другие оксиды	43,45	59,05	85,14	89,64	90,46	-

Результаты опытов по хлорированию кварц-лейкоксового концентрата при различном размере зерен кокса представлены в Таблице 3.5.

Таблица 3.5 — Результаты экспериментов по хлорированию кварц-лейкоксового концентрата при различном размере зерен кокса ($T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$, начальный состав шихты – кварц-лейкоксовый концентрат -0,16+0,10 мм, нефтяной кокс; начальное мольное соотношение $\text{C}:\text{TiO}_2 = 1$)

Фракция -0,16+0,1 мм						
Время, мин	0	10	20	30	40	50
Масса шихты, г	62,23	49,19	40,66	38,00	36,61	-
Содержание кокса, %	7,28	5,03	1,37	1,16	1,00	-
Содержание концентрата, %	92,72	94,97	98,63	98,84	99,00	-
Состав концентрата, % масс.						
Время, мин	0	10	20	30	40	50
Al_2O_3	2,66	3,27	3,40	3,31	3,23	-
Fe_2O_3	1,45	0,47	0,40	0,38	0,35	-
TiO_2	52,29	42,15	34,06	31,66	31,25	-
Nb_2O_5	0,04	0,03	0,02	0,02	0,02	-
Ta_2O_5	0,003	0,002	0,002	0,002	0,002	-
V_2O_5	0,049	0,031	0,022	0,018	0,017	-
ZrO_2	0,014	0,008	0,008	0,006	0,006	-
другие оксиды	43,50	54,03	62,09	64,60	65,13	-
Фракция -0,25+0,16 мм						
Время, мин	0	10	20	30	40	50
Масса шихты, г	62,08	53,03	45,78	41,04	38,72	37,38
Содержание кокса, %	7,76	6,52	3,90	3,28	2,83	2,70
Содержание концентрата, %	92,24	93,48	96,10	96,72	97,17	97,30
Состав концентрата, % масс.						
Время, мин	0	10	20	30	40	50
Al_2O_3	2,66	3,04	3,13	3,14	3,16	3,15
Fe_2O_3	1,45	0,47	0,40	0,37	0,34	0,31
TiO_2	52,29	43,81	36,56	31,52	30,33	28,99
Nb_2O_5	0,042	0,032	0,027	0,021	0,020	0,020
Ta_2O_5	0,003	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001
V_2O_5	0,049	0,045	0,032	0,025	0,021	0,02
ZrO_2	0,014	0,012	0,012	0,010	0,010	0,010
другие оксиды	43,49	52,59	59,84	64,91	66,12	67,50
Фракция -0,315+0,25 мм						
Время, мин	0	10	20	30	40	50
Масса шихты, г	62,23	56,42	51,70	49,12	46,96	45,10
Содержание кокса, %	7,28	6,27	5,55	5,00	3,50	2,70
Содержание концентрата, %	92,72	93,73	94,45	95,00	96,50	97,30
Состав концентрата, % масс.						
Время, мин	0	10	20	30	40	50
Al_2O_3	2,66	2,97	3,06	3,12	3,12	3,22
Fe_2O_3	1,45	0,46	0,37	0,36	0,35	0,31

Продолжение Таблицы 3.5

Состав концентрата, % масс.						
TiO ₂	52,29	46,2	43,21	41,65	39,57	38,47
Nb ₂ O ₅	0,042	0,033	0,033	0,029	0,028	0,027
Ta ₂ O ₅	0,003	0,002	0,003	0,002	0,002	0,002
V ₂ O ₅	0,049	0,035	0,027	0,026	0,022	0,021
ZrO ₂	0,014	0,009	0,011	0,01	0,009	0,007
другие оксиды	43,49	50,3	53,28	54,81	56,9	57,94

Для изучения влияния размера зерен кварц-лейкоксового концентрата на процесс получения TiCl₄ была проведена серия экспериментов при различном начальном размере фракции концентрата, результаты опытов представлены в Таблице 3.6.

Таблица 3.6 — Результаты экспериментов по хлорированию кварц-лейкоксового концентрата при различном размере фракции концентрата (T = 850 °C, , начальный состав шихты – кварц-лейкоксовый концентрат, нефтяной кокс -0,25+0,16 мм)

Фракция -0,1+0,05 мм							
Время, мин	0	10	20	30	40	50	60
Масса шихты, г	70,09	50,28	37,55	34,70	33,42	-	-
Содержание кокса, %	29,42	37,36	43,84	47,43	48,30	-	-
Содержание концентрата, %	70,58	62,64	56,16	52,57	51,70	-	-
Состав концентрата, % масс.							
Время, мин	0	10	20	30	40	50	60
Al ₂ O ₃	2,54	3,62	3,99	3,64	3,53	-	-
Fe ₂ O ₃	1,71	0,64	0,56	0,52	0,49	-	-
TiO ₂	55,52	34,97	8,94	4,61	3,94	-	-
Nb ₂ O ₅	0,040	0,023	0,004	0,001	0,001	-	-
Ta ₂ O ₅	0,003	0,003	0,000	0,000	0,000	-	-
V ₂ O ₅	0,044	0,059	0,076	0,081	0,082	-	-
ZrO ₂	0,014	0,018	0,022	0,020	0,016	-	-
другие оксиды	40,13	60,66	86,40	91,13	91,94	-	-
Фракция -0,16+0,1 мм							
Время, мин	0	10	20	30	40	50	60
Масса шихты, г	70,36	54,48	39,63	36,08	35,12	-	-
Содержание кокса, %	28,20	32,67	35,54	40,00	41,46	-	-
Содержание концентрата, %	71,80	67,33	64,46	60,00	58,54	-	-

Продолжение Таблицы 3.6

Состав концентрата, % масс.							
Время, мин	0	10	20	30	40	50	60
Al ₂ O ₃	2,66	3,37	3,70	3,79	3,74	-	-
Fe ₂ O ₃	1,45	0,49	0,51	0,48	0,45	-	-
TiO ₂	52,29	38,41	12,27	4,86	4,45	-	-
Nb ₂ O ₅	0,04	0,02	0,01	0,00	0,00	-	-
Ta ₂ O ₅	0,003	0,003	0,000	0,000	0,000	-	-
V ₂ O ₅	0,049	0,060	0,075	0,081	0,082	-	-
ZrO ₂	0,014	0,016	0,019	0,018	0,015	-	-
другие оксиды	43,50	57,62	83,42	90,77	91,25	-	-
Фракция -0,25+0,16 мм							
Время, мин	0	10	20	30	40	50	60
Масса шихты, г	70,59	55,44	42,99	37,23	35,93	35,29	-
Содержание кокса, %	26,66	26,17	32,86	35,79	36,15	36,35	-
Содержание концентрата, %	73,34	73,83	67,14	64,21	63,85	63,65	-
Состав концентрата, % масс.							
Время, мин	0	10	20	30	40	50	60
Al ₂ O ₃	3,37	3,44	4,29	4,12	3,85	3,87	-
Fe ₂ O ₃	1,32	0,46	0,50	0,48	0,46	0,43	-
TiO ₂	48,41	39,45	22,73	10,93	9,43	9,13	-
Nb ₂ O ₅	0,056	0,026	0,012	0,005	0,004	0,004	-
Ta ₂ O ₅	0,005	0,005	0,001	0,000	0,000	0,000	-
V ₂ O ₅	0,038	0,043	0,054	0,060	0,061	0,058	-
ZrO ₂	0,011	0,012	0,014	0,012	0,010	0,009	-
другие оксиды	46,78	56,56	72,39	84,39	86,20	86,50	-
Фракция -0,315+0,25 мм							
Время, мин	0	10	20	30	40	50	60
Масса шихты, г	68,98	57,29	47,59	41,60	39,00	37,22	36,35
Содержание кокса, %	27,94	31,00	33,08	34,18	35,66	37,13	36,98
Содержание концентрата, %	72,06	69,00	66,92	65,82	64,34	62,87	63,02
Состав концентрата, % масс.							
Время, мин	0	10	20	30	40	50	60
Al ₂ O ₃	3,46	3,38	3,74	4,00	4,16	3,87	3,94
Fe ₂ O ₃	1,33	0,47	0,44	0,43	0,46	0,44	0,44
TiO ₂	51,65	47,18	36,66	28,74	25,81	21,04	20,17
Nb ₂ O ₅	0,06	0,03	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
Ta ₂ O ₅	0,006	0,005	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000
V ₂ O ₅	0,041	0,047	0,052	0,055	0,060	0,064	0,061
ZrO ₂	0,013	0,014	0,014	0,011	0,010	0,008	0,005
другие оксиды	43,44	48,87	59,08	66,75	69,49	74,57	75,38

Для изучения влияния температуры на процесс получения тетрахлорида титана хлорированием кварц-лейкоксового концентрата были проведены эксперименты при пяти различных температурах. Условия проведения опытов и полученные результаты представлены в Таблице 3.7.

Таблица 3.7 — Результаты экспериментов по хлорированию кварц-лейкоксового концентрата при различной температуре (начальный состав шихты – кварц-лейкоксовый концентрат -0,16+0,10 мм, кокс -0,25+0,16 мм)

Температура 700 °С									
Время, мин	0	5	10	15	20	25	30	40	50
Масса шихты, г	81,06	78,84	76,46	74,40	71,72	69,96	67,23	63,08	59,54
Содержание кокса, %	29,23	29,30	29,50	29,90	30,50	30,80	31,40	32,60	33,50
Содержание концентрата, %	70,77	70,70	70,50	70,10	69,50	69,20	68,60	67,40	66,50
Состав концентрата, % масс.									
Время, мин	0	5	10	15	20	25	30	40	50
Al ₂ O ₃	2,66	2,62	2,67	2,72	2,80	2,86	2,99	3,23	3,45
Fe ₂ O ₃	1,45	0,58	0,59	0,59	0,59	0,59	0,58	0,60	0,61
TiO ₂	52,29	49,83	47,37	46,96	46,00	44,30	42,95	41,62	38,70
Nb ₂ O ₅	0,042	0,038	0,037	0,037	0,036	0,034	0,032	0,032	0,027
Ta ₂ O ₅	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
V ₂ O ₅	0,049	0,050	0,051	0,053	0,055	0,056	0,058	0,062	0,066
ZrO ₂	0,014	0,014	0,015	0,015	0,016	0,016	0,017	0,018	0,019
другие оксиды	43,50	46,87	49,27	49,62	50,50	52,14	53,37	54,44	57,12
Температура 800 °С									
Время, мин	0	5	10	15	20	25	30	40	50
Масса шихты, г	81,06	73,89	66,11	59,54	52,67	48,09	43,83	42,29	41,36
Содержание кокса, %	29,23	30,00	31,60	33,30	36,00	37,00	38,50	39,50	40,00
Содержание концентрата, %	70,77	70,00	68,40	66,70	64,00	63,00	61,50	60,50	60,00
Состав концентрата, % масс.									
Время, мин	0	5	10	15	20	25	30	40	50
Al ₂ O ₃	2,66	2,90	3,20	3,50	3,88	4,10	4,33	4,10	3,64
Fe ₂ O ₃	1,45	0,54	0,54	0,56	0,65	0,56	0,57	0,52	0,46
TiO ₂	52,29	46,84	41,88	37,42	33,44	21,44	12,77	9,96	8,53
Nb ₂ O ₅	0,042	0,034	0,029	0,025	0,022	0,014	0,007	0,005	0,004
Ta ₂ O ₅	0,003	0,002	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
V ₂ O ₅	0,049	0,053	0,059	0,066	0,077	0,085	0,094	0,096	0,097
ZrO ₂	0,014	0,015	0,016	0,017	0,020	0,022	0,024	0,024	0,025
другие оксиды	43,50	49,61	54,27	58,41	61,90	73,79	82,20	85,30	87,25

Продолжение Таблицы 3.7

Температура 850 °С									
Время, мин	0	5	10	15	20	25	30	40	50
Масса шихты, г	81,06	70,42	59,78	49,14	44,33	42,51	41,39	40,31	-
Содержание кокса, %	29,23	30,50	33,20	36,50	38,00	39,50	40,00	41,00	-
Содержание концентрата, %	70,77	69,50	66,80	63,50	62,00	60,50	60,00	59,00	-
Состав концентрата, % масс.									
Время, мин	0	5	10	15	20	25	30	40	50
Al ₂ O ₃	2,66	2,88	3,15	3,72	3,89	3,80	3,63	3,35	-
Fe ₂ O ₃	1,45	0,49	0,47	0,45	0,44	0,40	0,37	0,33	-
TiO ₂	52,29	42,86	37,44	23,97	12,51	10,27	7,85	6,23	-
Nb ₂ O ₅	0,042	0,033	0,028	0,023	0,016	0,006	0,004	0,003	-
Ta ₂ O ₅	0,003	0,002	0,002	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	-
V ₂ O ₅	0,049	0,055	0,066	0,081	0,088	0,091	0,093	0,095	-
ZrO ₂	0,014	0,016	0,019	0,022	0,025	0,027	0,029	0,020	-
другие оксиды	43,50	53,66	58,83	71,73	83,04	85,41	88,03	89,97	-
Температура 900 °С									
Время, мин	0	5	10	15	20	25	30	40	50
Масса шихты, г	81,06	68,09	58,00	49,44	43,42	40,96	40,72	-	-
Содержание кокса, %	29,23	30,90	32,90	35,79	38,50	40,20	40,80	-	-
Содержание концентрата, %	70,77	69,10	67,10	64,21	61,50	59,80	59,20	-	-
Состав концентрата, % масс.									
Время, мин	0	5	10	15	20	25	30	40	50
Al ₂ O ₃	2,66	3,10	3,54	3,84	3,67	3,63	3,20	-	-
Fe ₂ O ₃	1,45	0,50	0,46	0,48	0,39	0,45	0,41	-	-
TiO ₂	52,29	40,50	31,11	20,79	10,40	7,80	7,19	-	-
Nb ₂ O ₅	0,042	0,032	0,025	0,017	0,006	0,006	0,006	-	-
Ta ₂ O ₅	0,003	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-	-
V ₂ O ₅	0,049	0,056	0,066	0,078	0,090	0,096	0,093	-	-
ZrO ₂	0,014	0,013	0,014	0,013	0,015	0,015	0,015	-	-
другие оксиды	43,50	55,79	64,78	74,78	85,43	88,00	89,08	-	-
Температура 950 °С									
Время, мин	0	5	10	15	20	25	30	40	50
Масса шихты, г	81,06	66,96	55,83	47,12	41,27	38,63	38,73	-	-
Содержание кокса, %	29,23	31,20	34,40	37,30	40,00	42,30	42,00	-	-
Содержание концентрата, %	70,77	68,80	65,60	62,70	60,00	57,70	58,00	-	-
Состав концентрата, % масс.									
Время, мин	0	5	10	15	20	25	30	40	50
Al ₂ O ₃	2,66	2,86	3,09	3,26	3,31	3,20	2,89	-	-
Fe ₂ O ₃	1,45	0,36	0,34	0,31	0,29	0,26	0,23	-	-
TiO ₂	52,29	41,31	32,62	20,01	7,16	5,97	4,79	-	-
Nb ₂ O ₅	0,042	0,031	0,023	0,010	0,004	0,003	0,002	-	-

Продолжение Таблицы 3.7

Состав концентрата, % масс.									
Ta ₂ O ₅	0,003	0,002	0,002	0,001	0,000	0,000	0,000	-	-
V ₂ O ₅	0,049	0,057	0,068	0,082	0,094	0,100	0,097	-	-
ZrO ₂	0,014	0,016	0,019	0,014	0,014	0,013	0,012	-	-
другие оксиды	43,50	55,36	63,84	76,31	89,12	90,45	90,98	-	-

Для изучения влияния парциального давления хлора была проведена серия экспериментов по хлорированию кварц-лейкоксового концентрата при различном начальном парциальном давлении хлора. Объемный расход газового потока в экспериментах был одинаков и составлял 1600 мл/мин (н.у.), расход хлора при максимальном разбавлении до объемной доли 50 % составлял 800 мл/мин. Условия и результаты экспериментов представлены в Таблице 3.8.

Таблица 3.8 — Результаты экспериментов по хлорированию кварц-лейкоксового концентрата при различном начальном парциальном давлении хлора (Т = 850 °С, начальный состав шихты – кварц-лейкоксовый концентрат -0315+0,250 мм, кокс -0,25+0,16 мм)

760 мм.рт.ст. (100 % хлор)						
Время, мин	0	10	20	30	40	50
Масса шихты, г	68,98	54,75	46,20	40,07	37,83	
Содержание кокса, %	27,94	29,63	32,56	34,09	34,27	-
Содержание концентрата, %	72,06	70,37	67,44	65,91	65,73	-
Состав концентрата, % масс.						
Время, мин	0	10	20	30	40	50
Al ₂ O ₃	3,46	3,57	3,57	3,75	3,56	-
Fe ₂ O ₃	1,33	0,53	0,46	0,48	0,47	-
TiO ₂	51,65	46,08	36,24	31,44	29,71	-
Nb ₂ O ₅	0,057	0,032	0,023	0,018	0,017	-
Ta ₂ O ₅	0,006	0,000	0,000	0,000	0,000	-
V ₂ O ₅	0,041	0,067	0,080	0,092	0,094	-
ZrO ₂	0,013	0,011	0,007	0,009	0,008	-
Другие оксиды	43,44	49,70	59,61	64,20	66,14	-
570 мм.рт.ст. (75 % хлора)						
Время, мин	0	10	20	30	40	50
Масса шихты, г	68,98	57,46	49,10	42,95	39,54	
Содержание кокса, %	27,94	30,10	31,41	32,84	33,49	-
Содержание концентрата, %	72,06	69,90	68,59	67,16	66,51	-
Состав концентрата, % масс.						
Время, мин	0	10	20	30	40	50
Al ₂ O ₃	3,46	3,41	3,50	3,72	3,54	-

Продолжение Таблицы 3.8

Состав концентрата, % масс.						
Fe ₂ O ₃	1,33	0,56	0,47	0,49	0,46	-
TiO ₂	51,65	48,94	40,49	35,55	31,72	-
Nb ₂ O ₅	0,006	0,002	0,002	0,002	0,002	-
Ta ₂ O ₅	0,057	0,034	0,000	0,000	0,000	-
V ₂ O ₅	0,041	0,060	0,070	0,080	0,085	-
ZrO ₂	0,013	0,013	0,010	0,010	0,010	-
Другие оксиды	43,44	46,98	55,46	60,15	64,19	-
380 мм.рт.ст. (50 % хлора)						
Время, мин	0	10	20	30	40	50
Масса шихты, г	68,98	61,42	53,50	47,13	42,35	38,88
Содержание кокса, %	27,94	29,47	30,34	31,72	32,84	32,99
Содержание концентрата, %	72,06	70,53	69,66	68,28	67,16	67,01
Состав концентрата, % масс.						
Время, мин	0	10	20	30	40	50
Al ₂ O ₃	3,46	3,24	3,36	3,67	3,54	3,67
Fe ₂ O ₃	1,33	0,55	0,45	0,46	0,44	0,46
TiO ₂	51,65	50,60	44,88	38,94	33,65	32,82
Nb ₂ O ₅	0,057	0,038	0,032	0,026	0,021	0,021
Ta ₂ O ₅	0,006	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000
V ₂ O ₅	0,041	0,060	0,068	0,077	0,083	0,087
ZrO ₂	0,013	0,010	0,009	0,009	0,008	0,009
Другие оксиды	43,44	45,51	51,20	56,82	62,25	62,93

Для выбора оптимального времени контакта шихты была проведена серия экспериментов по хлорированию кварц-лейкоксового концентрата в непрерывном режиме при различном времени контакта, результаты экспериментов приведены в Таблице 3.9.

Таблица 3.9 — Результаты экспериментов по хлорированию кварц-лейкоксового концентрата в непрерывном режиме при различном времени контакта шихты (T=850 °C, начальный состав шихты – кварц-лейкоксовый концентрат фракции -0,315 мм, кокс фракции -0,315 мм, мольное соотношение C/TiO₂ = 2)

Гшихты, г/мин	2,00	2,00	2,00	1,81
V слоя, мл	34	68	102	136
Содержание кокса, %	13,88	13,36	13,26	13,20
Содержание концентрата, %	86,12	86,64	86,74	86,80
Состав концентрата, %				
TiO ₂	41,69	16,32	11,50	8,34
Fe ₂ O ₃	0,20	0,29	0,31	0,32

Продолжение Таблицы 3.9

Состав концентрата, %				
Al_2O_3	0,39	0,55	0,59	0,61
Nb_2O_5	0,01	0,01	0,01	0,01
Ta_2O_5	0,00	0,00	0,00	0,00
V_2O_5	0,01	0,02	0,02	0,02
ZrO_2	0,01	0,01	0,01	0,01
Другие оксиды	57,7	82,8	87,56	90,68

3.3. Изучение процесса хлорирования автоклавного концентрата

Для изучения влияния состава автоклавного концентрата на его дальнейшую переработку в TiCl_4 были проведены эксперименты по выщелачиванию лейкоксенового концентрата, методика экспериментов описана в Главе 2.2.

В Таблице 3.10 представлен химический состав лейкоксенового концентрата и продуктов его автоклавной переработки.

Таблица 3.10 — Химический состав концентрата и продуктов его автоклавной переработки

Компонент	Лейкоксеновый концентрат	Автоклавный концентрат		
		Промытый водой	Промытый 0,1М соляной кислотой	Повторное выщелачивание
TiO_2	66,14	86,23	93,15	95,05
SiO_2	28,81	5,99	3,35	0,90
Al_2O_3	2,64	2,60	1,31	0,24
Fe_2O_3	1,74	1,93	1,81	1,76
Na_2O	0,05	2,84	0,00	1,82
MgO	0,13	0,14	0,12	0,02
K_2O	0,32	0,06	0,05	0,01
Прочие	0,17	0,21	0,21	0,20

В Таблице 3.11 представлен химический состав остатков после хлорирования автоклавного концентрата, промытого водой и промытого кислотой.

Таблица 3.11 — Химический состав остатков концентратов после хлорирования

Компонент	Состав остатков концентратов после хлорирования, % масс	
	Промытый водой	Промытый 0,1 М соляной кислотой
TiO ₂	82,33	84,90
SiO ₂	10,63	13,65
Al ₂ O ₃	5,09	0,78
Fe ₂ O ₃	0,20	0,09
Na ₂ O	0,55	0,05
MgO	0,50	0,06
K ₂ O	0,08	0,02
Прочие	0,62	0,44

Для изучения перераспределения выходов фракции в результате выщелачивания определены выходы фракций лейкоксенового и автоклавного концентратов, представленные в таблице 3.12.

Таблица 3.12 — Выходы фракций по классам крупности

Класс крупности фракции, мм	Выход фракций, %	
	Тяжелая фракция	Автоклавный концентрат промытый водой
-0,05	0	7,0
-0,16+0,05	19,9	22,4
-0,25+0,16	33,0	34,8
-0,315+0,25	19,2	13,1
-0,4+0,315	15,5	12,5
-0,5+0,4	5,9	4,5
-0,63+0,5	6,6	5,6

В Таблице 3.13 представлены условия и результаты серии экспериментов по изучению влияния начального мольного соотношения C/TiO₂ на процесс хлорирования автоклавного концентрата.

Таблица 3.13 — Результаты экспериментов по хлорированию автоклавного концентрата при различном начальном мольном соотношении $C:TiO_2$ ($T = 750\text{ }^{\circ}C$, начальный состав шихты – автоклавный концентрат $-0,16+0,1\text{ мм}$, кокс $-0,25+0,16\text{ мм}$)

Начальное мольное соотношение $C:TiO_2 = 1$					
Время, мин	0	10	20	30	40
Масса шихты, г	38,72	30,37	21,08	14,26	11,82
Содержание кокса, %	12,66	11,29	10,07	7,73	6,99
Содержание концентрата, %	87,34	88,71	89,93	92,27	93,01
Состав концентрата, % масс.					
Время, мин	0	10	20	30	40
Al_2O_3	0,88	1,05	1,19	1,30	1,32
Fe_2O_3	2,01	0,24	0,14	0,12	0,11
TiO_2	93,76	96,42	96,50	95,84	95,80
Nb_2O_5	0,071	0,070	0,066	0,064	0,062
Ta_2O_5	0,008	0,009	0,010	0,011	0,012
V_2O_5	0,066	0,072	0,083	0,104	0,116
ZrO_2	0,022	0,018	0,021	0,027	0,029
другие оксиды	3,19	2,12	1,98	2,54	2,55
Начальное мольное соотношение $C:TiO_2 = 2$					
Время, мин	0	10	20	30	40
Масса шихты, г	43,62	31,21	18,72	8,38	-
Содержание кокса, %	22,48	25,32	32,51	58,41	-
Содержание концентрата, %	77,52	74,68	67,49	41,59	-
Состав концентрата, % масс.					
Время, мин	0	10	20	30	40
Al_2O_3	0,88	1,05	1,54	4,35	-
Fe_2O_3	2,01	0,21	0,22	0,44	-
TiO_2	93,76	96,26	94,93	89,11	-
Nb_2O_5	0,071	0,068	0,064	0,052	-
Ta_2O_5	0,008	0,009	0,010	0,007	-
V_2O_5	0,066	0,083	0,126	0,410	-
ZrO_2	0,022	0,022	0,030	0,095	-
другие оксиды	3,19	2,29	3,08	5,53	-
Начальное мольное соотношение $C:TiO_2 = 4$					
Время, мин	0	10	20	30	40
Масса шихты, г	53,42	37,53	22,46	16,00	15,36
Содержание кокса, %	36,70	43,35	61,87	87,85	99,09
Содержание концентрата, %	63,30	56,65	38,13	12,15	0,91
Состав концентрата, % масс.					
Время, мин	0	10	20	30	40
Al_2O_3	0,88	1,30	2,06	6,71	9,87
Fe_2O_3	2,01	0,38	0,47	0,78	1,52
TiO_2	93,76	95,23	92,93	80,76	73,51
Nb_2O_5	0,071	0,067	0,059	0,042	0,034
Ta_2O_5	0,008	0,009	0,008	0,005	0,004
V_2O_5	0,066	0,094	0,193	0,770	9,197
ZrO_2	0,022	0,020	0,042	0,160	2,087
другие оксиды	3,19	2,89	4,24	10,77	3,77

Продолжение Таблицы 3.13

Начальное молярное соотношение $C:TiO_2 = 5$					
Время, мин	0	10	20	30	40
Масса шихты, г	58,34	41,27	25,92	20,29	19,64
Содержание кокса, %	42,02	50,44	72,47	89,63	91,98
Содержание концентрата, %	57,98	49,56	27,53	10,37	8,02
Состав концентрата, % масс.					
Время, мин	0	10	20	30	40
Al_2O_3	0,88	1,37	2,10	5,81	3,89
Fe_2O_3	2,01	0,39	0,53	0,65	0,50
TiO_2	93,76	94,76	92,18	71,27	73,89
Nb_2O_5	0,071	0,070	0,059	0,035	0,035
Ta_2O_5	0,008	0,010	0,008	0,004	0,005
V_2O_5	0,066	0,097	0,233	0,731	0,930
ZrO_2	0,022	0,024	0,050	0,162	0,212
другие оксиды	3,19	3,28	4,83	21,34	20,54

Для изучения влияния размера зерен автоклавного концентрата на процесс получения $TiCl_4$ была проведена серия экспериментов при различном начальном размере фракции концентрата, результаты представлены в Таблице 3.14.

Таблица 3.14 — Результаты экспериментов по хлорированию автоклавного концентрата при различном размере зерен концентрата ($T = 700\text{ }^{\circ}C$, начальный состав шихты – автоклавный концентрат, кокс $-0,25+0,16\text{ мм}$)

Размер зерен концентрата $-0,1+0,05\text{ мм}$						
Время, мин	0	5	10	20	30	40
Масса шихты, г	58,54	52,46	46,52	33,63	23,62	22,42
Содержание кокса, %	41,48	40,69	47,50	59,44	82,88	85,75
Содержание концентрата, %	58,52	59,31	52,50	40,56	17,12	14,25
Состав концентрата, % масс.						
Время, мин	0	5	10	20	30	40
Al_2O_3	0,83	0,87	1,07	1,41	2,22	2,18
Fe_2O_3	2,17	0,81	0,51	0,38	0,97	1,10
TiO_2	92,52	93,79	93,49	90,14	74,94	66,49
Nb_2O_5	0,068	0,068	0,076	0,069	0,054	0,05
Ta_2O_5	0,008	0,007	0,006	0,004	0,010	0,01
V_2O_5	0,069	0,069	0,079	0,135	0,430	0,51
ZrO_2	0,024	0,022	0,022	0,031	0,098	0,12
другие оксиды	4,32	4,36	4,74	7,84	21,27	29,55
Размер зерен концентрата $-0,16+0,1\text{ мм}$						
Время, мин	0	5	10	20	30	40
Масса шихты, г	58,34	52,38	46,85	35,05	25,70	23,02

Продолжение Таблицы 3.14

Содержание кокса, %	42,02	42,95	46,29	57,94	76,79	85,23
Содержание концентрата, %	57,98	57,05	53,71	42,06	23,21	14,77
Состав концентрата, % масс.						
Время, мин	0	5	10	20	30	40
Al ₂ O ₃	0,88	0,98	1,10	1,40	1,94	2,50
Fe ₂ O ₃	2,01	0,82	0,42	0,39	0,75	1,07
TiO ₂	93,76	95,44	95,81	94,42	91,08	86,84
Nb ₂ O ₅	0,060	0,052	0,052	0,058	0,072	0,071
Ta ₂ O ₅	0,008	0,007	0,006	0,004	0,005	0,008
V ₂ O ₅	0,066	0,070	0,077	0,120	0,281	0,457
ZrO ₂	0,022	0,021	0,023	0,027	0,051	0,078
другие оксиды	3,20	2,62	2,51	3,58	5,81	8,98
Размер зерен концентрата -0,25+0,16 мм						
Время, мин	0	5	10	20	30	40
Масса шихты, г	56,95	51,51	46,76	37,48	28,74	22,47
Содержание кокса, %	41,79	40,74	44,43	52,66	64,92	80,75
Содержание концентрата, %	58,21	59,26	55,57	47,34	35,08	19,25
Состав концентрата, % масс.						
Время, мин	0	5	10	20	30	40
Al ₂ O ₃	0,70	0,73	0,83	0,95	1,32	2,05
Fe ₂ O ₃	1,38	0,40	0,33	0,39	0,55	1,08
TiO ₂	95,62	94,40	94,21	92,87	90,55	84,25
Nb ₂ O ₅	0,077	0,065	0,068	0,067	0,073	0,071
Ta ₂ O ₅	0,008	0,006	0,005	0,004	0,005	0,010
V ₂ O ₅	0,161	0,164	0,180	0,239	0,405	0,911
ZrO ₂	0,016	0,016	0,016	0,017	0,027	0,059
другие оксиды	2,04	4,21	4,36	5,46	7,07	11,56
Размер зерен концентрата -0,315+0,25 мм						
Время, мин	0	10	20	30	40	60
Масса шихты, г	57,51	48,42	39,83	32,09	26,05	22,20
Содержание кокса, %	41,42	46,66	51,13	60,30	69,61	79,47
Содержание концентрата, %	58,58	54,18	48,82	41,95	31,33	23,73
Состав концентрата, % масс.						
Время, мин	0	10	20	30	40	60
Al ₂ O ₃	1,03	1,24	1,41	1,58	2,19	2,35
Fe ₂ O ₃	1,53	0,48	0,35	0,31	0,45	0,53
SiO ₂	2,88	2,94	5,32	8,07	14,81	26,39
TiO ₂	94,22	94,65	92,10	89,08	81,13	69,24
Na ₂ O	0,01	0,01	0,02	0,03	0,03	0,05
Nb ₂ O ₅	0,077	0,078	0,088	0,086	0,056	0,035
Ta ₂ O ₅	0,006	0,006	0,006	0,006	0,003	0,002
V ₂ O ₅	0,066	0,077	0,093	0,131	0,211	0,313
ZrO ₂	0,017	0,018	0,018	0,023	0,035	0,050
другие оксиды	0,17	0,50	0,60	0,68	1,07	1,03

Для изучения влияния температуры на процесс получения тетрахлорида титана хлорированием автоклавного концентрата были проведены эксперименты при пяти различных температурах. Условия проведения опытов и полученные результаты представлены в Таблице 3.15.

Таблица 3.15 — Результаты экспериментов по хлорированию автоклавного концентрата при различной температуре (начальный состав шихты – автоклавный концентрат -0,315+0,25 мм, кокс -0,16+0,1 мм)

Температура 650 °С									
Время, мин	0	5	10	15	20	30	40	60	80
Масса шихты, г	57,51	-	54,6	-	52,10	50,01	48,18	44,02	40,78
Содержание кокса, %	41,44	-	41,34	-	42,16	43,41	44,80	46,35	47,93
Содержание концентрата, %	58,56	-	58,66	-	57,84	56,59	55,20	53,65	52,07
Состав концентрата, % масс.									
Время, мин	0	5	10	15	20	30	40	60	80
Al ₂ O ₃	1,21	-	1,25	-	1,31	1,39	1,44	1,58	1,74
Fe ₂ O ₃	1,72	-	0,83	-	0,69	0,59	0,55	0,44	0,36
TiO ₂	96,41	-	95,35	-	96,14	95,40	96,16	96,50	95,42
Nb ₂ O ₅	0,090	-	0,078	-	0,075	0,072	0,073	0,071	0,067
Ta ₂ O ₅	0,007	-	0,006	-	0,005	0,006	0,006	0,006	0,006
V ₂ O ₅	0,075	-	0,077	-	0,080	0,081	0,084	0,091	0,098
ZrO ₂	0,018	-	0,018	-	0,018	0,018	0,018	0,017	0,018
другие оксиды	0,47		2,39		1,69	2,44	1,68	1,30	2,29
Температура 700 °С									
Время, мин	0	5	10	15	20	30	40	60	80
Масса шихты, г	57,51	53,04	48,42	44,02	39,83	32,09	26,05	22,20	-
Содержание кокса, %	41,42	43,77	46,27	48,51	51,16	58,97	68,96	77,01	-
Содержание концентрата, %	58,58	56,23	53,73	51,49	48,84	41,03	31,04	22,99	-
Состав концентрата, % масс.									
Время, мин	0	5	10	15	20	30	40	60	80
Al ₂ O ₃	1,03	1,16	1,32	1,48	1,62	1,80	2,19	2,35	-
Fe ₂ O ₃	1,53	0,71	0,48	0,41	0,35	0,31	0,45	0,53	-
TiO ₂	94,22	94,03	94,65	92,95	92,10	89,08	81,13	69,24	-
Nb ₂ O ₅	0,077	0,078	0,078	0,074	0,070	0,058	0,047	0,035	-
Ta ₂ O ₅	0,006	0,006	0,005	0,005	0,004	0,004	0,003	0,002	-
V ₂ O ₅	0,066	0,071	0,079	0,085	0,095	0,133	0,204	0,309	-
ZrO ₂	0,017	0,016	0,017	0,018	0,020	0,022	0,035	0,049	-
другие оксиды	3,06	3,93	3,36	4,98	5,73	8,59	15,94	27,47	-

Продолжение Таблицы 3.15

Температура 750 °С									
Время, мин	0	5	10	15	20	30	40	60	80
Масса шихты, г	57,51	50,52	44,96	38,40	32,67	23,49	20,10	-	-
Содержание кокса, %	41,42	43,76	46,91	53,54	61,35	75,07	84,14	-	-
Содержание концентрата, %	58,58	56,24	53,09	46,46	38,65	24,93	15,86	-	-
Состав концентрата, % масс.									
Время, мин	0	5	10	15	20	30	40	-	-
Al ₂ O ₃	1,03	1,19	1,42	1,56	1,90	2,30	2,42	-	-
Fe ₂ O ₃	1,53	0,68	0,28	0,26	0,37	0,50	0,78	-	-
TiO ₂	94,22	92,81	92,95	83,59	82,94	71,99	52,46	-	-
Nb ₂ O ₅	0,01	0,01	0,02	0,02	0,03	0,04	0,06	-	-
Ta ₂ O ₅	0,077	0,074	0,073	0,067	0,060	0,038	0,023	-	-
V ₂ O ₅	0,006	0,005	0,004	0,002	0,002	0,002	0,002	-	-
ZrO ₂	0,066	0,076	0,084	0,106	0,142	0,268	0,453	-	-
другие оксиды	3,06	5,15	5,18	14,41	14,57	24,88	43,84	-	-
Температура 800 °С									
Время, мин	0	5	10	15	20	30	40	60	80
Масса шихты, г	57,51	49,50	42,03	35,08	28,45	17,93	-	-	-
Содержание кокса, %	41,43	44,20	48,70	54,85	63,49	90,10	-	-	-
Содержание концентрата, %	58,56	55,80	51,29	45,15	36,50	9,89	-	-	-
Состав концентрата, % масс.									
Время, мин	0	5	10	15	20	30	40	60	80
Al ₂ O ₃	1,03	1,20	1,47	1,56	1,83	3,51	-	-	-
Fe ₂ O ₃	1,53	0,70	0,16	0,16	0,23	1,23	-	-	-
TiO ₂	94,22	91,76	94,66	90,50	92,47	71,77	-	-	-
Nb ₂ O ₅	0,077	0,070	0,067	0,057	0,052	0,022	-	-	-
Ta ₂ O ₅	0,006	0,005	0,005	0,005	0,002	0,001	-	-	-
V ₂ O ₅	0,109	0,124	0,150	0,194	0,276	1,361	-	-	-
ZrO ₂	0,017	0,015	0,016	0,016	0,020	0,066	-	-	-
другие оксиды	3,02	6,12	3,47	7,51	5,13	22,05	-	-	-

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выше было отмечено, что одной из основных проблем титановой промышленности России является отсутствие отечественного кондиционного сырья для работающих в стране производств тетрахлорида титана, а также отсутствие современных технологий, способных перерабатывать имеющееся титаносодержащее сырье в качественный тетрахлорид титана. При этом необходимо иметь в виду, что Российская Федерация располагает вторыми по объему разведанными запасами диоксида титана, которые практически не используются, добыча титана в России ведется только попутно и в малых масштабах; доля страны в мировом производстве титановых концентратов едва превышает 1 %.

Половина разведанных запасов диоксида титана на территории РФ находится в Ярегском нефтетитановом месторождении в Республике Коми.

Нефтеносные пески этого месторождения подвергаются переработке: после выделения нефти остается кварц-лейкоксеновый концентрат, состоящий из 45—55 % масс. TiO_2 и 35—45 % масс. SiO_2 . Этот концентрат также содержит соединения железа, алюминия и редких металлов.

Имея своей целью разработку современной технологии переработки кварц-лейкоксенового концентрата в тетрахлорид титана, было необходимо исследовать химический, гранулометрический и минералогический составы концентрата, и определить их влияние на скорость процессов хлорирования диоксида титана и содержащихся примесей.

4.1. Изучение химического и минералогического состава кварц-лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения

В Таблице 3.1 представлен химический состав усредненной пробы кварц-лейкоксенового концентрата в пересчёте на высшие оксиды. Содержание

диоксида титана в концентрате составляет 53,2 % (здесь и далее указаны проценты массовые), а диоксида кремния — 41,3 %. Кроме того, в концентрате присутствуют соединения еще 11 элементов.

Обычно процесс хлорирования диоксида титана, содержащегося в минеральном сырье, проводят при температуре более 750 °С. Известно, что хлориды магния и кальция обладают сравнительно низкой температурой плавления - около 700 °С, и при более высоких температурах и концентрации хлоридов магния и кальция свыше 1 % и 0,14 % соответственно, способствуют агломерации (слипанию) мелкодисперсных частиц сырья. При проведении процесса хлорирования в реакторе кипящего слоя это приводит к нарушению структуры кипящего слоя, образованию каналов, по которым проходят газообразные реагенты: по сути, псевдоожиженный слой перестает существовать. Проведенный анализ концентрата Ярегского месторождения показал низкое содержание соединений магния (0,15 %) и соединений кальция (0,04 %), что вселяет уверенность в возможности осуществления процесса получения тетрахлорида титана в реакторе кипящего слоя.

Кварц-лейкоксеновый концентрат содержит 2,9 % соединений алюминия и 1,57 % соединений железа. При температуре хлорирования большая часть этих соединений вступит в реакцию с хлором с образованием хлористого алюминия:

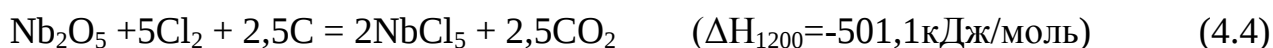


и хлорного железа:



Конечно, хлориды алюминия и железа являются побочными продуктами при получении тетрахлорида титана, их образование приводит к повышенному расходу хлора. Однако, указанные хлориды могут быть выделены из продуктов реакции известными методами, и использованы, например, в качестве катализаторов или коагулянтов. Следовательно, хлористый алюминий и хлорное железо будут являться товарными продуктами и не ухудшат технико-экономические показатели процесса.

В кварц-лейкоксеновом концентрате в небольших количествах присутствуют соединения редких металлов: тантала (0,005 %) и ниобия (0,07 %). При действии хлора на оксиды этих металлов в присутствии восстановителя образуются их хлориды — легколетучие соединения с температурой кипения 230—295 °С.



Ниже будет показано, что в условиях получения тетрахлорида титана степень превращения данных соединений достаточно высока, и хлориды тантала и ниобия могут быть сконцентрированы после выделения из продуктов реакции хлоридов титана, алюминия и железа.

Руды ниобия обычно бедны - в эксплуатируемых месторождениях содержание суммы оксидов тантала и ниобия составляет 0,003-0,2 %. Кроме того, эти руды имеют комплексный характер, и минералы ниобия и тантала извлекают попутно с другими ценными минералами, в том числе с цирконом, вольфрамитом и др [92]. Следовательно, хлориды ниобия, тантала, циркония или их оксихлориды и гидратированные оксиды могут быть использованы как концентраты при производстве этих металлов.

В кварц-лейкоксеновом концентрате соединения циркония также находятся в небольших количествах — около 0,015 %, и в присутствии восстановителя при температуре более 900 °С подвергаются хлорированию:



Что же касается соединений калия (0,53 %) и натрия (0,07 %), то хлориды этих металлов хоть и плавятся при температурах ведения процесса получения тетрахлорида титана, но обладают достаточно высокой летучестью и удаляются из реактора с газообразными продуктами реакции, не приводя к агломерации частиц концентрата.



При хлорировании диоксида титана и всех перечисленных выше оксидов других металлов выделяется диоксид углерода, который вступает в реакцию с присутствующим углеродом (восстановителем) с образованием оксида углерода:



В зависимости от условий проведения процесса хлорирования содержание CO и CO₂ в продуктах реакции может изменяться в широких пределах.

Состав продуктов реакции при хлорировании кварц-лейкоксового концентрата будет зависеть не только от количества входящих в его состав соединений, но и от типа минералов, которыми они представлены. Идентификация различных фаз в смеси кристаллических веществ, содержащихся в концентрате, была проведена методом рентгенофазового анализа на основе создаваемой ими дифракционной картины.

На Рисунке 4.1 представлены дифрактограммы усредненной пробы концентрата, а также двух его фракций после разделения в бромформе.

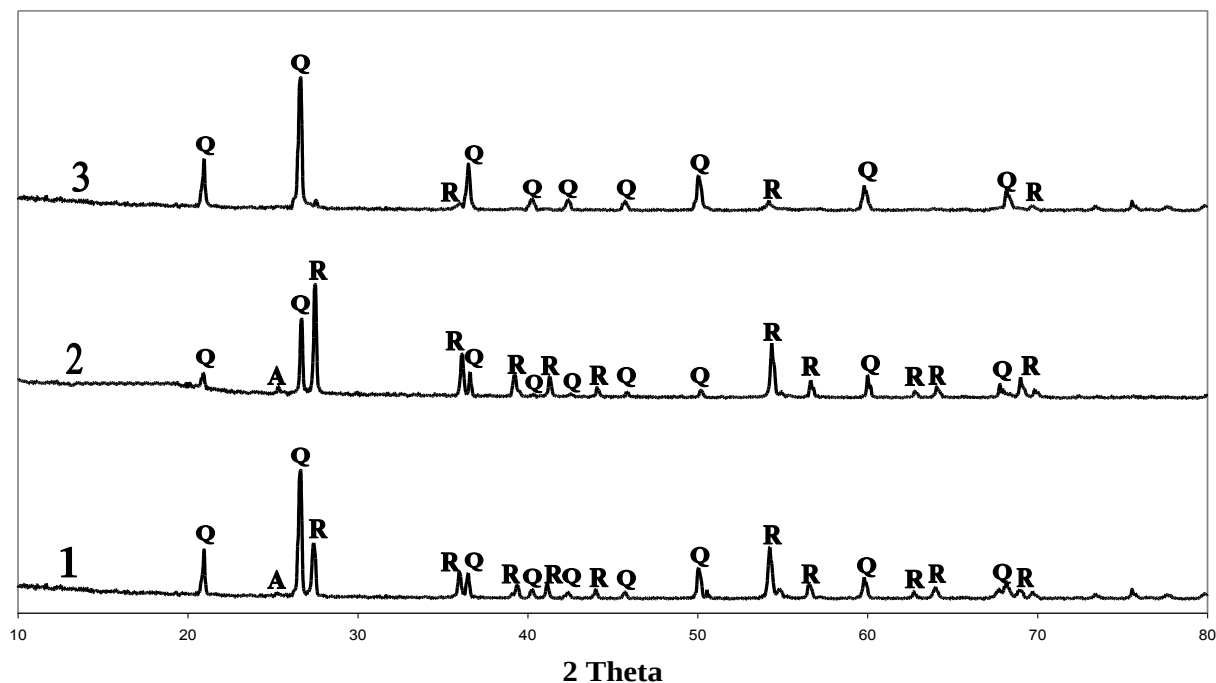


Рисунок 4.1 — Дифрактограммы усредненной пробы концентрата (1) и двух его фракций (2,3): Q-кварц, R-рутил, А-анатаз

Из полученных данных следует, что около 94 % диоксида титана представлено в виде рутила и около 6 % — в виде анатаза.

Рутил почти всегда содержит примеси железа, а также ниобия и тантала. Кристаллы рутила чаще всего имеют призматический вид. Распространены мелко- и крупнозернистые сплошные массы, в которых рутил ассоциирует с кварцем и ильменитом.

Анатаз — одна из трех полиморфных модификаций диоксида титана. Его сравнительно небольшое содержание в концентрате естественно, поскольку он встречается значительно реже других модификаций TiO_2 — рутила и брукита. Анатаз, также как и рутил, содержит примеси железа. При нагревании до 620—650 °C переходит в рутил. Следовательно, в условиях процесса получения тетрахлорида титана анатаз, как таковой, в реакциях хлорирования не участвует.

Третьим основным минералом, входящим в состав концентрата, является кварц. На Рисунке 4.2 представлены микрофотографии и спектры различных зерен концентрата. Изучение проб методами РЭМ и РСМА позволило выявить основные типы зерен, составляющих кварц-лейкоксеновый концентрат. Лейкоксен является главным носителем титана в концентрате (Рисунок 4.2,А) и представляет собой полиминеральный агрегат, состоящий в основном из микрористаллов рутила (сагенитовой решетки (Рисунок 4.2,Б)) и разного количества тонкозернистого кварца. Диоксид кремния в концентрате представлен как в виде отдельных зерен кварца, так и в виде мелких ксеноморфных агрегатов, занимающих промежутки между рутилом и анатазом. Кроме того, кварц входит в состав зерен кварц-лейкоксеновых агломератов, которые являются сростками зерен кварца и зерен лейкоксена, при этом роль интерстиций (связок) между зернами выполняет алюмосиликат, который, как правило, содержит тонкие включения рутила (рисунок 4.2,В). Следует отметить, что алюмосиликат в исследуемых пробах имеет значительное развитие и находится в тесном срастании с зернами кварца и лейкоксена.

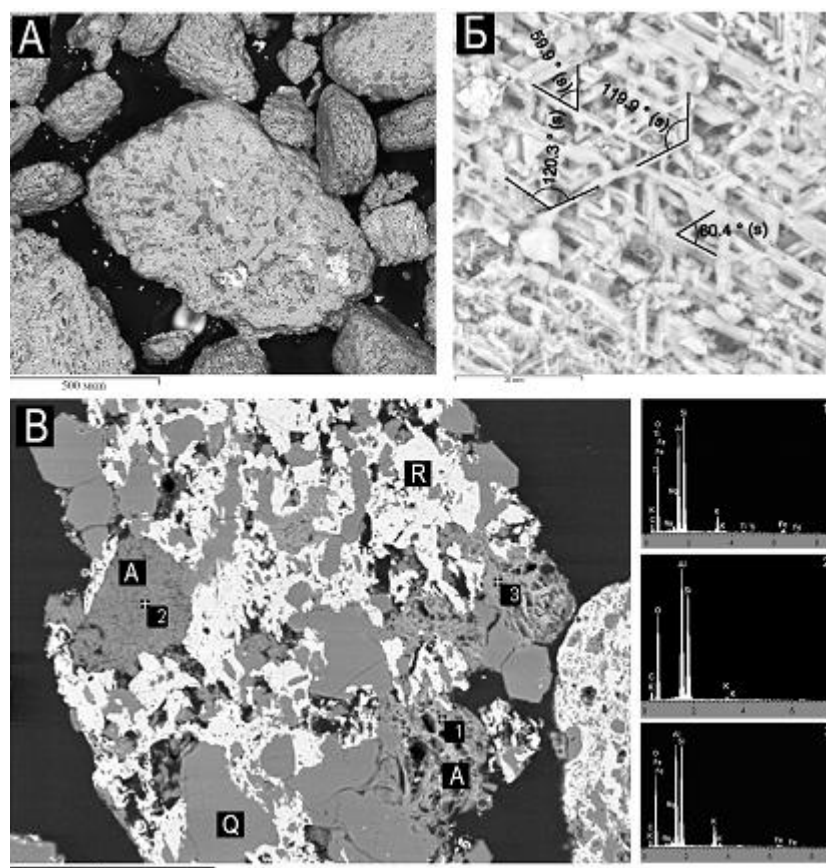


Рисунок 4.2 — Микрофотографии и спектры тяжелой фракции концентрата. А – микрофотография зерен лейкоксена, Б – микрофотография сагенитовой решетки зерна лейкоксена, В– микрофотография аншлифа зерна лейкоксена и спектры алюмосиликата (А – алюмосиликат; Q – кварц; R – рутил)

Из полученных данных по минералогическом составе концентрата можно сделать вывод о возможном влиянии кварца на процесс хлорирования диоксида титана и других металлов за счет перекрытия (блокирования) части их поверхности, тем самым затрудняя подход к ней хлора и других реагентов.

Кварц-лейкоксеновый концентрат, получаемый в результате извлечения нефти из нефтеносных песков Ярегского месторождения, представляет собой мелкодисперсный продукт. Обработка данных ситового анализа (таблица 3.2) показала, что около 75 % массы концентрата имеют размер зерен менее 0,315 мм (Рисунок 4.3). Почти половина от общей массы зерен по своему размеру находятся в интервале 0,315—0,16 мм. Зерна такого размера наиболее часто используются в реакторах кипящего слоя.

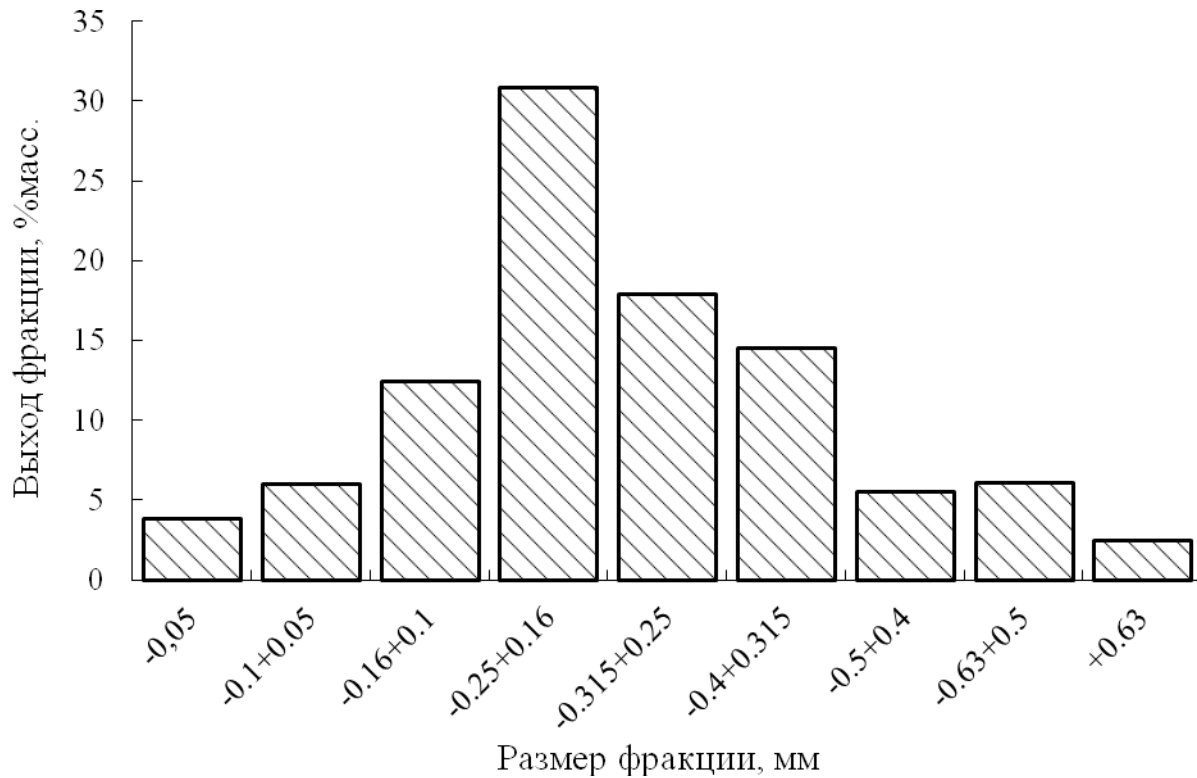


Рисунок 4.3 — Гранулометрический состав кварц-лейкоксенового концентрата

Учитывая, что за счет расходования диоксида титана и соединений других элементов в процессе хлорирования размер зерен концентрата должен уменьшаться, использование мелких фракций не должно существенным образом повлиять на свойства псевдоожиженного слоя. Однако, около 28 % зерен концентрата, размер которых превышает 0,315 мм, необходимо отделять и подвергать измельчению.

Что же касается состава концентрата различных классов крупности, то следует отметить, что в более крупных зернах ($\geq 0,4$ мм) содержание диоксида титана на 2-5 % превышает его содержание в усредненных пробах (таблица 3.2).

Насыпная плотность кварц-лейкоксенового концентрата с размером зерен менее 0,315 мм составляет $1,465 \pm 0,025$ г/см³ (Таблица 3.3).

В процессе хлорирования в качестве восстанавливающего реагента использовался нефтяной кокс, насыпная плотность которого мало зависит от размера зерен и для интервала 0,315—0,1 мм составляет 0,94 г/см³.

Для определения критической скорости подачи газообразного реагента, обеспечивающего переход стационарного слоя реакционной массы в псевдоожиженное состояние, были экспериментально определены зависимости сопротивления слоя $\Delta P_{\text{сл}}$ от расходной скорости потока. Полученные данные представлены на Рисунках 3.1, 3.2 и 3.3. Для различных фракций кварц-лейкоксового концентрата критическая линейная скорость потока, обеспечивающего устойчивое кипение слоя, изменялась от 0,04 м/с (для фракции $\leq 0,16$ мм) до 0,1 м/с (для фракции $-0,315+0,25$).

При создании кипящего слоя концентрата, состоящего из зерен с размером $\leq 0,315$ мм, при скорости газового потока 0,06—0,08 м/с наблюдалась сегрегация реакционной массы по высоте реактора: в верхней части слоя реакционной массы образовывалась зона псевдоожиженных мелких части с размером зерен $\leq 0,25$ мм. Объем этой зоны на 10—15 % превышал объем мелких частиц, загруженных в реактор с исходным концентратом. Зона псевдоожиженных мелких частиц находилась над зоной крупных частиц концентрата, которые слегка шевелились и имели в своей массе изменяющиеся каналы, образованные струями поднимающегося газа.

При увеличении линейной скорости потока до 0,1 м/с вся масса концентрата переходила в состояние псевдоожижения: дальнейшее увеличение скорости подачи газов не приводило к изменению сопротивления слоя. Объем псевдоожиженного слоя концентрата в среднем на 20 % превышал объем его стационарного слоя.

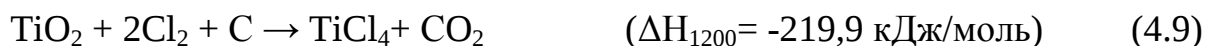
Критическая линейная скорость газа, обеспечивающая псевдоожижение нефтяного кокса с диаметром зерен $-0,4+0,315$ мм, составляет 0,06 м/с.

При подаче газа с линейной скоростью 0,06—0,08 м/с в реактор, заполненный смесью концентрата с размером зерен $\leq 0,315$ мм и кокса с размером зерен $\leq 0,4$ мм в наблюдалась сегрегация частиц кокса и мелких частиц концентрата. Зона частиц кокса находилась в псевдоожиженном состоянии и располагалась над зоной крупных частиц концентрата.

Линейная скорость газового потока $\geq 0,1$ м/с обеспечивала псевдоожижение всей реакционной массы, состоящей из смеси кварц-лейкоксенового концентрата ($\leq 0,315$ мм) и нефтяного кокса ($\leq 0,4$ мм).

Критическая линейная скорость псевдоожижения указанной рабочей смеси была определена на воздухе. Эксперименты, проведенные с использованием хлора при 700 °С, подтвердили, что найденная критическая линейная скорость газа, равная 0,1 м/с, обеспечивает устойчивое кипение реакционной массы в реальных условиях процесса хлорирования без сегрегации мелких частиц концентрата и кокса.

Реакция хлорирования диоксида титана может быть представлена следующими брутто уравнениями:



Естественно, что параллельно с этой реакцией имеет место реакция (4.8) восстановления диоксида углерода до СО.

4.2. Изучение процесса хлорирования кварц-лейкоксенового концентрата

Процесс хлорирования кварц-лейкоксенового концентрата протекает в гетерофазной системе, включающей два твердых реагента — концентрат и нефтяной кокс, и газообразный хлор. Одной из первых задач исследования являлось выяснение влияния начального мольного соотношения кокса и диоксида титана, содержащегося в концентрате, на скорость процесса хлорирования.

На Рисунке 4.4 представлена зависимость конверсии диоксида титана при различных начальных мольных соотношениях углерод:TiO₂ в зависимости от длительности опыта, полученная в результате обработки экспериментальных данных, приведенных в Таблице 3.4.

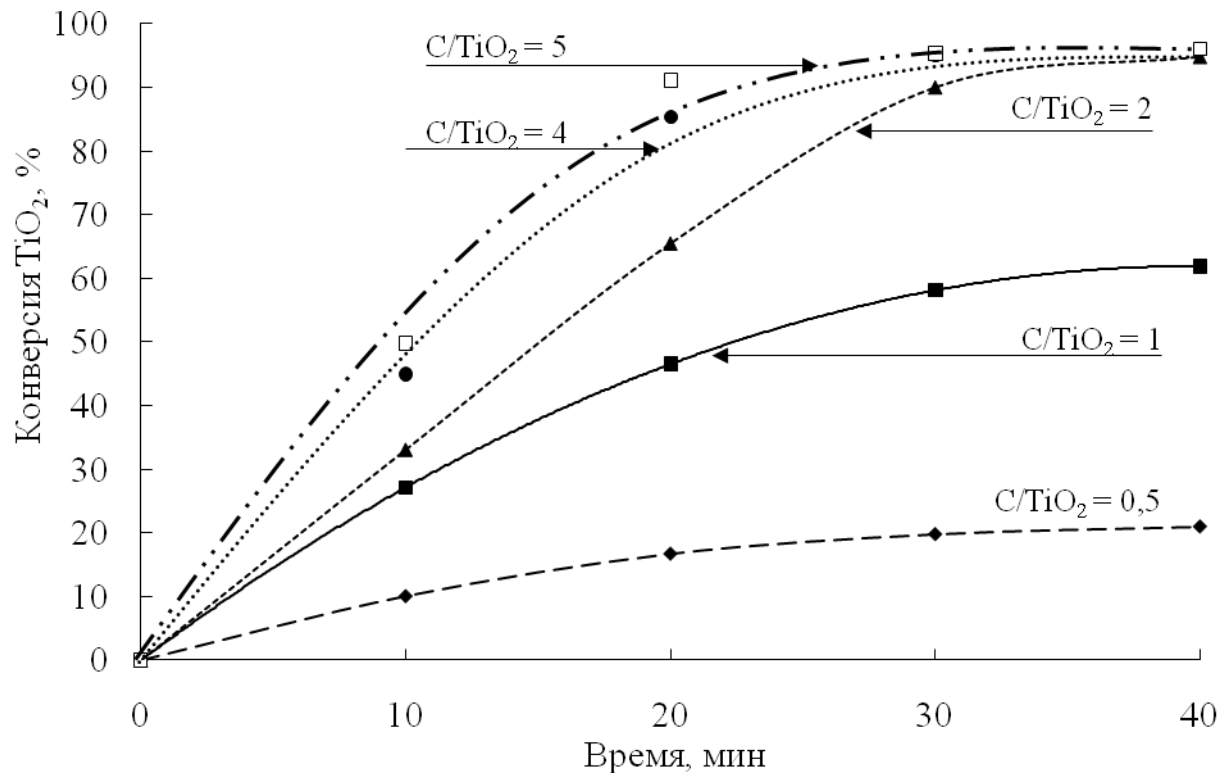


Рисунок 4.4 — Конверсия TiO_2 в зависимости от времени при различном начальном мольном соотношении C/TiO_2 (температура 850 °C)

На графике видно, что только при начальном мольном соотношении $\text{C}/\text{TiO}_2 \geq 2$ через 30 минут после начала эксперимента конверсия диоксида титана была более 90 %. При соотношении $\text{C}/\text{TiO}_2 = 1$ она не превышала и 60 %, хотя в соответствии с уравнением (4.9) это соотношение является эквимольным и должно обеспечивать достаточно высокую скорость процесса хлорирования.

В Таблице 4.1. приведены данные по изменению мольного соотношения C/TiO_2 в зависимости от времени проведения реакции хлорирования. Исходя из уравнения (4.9), диоксид титана и кокс в процессе хлорирования расходуются в эквимольных количествах.

Таблица 4.1 — Мольное соотношение C/TiO_2 в зависимости от времени проведения реакции хлорирования

№ опыта	Время, мин.	0	10	20	30	40	50
1	C/TiO_2 ,	1,07	0,97	0,84	0,72	0,64	0,64
2	моль	2,00	2,24	3,25	7,22	13,06	-

Следовательно, при первоначальном мольном соотношении $C/TiO_2 = 1,07$ это соотношение должно было измениться незначительно — не более 3,5 % моль при условии 100 % конверсии оксидов алюминия, железа, а также редких металлов. Эксперименты показали, что концентрация кокса в реакционной массе снижается значительно больше: через 40 минут соотношение C/TiO_2 составило 0,64. Анализ абгазов показал, что мольное соотношение содержащихся в них диоксида и оксида углерода составляет 51 % и 49 % соответственно. Следовательно, причиной значительного снижения содержания кокса в реакционной смеси является протекание реакций (4.8) и (4.10). Иная картина наблюдается при начальном мольном соотношении $C/TiO_2 = 2$ и более. По мере срабатывания диоксида титана и оксидов других металлов даже с учетом реакций образования оксида углерода с течением времени избыток кокса только увеличивается из-за существенного снижения концентрации диоксида титана.

На Рисунке 4.5 представлено изменение соотношения C/TiO_2 в зависимости от времени проведения опыта при различных начальных соотношениях указанных реагентов.

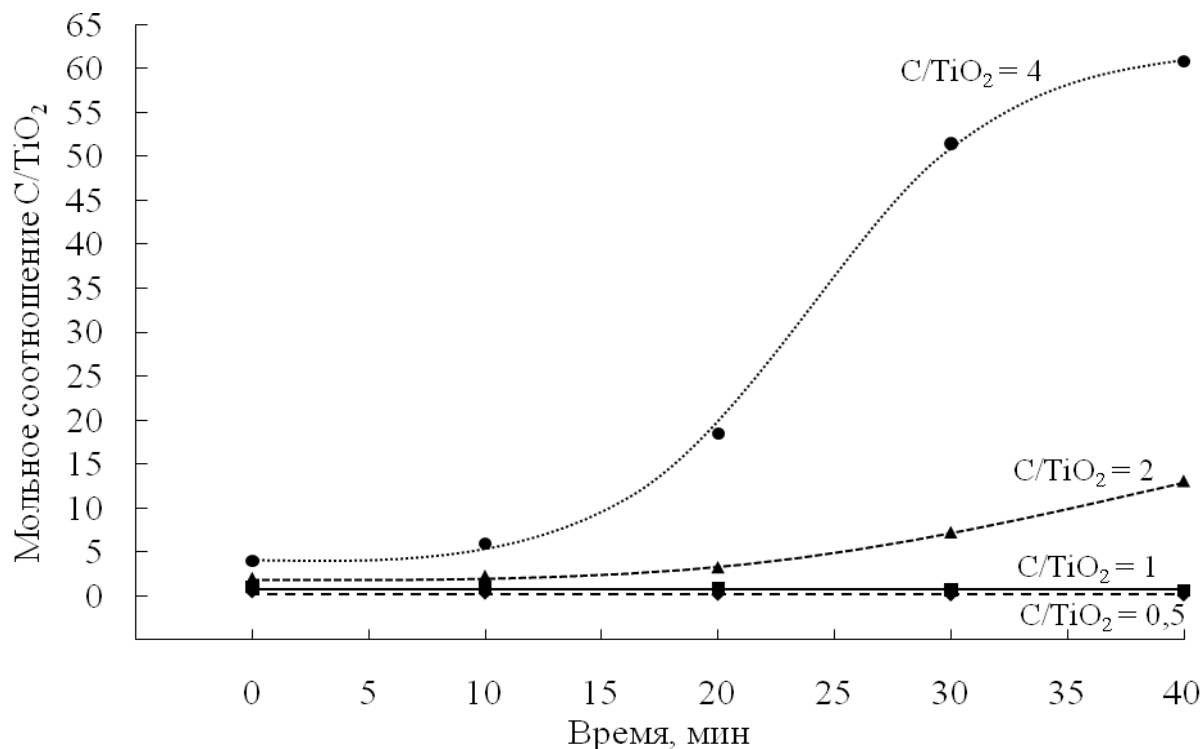


Рисунок 4.5 — Изменение соотношения C/TiO_2 в зависимости от времени проведения опыта

Полученные экспериментальные данные показывают, что при начальном мольном соотношении C/TiO_2 равном 2 и 4 с течением времени избыток восстановителя резко возрастает. При этом, с учетом данных Рисунка 4.4, при времени контакта 30 и более минут конверсия диоксида титана становится максимальной и далее практически не изменяется.

На Рисунке 4.6 представлены конверсии оксидов железа, алюминия и редких металлов, содержащихся в концентрате, в зависимости от начального мольного соотношения C/TiO_2 .

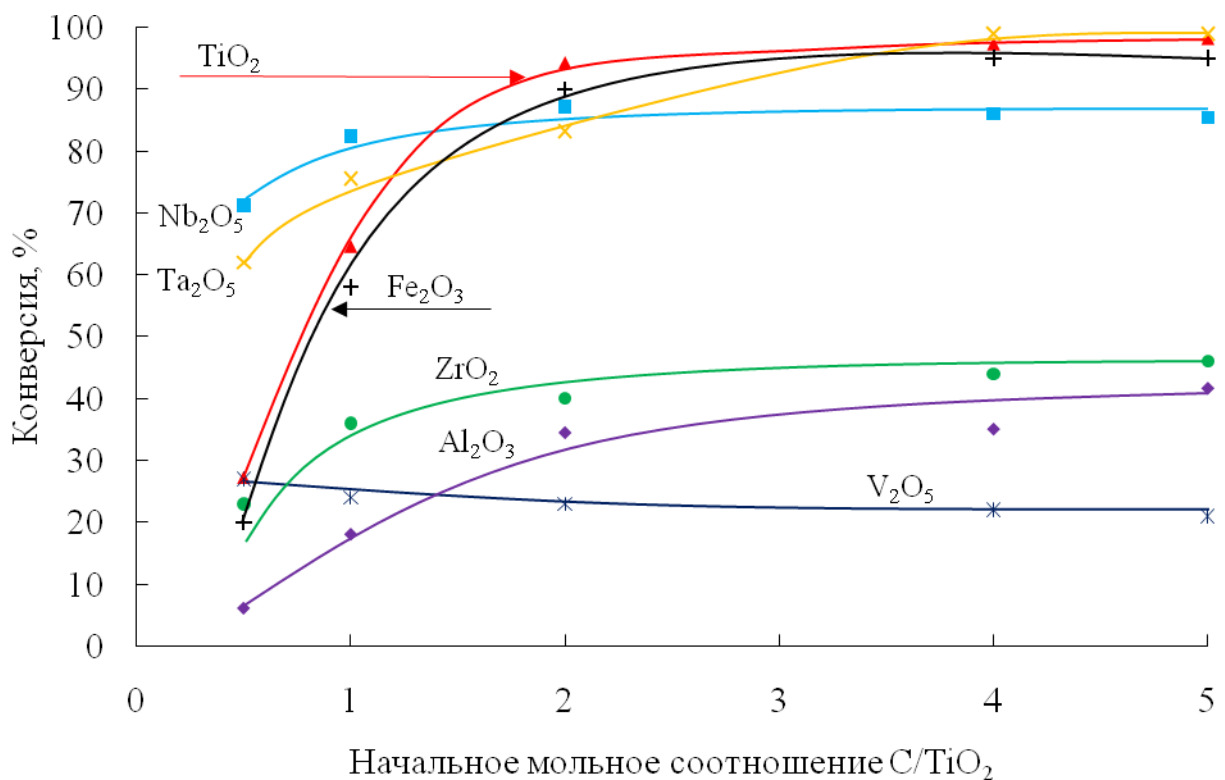


Рисунок 4.6 — Конверсия различных компонентов кварц-лейкоксового концентрата в зависимости от начального мольного соотношения C/TiO_2 за 30 минут протекания экспериментов

Опыты показали, что, как и в случае с диоксидом титана, при мольном соотношении $C/TiO_2 = 2$ конверсия оксидов металлов достигает практически максимального значения и при увеличении концентрации кокса увеличивается незначительно. Исключение составляет конверсия оксида ванадия, которая снижается по мере увеличения избытка кокса. Анализ состава кокса показал, что в

нем содержание соединений ванадия достигает 0,01 % масс. В результате, по мере расходования кокса на реакции хлорирования, а также на реакцию восстановления CO_2 до CO , соединения ванадия из кокса высвобождаются и адсорбируются на частицах кварц-лейкоксового концентрата. Часть соединений ванадия при этом хлорируется. В виду того, что скорость поступления соединений ванадия из кокса превышает скорость их хлорирования, наблюдается увеличение концентрации ванадия в реакционной массе, и, как следствие, формальное уменьшение степени его превращения при увеличении начального соотношения C/TiO_2 .

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что процесс хлорирования кварц-лейкоксового концентрата следует вести при начальном мольном соотношении C/TiO_2 около 2, поскольку именно это соотношение обеспечивает необходимый избыток восстановителя и максимальную конверсию диоксида титана и оксидов других металлов.

Все опыты по исследованию влияния соотношения кокса и диоксида титана на процесс хлорирования лейкоксового концентрата были проведены с использованием нефтяного кокса с размером зерен $0,25+0,16$. В то же время, по ГОСТ 3213-91 "Коксы нефтяные малосернистые" для марки кокса "Электродный", более 90 % продукта имеет размер кусков более 8 мм. Следовательно, для использования в реакторе кипящего слоя нефтяной кокс должен быть измельчен и рассеян. С целью исследования влияния размера зерен кокса на процесс хлорирования и определения требований к размеру зерен кокса при его дроблении и к подготовке к загрузке в реактор кипящего слоя были проведены серии экспериментов (Таблица 3.5), результаты обработки которых представлены на Рисунке 4.7.

Эксперименты показали, что наибольшая конверсия диоксида титана достигается при использовании наиболее мелких фракций кокса. Через 20 минут с начала хлорирования конверсия диоксида титана при использовании кокса с размером зерен $-0,16+0,1$ мм почти в 1,9 раза больше, чем на зернах с размером $-0,315+0,25$ мм. Для зерен $-0,25+0,16$ мм эта разница составляет более 1,5 раз.

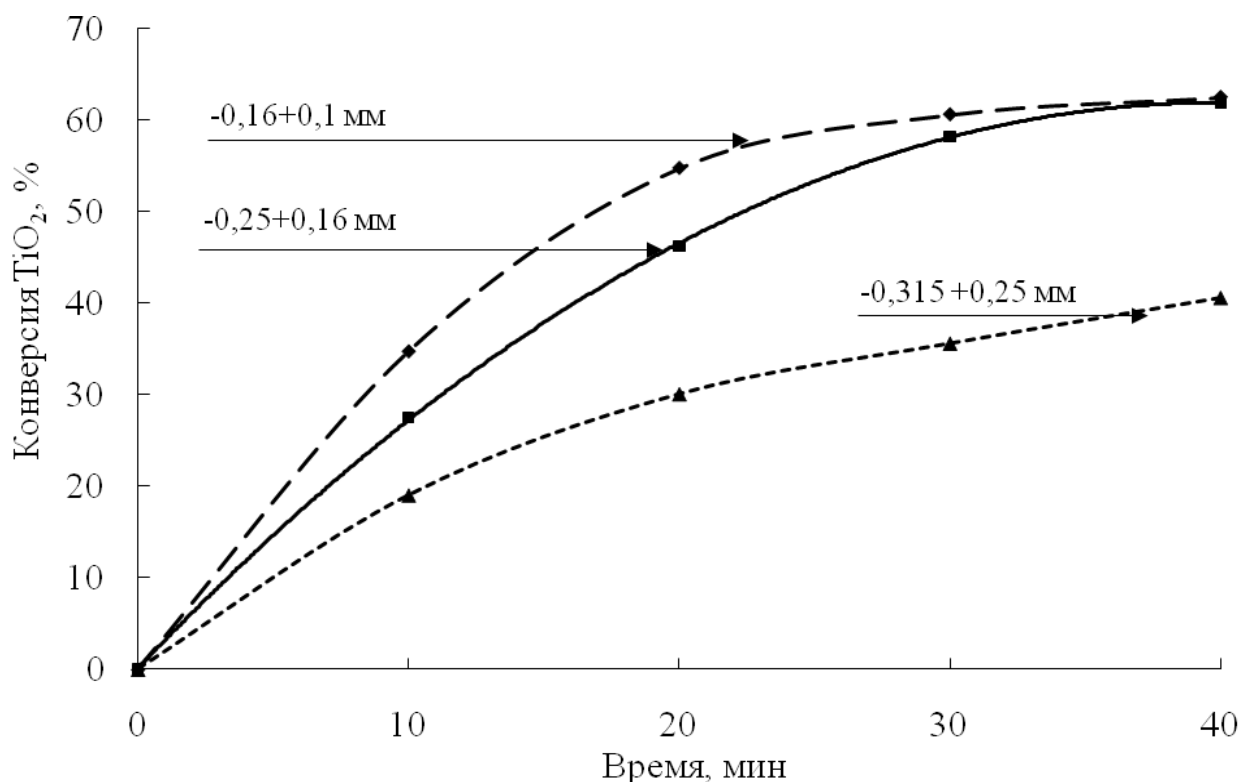


Рисунок 4.7 — Конверсия TiO_2 в зависимости от времени при различном начальном размере фракции кокса

Так как в процессе участвуют твердые частицы реагента, то скорость гетерофазной реакции будет пропорциональна поверхности этого реагента, поскольку именно она доступна для других участвующих в процессе соединений. Если взять средний диаметр зерен кокса, используемых в процессе хлорирования, рассчитать их объем, а затем и количество зерен в 1 мл спокойного слоя (с учетом гипотезы Кеплера), то по площади каждого зерна (условно принимая, что каждое зерно - это шар) можно определить суммарную поверхность зерен кокса в 1 мл. Расчеты показали, что для фракции кокса с размером зерен $-0,315+0,25$ их суммарная поверхность составит $27,9 \text{ см}^2$, для зерен $-0,25+0,16$ суммарная поверхность $38,5 \text{ см}^2$, а для зерен $-0,16+0,1$ эта величина составит $60,7 \text{ см}^2$. Изменение величины конверсии диоксида титана через 20 минут коррелирует с величиной изменения суммарной поверхности зерен при изменении их диаметра. Так, разница в конверсии TiO_2 при уменьшении размера зерна от $-0,316+0,25$ до $-0,16+0,1$ составляет 1,8 раза, в то время как суммарная поверхность зерен изменилась в 2,1 раза. При переходе к коксу с размером зерен $-0,25+0,16 \text{ мм}$

разница между изменением конверсии и поверхности становится еще меньше: 1,6 и 1,4 соответственно.

При этом следует отметить, что через 40 минут конверсия TiO_2 практически становится одинаковой при использовании зерен кокса с размером $-0,25+0,16$ мм и $-0,16+0,1$ мм. Это происходит в связи с существенным снижением концентрации диоксида титана в кварц-лейкоксеновом концентрате, вследствие чего скорость процесса хлорирования лимитируется не поверхностью (концентрацией) кокса, а только низкой концентрацией TiO_2 . Для зерен кокса с размером $-0,315+0,25$ такой зависимости не наблюдается, поскольку концентрация диоксида титана все еще остается достаточно высокой и скорость процесса определяется концентраций всех реагирующих веществ.

На основании проведенных исследований для процесса получения тетрахлорида титана в реакторе кипящего слоя рекомендуется использовать кокс с размером частиц $\leq 0,315$ мм.

Для использования кокса в реакторе кипящего слоя необходимо его тонкое измельчение, например, на барабанных (шаровых) мельницах, с последующим рассеиванием. Дробление кокса в лабораторных условиях показало, что, как правило, максимальный выход фракции кокса $-0,25+0,16$ мм составлял около 31 %. При этом почти 72 % зерен имели размер менее 0,315 мм.

Во фракции $\leq 0,315$ мм около 43% зерен имели размер $-0,25+0,16$ мм; 25 % зерен были крупнее, а 32 % — мельче этой фракции. Из этого следует, что при использовании фракции зерен, размер которых менее 0,315 мм 75 % от их общего количества обеспечивают максимальную скорость процесса хлорирования. Зерна кокса в реакторе кипящего слоя в присутствии более твердых частиц кварц-лейкоксенового концентрата достаточно быстро истираются, что приводит к уменьшению размера крупных зерен ($-0,315+0,16$ мм). Кроме того, уменьшение размера зерен происходит по мере увеличения конверсии кокса, что, с учетом данных Рисунка 4.7, происходит достаточно быстро.

Таким образом, выбор кокса с размером частиц $\leq 0,315$ мм является обоснованным и экономически целесообразным.

В соответствии с брутто уравнением 4.9 получение тетрахлорида титана происходит при взаимодействии двух твердых реагентов и газообразного хлора. В литературе описано несколько возможных механизмов протекания этого процесса хлорирования диоксида титана в присутствии восстановителя. Вероятнее всего идет образование тетрахлорида титана через промежуточное соединение — оксихлорид титана (TiOCl_2).

Den Hoed, P. с коллегами [79] экспериментально показали, что даже при температурах выше $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ скорость взаимодействия хлора с диоксидом титана невелика и обеспечивает получение лишь небольших количеств тетрахлорида титана:



Образовавшийся тетрахлорид титана вновь адсорбируется на поверхности диоксида титана (кварц-лейкоксенового концентрата), реагирует с ним с получением оксихлорида титана:



Оксихлорид титана десорбируется с поверхности диоксида титана (кварц-лейкоксенового 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:



В качестве восстановителя оксихлорида титана может выступать и окись углерода, хотя большинство исследователей считают, что доля этой реакции в процессе получения тетрахлорида титана незначительна:



Кроме того, экспериментально было показано, что большие концентрации CO приводят даже к некоторому снижению скорости процесса образования тетрахлорида титана из-за разбавления реакционных газов и блокирования части

поверхности кокса за счет достаточно прочной адсорбции СО на ней [80]. Образовавшийся по реакции 4.15 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.

Следующим этапом работы было исследование влияния размеров частиц кварц-лейкоксового концентрата на процесс его хлорирования в реакторе кипящего слоя, условия и результаты опытов представлены в Таблице 3.6. На Рисунке 4.8 приведены зависимости конверсий TiO_2 от длительности опыта при различной крупности фракции ярегского концентрата.

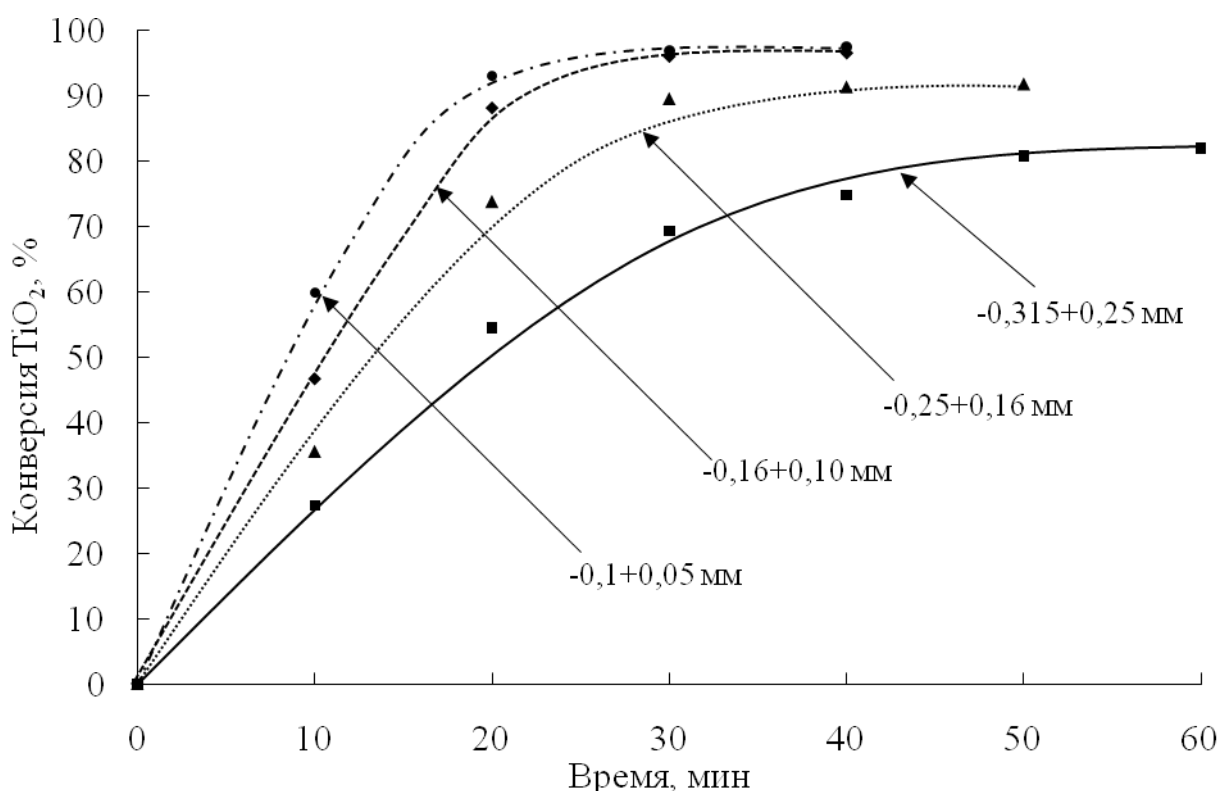


Рисунок 4.8 — Конверсия TiO_2 в зависимости от времени для фракций кварц-лейкоксового концентрата различных классов крупности

Как и при изменении размеров зерен нефтяного кокса, наибольшая конверсия TiO_2 наблюдается при хлорировании самых мелких зерен концентрата. При этом, если для фракций в интервале $-0,25 + 0,05$ мм конечная конверсия TiO_2 составляет 92—96 %, то при увеличении размера фракции до $-0,315 + 0,25$ мм конверсия существенно снижается и достигает только 76 %.

На Рисунке 4.9 представлены фотографии частиц кварц-лейкоксового концентрата фракции $-0,315+0,25$ мм с различной степенью хлорирования TiO_2 методом РЭМ. По мере срабатывания TiO_2 фронт реакции постепенно продвигается вглубь зерна, оставляя за собой слой инертного кварца и прохлорированных остатков, его толщина при этом увеличивается.

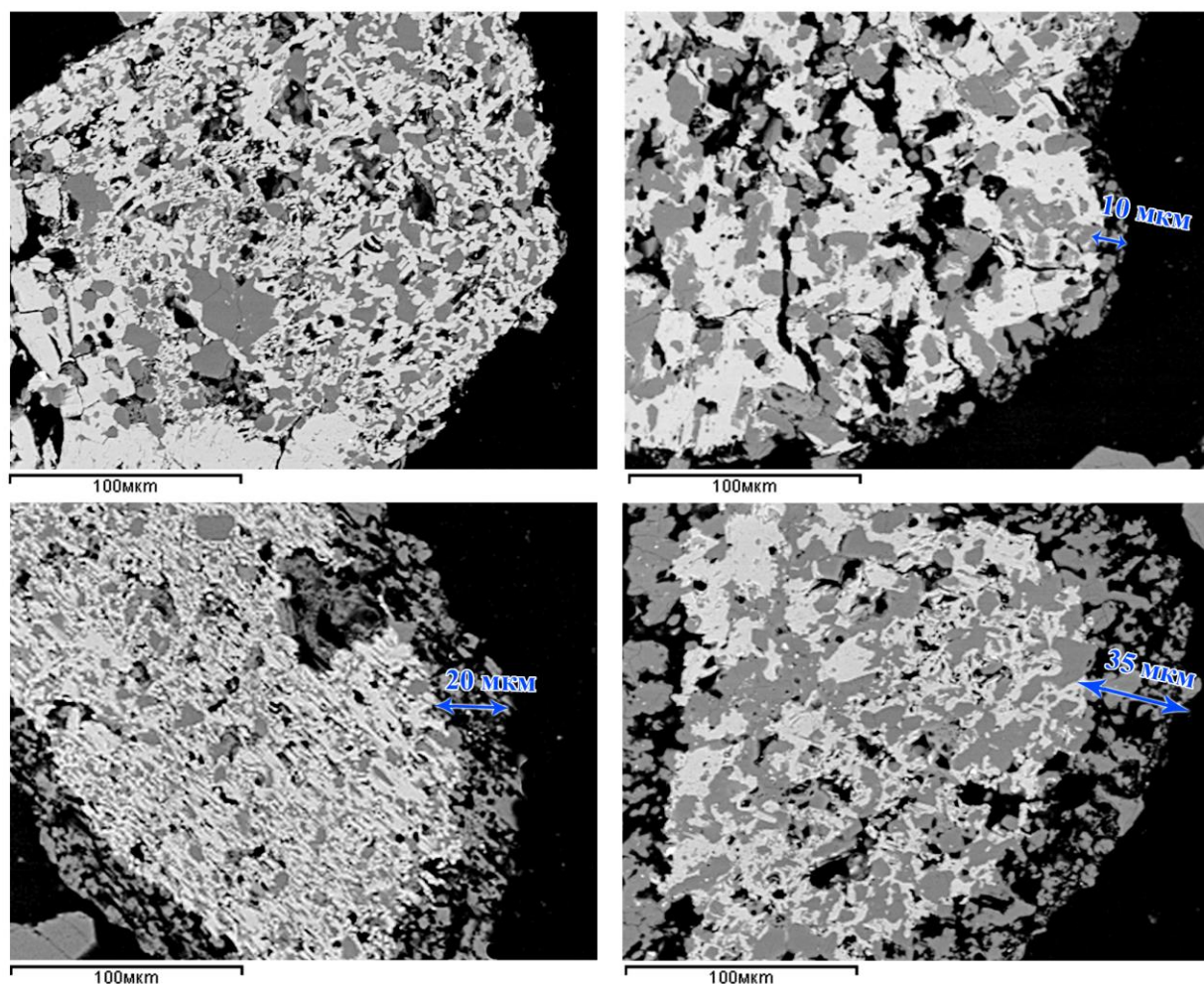


Рисунок 4.9 — Микрофотографии частиц кварц-лейкоксового концентрата после хлорирования фракции $-0,315+0,25$ мм. А — кварц-лейкоксовый концентрат; Б — конверсия TiO_2 30 %; В — конверсия TiO_2 50 %; Г — конверсия TiO_2 80 %

Учитывая фракционный состав кварц-лейкоксового концентрата, приведенный в Таблице 3.2, и данные, представленные на Рисунке 4.8 можно рассчитать конверсию диоксида титана для концентрата, состоящего из фракций разного размера. Так, для концентрата, используемого в качестве сырья и содержащего частицы, размер которых $\leq 0,315$ мм, при длительности процесса хлорирования 40 минут конверсия TiO_2 составит 90 %. Если же перерабатывать концентрат с размерами частиц $\leq 0,25$ мм, то конверсия увеличится до 94 %. Увеличение времени контакта до 50 минут при работе на концентрате с размером частиц $\leq 0,315$ мм приведет к увеличению конверсии до 91,3 %, в то время как степень хлорирования TiO_2 при работе на частицах $\leq 0,25$ мм практически не изменится.

В случае переработки в реакторе кипящего слоя концентрата крупностью $\leq 0,25$ мм, обеспечивающего самую высокую конверсию TiO_2 , около четверти от всего исходного концентрата необходимо подвергать измельчению и рассеиванию, что потребует дополнительного оборудования и существенно увеличит энергозатраты. При этом конверсия TiO_2 , исходя из приведенных данных, увеличится всего на 2,7 %.

Таким образом, на основании проведенных исследований для процесса получения тетрахлорида титана путем хлорирования кварц-лейкоксового концентрата можно рекомендовать использование титансодержащего сырья с размером зерен $\leq 0,315$ мм.

На Рисунках 4.10 и 4.11 приведены конверсии диоксида титана и оксидов других металлов, содержащихся в концентрате, при размере зерен $-0,1+0,05$ мм и $-0,315+0,25$ мм соответственно в зависимости от длительности опыта. Эксперименты проводились при 850 °С.

Анализ представленных на рисунках данных показывает, что хлорируемые оксиды металлов по степени их превращения условно можно разделить на две группы: это оксиды металлов с высокой скоростью хлорирования, и оксиды, степень превращения которых в условиях процесса получения тетрахлорида титана невысока.

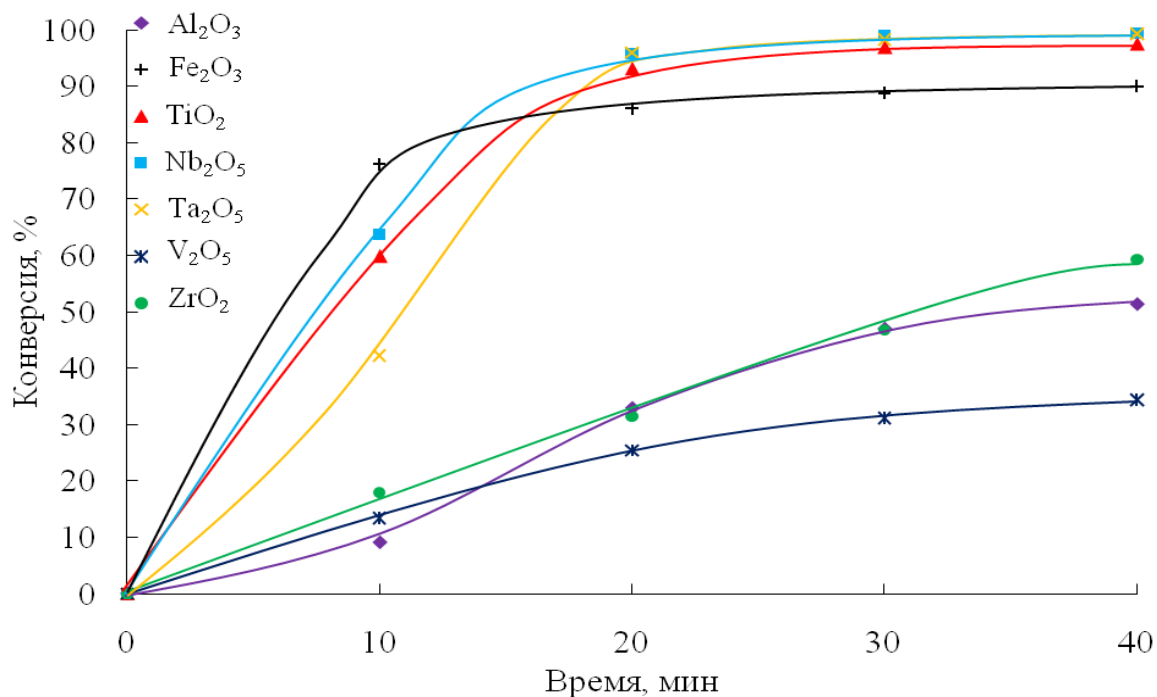


Рисунок 4.10 — Конверсии оксидов металлов в зависимости от времени для фракции кварц-лейкоксового концентрата 0,1+0,05 мм

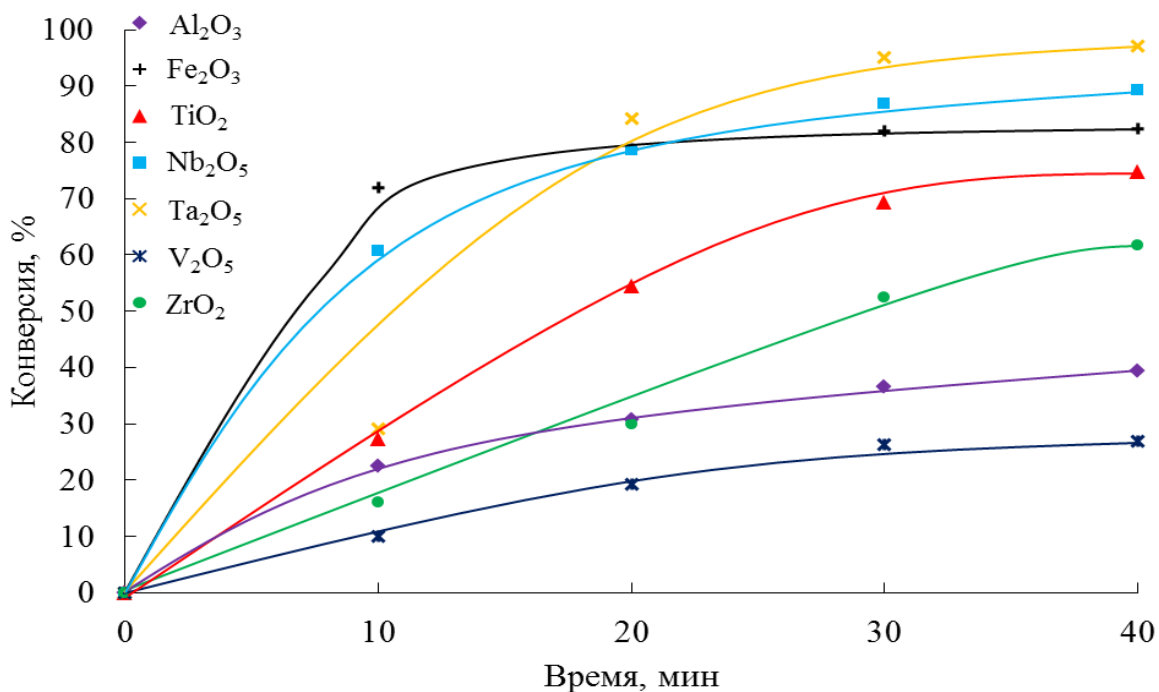


Рисунок 4.11 — Конверсии оксидов металлов в зависимости от времени для фракции кварц-лейкоксового концентрата 0,315+0,25 мм

К первой группе оксидов относятся соединения железа, титана, ниобия и тантала, т.е. соединения, которые преимущественно входят в состав рутила. Ко

второй группе относятся алюминий, ванадий и цирконий, отличающиеся меньшей реакционной способностью. Оксиды железа характеризуются наибольшей скоростью хлорирования: за первые 10 минут их конверсия для зерен $-0,1+0,05$ мм составляет 76 %, а для зерен $-0,315+0,25$ мм — 78 %. Через 40 минут опыта конверсия оксида железа достигла 90 % и 87 % соответственно. При этом обращает на себя внимание очень слабая зависимость конверсии соединений железа от размера частиц сырья: изменение величины конверсии оксида железа не превышает 2,6-3,4 %.

Концентрация оксидов железа в рутиле почти в 25 раз меньше, чем концентрация диоксида титана, однако конверсия соединений железа за первые 10 минут эксперимента значительно превышает конверсию TiO_2 . Так, для частиц концентрата $-0,1+0,05$ мм эта разница составляет 76 % и 60 % соответственно, а для крупных частиц $-0,315+0,25$ мм она еще больше — 78 % и 32 %. Хлорное железо, образующееся в результате реакции восстановительного хлорирования, десорбируется, оставляя поры в частицах концентрата, что увеличивает площадь поверхности для последующей реакции хлорирования TiO_2 . Аналогичный эффект был отмечен в работе [84]. Авторы показали, что скорость хлорирования диоксида титана пропорциональна концентрации железа в исходном сырье.

Что касается реакции хлорирования соединений тантала, то если за первые 10 минут их конверсия является наименьшей из всех оксидов, входящих в состав рутила, то за следующие 10 минут она достигает 100 %. При этом скорость хлорирования не зависит от крупности частиц исходного сырья, и, по сути, пропорциональна только времени реакции. В минеральном сырье, как правило, тантал встречается в виде комплексных соединений с железом. По-видимому, кварц-лейкоксеновый концентрат не является исключением. В результате конверсия соединений тантала пропорциональна конверсии соединений железа.

По-другому в процессе хлорирования ведут себя оксиды ниобия. Вид зависимости изменения конверсии Nb_2O_5 от длительности эксперимента аналогичен виду изменению конверсии диоксида титана. При этом конверсия оксида ниобия всегда превышает конверсию TiO_2 . По всей видимости, частицы

оксида ниобия достаточно равномерно распределены среди диоксида титана в массе рутила и одинаково доступны для хлорирующего агента, но константа скорости реакции хлорирования оксида ниобия значительно больше константы скорости реакции хлорирования диоксида титана. В результате, скорость реакции взаимодействия Nb_2O_5 с хлором выше скорости хлорирования TiO_2 , несмотря на значительную разницу в их действующих концентрациях.

При хлорировании оксидов тантала и ниобия хлором, содержащим некоторое количество влаги и кислорода, наблюдается образование оксихлоридов типа $(\text{Nb}, \text{Ta})\text{OCl}_3$, которые возгоняются вместе с хлоридами [95].

В ходе хлорирования конверсия ванадия изменяется незначительно, что объясняется постоянным поступлением ванадия в реакционную массу из нефтяного кокса.

Самую низкую конверсию показали соединения алюминия, входящие в состав алюмосиликата, и циркония, представленные в виде минерала циркона. Выше уже отмечалось, что алюмосиликаты в кварц-лейкоксеновом концентрате представлены слоистыми структурами, распределенными между кристаллами кварца и рутила. Кроме того, концентрации и алюмосиликата, и оксида циркония невелики. Следовательно, эти соединения имеют очень низкую концентрацию на поверхности зерен кварц-лейкоксенового концентрата, что предопределяет низкие скорости их хлорирования. Однако, по мере расходования диоксида титана и образования на его месте каналов (пор), поверхность контакта хлора с соединениями алюминия и циркония увеличивается, что и приводит к увеличению их конверсии. Таким образом, скорости хлорирования соединений алюминия и циркония зависят не столько от размера частиц концентрата, сколько от степени превращения диоксида титана.

Для изучения влияния температуры на процесс хлорирования кварц-лейкоксенового концентрата была проведена серия опытов, условия и результаты которых представлены в Таблице 3.6. На Рисунке 4.12 приведена зависимость конверсии диоксида титана при различных температурах от длительности опыта.

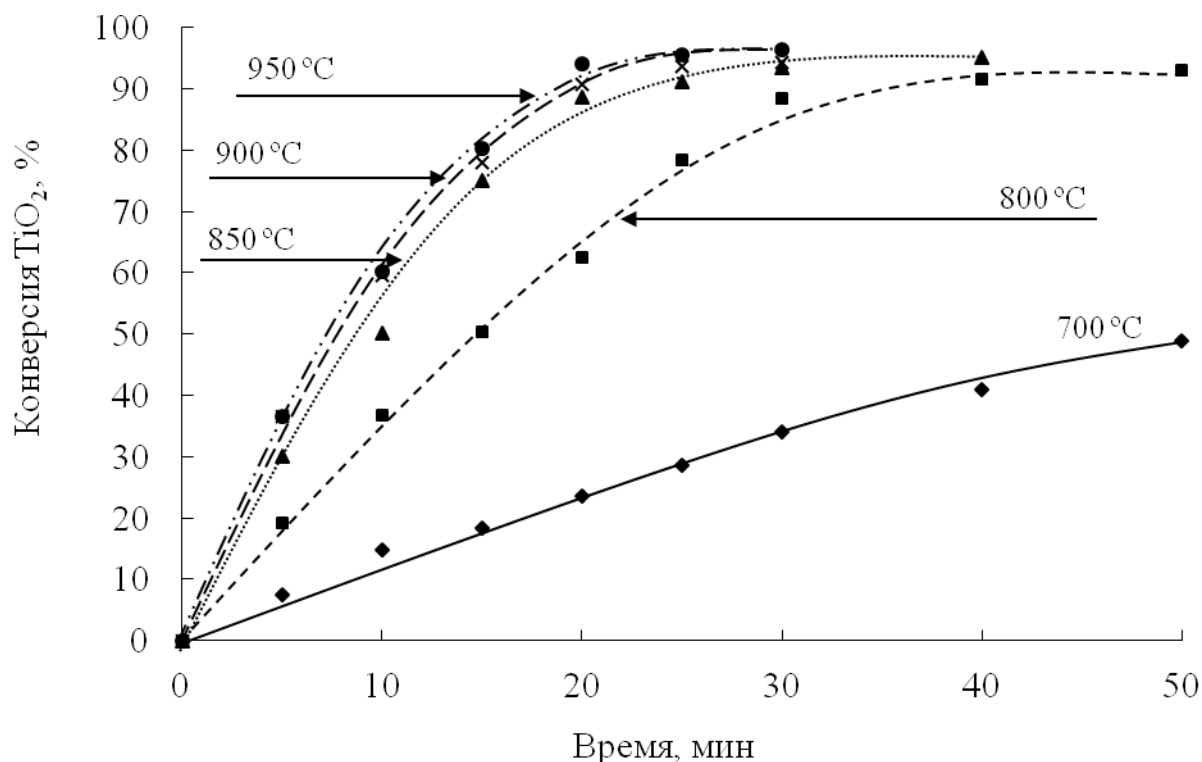


Рисунок 4.12 — Конверсия TiO_2 в зависимости от времени при различных температурах (кварц-лейкоксеновый концентрат)

Для определения энергии активации реакции хлорирования диоксида титана был использован метод начальных скоростей. Он основан на определении начальных скоростей реакции при различных температурах, но при фиксированной начальной концентрации реагента.

На Рисунке 4.13 приведен пример использования этого метода для температуры 850 °C. Зависимость логарифма константы скорости от обратной температуры представлена на Рисунке 4.14.

Расчеты показали, что в интервале температур 700-900 °C наблюдаемая энергия активации составляет 99370 ± 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.

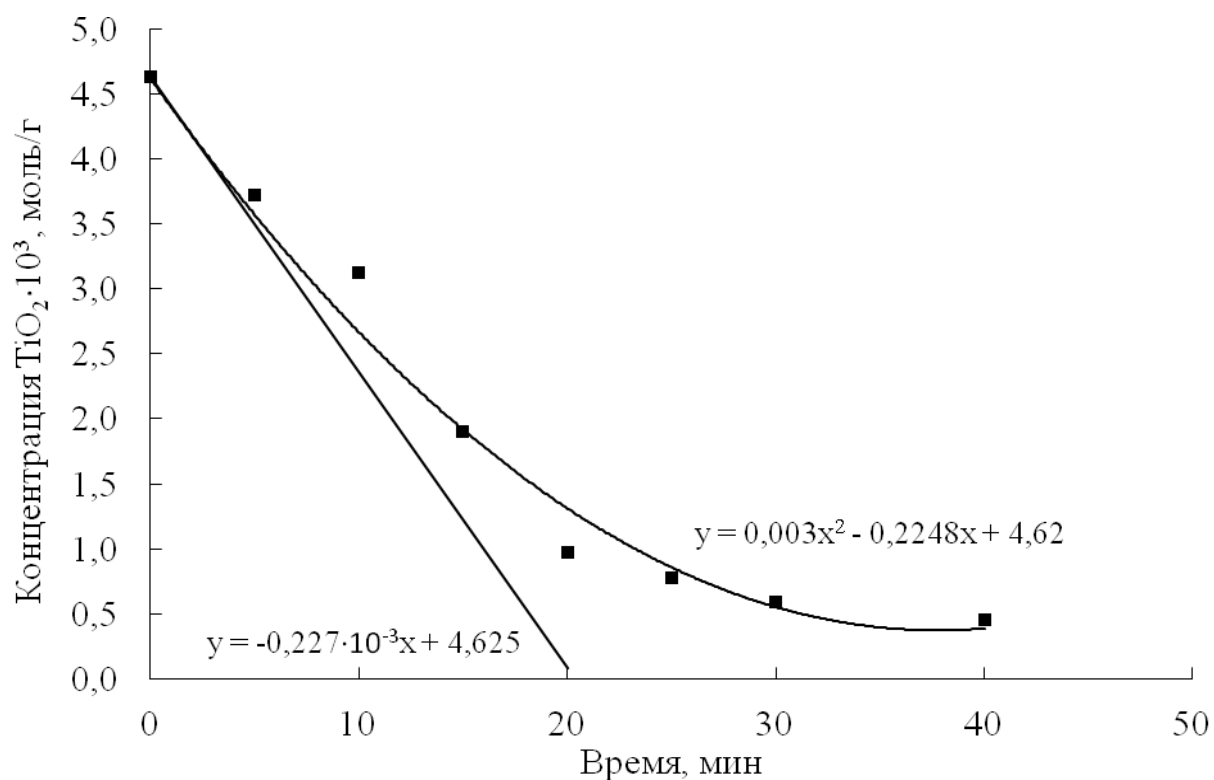


Рисунок 4.13 — Концентрация TiO_2 в шихте в зависимости от времени и касательная к ней в точке τ_0

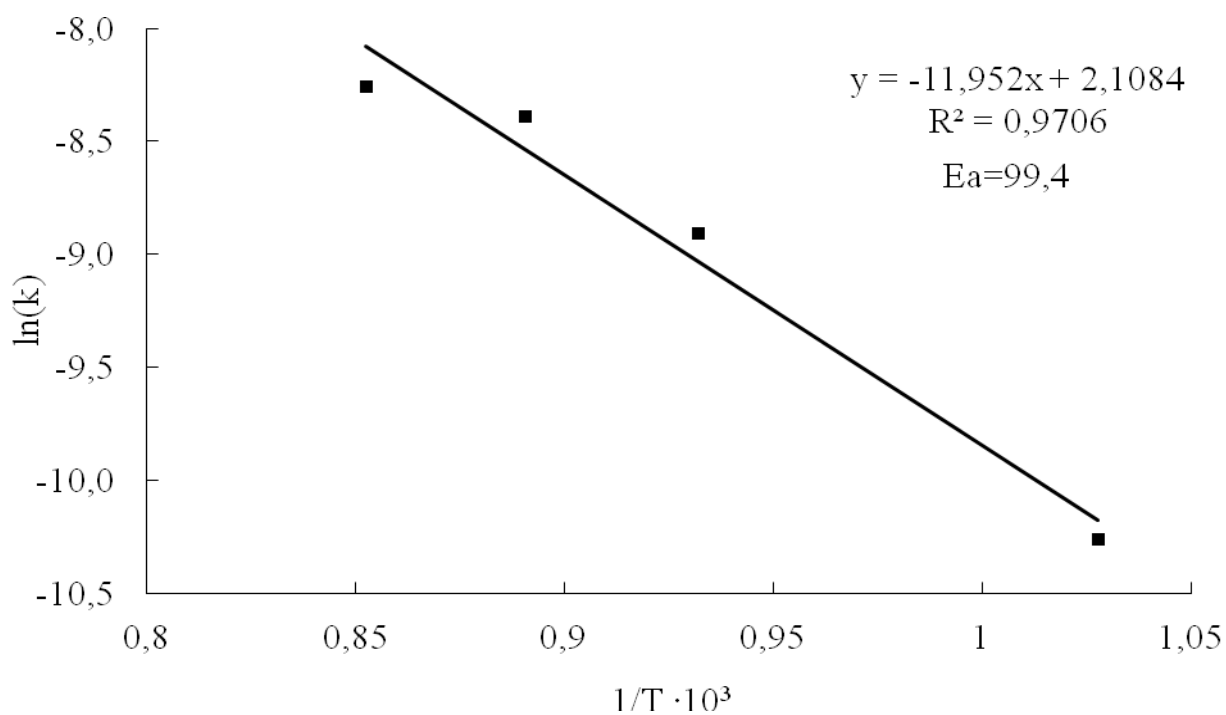


Рисунок 4.14 — Линеаризация уравнения Аррениуса (реакция хлорирования диоксида титана)

На Рисунке 4.15 представлены конверсии оксидов металлов, содержащихся в кварц-лейкоксовом концентрате в зависимости от температуры через 20 минут после начала хлорирования.

Полученные зависимости можно разделить на две группы, существенно отличающиеся друг от друга. К одной из них относятся оксиды металлов, входящие в состав рутила: диоксид титана, оксиды железа, а также тантала и ниобия. Вторая группа содержит соединения алюминия и циркония.

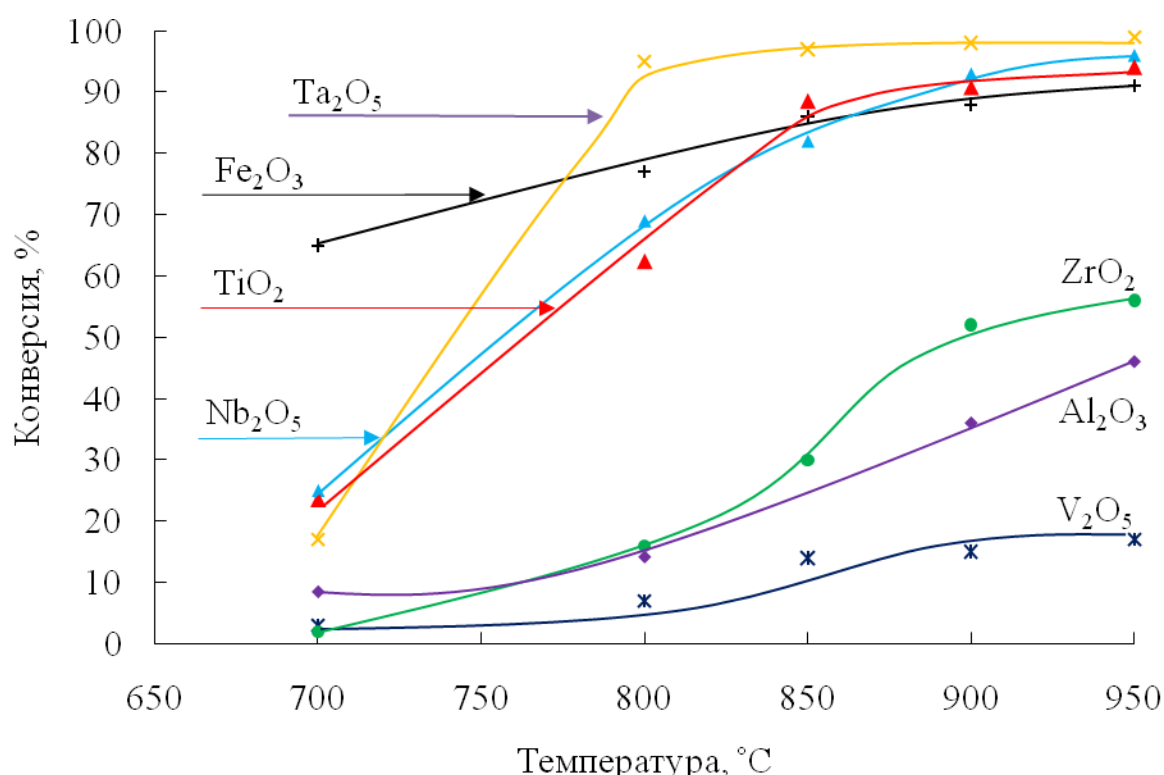


Рисунок 4.15 — Конверсии компонентов кварц-лейкоксового концентрата в зависимости от температуры за 20 минут протекания экспериментов

Во всем изученном интервале температур конверсия оксида железа остается самой высокой, уступая только оксиду тантала при температуре выше 770 °C. Ход зависимостей изменения конверсии диоксида титана и ниобия подтверждают выдвинутое выше предположение, что оксиды железа, обладая высокой реакционной способностью, хлорируются в первую очередь, и при удалении хлоридов железа увеличивают поверхность зерен рутила за счет создания

дополнительных каналов в его объеме. Увеличение удельной поверхности твердого реагента - диоксида титана, приводит к возрастанию скорости его взаимодействия с хлором, увеличивая тем самым конверсию TiO_2 . Все вышесказанное в полной мере относится и к оксиду ниобия.

На основании проведенных исследований можно рекомендовать проведение процесса хлорирования кварц-лейкоксового концентрата при температурах не менее 800—850 °С. Такой выбор обусловлен тем, что при 800 °С скорость хлорирования диоксида титана достаточно велика и его конверсия достигает почти 90 % при длительности опыта 40 минут. Реактор кипящего слоя является реактором смешения по твердой фазе, однако и в нем за счет тепловых эффектов протекающих реакций достаточно часто возникает градиент температур, достигающий 50—70 °С. Следовательно, рекомендованный интервал температур является достаточно обоснованным и позволит проводить процесс с высокой конверсией диоксида титана.

На Рисунке 4.16 представлена зависимость конверсии всех компонентов кварц-лейкоксового концентрата от начального парциального давления хлора, полученная в результате обработки серии экспериментов, условия и результаты которых представлены в Таблице 3.8. 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 возможно только изменяя его начальную концентрацию при подаче в реактор, что и было сделано.

Представленные данные показывают, что конверсия TiO_2 не зависит от концентрации хлора. Конверсии остальных компонентов концентрата также практически не изменяются при различной концентрации хлора. Судя по всему, реакции хлорирования оксидов металлов этих соединений имеют нулевой порядок по хлору.

На Рисунке 4.17 представлены результаты обработки экспериментов по влиянию условного времени контакта на конверсию диоксида титана в кварц-лейкоксовом концентрате (Таблица 3.9).

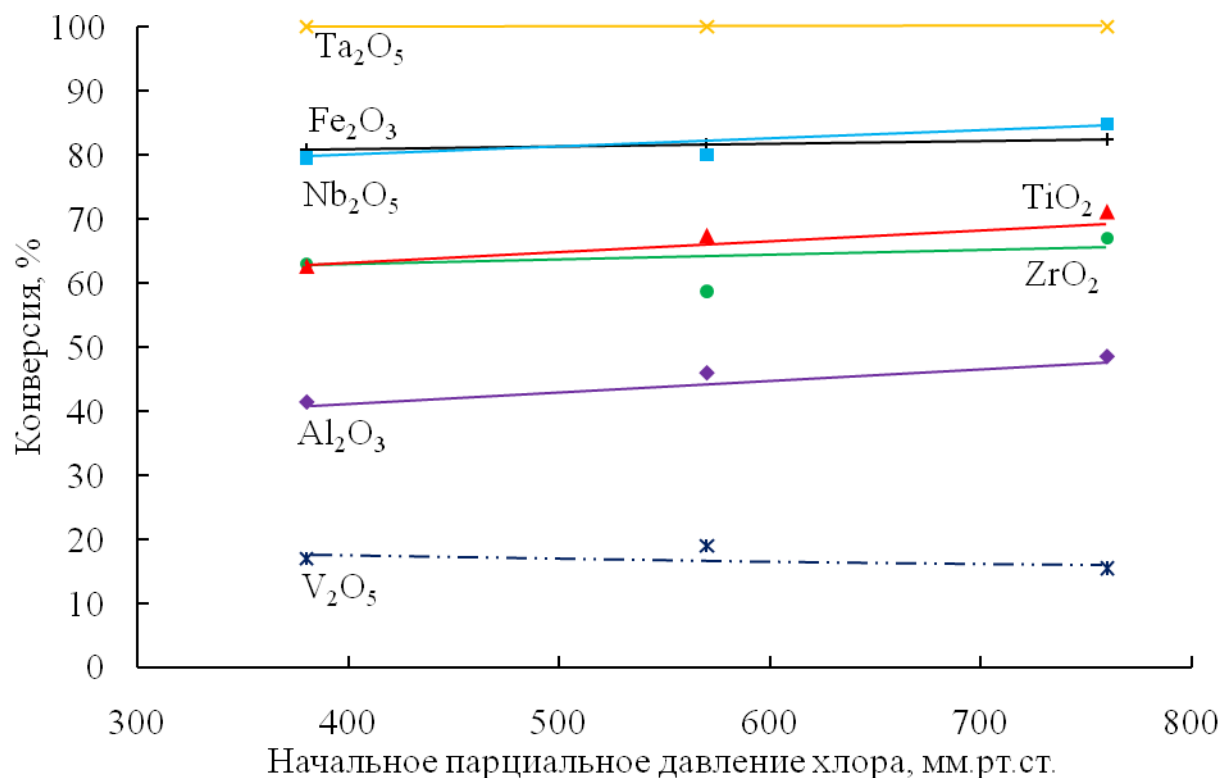


Рисунок 4.16— Конверсии компонентов кварц-лейкоксового концентрата в зависимости от начального парциального давления хлора за 40 минут протекания экспериментов

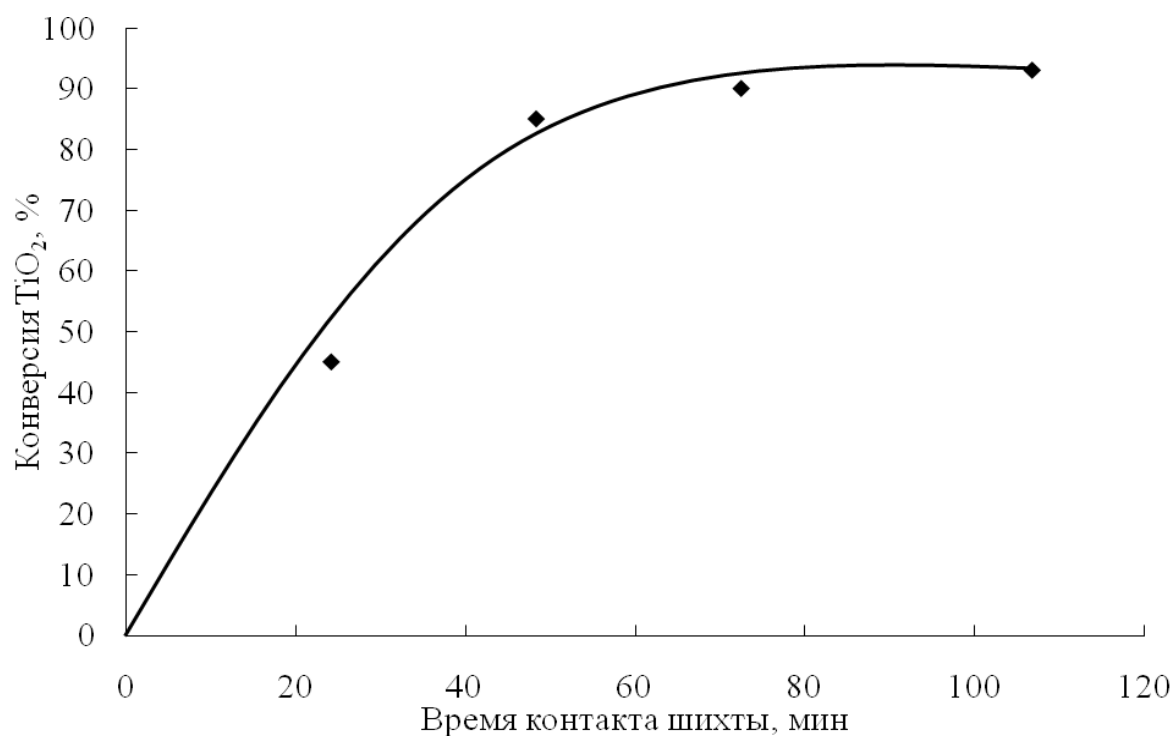


Рисунок 4.17. Конверсия TiO_2 в зависимости от времени контакта шихты (кварц-лейкоксовый концентрат)

Опыты проводились в непрерывном режиме. Время контакта рассчитывалось как отношение реакционного объема к объемному расходу шихты. В Таблице 4.2 представлены полученные конверсии основных компонентов.

Таблица 4.2 — Конверсии основных компонентов кварц-лейкоксового концентрата

Компонент	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	V ₂ O ₅	ZrO ₂
Конверсия, %	92	90	50	97	98	50	50

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 TiO₂.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод об оптимальных условиях проведения процесса хлорирования ярегского кварц-лейкоксового концентрата в реакторе кипящего слоя:

Минимальная температура — 800—850 °С;

линейная скорость газового потока — 0,1 м/с;

размер частиц концентрата $\leq 0,315$ мм;

размер частиц кокса $\leq 0,315$ мм;

мольное соотношение C/TiO₂ ≥ 2 ;

мольное соотношение Cl₂/TiO₂ ≥ 2 , подача хлора должна обеспечивать его минимальный проскок ($\leq 0,01\%$ масс. в абгазах);

условное время контакта — 60 минут.

4.3. Изучение процесса хлорирования автоклавного концентрата

В литературном обзоре уже было отмечено, что в последние десятилетия в лабораторных условиях разработан процесс обогащения ярегского кварц-лейкоксенового концентрата методом выщелачивания. Однако, до настоящего времени этот процесс не только не был реализован в промышленности, но и не прошел опытную проверку.

Причинами этого могут являться громоздкость технологической схемы, образование большого количества сточных вод и отходов, высокая стоимость гидроксида натрия и т.п. С другой стороны, использование обогащенного сырья, называемого автоклавным концентратом, может существенно увеличить скорость процесса хлорирования диоксида титана, и, как следствие, значительно повысить производительность реактора хлорирования, снизив тем самым капитальные затраты на создание производства тетрахлорида титана. Увеличение конверсии диоксида титана приведет к снижению расходного коэффициента по концентрату, что также отразится на себестоимости товарного продукта и технико-экономических показателях технологии в целом.

С целью сравнения показателей процессов хлорирования кварц-лейкоксенового и автоклавного концентратов были проведены исследования процесса получения тетрахлорида титана из автоклавного концентрата, результаты которых приведены ниже.

Автоклавный концентрат нарабатывался по методике, приведенной в главе 2. Результаты анализа полученного таким образом концентрата, проведенного методом РФА, представлены на Рисунке 4.18. Как следует из дифрактограммы, основными компонентами концентрата являются рутил, остатки непрореагировавшего кварца и содалит ($3\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{NaCl}$).

Экспериментально было установлено, что промывка концентрата 0,1М раствором соляной кислоты приводит к растворению содалита и снижению содержания примесей в нем с 13,8 % до 6,9 % (таблица 3.10).

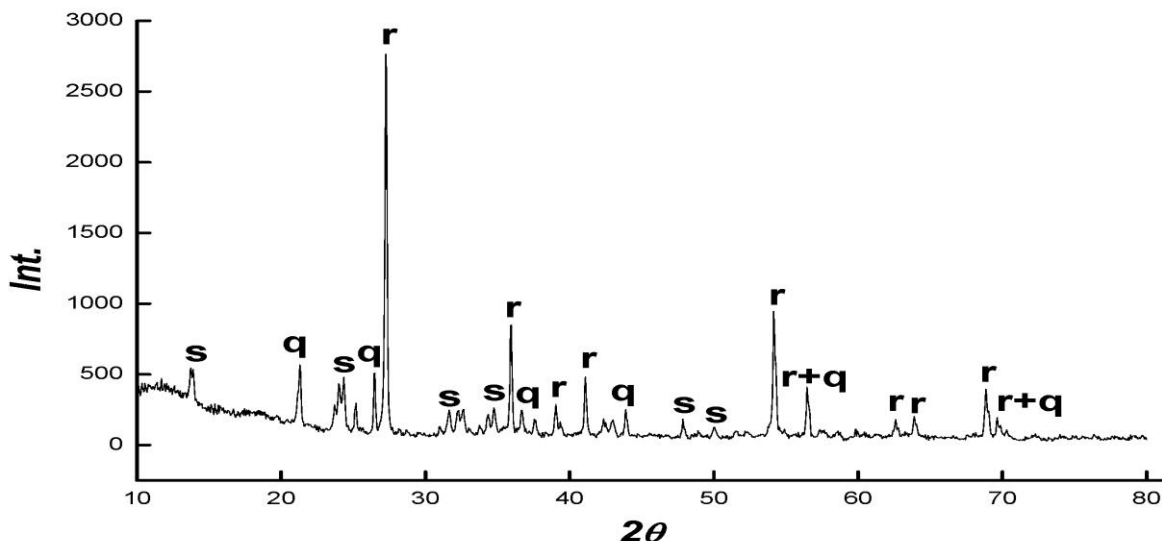


Рисунок 4.18 — Дифрактограмма фракции автоклавного концентрата
(**r**-рутил; **q**-кварц; **s**-содалит)

Результаты опытов по хлорированию автоклавного концентрата, промытого после процесса выщелачивания водой и содержащего содалит, и обработанного 0,1 М раствором соляной кислоты, приведены в Таблице 3.11. Конверсия диоксида титана в автоклавном концентрате, содержащем содалит, составляла 86,2 %, в то время как в промытом кислотой концентрате она повысилась до 93,2 %.

На Рисунке 4.19 приведены микрофотографии автоклавного концентрата, промытого водой, до и после хлорирования. Исходные частицы автоклавного концентрата покрыты слоем серого вещества (Рисунок 4.19,А). Анализ поверхности частицы методом ЭДС показал, что данный налет является содалитом. На Рисунке 4.19,Б приведена микрофотография прохлорированных остатков автоклавного концентрата. Все частицы покрыты слоем темно-серого вещества. Анализ поверхности частицы методом ЭДС позволил определить химический состав этого соединения — $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. На Рисунке 4.19,В представлена микрофотография полированного аншлифа прохлорированного зерна концентрата. Исследуемое зерно представляет собой сферическую частицу, состоящую преимущественно из диоксида титана, покрытого снаружи слоем $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ толщиной 10—15 мкм.

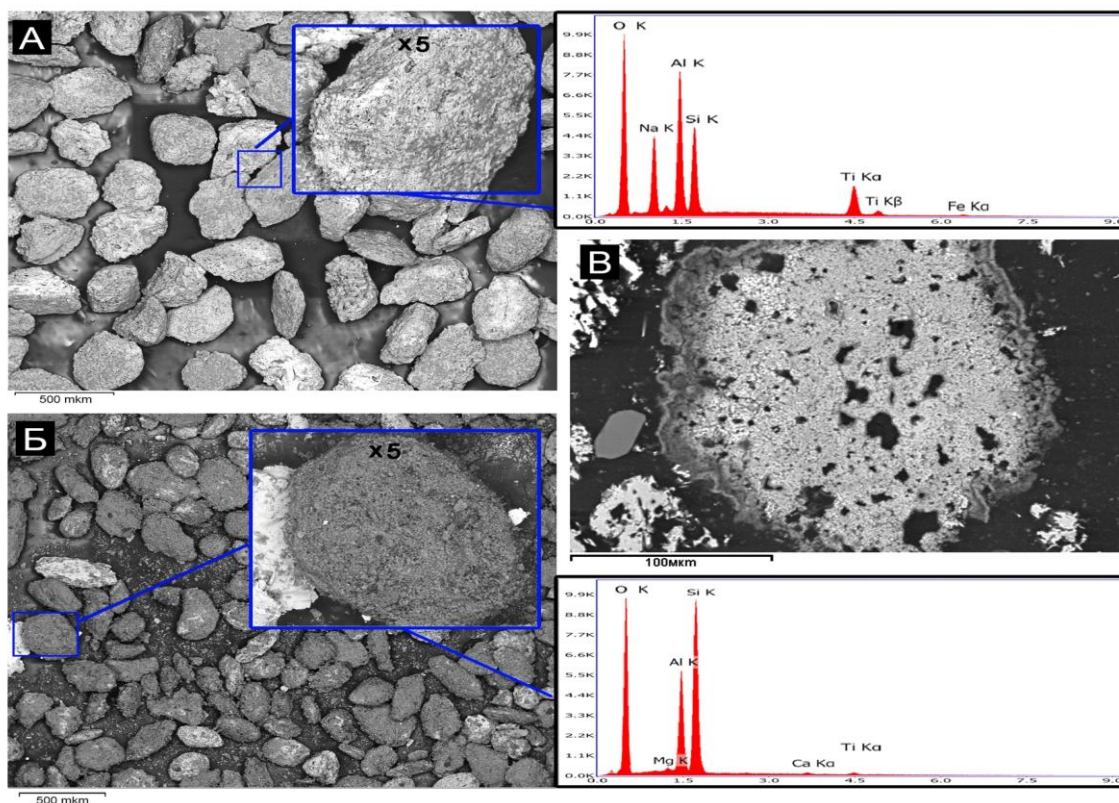


Рисунок 4.19 — Микрофотографии и ЭДС спектры образцов автоклавного концентрата (промытого водой) до и после хлорирования:
 А- микрофотография концентрата до хлорирования; Б- микрофотография концентрата после хлорирования; В – микрофотография полированного шлифа концентрата после хлорирования

По всей видимости, в процессе хлорирования содалит теряет воду и разлагается с образованием метакеолина, хлорида натрия и тетрахлорида кремния. Образовавшиеся NaCl и SiCl_4 покидают зону реакции в составе газообразных продуктов, в то время как метакеолин под воздействием высокой температуры превращается в алюмокремниевую шпинель. Шпинель инертна к воздействию хлора, поэтому происходит ее накопление в реакционной зоне. По мере накопления, шпинель покрывает частицы концентрата равномерным слоем, который затрудняет подвод реагентов к поверхности TiO_2 . В результате, процесс хлорирования практически останавливается, хотя остатки концентрата более чем на 80 % состоят из диоксида титана. В этой связи, все дальнейшие исследования процесса хлорирования были проведены на автоклавном концентрате, промытом раствором соляной кислоты.

На Рисунке 4.20,А представлена микрофотография зерен концентрата после промывки соляной кислотой. Сравнение изображений автоклавного концентрата до и после обработки кислотой (Рисунок 4.19,А и Рисунок 4.20,А), а также данных химического состава (Таблица 3.10) доказывает эффективность кислотной промывки для удаления содалита. Химический состав прохлорированных остатков концентрата представлен в Таблице 3.10. На Рисунке 4.20,Б приведена микрофотография зерен концентрата после хлорирования. Размеры зерен концентрата до и после хлорирования меняются значительно. В зернах явно прослеживается открытость сагенитовой решетки, а по химическому составу прохлорированные остатки практически на 85 % состоят из TiO_2 .

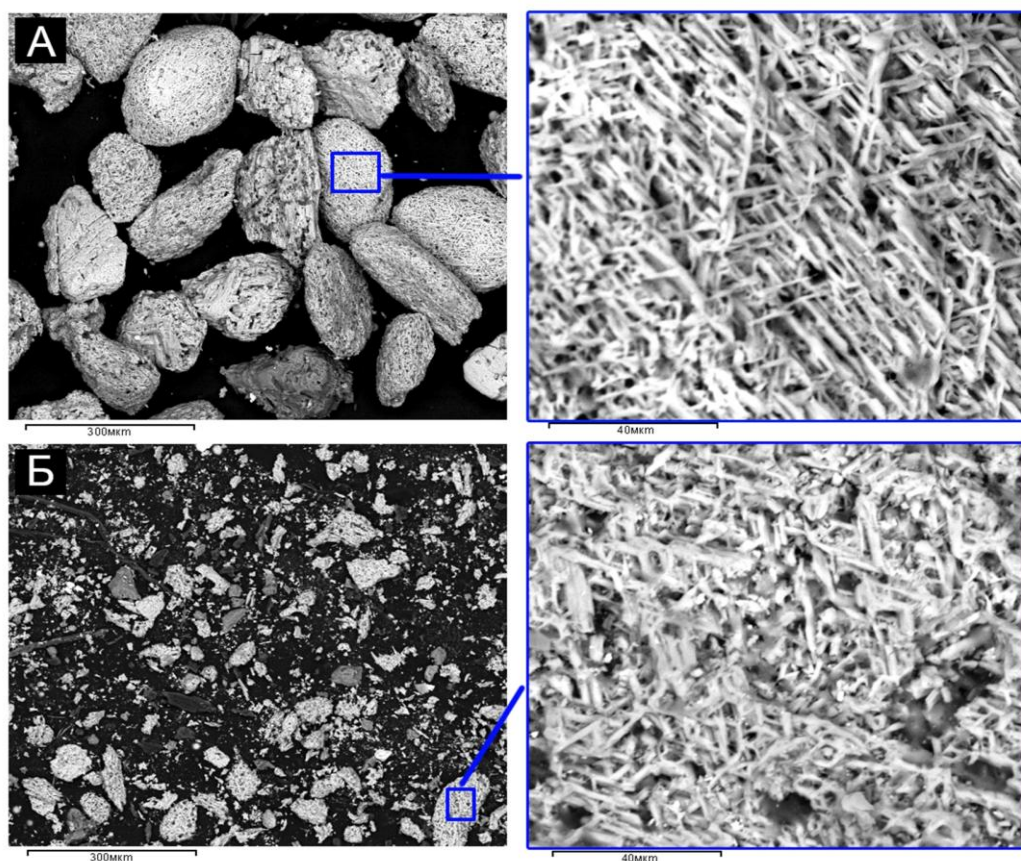


Рисунок 4.20 — Микрофотографии автоклавного концентрата промытого соляной кислотой до и после хлорирования: А – до хлорирования; Б – после хлорирования

Гранулометрический анализ концентрата, подвергнутого выщелачиванию (автоклавный концентрат) показал, что первоначальный размер зерен практически

не изменился (Таблица 3.12). Соединения кремния, удаляемые в процессе обработки концентрата раствором щелочи, распределены в массе зерна, и большая их часть, как это уже было отмечено, играет роль интерстиций между кристаллами рутила и анатаза (Рисунок 4.2,В). Следовательно, геометрические размеры зерна практически не изменяются, поскольку определяются расположением кристаллов соединений титана, а не кремния, находящегося между ними.

При растворении соединений кремния на их месте образуются пустоты, так как размер частиц не претерпевает изменений происходит снижение насыпной плотности концентрата. Насыпная плотность автоклавного концентрата с размером зерен $\leq 0,315$ мм составляет $1,120 \pm 0,05$ г/см³ (таблица 3.3), т.е. уменьшается на 23,6 %.

Так как при выщелачивании произошло уменьшение насыпной плотности концентрата, а размер его зерен практически не изменился, то были все основания предположить, что в частицах концентрата на месте растворенного кварца образовались пустоты (поры), за счет которых увеличилась удельная поверхность частиц. Методом БЭТ была измерена удельная поверхность исходных частиц кварц-лейкоксового концентрата с размером зерен $0,315 \pm 0,25$ мм. Измерения показали, что удельная поверхность исходных зерен равна $1,6$ м²/г. Удельная поверхность автоклавного концентрата с тем же размером зерен равна $5,5$ м²/г.

Увеличение удельной поверхности зерен автоклавного концентрата почти в 3,5 раза, по сути, является пропорциональным увеличением концентрации диоксида титана, что, естественно, должно привести к существенному увеличению скорости процесса хлорирования как основного реагента - TiO_2 , так и оксидов других металлов, содержащихся в рутиле. Ниже будет показано, что такое изменение удельной поверхности автоклавного концентрата позволяет получить результаты, аналогичные результатам при хлорировании кварц-лейкоксового концентрата, но при температуре на 100°C ниже.

Экспериментально было показано, что линейная скорость газового потока $\geq 0,1$ м/с обеспечивала псевдооживление всей реакционной массы, состоящей из

смеси автоклавного концентрата и нефтяного кокса. При этом, сегрегации мелких частиц концентрата и кокса не наблюдалось.

Как и при исследовании процесса хлорирования кварц-лейкоксового концентрата, для автоклавного сначала было изучено влияние мольного соотношения кокса и диоксида титана, содержащегося в концентрате, на скорость процесса хлорирования. Условия и результаты экспериментов представлены в Таблице 3.13. На Рисунке 4.21 приведены конверсии диоксида титана при различных начальных мольных соотношениях углерод : TiO_2 в зависимости от длительности опыта. Эксперименты проводились при 750°C .

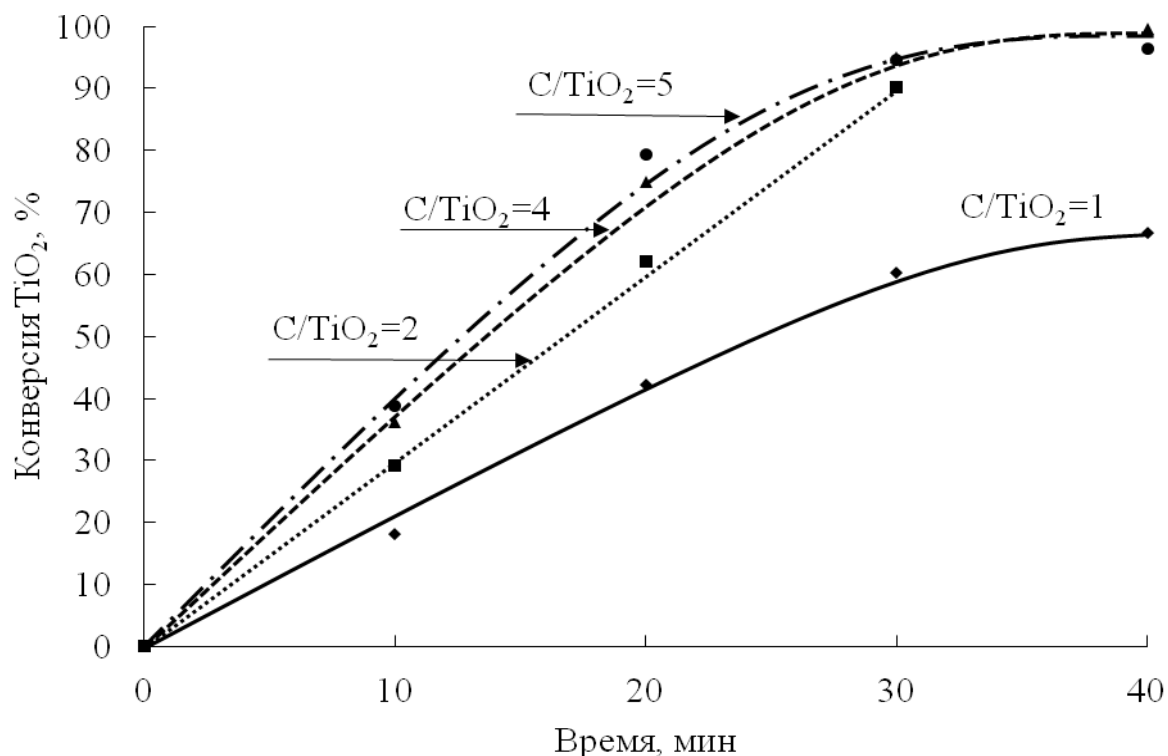


Рисунок 4.21 — Конверсия TiO_2 в зависимости от времени при различном начальном мольном соотношении C/TiO_2

Сравнение Рисунков 4.4 и 4.21 показывает, что ход зависимостей конверсии диоксида титана от длительности эксперимента для кварц-лейкоксового и автоклавного концентратов практически совпадают. Разница в конверсиях за одно и то же время не превышает 10 %. Через 40 минут опыта конверсия диоксида

титана для интервала соотношений $C/\text{TiO}_2 \geq 2$ практически одинакова и составляет $\sim 95\%$.

Таким образом, как для кварц-лейкоксового, так и для автоклавного концентратов начальное мольное соотношение $C/\text{TiO}_2 = 2$ является оптимальным.

Результаты экспериментов по зависимости конверсии других оксидов металлов, содержащихся в автоклавном концентрате, через 30 минут после начала хлорирования приведены на Рисунке 4.22. По величине конверсии оксиды металлов распределились на две группы соединений: к одной группе относятся соединения ниобия и тантала, оксиды которых распределены в массе рутила. В результате, ход зависимости конверсии соединений ниобия и тантала совпадает с аналогичной зависимостью конверсии диоксида титана: по мере хлорирования TiO_2 открывается доступ реагентов к оксидам указанных металлов, что и определяет скорость их хлорирования.

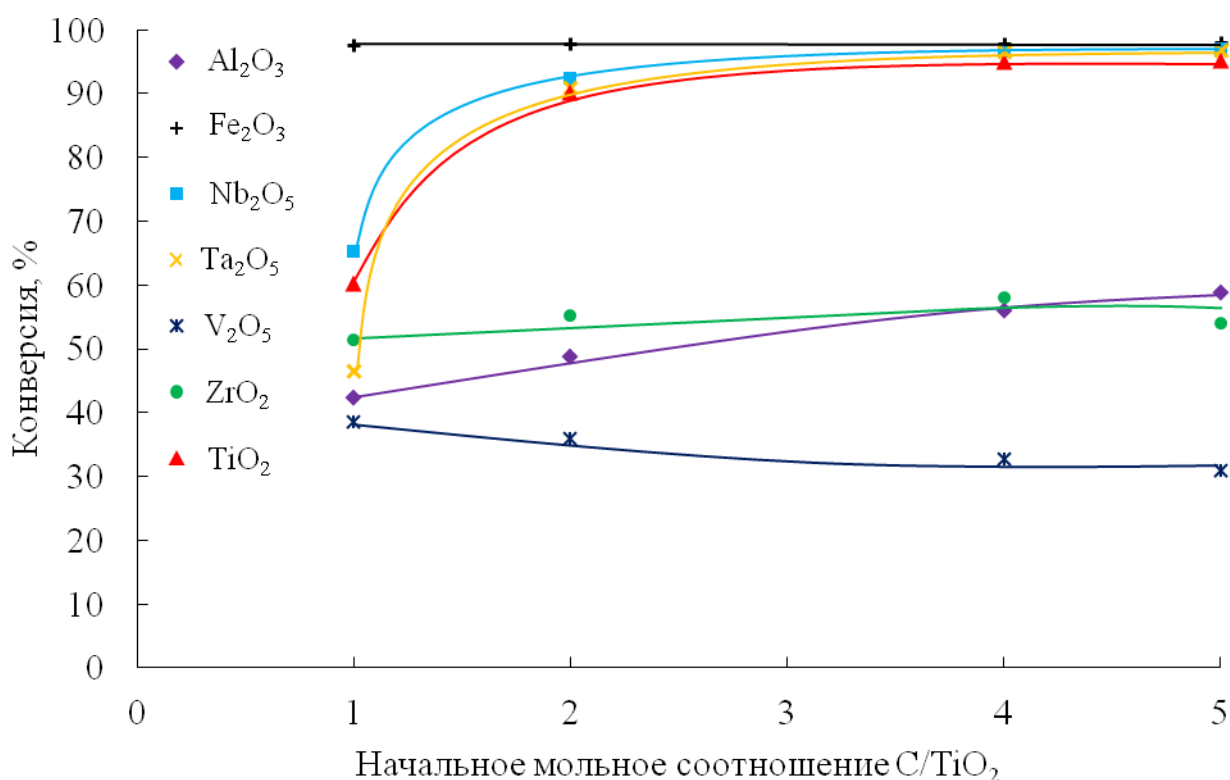


Рисунок 4.22 — Конверсии компонентов автоклавного концентрата в зависимости от начального мольного соотношения C/TiO_2 за 30 минут протекания экспериментов

Невысокая конверсия соединений алюминия и циркония обусловлена их низкой реакционной способностью. Ранее было отмечено, что соединения ванадия содержатся не только в концентрате, но и нефтяном коксе, и в процессе хлорирования некоторая их часть не успевает прореагировать и сорбируется остатками кокса и рутила. В результате, наблюдается формальное снижение конверсии соединений ванадия, не отражающее истинную скорость хлорирования этих соединений, а являющееся разностью между скоростью поступления соединений ванадия из кокса и скоростью их хлорирования.

Конверсия оксидов железа во всем изученном интервале соотношений близка к 96 %, превышает конверсию всех остальных компонентов концентрата и не зависит от соотношения C/TiO_2 . Соединения железа, входящие в состав автоклавного концентрата, имеют самую высокую скорость хлорирования. Учитывая сравнительно небольшую концентрацию соединений железа в концентрате и самую большую скорость их хлорирования, даже при соотношении $C/TiO_2 = 1$, реальный избыток углерода по отношению к ним очень высок.

На Рисунке 4.23 представлены данные по конверсии диоксида титана в зависимости от размера зерен автоклавного концентрата при различной длительности опытов, условия и результаты экспериментов приведены в Таблице 3.14. Как и при хлорировании кварц-лейкоксового концентрата (Рисунок 4.8), уменьшение размера зерен автоклавного концентрата приводит к увеличению конверсии TiO_2 . Однако, различие между конверсией диоксида титана при хлорировании отличающихся по размеру зерен фракций автоклавного концентрата не столь существенно.

Причина различного влияния размеров зерен концентрата на степень превращения диоксида титана заключается в следующем. Экспериментально было показано, что за 50-60 минут эксперимента около 30 % частиц кварц-лейкоксового концентрата с размером зерен $-0,315+0,25$ мм уменьшаются до размера $-0,25+0,1$ мм. Установлено, что причиной уменьшения размера зерен является их истирание в кипящем слое: мелкие частицы уносятся из реактора и улавливаются в пылесборнике.

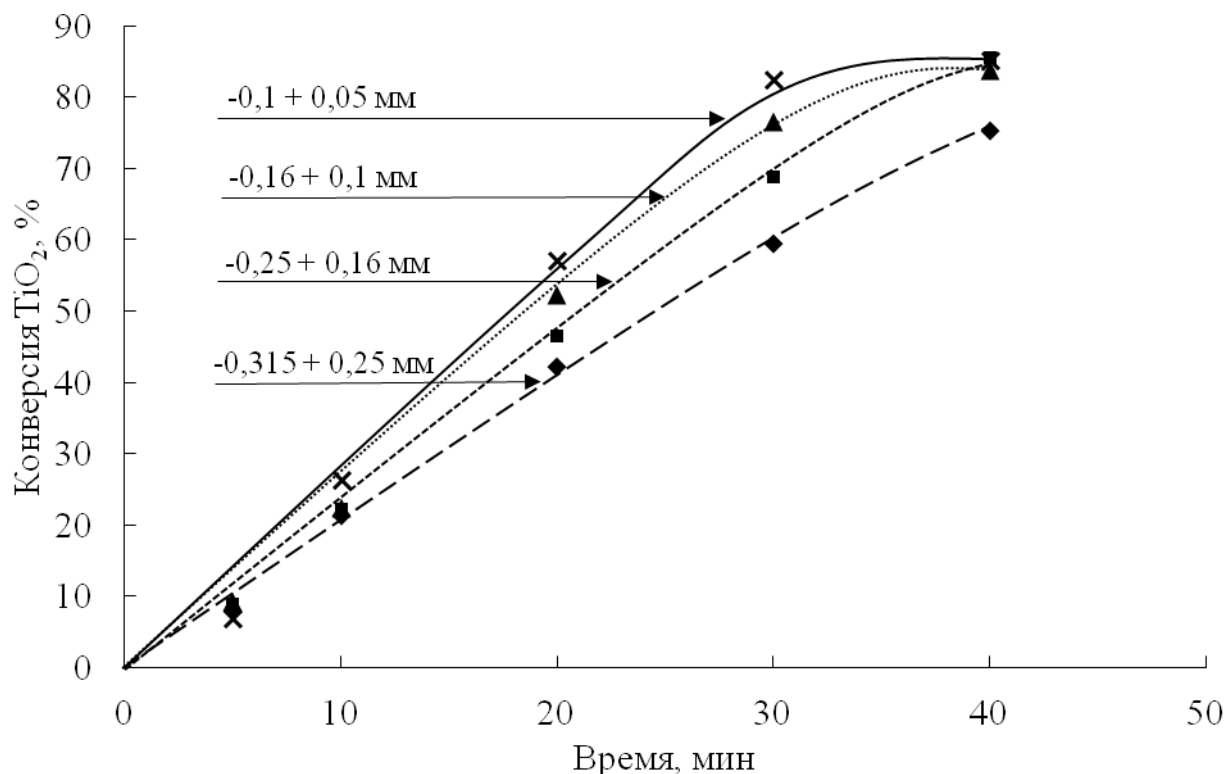


Рисунок 4.23 — Конверсия TiO_2 в зависимости от времени при различном начальном размере фракции автоклавного концентрата

То, что основная масса прохлорированных частиц кварц-лейкоксового концентрата сохраняет первоначальный размер, обуславливается количеством и структурой кварца в этих зернах.

При хлорировании автоклавного концентрата, содержание кварца в котором составляет 2-5 %, наблюдается значительное изменение объема его частиц. На Рисунке 4.24 приведена величина объема автоклавного концентрата (в спокойном состоянии) с 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. 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.

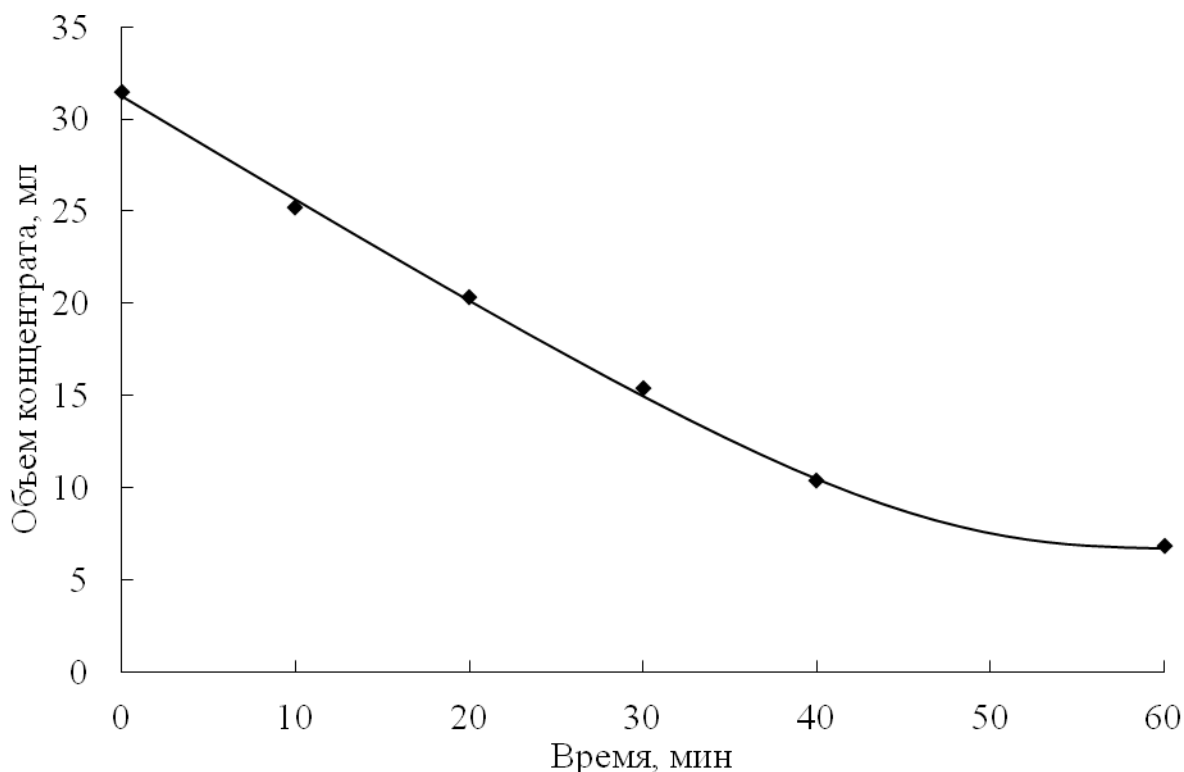


Рисунок 4.24 — Изменение объема автоклавного концентрата в процессе восстановительного хлорирования в зависимости от длительности эксперимента (первоначальный размер частиц $-0,315+0,25$ мм)

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.

Выше было отмечено, что при выщелачивании кварц-лейкоксового концентрата на месте растворенных кристаллов кварца образуются полые каналы (поры), за счет которых удельная поверхность реагента увеличивается почти в 3,5 раза (для частиц $-0,315+0,25$ мм).

Согласно закону действующих масс, скорость процесса хлорирования будет пропорциональна площади поверхности диоксида титана:

$$dN[\text{TiO}_2]/d\tau = K_0 \cdot S(\text{TiO}_2) \cdot \exp(-E_A/RT) \quad (4.15)$$

где: K_0 - предэкспоненциальный множитель [$\text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$]; $S(\text{TiO}_2)$ - площадь поверхности TiO_2 [м^2]; E_A - наблюдаемая энергия активации [Дж/моль].

В соответствии с уравнением (4.15), при прочих равных условиях, с увеличением поверхности диоксида титана в 3,5 раза скорость его расходования также увеличится приблизительно в 3,5 раза.

В Таблице 4.3 приведены величины отношений константы скорости реакции хлорирования диоксида титана и предэкспоненциального множителя, рассчитанные по уравнению Аррениуса для наблюдаемой энергии активации 99,4 кДж/моль.

Таблица 4.3 — Отношения константы скорости реакции хлорирования диоксида титана и предэкспоненциального множителя

$t, [^{\circ}\text{C}]$	750	800	850	900	950
$K/K_0 \cdot 10^5$	0,840	1,449	2,379	3,745	5,681

Для кварц-лейкоксового концентрата конверсия диоксида титана более 92 % обеспечивается при температуре 850 °С. С учетом приведенных в Таблице 4.3 отношений константы и предэкспоненциального множителя, а также увеличенной поверхности автоклавного концентрата можно определить температуру, при которой конверсия диоксида титана в нем будет столь же высокой: при температуре ≥ 750 °С конверсия диоксида титана должна превышать 92 %.

Экспериментальные данные подтвердили сделанные выводы (представлены в Таблице 3.15). На Рисунке 4.25 приведена зависимость конверсий TiO_2 от времени, полученная в результате хлорирования автоклавного концентрата при различных температурах. Из приведенных на рисунке данных видно, что уже при температуре 750 °С конверсия диоксида титана в автоклавном концентрате составляет 94,7 %.

Таким образом, выщелачивание кварц-лейкоксового концентрата, в результате которого значительно увеличивается удельная поверхность частиц автоклавного концентрата, имеет четко выраженный положительный эффект, заключающийся в снижении температуры процесса на 100 °С при сохранении высокой степени превращения диоксида титана.

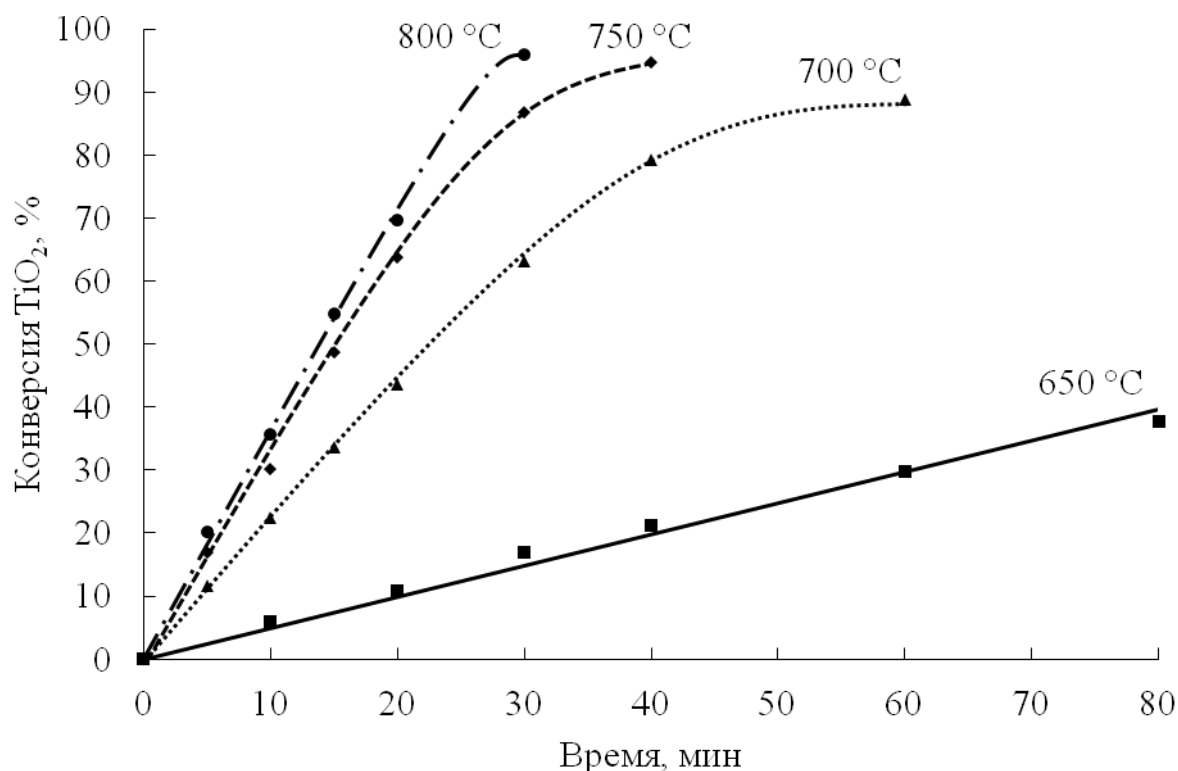


Рисунок 4.25 — Конверсия TiO_2 в зависимости от времени при различных температурах

На Рисунке 4.26 приведены конверсии диоксида титана и других соединений, содержащихся в автоклавном концентрате, от температуры за опыт длительностью 20 минут.

Ниобий и тантал входят в состав полиморфных модификаций TiO_2 – рутила и анатаза, поэтому закономерности протекания процесса хлорирования этих металлов схожи с закономерностями хлорирования диоксида титана. Извлечения Nb и Ta зависят от конверсии диоксида титана и могут достигать уровня в 95-97 %.

Соединения железа имеют самую высокую скорость хлорирования: за 20 минут они превращаются практически полностью уже при 700 °C. Если судить по количеству превращенных соединений ванадия, то можно заключить, что скорость их хлорирования так же является одной из самых высоких. С другой стороны, концентрация ванадия в реакционной массе (в остатках концентрата) снижается незначительно. Формально, если исходить из количества соединений ванадия в твердой реакционной массе, степень его превращения за 20 минут

составляет около 20 %. Выше уже было отмечено, что наблюдаемые закономерности в хлорировании ванадия объясняются постоянным поступлением его соединений из нефтяного кокса.

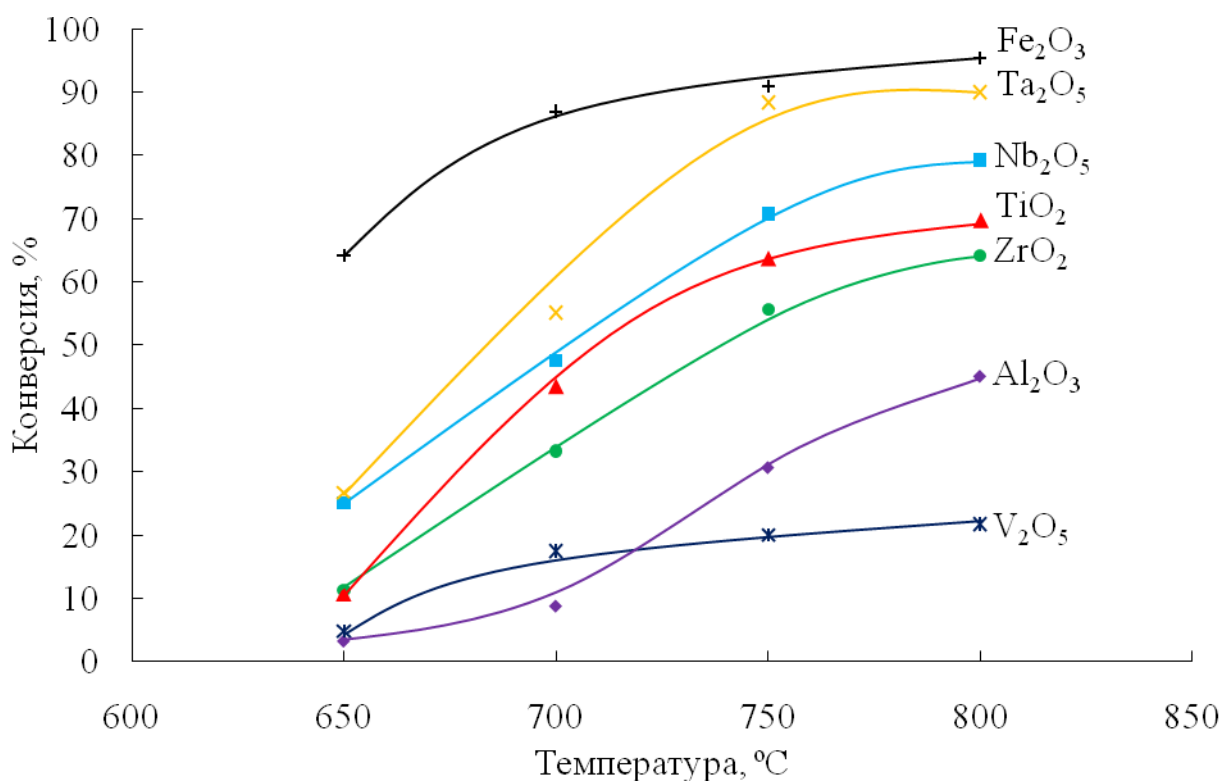


Рисунок 4.26 — Конверсии компонентов автоклавного концентрата в зависимости от температуры за 20 минут протекания экспериментов

На основании проведенных исследований можно сделать вывод об оптимальных условиях проведения процесса хлорирования автоклавного концентрата в реакторе кипящего слоя:

Минимальная температура — 750—800 °C

линейная скорость газового потока — 0,1 м/с

размер частиц концентрата $\leq 0,315$ мм

размер частиц кокса $\leq 0,315$ мм

условное время контакта — 40 мин.

мольное соотношение C/TiO₂ ≥ 2

содержание хлора в абгазах $\leq 0,01\%$ масс.

При указанных выше условиях конверсия диоксида титана, содержащегося в кварц-лейкоксеновом концентрате, составит 95 %.

Для выбора оптимального времени контакта шихты была проведена серия экспериментов при указанных выше оптимальных условиях в непрерывном режиме по хлорированию автоклавного концентрата (Рисунок 4.27).

На основе полученных данных было выбрано оптимальное время контакта – 60 минут. В Таблице 4.4. представлены полученные конверсии основных компонентов.

Таблица 4.4 — Конверсии основных компонентов автоклавного концентрата

Компонент	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	V ₂ O ₅	ZrO ₂
Конверсия, %	95	95	79	98	97	55	62

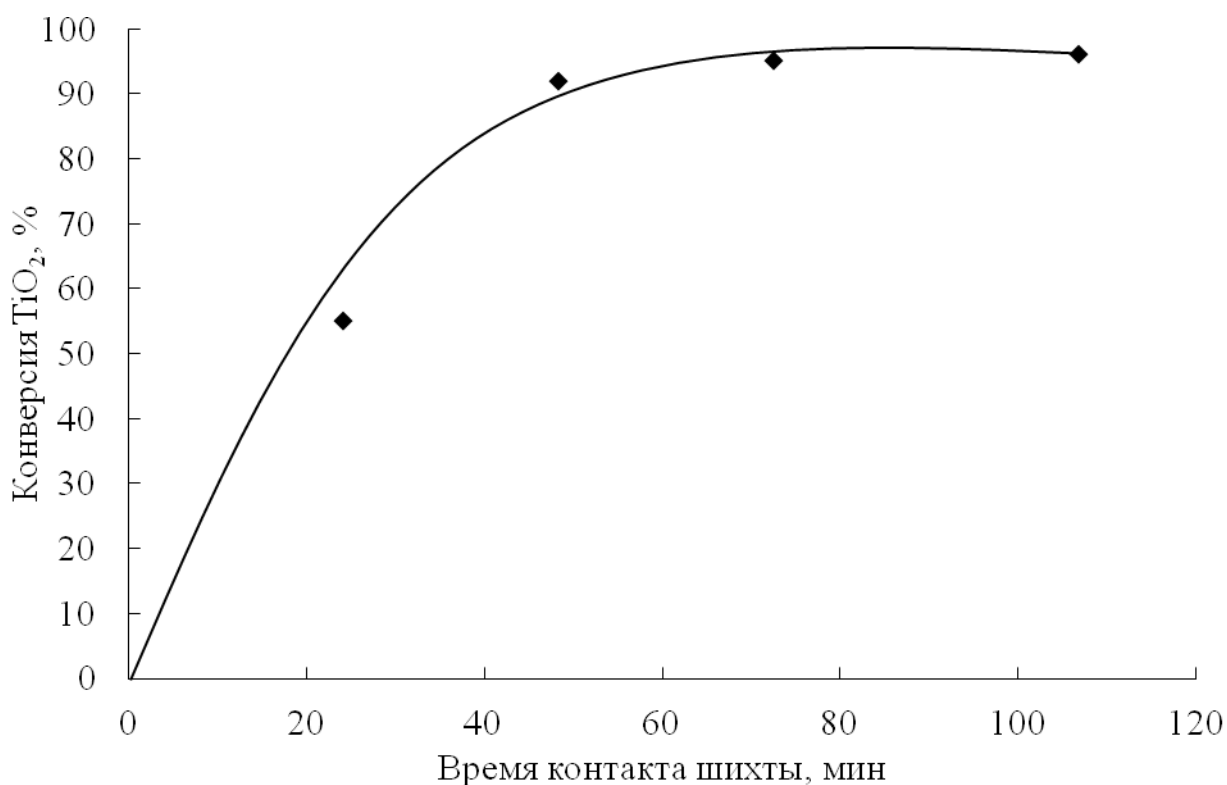


Рисунок 4.27 — Конверсия TiO₂ в зависимости от времени контакта шихты

По результатам проведенных исследований были проведены балансовые опыты по хлорированию кварц-лейкоксенового и автоклавного концентратов при выбранных оптимальных условиях процессов в непрерывном режиме. На Рисунке 4.28 представлена схема материальных потоков экспериментов.

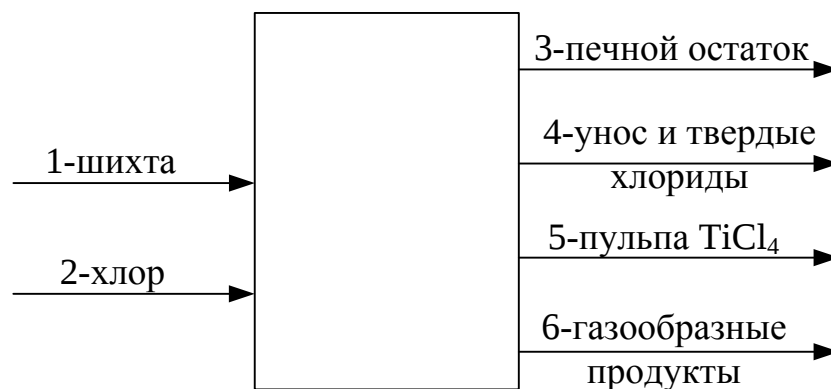


Рисунок 4.28 — Схема материальных потоков балансовых экспериментов

В реактор с помощью дозатора непрерывно подавались предварительно подготовленная шихта (поток 1), состоящая из титанового концентрата и нефтяного кокса, а также хлор (поток 2). Печной остаток (твердая фаза реакционной массы хлоратора) непрерывно отводился из реактора по высоте кипящего слоя (поток 3). Парогазовая смесь продуктов хлорирования последовательно конденсировалась: из хлоратора поступала в холодильник (пыльник), где происходила конденсация основного количества высококипящих хлоридов металлов, а также осаждались мелкие фракции шихты, унесенные из реактора (поток 4). После пыльника парогазовая смесь поступала в холодильник, охлаждаемый с помощью криостата до температуры минус 25 °С, где происходила конденсация пульпы тетрахлорида титана (поток 5). Несконденсированные газообразные продукты (поток 6) поступали в абсорбционную колонку, орошаемую раствором щелочи, где происходило поглощение хлора и фосгена, и, затем на газовые часы.

В Таблицах 4.5 и 4.6 приведены результаты данных экспериментов. Обработка полученных результатов позволила определить дебаланс: в эксперименте с кварц-лейкоксовым концентратом он составил 4,78 %, для автоклавного — 4,49 %. Конверсии основных компонентов титанового сырья соответствуют представленным ранее в Таблицах 4.2 и 4.4.

Таким образом, полученные результаты являются достоверными, и могут быть использованы для расчета материального и теплового балансов процесса

получения тетрахлорида титана хлорированием титанового сырья Ярегского месторождения в реакторе кипящего слоя.

Таблица 4.5 — Результаты балансового опыта по хлорированию кварц-лейкоксенового концентрата (температура 850°C; размер частиц концентрата ≤ 0,315 мм; размер частиц кокса ≤ 0,315 мм; мольное соотношение C/TiO₂=2; условное время контакта шихты - 60 минут)

Поток	шихта		хлор		печной остаток	
	1		2		3	
Компонент	г/час	% масс.	г/час	% масс.	кг/час	% масс.
TiO ₂	77,19	46,15	—	—	5,87	7,91
SiO ₂	58,42	34,93	—	—	55,06	74,20
Fe ₂ O ₃	2,07	1,24	—	—	0,20	0,27
Al ₂ O ₃	3,94	2,35	—	—	1,87	2,52
P ₂ O ₅	0,10	0,06	—	—	0,09	0,12
K ₂ O	0,98	0,59	—	—	0,09	0,13
MgO	0,20	0,12	—	—	0,02	0,03
CaO	0,02	0,01	—	—	0,00	0,00
Nb ₂ O ₅	0,06	0,03	—	—	0,00	0,00
Na ₂ O	0,07	0,04	—	—	0,01	0,01
Ta ₂ O ₅	0,00	0,00	—	—	0,00	0,00
V ₂ O ₅	0,12	0,07	—	—	0,06	0,08
ZrO ₂	0,02	0,01	—	—	0,01	0,01
C	23,16	13,85	—	—	9,05	12,19
S	0,91	0,54	—	—	—	—
Cl ₂	—	—	152,14	100,00	0,26	0,35
TiCl ₄	—	—	—	—	0,67	0,90
FeCl ₃	—	—	—	—	0,38	0,51
AlCl ₃	—	—	—	—	0,36	0,49
KCl	—	—	—	—	0,11	0,15
MgCl ₂	—	—	—	—	0,05	0,07
CaCl ₂	—	—	—	—	0,01	0,01
NbCl ₅	—	—	—	—	0,01	0,01
NaCl	—	—	—	—	0,02	0,03
TaCl ₅	—	—	—	—	0,00	0,00
VOCl ₃	—	—	—	—	0,01	0,01
ZrCl ₄	—	—	—	—	0,00	0,00
Сумма	167,26	100,00	152,14	100,00	74,20	100,00

Продолжение Таблицы 4.5

Поток	унос и твердые хлориды		пульпа TiCl_4		газообразные продукты	
	4		5		6	
Компонент	г/час	% масс.	г/час	% масс.	кг/час	% масс.
TiO_2	0,31	2,26	—	—	—	—
SiO_2	2,41	17,66	—	—	—	—
Fe_2O_3	0,01	0,08	—	—	—	—
Al_2O_3	0,10	0,72	—	—	—	—
P_2O_5	0,00	0,04	—	—	—	—
K_2O	0,00	0,04	—	—	—	—
MgO	0,00	0,01	—	—	—	—
CaO	0,00	0,00	—	—	—	—
Nb_2O_5	0,00	0,00	—	—	—	—
Na_2O	0,00	0,00	—	—	—	—
Ta_2O_5	0,00	0,00	—	—	—	—
V_2O_5	0,00	0,02	—	—	—	—
ZrO_2	0,00	0,00	—	—	—	—
C	0,48	3,49	—	—	—	—
S	—	—	—	—	—	—
Cl_2	0,12	0,88	0,35	0,21	0,41	0,83
TiCl_4	0,26	1,91	160,11	96,06	—	—
FeCl_3	3,41	24,97	0,38	0,23	—	—
AlCl_3	4,64	33,97	0,52	0,31	—	—
KCl	1,26	9,26	0,14	0,08	—	—
MgCl_2	0,38	2,76	0,04	0,03	—	—
CaCl_2	0,03	0,23	0,00	0,00	—	—
NbCl_5	0,10	0,74	0,01	0,01	—	—
NaCl	0,11	0,82	0,01	0,01	—	—
TaCl_5	0,00	0,03	0,00	0,00	—	—
VOCl_3	0,00	0,00	0,12	0,07	—	—
ZrCl_4	0,01	0,11	—	—	—	—
CO	—	—	—	—	5,56	11,21
CO_2	—	—	—	—	27,35	55,13
COCl_2	—	—	1,16	0,70	16,29	32,84
SO_2Cl_2	—	—	3,84	2,30	—	—
Сумма	13,64	100,00	166,68	100,00	49,61	100,00

Таблица 4.6 — Результаты балансового опыта по хлорированию автоклавного концентрата (температура 750 °С;размер частиц концентрата $\leq 0,315$ мм;размер частиц кокса $\leq 0,315$ мм; мольное соотношение C/TiO₂=2;условное время контакта - 60 минут)

Поток	шихта		хлор		печной остаток	
	1		2		3	
Компонент	г/час	% масс.	г/час	% масс.	кг/час	% масс.
TiO ₂	106,61	72,12	—	—	5,06	21,59
SiO ₂	3,90	2,64	—	—	3,71	15,81
Fe ₂ O ₃	1,56	1,06	—	—	0,07	0,31
Al ₂ O ₃	2,06	1,39	—	—	0,41	1,75
P ₂ O ₅	0,06	0,04	—	—	0,05	0,23
K ₂ O	0,06	0,04	—	—	0,01	0,02
MgO	0,01	0,01	—	—	0,00	0,00
CaO	0,02	0,01	—	—	0,00	0,00
Nb ₂ O ₅	0,08	0,05	—	—	0,00	0,01
Na ₂ O	0,01	0,01	—	—	0,00	0,00
Ta ₂ O ₅	0,01	0,01	—	—	0,00	0,00
V ₂ O ₅	0,18	0,12	—	—	0,08	0,33
ZrO ₂	0,02	0,02	—	—	0,01	0,04
C	31,98	21,64	—	—	12,33	52,60
S	1,26	0,85	—	—	—	—
Cl ₂	—	—	190,18	100,00	0,26	1,11
TiCl ₄	—	—	—	—	0,71	3,03
FeCl ₃	—	—	—	—	0,35	1,49
AlCl ₃	—	—	—	—	0,28	1,19
KCl	—	—	—	—	0,05	0,21
MgCl ₂	—	—	—	—	0,01	0,04
CaCl ₂	—	—	—	—	0,01	0,04
NbCl ₅	—	—	—	—	0,02	0,09
NaCl	—	—	—	—	0,01	0,04
TaCl ₅	—	—	—	—	0,00	0,00
VOCl ₃	—	—	—	—	0,01	0,04
ZrCl ₄	—	—	—	—	0,00	0,00
Сумма	147,81	100,00	190,18	100,00	23,45	100,00

Продолжение Таблицы 4.6

Поток	унос и твердые хлориды		пульпа TiCl_4		газообразные продукты	
	4		5		6	
Компонент	г/час	% масс.	г/час	% масс.	кг/час	% масс.
TiO_2	0,27	3,46	—	—	—	—
SiO_2	0,20	2,54	—	—	—	—
Fe_2O_3	0,00	0,05	—	—	—	—
Al_2O_3	0,02	0,28	—	—	—	—
P_2O_5	0,00	0,04	—	—	—	—
K_2O	0,00	0,00	—	—	—	—
MgO	0,00	0,00	—	—	—	—
CaO	0,00	0,00	—	—	—	—
Nb_2O_5	0,00	0,00	—	—	—	—
Na_2O	0,00	0,00	—	—	—	—
Ta_2O_5	0,00	0,00	—	—	—	—
V_2O_5	0,00	0,05	—	—	—	—
ZrO_2	0,00	0,01	—	—	—	—
C	0,59	7,67	—	—	—	—
S	—	—	—	—	—	—
Cl_2	0,02	0,26	0,04	0,02	0,03	0,05
TiCl_4	0,47	6,11	229,31	97,04	—	—
FeCl_3	2,35	30,55	0,30	0,13	—	—
AlCl_3	3,55	46,15	0,43	0,18	—	—
KCl	0,02	0,26	0,01	0,00	—	—
MgCl_2	0,01	0,13	0,00	0,00	—	—
CaCl_2	0,01	0,13	0,00	0,00	—	—
NbCl_5	0,12	1,56	0,02	0,01	—	—
NaCl	0,01	0,13	0,00	0,00	—	—
TaCl_5	0,01	0,17	0,00	0,00	—	—
VOCl_3	0,01	0,13	0,19	0,08	—	—
ZrCl_4	0,02	0,31	0,00	0,00	—	—
CO	—	—	—	—	16,18	29,22
CO_2	—	—	—	—	38,44	69,42
COCl_2	—	—	1,78	0,75	0,72	1,30
SO_2Cl_2	—	—	4,23	1,79	—	—
Сумма	7,69	100,00	236,31	100,00	55,37	100,00

В Таблице 4.7 для удобства сравнения приведены оптимальные условия процессов хлорирования кварц-лейкоксового и автоклавного концентратов в реакторе кипящего слоя.

Таблица 4.7 — Условия проведения процессов хлорирования кварц-лейкоксового и автоклавного концентратов в реакторе кипящего слоя

Наименование параметра	Кварц-лейкоксовый концентрат	Автоклавный концентрат
Минимальная 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	≥ 2	≥ 2
Мольное соотношение Cl ₂ / TiO ₂	≥ 2	≥ 2
Конверсия TiO ₂ , %	92	95

Анализ приведенных данных показывает, что процесс хлорирования автоклавного концентрата протекает при температурах на 100 °C ниже, чем процесс хлорирования кварц-лейкоксового концентрата, при этом конверсия диоксида титана на 3 % выше.

Что касается пониженной температуры процесса, то ее снижение не сможет дать какого-либо реального экономического эффекта, поскольку температура в реакторе поддерживается за счет тепловых эффектов протекающих реакций, и при правильном выборе размеров (конструкции) реактора кипящего слоя не потребует подвода тепла со стороны. Увеличение температуры выше 850 °C не ухудшит показатели процесса, что и было показано выше.

Ранее было отмечено, что процесс обогащения кварц-лейкоксового концентрата является материалоемким, характеризуется образованием большого

количества сточных вод. По данным Заблоцкой Ю.В. [98] стоимость одной тонны автоклавного концентрата, полученного выщелачиванием ярегского кварц-лейкоксового концентрата, может составить 1100-1300 долларов за тонну. Стоимость кварц-лейкоксового концентрата составляет 300 долларов за тонну, то есть происходит увеличение цены примерно в четыре раза. В то же время стоимость рутила, поставляемого на экспорт, например, индийскими фирмами, составляет от 70 до 280 долларов за тонну, а большая часть сырья экспортируется по 150 долларов за тонну [4].

Таким образом, обогащение кварц-лейкоксового концентрата Ярегского нефтетитанового производства с одной стороны приводит к крайне дорогому продукту, 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-лейкоксового концентрата Ярегского нефтетитанового месторождения.

4.4. Материальный и тепловой балансы, принципиальная технологическая схема и расходные коэффициенты процесса получения $TiCl_4$ хлорированием кварц-лейкоксового концентрата в реакторе кипящего слоя

На основании данных, полученных при исследовании процесса хлорирования ярегского кварц-лейкоксового концентрата в 2015 году были разработаны и выданы ОАО "ЯрегаРуда" исходные данные для проектирования опытно-промышленной установки хлорирования кварц-лейкоксового сырья. Мощность установки по кварц-лейкоксовому концентрату составляет 60 кг/час.

На Рисунке 4.29 приведен эскиз реактора хлорирования.

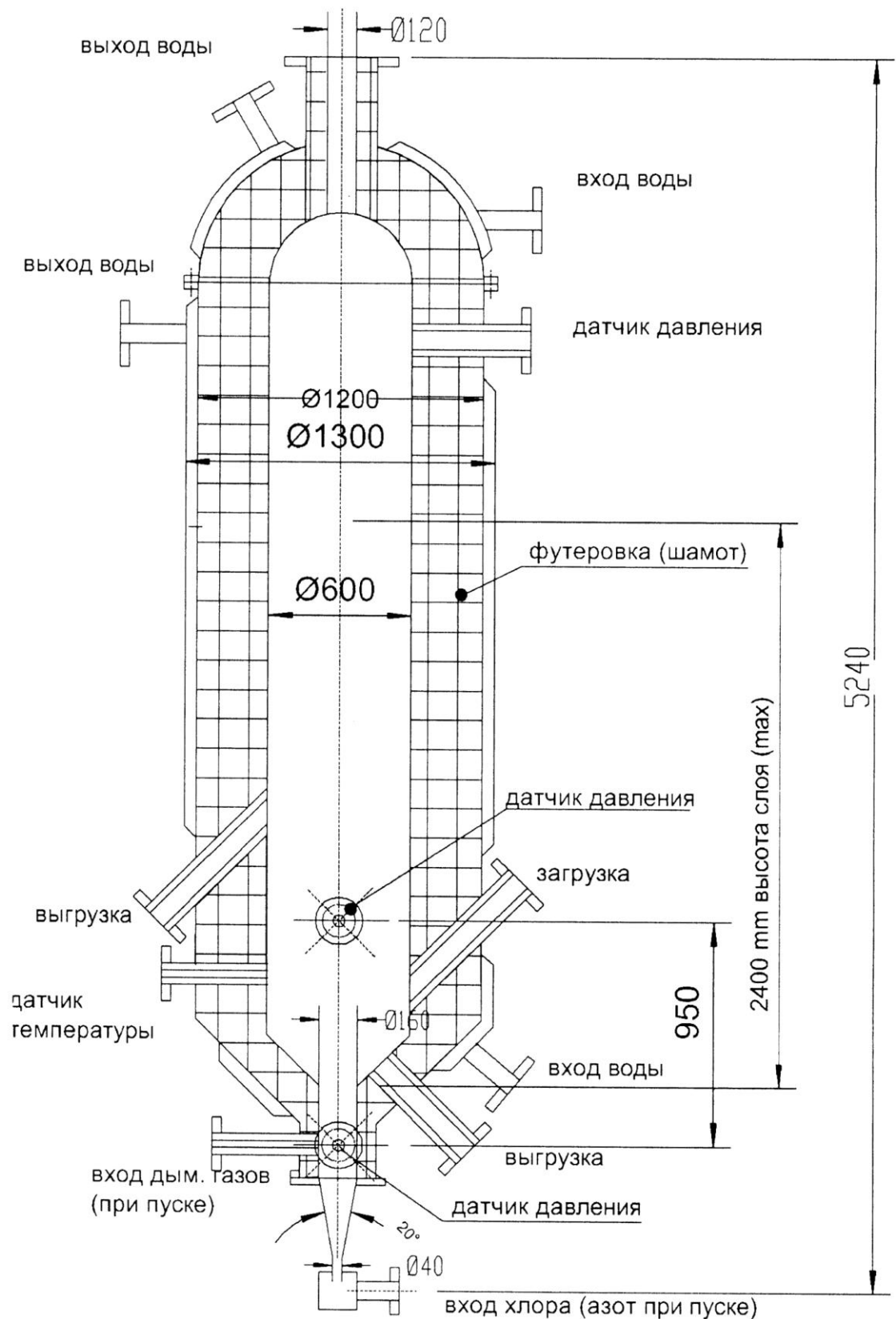


Рисунок 4.29 — Эскиз реактора хлорирования кварц-лейкоксового концентрата в кипящем слое

Реактор представляет собой вертикальный цилиндриконический аппарат с устройством ввода хлора в нижней части. Шихта подается в реактор непрерывно через загрузочную точку. Корпус аппарата в нижней части имеет коническую секцию с общим углом конусности 20° , служащей для равномерного распределения хлора. Коническая часть реактора соединяется с цилиндрической реакционной секцией диаметром 600 мм. Реактор футерован шамотным кирпичом. Футерованные части корпуса снабжены охлаждающей рубашкой для стабилизации условий работы футеровки. В нижнюю конусную часть реактора через патрубок диаметром 40 мм подается хлор со скоростью 4 м/с. Поскольку за счёт конусности обратный поток частиц реакционной массы заторможен, реакция в этой части реактора не протекает, а происходит выравнивание давления хлора по сечению. Такое состояние продолжается до тех пор, пока скорость хлора не упадёт до скорости витания самых крупных частиц 0.315 мм (0,1 м/с). В этот момент начинается процесс хлорирования сырья и в реакцию начинают вступать всё более мелкие фракции шихты. Этот процесс продолжается вплоть до перехода нижнего конуса в цилиндрическую секцию, в которой с линейной скоростью газов $\geq 0,1$ м/сек осуществляется развитый кипящий слой с перемешиванием твёрдой фазы. Процесс хлорирования протекает при 800—1000 °С.

На Рисунке 4.30 приведена блок-схема опытно-промышленной установки по хлорированию кварц-лейкоксового концентрата.

Технологическая схема установки включает следующие стадии:

- стадию подготовки сырья;
- стадию хлорирования в присутствии восстановителя - нефтяного кокса;
- стадию улавливания твердых продуктов реакции;
- стадию конденсации тетрахлорида титана;
- стадию очистки абгазов.



Рисунок 4.30 — Блок-схема опытно-промышленной установки хлорирования кварц-лейкоксового концентрата

Стадия подготовки сырья служит для приготовления титансодержащего концентрата и кокса необходимого гранулометрического размера с их последующей сушкой. Помол осуществляется на шаровой мельнице периодического действия, а рассевание концентрата и кокса осуществляются периодически на виброситах. Рассеянные концентрат и кокс складываются в кубелях, а затем доставляются на стадию сушки. Сушильный аппарат работает попеременно на концентрате и на коксе, по мере необходимости. Сушка кокса и титансодержащего концентрата осуществляется в барабанной сушилке с электрическим теплогенератором при температуре 150—200 °С. Высушенное сырье собирается в кубеля, в которых хранится и транспортируется далее на стадию хлорирования.

Принципиальная технологическая схема узла получения TiCl_4 представлена на Рисунке 4.31.

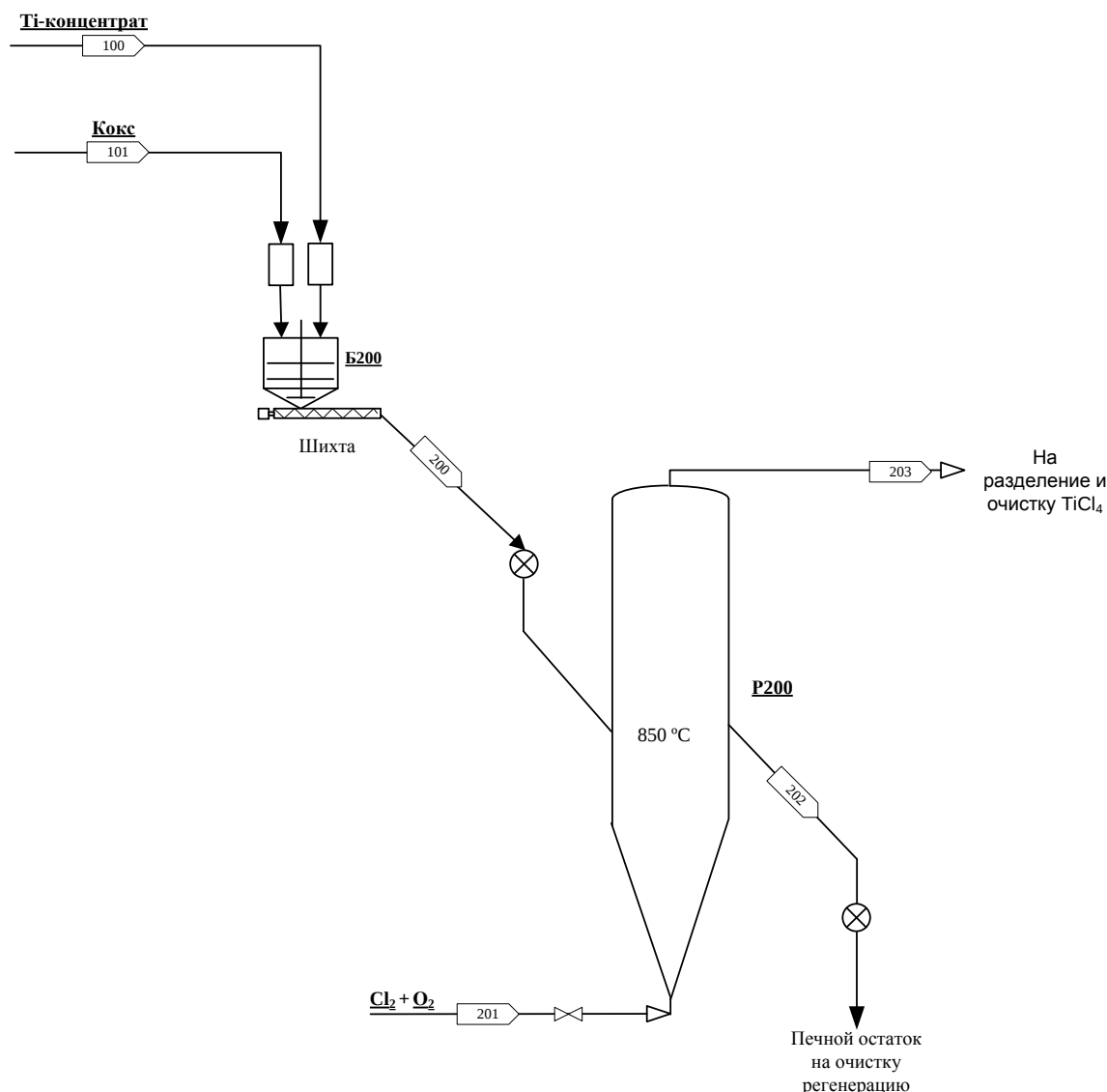


Рисунок 4.31 — Принципиальная технологическая схема узла получения TiCl_4 хлорированием кварц-лейкоксового концентрата в реакторе кипящего слоя

Шихта шнековым питателем непрерывно с постоянным расходом (70—80 кг/час) и с корректировкой по расходу хлора подается в реактор P200 из бункера Б200 через верхнюю точку, расположенную в цилиндрической части реактора. Хлор подается в реактор через нижний штуцер. Хлорирование шихты осуществляется при температуре 800—1000 °C.

Из реактора P200 непрерывно выгружается печной остаток через боковую наклонную точку. Далее остаток направляется на стадии очистки и утилизации.

Вывод парогазовой смеси из реактора осуществляется по боковому наклонному футерованному газоходу, расположенному в верхней части отстойной зоны реактора Р200. В кипящем слое реактора регистрируется температура.

Выходящая из реактора Р200 парогазовая смесь поступает на стадии конденсации и разделения продуктов реакции, а также утилизации отходов.

Ниже приведен тепловой баланс реактора хлорирования. Расчеты проведены для двух вариантов качества хлора: хлор испаренный и хлор со стадии плазмохимической переработки тетрахлорида титана в диоксид титана, содержащий 10 % кислорода

Схема потоков для расчета теплового баланса представлена на Рисунке 4.32.

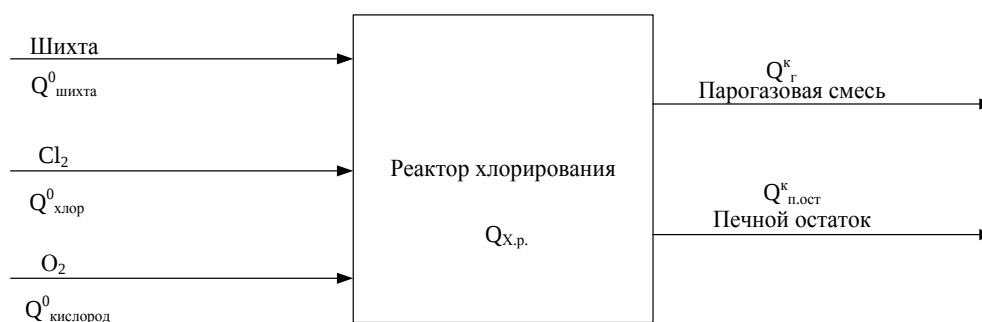


Рисунок 4.32 — Схема потоков для расчета теплового баланса

Приход тепла в реакторе хлорирования определяется:

- количеством тепла, вносимым с сырьем при температуре $T_{нач}$, — физическое тепло сырья; В расчетах использовалась температура 298 К.
- тепловым эффектом протекающих химических реакций.

Расход тепла в реакторе хлорирования определяется:

- количеством тепла, выносимым продуктами реакции, при температуре $T_{кон.}$ — физическое тепло продуктов реакции; $T_{кон}$ составляла 1123 К.
- потерями тепла. В данных расчетах потери не учитывались, так как их величина определяется материалом реактора и толщиной стенки. Как правило, потери составляют 10- 15 %.

Количество тепла, вносимое сырьем и выносимое продуктами реакции (физическое тепло), рассчитывалось по уравнению:

$$Q = G(\text{кг/час}) \cdot C_p(\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{K})) \cdot t(\text{K}) \quad (4.16)$$

Количество теплоты, выделяющейся или поглощающейся в результате протекания химической реакции:

$$Q = -\Delta H(\text{кДж/моль}) \cdot \frac{G(\text{кг/час}) \cdot 1000}{M(\text{г/моль})} \quad (4.17)$$

Расходы потоков (кг/час) взяты из материального баланса (Таблица 4.10). Теплоемкости и стандартные энтальпии образования соединений взяты из справочных данных [99]. В Таблице 4.8 представлен тепловой баланс реактора хлорирования при использовании испаренного хлора.

Таблица 4.8 — Тепловой баланс реактора хлорирования при использовании испаренного хлора

Приход		Расход	
Q, МДж/час		Q, МДж/час	
Q^0 шихта	14,67	Q^k печной остаток	39,34
Q^0 хлор	8,13	Q^k парогазовая смесь	57,95
Q хим. р.	74,49	—	—
сумма	97,29	сумма	97,29

Температура в реакторе $T_{\text{кон}} = 690$ °С. Очевидно, что данная температура является недостаточной для процесса хлорирования кварц-лейкоксового концентрата.

В процессе может использоваться хлор со стадии плазмохимической переработки тетрахлорида титана в диоксид титана, содержащий до 10 % (об.) кислорода. В этом случае в реакционной зоне будет также протекать реакция горения кокса, в результате которой будет выделяться необходимое тепло. В Таблице 4.9 приведен тепловой баланс реактора хлорирования для этого случая.

Таблица 4.9 — Тепловой баланс реактора хлорирования при использовании смеси хлора с кислородом (10 % (об.))

Приход		Расход	
Q, МДж/час		Q, МДж/час	
Q^0 шихта	16,05	Q^k печной остаток	51,54
Q^0 (хлор с кислородом)	8,72	Q^k парогазовая смесь	92,65
Q хим. р.	119,42	—	—
сумма	144,19	сумма	144,19

Температура в реакторе $T_{\text{кон}} = 979$ °С. Таким образом, использование хлора со стадии плазмохимического окисления тетрахлорида титана позволяет эффективно поддерживать температуру процесса в заданном интервале.

В таблице 4.10 представлен материальный баланс процесса хлорирования кварц-лейкоксового концентрата мощностью 480 тонн в год по концентрату.

Таблица 4.10 — Материальный баланс процесса получения TiCl_4

		Узел подготовки шихты			
		поток 100		поток 101	
		кг/час	% масс.	кг/час	% масс.
Компонент	М, г/моль				
TiO_2	80	32,37	53,96	—	—
SiO_2	60	24,50	40,83	0,01	0,04
Fe_2O_3	160	0,85	1,41	0,03	0,20
Al_2O_3	102	1,65	2,75	—	—
P_2O_5	142	0,04	0,07	—	—
K_2O	94	0,41	0,69	—	—
MgO	40	0,08	0,14	—	—
CaO	56	0,01	0,01	—	—
Nb_2O_5	234	0,02	0,04	—	—
Na_2O	62	0,03	0,05	—	—
Ta_2O_5	442	0,00	0,00	—	—
V_2O_5	182	0,02	0,04	0,05	0,30
ZrO_2	123	0,01	0,01	—	—
H_2O	18			0,00	0,02
C	12			14,6	95,24
Зола				0,07	0,45
S	32			0,57	3,74
TiCl_4	190	—	—	—	—
FeCl_3	162	—	—	—	—
AlCl_3	133,5	—	—	—	—
KCl	74,5	—	—	—	—
MgCl_2	95	—	—	—	—
CaCl_2	111	—	—	—	—
NbCl_5	271	—	—	—	—
NaCl	58,5	—	—	—	—
TaCl_5	358,5	—	—	—	—
VOCl_3	173,5	—	—	—	—
ZrCl_4	233	—	—	—	—
Cl_2	71	—	—	—	—
CO	28	—	—	—	—
CO_2	44	—	—	—	—
SO_2Cl_2	135	—	—	—	—
O_2	32	—	—	—	—
Итого:		60,00	100	15,30	100

Продолжение Таблицы 4.10

		Узел хлорирования							
		Поток 200		Поток 201		Поток 202		Поток 203	
В-во	М, г/моль	кг/час	% масс.	кг/час	% масс.	кг/час	% масс.	кг/час	% масс.
TiO ₂	80	32,37	43,00	—	—	2,46	7,93	0,13	0,12
SiO ₂	60	24,50	32,54	—	—	23,28	75,04	1,23	1,13
Fe ₂ O ₃	160	0,88	1,17	—	—	0,08	0,27	0,00	0,00
Al ₂ O ₃	102	1,65	2,19	—	—	0,78	2,53	0,04	0,04
P ₂ O ₅	142	0,04	0,05	—	—	0,04	0,13	0,00	0,00
K ₂ O	94	0,41	0,55	—	—	0,04	0,13	0,00	0,00
MgO	40	0,08	0,11	—	—	0,01	0,03	0,00	0,00
CaO	56	0,01	0,01	—	—	0,00	0,00	0,00	0,00
Nb ₂ O ₅	234	0,02	0,03	—	—	0,00	0,00	0,00	0,00
Na ₂ O	62	0,03	0,04	—	—	0,00	0,01	0,00	0,00
Ta ₂ O ₅	442	0,00	0,00	—	—	0,00	0,00	0,00	0,00
V ₂ O ₅	182	0,07	0,09	—	—	0,03	0,11	0,00	0,00
ZrO ₂	123	0,01	0,01	—	—	0,00	0,01	0,00	0,00
H ₂ O	18	0,00	0,00	—	—	0,00	0,00	0,00	0,00
C	12	14,57	19,35	—	—	4,22	13,62	0,22	0,21
Зола		0,07	0,09	—	—	0,06	0,20	0,01	0,01
S	32	0,57	0,76	—	—	—	—	—	—
TiCl ₄	190	—	—	—	—	—	—	70,74	65,44
FeCl ₃	162	—	—	—	—	—	—	1,61	1,49
AlCl ₃	133,5	—	—	—	—	—	—	2,16	2,00
KCl	74,5	—	—	—	—	—	—	0,59	0,54
MgCl ₂	95	—	—	—	—	—	—	0,18	0,16
CaCl ₂	111	—	—	—	—	—	—	0,01	0,01
NbCl ₅	271	—	—	—	—	—	—	0,05	0,04
NaCl	58,5	—	—	—	—	—	—	0,05	0,05
TaCl ₅	358,5	—	—	—	—	—	—	0,00	0,00
VOCl ₃	173,5	—	—	—	—	—	—	0,07	0,06
ZrCl ₄	233	—	—	—	—	—	—	0,01	0,01
Cl ₂	71	—	—	57,44	90,00	—	—		
CO	28	—	—	—	—	—	—	14,92	13,80
CO ₂	44	—	—	—	—	—	—	13,67	12,65
SO ₂ Cl ₂	135	—	—	—	—	—	—	2,42	2,23
O ₂	32	—	—	6,38	10,00	—	—		
Итого:		75,30	100	63,82	100	31,02	100	108,10	100

В Таблице 4.11 представлены расходные коэффициенты на 1 тонну TiCl_4 .

Таблица 4.11 — Расходные коэффициенты процесса получения TiCl_4 на 1 тонну получаемого продукта

Сырье, расходный материал	Расходный коэффициент, кг/т
Кварц-лейкоксеновый концентрат	848,2
Кокс (антрацит)	216,2
Хлор	812,1
Кислород	90,2

Количество получаемых твердых отходов, более чем на 75 % (масс.) состоящих из SiO_2 , составляет 439 кг на тонну получаемого TiCl_4 .

Таким образом, реализация предложенной технологической схемы процесса переработки ярегского кварц-лейкоксенового концентрата в опытно-промышленном масштабе позволит сделать важный шаг на пути к созданию современного производства тетрахлорида титана на базе крупнейшего титанового месторождения РФ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследованы усредненные образцы кварц-лейкоксового и автоклавного концентратов Ярегского нефтетитанового месторождения. Показано, что диоксид титана в кварц-лейкоксовом концентрате входит в состав зерен лейкоксова в виде рутила (сагенитовой решетки). Диоксид кремния представлен в виде включений тонкозернистого кварца в зернах лейкоксова, 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. 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°C. 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 наблюдаемая 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 титана кварц-лейкоксового концентрата.

6. Разработана принципиальная технологическая схема узла хлорирования кварц-лейкоксового концентрата, 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Titanium and titanium dioxide. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2015. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/titanium/mcs-2015-titan.pdf>
2. Ягодин, Г.А. Технология редких металлов в атомной технике / Г.А. Ягодин, Щ.А. Синегрибов, А.М. Чекмарев. – М.: “Атомиздат”, 1974. – 344 с.
3. Тарасов, А.В. Metallurgy of titanium / А.В. Тарасов. – М: ИКЦ “Академкнига”, 2003. – 328 с.
4. Рынок ильменита и рутила в Индии в зеркале мировых тенденций // Евразийский химический рынок. – 2016. - №1. – С.52-61.
5. Государственный доклад О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2013 году. Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации. – М: 2014. – С. 219-226.
6. Авджи́ев, Г.Р. Некоторые новые направления в технологии доводки ярегских нефтетитановых флотационных концентратов - Записка-аннотация по работам нефтешахтной лаборатории УНГО ВНИИГАЗа. – Ухта : УНГО ВНИИГАЗ, 1968. – 23 с.
7. Гернгардт, Н.Э. Лейкоксен - новый вид комплексного сырья / Н.Э. Гернгардт. – М.: Наука, 1969. – 76 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. Найфонов, Т.Б. Флотация титановых минералов при обогащении комплексных титансодержащих руд / Т.Б. Найфонов. – Л.: Наука, 1979. – 165 с.

10. Асончик, К.М. Исследование обогатимости нефтетитановой руды Ярегского месторождения с низким содержанием диоксида титана / К.М. Асончик, Г.Я. Аксенова, А.Е. Белов и др. // Обогащение руд. – 2015. - №1. – С. 18-21.
11. Гармата, В. А. Титан. Свойства, сырьевая база, физико-химические основы и способы получения / В.А. Гармата, А.Н. Петрунько, Н.В. Галицкий. – М.: Металлургия, 1983. – 559 с.
12. Хазин, Л.Г. Двуокись титана / Л.Г. Хазин – Л.: Химия, 1970. – 176 с.
13. Байтенов, Н.А. Производство тетрахлорида и двуокиси титана / Н.А. Байтенов – Алма-Ата: Наука, 1974. – 252 с.
14. Конык, О.А. Серноокислотное разложение продуктов обогащения лейкоксенового сырья: Препринт. / О.А. Конык. – Сыктывкар: Коми филиал АН СССР, 1985. – Вып. 135. – 28 с.
15. Горощенко, Я.Г. Техническая двуокись титана и ее получение из измененного ильменита серноокислотным методом / Я.Г. Горощенко, Е.П. Белякова, Н.Н. Козачек. – Киев: Наук. думка, 1968. – 94 с.
16. А.с. 167917 СССР. Способ получения титановых белил / А.Г. Пусько, М.К. Байбеков, В.Г. Фельдман и др. - N810764/23-26; заявка от 29.12.1962; опубл. 05.02.1965. – Бюл. № 3.
17. 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.
18. 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.
19. 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.

20. А.С. 235883. СССР, МПК⁷ 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.
21. Беккерман, Л.И. Состав и свойства продуктов сульфатизации рутиловых концентратов / Л.И. Беккерман, И.Н. Забродин // ЖПХ. – 1973. – №7. – С. 1427-1430.
22. Пат. 2001138 Российская Федерация, МПК⁷ С 22 В 34/12. Способ переработки лейкоксеновых концентратов / Л.Ф. Алексеев, А.М. Берсенова, Н.А. Ватолин и др.; заявитель и патентообладатель Институт металлургии Уральского отделения РАН. – заявка № 5003247 от 03.07.91; опубл. 15.10.93, Бюл. №37-38.
23. Шахно, И.В. Химия и технология редких и рассеянных элементов / И.В. Шахно, З.Н. Шевцова., Часть 2, Изд. 2-е, перераб. и доп. – М: “Высшая школа”, 1976 – 360 с.
24. Галицкий, Н.Б. Влияние концентрации хлора на хлорирование титанового сырья / Н.Б. Галицкий, М.К. Байбеков // Цветные металлы. – 1971. – №5. – С. 53-55.
25. Gupta, C.K. Chemical Metallurgy: Principles and Practice / C.K. Gupta. - WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. – 2003. – 811 pages.
26. Stanaway, K.J. Overview of titanium dioxide feedstocks / K.J. Stanaway // Mining engineering. – 1994. – pp. 1367 – 1370.
27. Murty, C. Electro smelting of ilmenite for production of TiO₂ slag – Potential of India as a Global Player / C. Murty, R. Upadhyay, S. Asokan // Proceedings of The 11th International Ferroalloys Congress – INFACON XI. – 2007. – pp. 823 – 836.
28. Van Der Deventer, J.S.J. Kinetics of the selective chlorination of ilmenite - / J.S.J. Van Der Deventer // Thermochemica Acta. – 1988. - №124. – pp. 205-215.
29. Сысолятин, С.А. Обогащение лейкоксено-сидеритовых песчаников / С.А. Сысолятин // Металлургия и химия титана. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – Вып.5. – с. 35.

30. 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.9. С. 36-41.
31. Пат. 2336348 Российская Федерация, МПК⁷ С 22 В 34/12, С 01 G 23/047, С 22 В 3/12. Способ переработки титан-кремнийсодержащих концентратов с получением искусственного рутила / М.П. Федун, В.К. Баканов, Ю.Н. Назаров и др. патентообладатель Н.В. Туляков. – заявка от 07.03.2007; опубл. 20.10.2008.
32. 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 и др. // Металлы. – 2011. – №6. – С. 9-14.
33. Пат. 2216517 Российская Федерация, МПК⁷ С 01 G 23/047, С 22 В 3/04. Способ получения искусственного рутила из лейкоксенового концентрата / Г.Б. Садыков, И.М. Зеленова, В.К. Баканов и др.; патентообладатели Г.Б. Садыков, И.М. Зеленова, В.К. Баканов. – заявка от 15.07.2002; опубл. 20.11.2003.
34. 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.
35. Леонтьев, Л.И. Исследование процесса магнетизирующего обжига лейкоксенового концентрата / Л.И. Леонтьев, Т.В. Олюнина, К.Г. Анисонян и др. // Металлы. – 2011. – №4. – С. 62-67.
36. Пат. 2032756 Российская Федерация, МПК⁷ С 22 В 34/12, В 03 В 5/00. Способ переработки лейкоксеновых концентратов / Б.А. Остащенко, И.Н. Бурцев, Н.Н. Усков. Заявители и патентообладатели Б.А. Остащенко, И.Н. Бурцев, Н.Н. Усков. – заявка № 5048368/02 от 16.06.1992; опубл. 10.04.1995.
37. Голдин, Б.А. Высокотемпературная восстановительная переработка оксидного минерального сырья / Б.А. Голдин, Ю.И. Рябков, П.В. Истомин и др. – Екатеринбург: УрО РАН, 2001. – 216 с.

38. 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.
39. Пат. 2100317 Российская Федерация, МПК⁷ 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.
40. 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.
41. 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.
42. Дмитриевский, Е.Б. Разработка схемы использования лейкоксеносодержащих руд / Е.Б. Дмитриевский, В.А. Резниченко, В.П. Соломаха // Титан и его сплавы. – Вып. 5. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – С. 13-16.
43. Дмитриевский, Е.Б. Усовершенствование способа использования лейкоксеносодержащих титановых руд. / Е.Б. Дмитриевский, Т.М. Бурмистрова, В.А. Резниченко // Титан и его сплавы. – Вып. 8. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – С. 14-21.
44. Дмитриевский, Е.Б. К вопросу получения высокотитанового продукта из лейкоксеносодержащего концентрата. / Е.Б. Дмитриевский, Т.М. Бурмистрова, В.А. Резниченко // Проблемы металлургии титана – М.: Наука, 1967. – С. 90-101.
45. Резниченко, В.А. Химическая технология титана / В.А. Резниченко, В.С. Устинов, И.А. Карязин и др. – М.: Наука, 1983. – 246 с.
46. Батыгин, В.Г. Изучение процесса щелочного разложения титановых концентратов. / В.Г. Батыгин // Проблемы металлургии титана. – М.: Наука, 1967. – С. 101-108.

47. Чижилов, Д.М. К вопросу хлорирования титансодержащих материалов / Д.М. Чижилов, В.Н. Корсунская. // *Металлургия и топливо*. – 1962. – №5. – С. 74-80.
48. Пат. 3742612 США, МПК С 22 В 34/12, С 01 G 23/00. Treatment of titanium tetrachloride dryer residue / W. Pefferman. Оpubл. 03.07.1973.
49. Ф.с. 679528 СССР, МПК С 01 G 23/02. Способ хлорирования титансодержащих материалов / В.Ф. Шипилов, Л.П. Хлопков, Н.В. Галицкий и др.; заявитель и патентообладатель Всесоюзный Научно-Исследовательский и Проектный Институт Титана, предприятие ПЯ А-3135. – заявка №1106637 от 10.10.1966; опубл. 15.08.1979.
50. Стефанюк, С.Л. Хлорирование титановых шлаков в расплаве хлористых солей / С.Л. Стефанюк // *Цветные металлы*. – 1968. – Вып. 11. – С. 69-71.
51. Пат. WO/2006/115402A1 США, МПК С 01 G 23/02, В 01 J 8/24. Production of titanium tetrachloride using a fluidized bed reactor / M.K. Keegel, J.C. Katsman, R.P. Kalmeijer и др. Оpubл. 02.11.2006.
52. Пат. 2009/0148363A1 США, МПК С 01 G 23/02, Production of titanium tetrachloride using a fluidized bed reactor / M.K. Keegel, J.C. Katsman, R.P. Kalmeijer и др. Оpubл. 11.06.2009.
53. Пат. 4440730 США, МПК С 22 В 34/00, С 22 В 34/12. Chlorination of titanium ores using lignitic reactive carbon / J.P. Bonsack. Оpubл. 03.1984.
54. Пат. 622225 Канада. Methods for the production of titanium tetrachloride / A.W. Evans, J.D. Groves. Оpubл. 20.06.1961.
55. Пат. 4187117 США, МПК С 22 В 34/00, С 22 В 34/12, С 01 G 23/02, С 01 G 23/00. Titanium slag-coke granules suitable for fluid bed Chlorinating / M. Gueguin. Оpubл. 02.05.1980.
56. Пат. 1657218A1 Европа, МПК С 22 В 34/12, С 01 G 23/02. Process and apparatus for producing purified titanium tetrachloride / R. Robbe, P.C. Van Beek. Оpubл. 17.05.2006.
57. Мачкасов, Е.И. Исследование процесса хлорирования гранулированного высокотитанистого шлака в кипящем слое / Е.И. Мачкасов, Э.Н.

- Сулейменов, В.Д. Пономарев. // Труды Института металлургии и обогащения АН Казахской ССР, Сообщение 1. – 1963. – т.8. – С. 32-39.
58. Мачкасов, Е.И. Исследование процесса хлорирования гранулированного высокотитанистого шлака в кипящем слое / Е.И.Мачкасов, Э.Н.Сулейменов, В.Д.Пonomарев // // Труды Института металлургии и обогащения АН Казахской ССР, Сообщение 2. – 1966. – т.18. – С. 58-61.
59. Гармата, В.А. Изучение распределения хлора и титана в продуктах хлорирования. / В.А. Гармата, А.Н. Петрунько, Н.В. Галицкий и др. // В сб. «Металлургия титана». М.: Изд. «Металлургия». – 1983. – С. 219-303.
60. А.С. 461610 (А) СССР. МПК С 22В 1/08, С 01 G 23/02. Способ хлорирования титансодержащих материалов / Л.П. Хлопков, В.В. Бородай, В.С. Устинов и др.; заявитель и патентообладатель Всесоюзный Научно-Исследовательский и Проектный Институт Титана, предприятие ПЯ А-3135. – заявка №1885641 от 20.02.1973; опубл. 30.03.1985.
61. А.С. 357807 (А) СССР, МПК С 01 G 23/02. Способ хлорирования титансодержащих материалов / В.В. Бородай, В.С. Устинов, А.Н. Петрунько и др.; - заявка №1447177 от 08.06.1970; опубл. 07.07.1984.
62. Пат. 3495936 США, МПК С 22 В 1/00, С 22 В 34/00, С 22 В 34/12, С 01 G 23/047, С 01 G 23/02, С 01 G 23/00, С 22 В 1/08. Dilute phase chlorination of titaniferous ores / W.Jones; опубл. 17.02.1970.
63. Reeves, J.W. Misconceptions about titanium ore chlorination / J.W. Reeves, R.G. Reeves. // Heavy Minerals. – Johannesburg: South African Institute of Mining and Metallurgy. – 1997. – Pages 203 – 206.
64. Пат. 534828 (А) Канада. Production of titanium tetrachloride / Ignace J. Krchma; опубл. 25.12.1956.
65. Пат. 3445183 (А) США, МПК С 22 В 34/00, С 22 В 34/12. Feeding Solids to a fluidized reaction zone / E.L. Cairns; заявитель и патентообладатель E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY. – заявка №3445183D от 09.05.1966; опубл. 20.05.1969.

66. Пат. 548995 (A) Канада. Production of titanium tetrachloride / Zera L. Hair. – заявка № 548995; опубл. 19.11.1957.
67. Пат. 653849 (A) Канада. Method for the production of titanium tetrachloride / J.D. Groves, A.W. Evans. – заявка №653849; опубл. 11.12.1962.
68. Пат. 613198 (A) Канада. Methods of the production of titanium tetrachloride / J.D. Groves, A.W. Evans. – заявка №613198; опубл. 24.01.1961.
69. US Pat. 4521384. Process for the production of nearly aluminium chloride-free titanium tetrachloride from titaniferous raw materials containing aluminium compounds / A. Hartmann, H. Thumm; заявитель и патентообладатель Kronos Titan - G.m.b.H. – заявка № 06416262 от 09.09.1982; опубл. 04.06.1985.
70. JP Pat. 52150399 (A), C 01 G 23/02, C 01 G 23/02. Production of titanium tetrachloride / Adachi Masaaki, Kobashi Kazusuke, Nakasuji Norio; заявитель и патентообладатель ISHIHARA MINING & CHEMICAL CO. опубл. 06.11.1976.
71. Пат. 1506691 Великобритания, МПК В 01 J 8/24, С 22 В 34/12, С 01 G 23/02. Process for the production of titanium tetrachloride / Заявитель и патентообладатель ISHIHARA MINING & CHEMICAL CO. – заявка №1230776 от 26.03.1976; опубл. 12.04.1978.
72. Пат. 6001613 (A) Япония, МПК С 01 G 23/2, В 01 J 8/24. Production of titanium tetrachloride / С. Isikava, К. Kimura, Р. Hiroshi и др.; заявитель и патентообладатель Ishihara Sangyo Kaisha Ltd. – заявка №18998992 от 24.06.1992, опубл. 11.01.1994.
73. Пат. 4014976 (A) США, МПК С 22 В 34/00, С 22 В 34/12, С 01 G 23/02, С 01 G 23/00, В 01 J 8/24. Process for production of titanium tetrachloride / Adachi Masaaki, Shirai Takayoshi, Nakasuzi Norio; Заявитель и патентообладатель Ishihara Sangyo Kaisha Ltd. – заявка №05670074 от 24.03.1976, опубл. 29.03.1977.
74. Пат. 3991157 (A) США, МПК С 22 В 34/00, С 22 В 34/12, С 01 G 23/02, С 01 G 23/00, В 01 J 8/24. Process for production of titanium tetrachloride / Adachi Masaaki, Ichimura Kenichi, Shirai Takayoshi; заявитель и патентообладатель

- Ishihara Sangyo Kaisha Ltd. – заявка №05560172 от 20.03.1975, опубл. 09.11.1976.
75. Пат. 8081721 (B2) Япония, МПК С 22 В 34/12. Production of titanium tetrachloride / Katayama Hirouki, Tanaka Katsumi. – заявка №22026494 от 14.09.1994, опубл. 26.03.1996.
76. Пат. 1186835 Германия. Vorrichtung zum Einfördern von Feststoffen in einem Fließbettreaktor / S. Hartmann, A. Kulling; заявитель и патентообладатель TITAN GMBH. – заявка №T0018710 от 19.07.1960, опубл. 11.02.1965.
77. Пат. 3848051 (A) США, МПК С 22 В 34/00, С 22 В 34/12. Process for the production of titanium tetrachloride / R. Mas, A. Michaud; заявитель и патентообладатель FABRIQUES DE PRODUITS CHIMIQUES DE THANN ET DE MUL. – заявка №05043598 от 04.06.1970, опубл. 12.11.1974.
78. Пат. 2007/0178028 A1 США, МПК В 01 J 8/00, В 01 J 8/18, В 01 J 19/02, С 01 В 9/02, С 01 В 33/107, С 01 G 1/06, С 01 G 23/02, С 01 G 35/02. Apparatus for production of metal chloride / E. Fukasawa, F. Arai, M. Yamamoto. опубл.
79. Den Hoed, P. The carbochlorination of titaniferous oxides in a small scale fluidised bed / P. Den Hoed, J. Nell. // IFSA. – 2002. – pp. 133 – 143.
80. Dunn, W.E. High Temperature Chlorination of Titanium Bearing Minerals: Part IV / W.E. Dunn // Metallurgical Transactions B. – 1979. – pp. 271 – 277.
81. Bergholm, A. Chlorination of rutile / A. Bergholm // Transactions of the Metallurgical Society of AIME. – 1961. – vol.221 – pp. 1121 – 1127.
82. Morris, A.J. Fluidised Bed Chlorination Rates of Australian Rutile / A.J. Morris, F. Jensen // Metallurgical Transactions B. – 1976. – pp. 89 – 93.
83. Zhou, L. Microstructural Changes in Several Titaniferous materials during Chlorination reaction / L. Zhou, Y.H. Sohn, G.K. Whiting и др. // K.I & EC Research. – 1996. – pp. 954 – 962.
84. Moodley, S. Chlorination of titania feedstocks / S. Moodley, R.H. Eric, C. Kucukkaragoz и др. // 3rd International Symposium on high-temperature Metallurgical Processing. – The Minerals. – Metals&Materials Society. – 2012. – pp. 93-104.

85. Dunn, W.E. High temperature chlorination of TiO_2 Bearing Minerals / W.E. Dunn // Trans AIME. – 1960. – vol.218. – pp. 6 – 12.
86. Den Hoed, P. The behaviour of individual species in the carbochlorination of titaniferous oxides / P. Den Hoed, J. Nell // South African Institute of Mining and Metallurgy. – 2003. – pp. 43 – 55.
87. Rhee, K.I. The Selective Chlorination of iron from ilmenite ore by CO-Cl_2 Mixtures: Part 1. Intrinsic Kinetics / K.I. Rhee, and H.Y. Sohn // Metallurgical Transactions. – 1990. – vol.21B. — pp. 321 – 329.
88. Jena, P. Kinetics of the chlorination of TiO_2 by Cl_2 in the presence of graphite powder / P. Jena, E.A Broccchi, D.H. Gameiro // Transactions of the Institution of Mining metallurgy. – 1998. – vol.107. – pp. 139 – 145.
89. Sohn, H.Y. The Kinetics of Carbochlorination of Titania slag / H.Y. Sohn, L. Zhou // Canadian Journal of Chemical Engineering. – 1998. – №76. – pp. 1078 – 1082.
90. Le Roux, J.T. Fluidised bed chlorination of Titania slag / J.T. Le Roux // MSc, University of Pretoria. – 2001.
91. Sohn, H.Y. The chlorination kinetics of beneficiated ilmenite particles by CO+Cl_2 mixtures / H.Y. Sohn, L. Zhou // Chemical Engineering Journal. – 1999. – №72. – pp. 37– 42.
92. Зеликман, А.Н. Metallurgy редких металлов / А.Н. Зеликман, Б.Г. Коршунов.: Учебник для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Metallurgy, 1991. – 432 с.
93. Зеликман, А.Н. Metallurgy тугоплавких редких металлов / А.Н. Зеликман.: Учебник для вузов. – М.: Metallurgy, 1986. – 440 с.
94. Фурман, А.А. Неорганические хлориды (химия и технология) / А.А. Фурман. – М.: Издательство “Химия”, 1980. – 416 с.
95. Михайличенко, А.И. Редкоземельные металлы / А.И. Михайличенко, Е.Б. Михлин, Ю.Б. Патрикеев. – М.: Metallurgy, 1987. – 232 с.
96. Rare earths. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2015. [Электронный ресурс]. – Режим доступа:

http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earths/mcs-2015-raree.pdf

97. Хаджиев, С.Н. Микроэлементы в нефтях и продуктах их переработки / С.Н. Хаджиев, М.Я. Шпирт. – М: Издательство “Наука”, 2012. – 222 с.
98. Заблоцкая, Ю.В. Автоклавное обескремнивание лейкоксенового концентрата гидроксидом кальция с получением искусственного рутила: Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук: 05.16.02. – Москва, 2014. – 136 с.
99. Робби, А.Р. Термодинамические свойства минералов и родственных соединений при 298.15К и давлении 1 бар (англ. яз.) – информационный бюллетень американского геологического общества 2131 / А.Р. Робби, Б.С. Хэммингуэй. – Вашингтон: 1995. – 461 с.