

Анализ проведенных расчетов позволяет сделать вывод, что при добавлении красной глины снижается содержание оксида алюминия и оксида титана, содержание CaO и Fe₂O₃ увеличивается. Добавление полевого шпата способствует увеличению содержания оксидов натрия и калия. Из этого следует, что добавление полевого шпата и красной глины приводит к снижению температуры плавления массы и улучшению спекания и, следовательно, к снижению водопоглощения.

В ходе данной работы теоретически рассматривались физико-химические процессы, протекающие при нагревании масс с помощью тройной диаграммы состояния SiO₂ · Al₂O₃ · Na₂O. Все составы при нанесении на тройную диаграмму очень близки друг к другу и попадают в поле кристаллизации муллита 3Al₂O₃ · 2SiO₂ в элементарный треугольник SiO₂ -альбит-муллит (рис. 1).

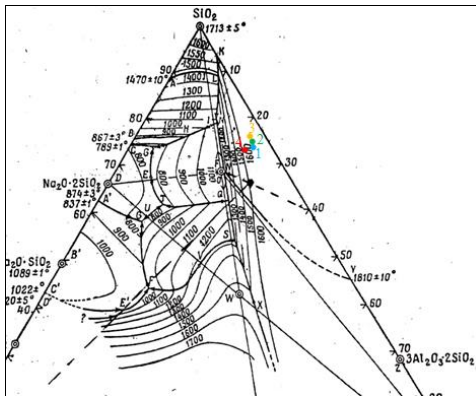


Рис. 1 Фрагмент тройной диаграммы состояния системы SiO₂ · Al₂O₃ · Na₂O с нанесенными точками составов

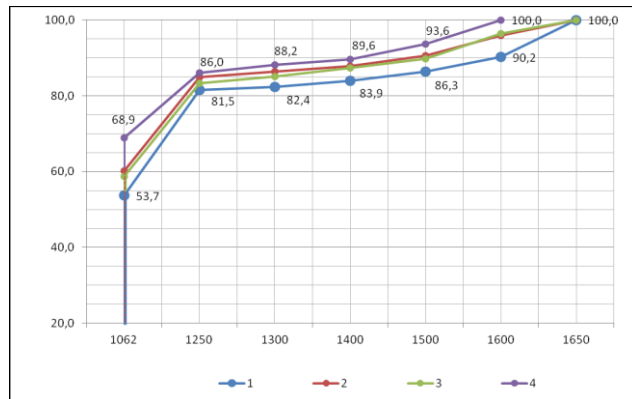


Рис. 2 Кривые плавкости составов исследуемых масс

На рисунке 2 приведены кривые плавкости и данные о количестве расплава каждого состава масс при различных температурах. Из данных графиков можно сделать вывод, что масса 4 имеет наибольшее количество расплава при температуре 1062 °С. Но более перспективными для получения клинкерной керамики представляются составы 2 и 3.

Таким образом, выбранное глинистое сырье в композициях с песком и полевым шпатом является перспективным для получения клинкерной керамики и представляют интерес для проведения промышленного эксперимента.

Литература

1. Егорова Е.Ю., Вакалова Т.В., Погребенков В.М. Структурно-минералогические особенности и технологические свойства светложущего глинистого сырья Сибирского региона / Е.Ю. Егорова, Т. В.Вакалова, В.М. Погребенков // Сырьевые материалы. Огнеупоры и техническая керамика. – 2006. – №12. – С.34–40.
2. Вакалова Т.В., Погребенков В.М. Глинистое сырье Сибири для строительной керамики / Т.В. Вакалова, В.М. Погребенков // Стекло и керамика. Сырьевые материалы. – 2002. – №12. – С.23–27.
3. Столбоушкин А.Ю., Фомина О.А., Акст Д.В., Захарченко Л.Е. Особенности глинистого сырья Западной Сибири как сырьевой базы строительной керамики / А.Ю. Столбоушкин, О.А. Фомина, Д.В. Акст, Л.Е. Захарченко // Вестник Тульского государственного университета. Технические и физико-математические науки. – 2019. – №3. – С.27–36.

ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЕ ОБЕСКРЕМНИВАНИЕ ЛЕЙКОКСЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Романенко В.С., Смороков А.А.

Научный руководитель – доцент А.С. Кантаев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Лейкоксенитовый концентрат – сыпучий мелкозернистый материал без запаха, который является агрегатами микрокристаллов титаносодержащих минералов (различные модификации TiO₂: рутил, анатаз, брукит) и кварца [1]. Лейкоксенит образуется вследствие окисления и/или выветривания ильменита. Данный тип концентратов может быть использован для получения металла титана и его диоксида (TiO₂). Используемый в работе лейкоксенитовый концентрат был получен с Ярегского нефтетитанового месторождения, который является на территории РФ крупнейшим месторождением титана (640 млн. тонн титаносодержащей руды), который содержит более 40 % запасов диоксида титана промышленных категорий в РФ. Содержание титана в руде в пересчете на оксид составляет 9 – 10 %. Обогащение лейкоксенитовой руды осуществляется нефтефлотацией при нагревании, в результате чего происходит

перераспределение нефти на поверхностях частиц кварца и лейкоксена – основных компонентов руды. В результате обогащения получают лейкоксеновые концентраты, с различной долей TiO_2 в итоговом продукте. В таблице представлен продукт с наибольшей степенью обогащения по титану [2].

Двуокись титана является самым потребляемым и, по этой причине, самым востребованным для титановой промышленности титаносодержащим продуктом на мировом рынке. В 2017 году более 95 % мирового производства (более 7 млн. тонн) титаносодержащей продукции пришлось на данное соединение. Главные области потребления TiO_2 связаны с использованием его пигментных качеств, к примеру, при производстве лакокрасочной продукции, бумаги, пластмасс, катализаторов и т.д. [3].

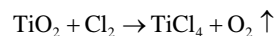
Чем больше титаносодержащие концентраты содержат лейкоксена и рутила, тем труднее подвергаются разложению серной кислотой. Беря во внимание сложности, которые появляются при непосредственном нагревании смеси титаносодержащего концентрата и серной кислоты, для разложения сильноизмененных концентратов вместе с предварительным подогревом реагентов, требуются различные приемы активации лейкоксеновых концентратов [4]. По данной причине вскрытие и переработка лейкоксена, серной кислотой видится бесперспективной и экономически нецелесообразной.

Получение двуокиси титана хлорным способом основано на вскрытии титанового сырья хлором при достаточно высоких температурах (более 700 °C) с образованием четырёххлористого титана. Получение двуокиси титана из $TiCl_4$ возможно осуществить несколькими способами. Недосток всех этих способов – отсутствие решения проблем эффективного использования образующихся в процессе гидролиза хлористого водорода или соляной кислоты, для возвращения которых необходимо организация дополнительного производства по конверсии HCl в Cl_2 , что создает дополнительную технико-экономическую и экологическую нагрузку на предприятие. [5].

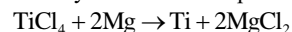
Помимо диоксида титана, важным продуктом химии титана является сам металл и его сплавы. Получение титана металлического – достаточно сложная химико-технологическая процедура. По факту, это несколько химико-металлургических переделов концентрата, для которых требуются большие затраты энергии, дорогостоящего оборудования и реагентов. В результате из достаточно недорого, сравнительно распространенного природного сырья получается металл значительно более дорогой, чем сталь, алюминий, магний, свинец, цинк, медь и другие цветные металлы.

Главный технологический процесс синтеза чистого титана – взаимодействие его оксидов и хлора и после этого восстановление магнием. В общем виде данный процесс выглядит следующим образом:

1. Производство $TiCl_4$:



2. Получение титана при помощи восстановления магнием:



Титан в данном процессе производится в виде пористого металла – так называемой титановой губки, которая после очистки и переплава дает чистый монолитный металл. Хлорид магния идет на электролиз, в результате которого снова получают магний металл и хлор в газообразном состоянии, возвращаемые в процесс.

Из концентратов, которые находятся в природе, подвергаться хлорированию могут только такие концентраты, в которых содержится рутил, по причине содержания в них 94–96 % двуокиси титана. Но данных концентратов достаточно небольшое количество (примерно 10 % массы всего титаносодержащего сырья, которое находится в природе), из-за влияния данного фактора, на металлургическую переработку идут ильменитовые концентраты, в которых содержится от 35 до 65 % двуокиси титана. Хлорировать данные титаносодержащие концентраты нецелесообразно, по причине того, что большая часть хлора пойдет на взаимодействие с примесями, в основном железом. Повышенное потребление Cl_2 на единицу титановой продукции и производство дополнительных отходов создает проблему утилизации отходов. По данной причине ильменитовые концентраты металлургическими методами сначала обогащают – делают такие искусственные титановые продукты, содержание двуокиси титана в которых составляет не менее 70 %, а лучше 85–95 %. Данные высокотитановые искусственные продукты получают следующими способами: химико-гидрометаллургическим переделом ильменитовых концентратов на искусственный рутил, в котором содержится 95–98 % двуокиси титана, или электроплавкой концентратов на титановый шлак, содержащий 70–85 % TiO_2 [6].

Основная цель данной работы заключается в обогащении лейкоксенового концентрата при помощи раствора гидрофторида аммония с получением продукта, пригодного для получения металлического титана. Процесс подразумевает вымывание кремния и других примесей с минимальным растворением самого диоксида титана.

Для начала исходный лейкоксеновый концентрат измельчался в планетарной шаровой мельнице при различном времени измельчения: 0 минут (исходный размер частиц, без измельчения), 2 минуты, 4 минуты, 6 минут, 8 минут, 10 минут и 15 минут. Далее, после измельчения, измельченный лейкоксеновый концентрат подвергался выщелачиванию в агитаторе с использованием магнитной мешалки (1000 об/мин) при различных условиях.

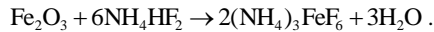
Выщелачиванием называется процесс извлечения одного или нескольких компонентов из твердых тел реагентом, находящемся в жидком состоянии. Выщелачивание сопровождается химической реакцией, в результате которой извлекаемый компонент переходит из формы, не растворимой в воде, в растворимую [7]. При выщелачивании бралась навеска измельченного лейкоксенового концентрата 25 г, взвешивание навески проводилось на аналитических весах, вода (500 мл) и гидрофторид аммония, в количестве, позволяющим получить раствор для выщелачивания с концентрацией по NH_4HF_2 : 10 %, 20 %, 30 % и 40 %. Также варьировалось время выщелачивания:

Таблица

Состав исходного лейкоксенового концентрата

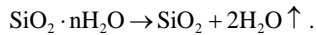
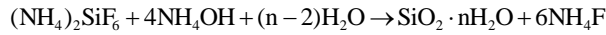
Компонент	TiO_2	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	П.п.п.
Значения, %	55,22	31,99	6,83	2,27	3,69

1 ч, 2 ч, 3 ч и 4 ч. Температура процесса находилась в пределах от 60 °С до 70 °С. При выщелачивании происходят следующие химические реакции:

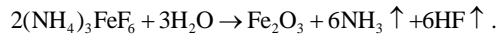


После выщелачивания проводилась фильтрация полученной пульпы. При фильтрации использовался водоструйный насос, создающий вакуум. Фильтрация проводилась при помощи воронки для фильтрации, колбы для фильтрации и фильтровальной бумаги «Синяя лента». После фильтрации маточный раствор собирался отдельно, для определения выхода кремния и дальнейшего его осаждения для получения диоксида кремния. Твердый остаток, высушивался в муфельной печи и использовался для дальнейшей гидрометаллургической переработки.

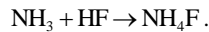
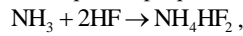
Получение диоксида кремния из гексафторсиликата аммония осуществляется с помощью следующих реакций осаждения и прокаливания полученного осадка:



Также есть возможность получения оксида железа (III) из гексафторферрата аммония по следующей реакции пирогидролиза:



Регенерация фторидов аммония из газовой фазы протекает по следующим реакциям:



При упаривании водного раствора фторида аммония возможно выделение аммиака с образованием гидродифторида аммония:



Проведя анализ экспериментальных данных полученных твердых образцов, удалось добиться увеличения концентрации диоксида титана в продукте с 55 % до 85 %. Доля титана после выщелачивания определялась с помощью энергодисперсионного рентгенофлуорисцентного анализа.

Литература

1. СИТТЕК [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://sittec.ru/leykoksenovyy-kontsentrat/svoystva-i-oblast-primeneniya.php> (13.03.2021).
2. СИТТЕК [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://sittec.ru/proizvodstvo/yaregskoe-mestorozhdenietitana.php#:~:text=Ярегское%20нефтетитановое%20месторождение,TiO2\)%20промышленных%20категорий%20в%20РФ](http://sittec.ru/proizvodstvo/yaregskoe-mestorozhdenietitana.php#:~:text=Ярегское%20нефтетитановое%20месторождение,TiO2)%20промышленных%20категорий%20в%20РФ) (13.03.2021).
3. U.S. Geological Survey, 2018, Mineral commodity summaries 2018: U.S. Geological Survey, 200 p., <https://doi.org/10.3133/70194932>.
4. Заболоцкая Ю.В., Диссертация «Автоклавное обескремнивание лейкоксенового концентрата гидроксидом кальция с получением искусственного рутила», М.: 2014 г., 136 с.
5. Тихонов В.А., Диссертация «Разработка технологии нанодисперсного диоксида титана из растворов тетрахлорида титана», Пермь, 2016 г., 126 с.
6. Metallurgia [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://metallurgu.ru/books/item/f00/s00/z0000004/st009.shtml> (14.03.2021).
7. Большая энциклопедия нефти и газа [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.ngpedia.ru/id244635p1.html> (13.03.2021).

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРИРОДНОГО АЛЮМОСИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ УРАЛО-СИБИРСКОГО РЕГИОНА В ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Сергеев Н.П., Березовская А.А., Гришаева Д.О., Максимова В.В.

Научный руководитель – профессор Т.В. Вакалова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Многотоннажное производство алюмосиликатных пропантов сопровождается активным потреблением высококачественного природного сырья, приводя к постепенному его истощению. Возникает необходимость расширения сырьевой базы, замены ранее используемого высококачественных огнеупорных глин и бокситов на менее качественные легкоплавкие глины и техногенное сырье. Одним из недостатков легкоплавких глин является узкий интервал спекания из-за резкого возрастания в них количества железосиликатного расплава при температуре 1000-1100 °С, затвердевающего при охлаждении в виде стеклофазы. Это обуславливает относительно невысокую механическую прочность обожженных образцов и вызывает опасность оплавления гранулированного материала из таких глин в процессе обжига. Для расширения интервала спекания и повышения прочности образцов из легкоплавких глин необходим поиск упрочняющих добавок, механизм действия которых сводится к повышению в них общего содержания кристаллической фазы и соответственно, снижения доли стеклофазы. Имеющийся в литературе практический опыт использования некоторых магматических пород в технологии керамического кирпича, таких как базальтовых пород, гранитов и диабазов свидетельствует об их перспективности, поскольку