

**МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВАЯ БАЗА
МЕТАЛЛОВ ВЫСОКИХ ТЕХНОЛОГИЙ**
ОСВОЕНИЕ, ВОСПРОИЗВОДСТВО,
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ



Направления исследований в области комплексной переработки минерального и техногенного сырья Приморского края

**Ярусова Софья Борисовна, к.х.н., доцент, с.н.с.
Лаборатории защитных покрытий и морской
коррозии Института химии ДВО РАН**

**Гордиенко Павел Сергеевич, д.т.н., профессор,
зав. лабораторией защитных покрытий и
морской коррозии Института химии ДВО РАН**

г. Владивосток

E-mail: yarusova_10@mail.ru



Развитие минерально-сырьевой базы Дальневосточного региона РФ

Перечень поручений по результатам проверки исполнения законодательства и решений Президента, направленных на развитие перспективной минерально-сырьевой базы (от 28.06.2022 г. № Пр-1130) Правительству Российской Федерации - разработка и реализация комплекса первоочередных мероприятий по формированию спроса на отечественные твердые полезные ископаемые в отдельных критически важных секторах экономики (металлургия, ОПК, химическая, медицинская промышленность, строительство).

2022 г. - создание Дальневосточного научно-образовательного консорциума «Морская горная отрасль» - объединение усилий участников в научно-образовательной сфере для развития освоения минерально-сырьевых ресурсов прибрежных территорий, континентального шельфа и международного района морского дна.

2023 г. – Постановление Президиума РАН № 70 от 11.04.2023 г. «О состоянии и перспективах развития минерально-сырьевой базы Российской Федерации» - разработка Паспорта «Комплексной научно-технической программы освоения твердых полезных ископаемых окраинных морей и прилегающих к ним континентальных территорий Дальнего Востока России.



ПРЕЗИДИУМ
ПОСТАНОВЛЕНИЕ

11 апреля 2023 г.

Москва

№ 70

«О состоянии и перспективах развития»
минерально-сырьевой базы Российской
Федерации

2.4. Дальневосточному отделению РАН (академик РАН Кульчин Ю.Н.) совместно с профильными объединенными учеными советами Дальневосточного отделения РАН и профильными отделениями РАН разработать Паспорт «Комплексной научно-технической программы освоения твердых полезных ископаемых окраинных морей и прилегающих к ним континентальных территорий Дальнего Востока России».



Развитие минерально-сырьевой базы Дальневосточного региона РФ

Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук создан по постановлению Президиума Академии наук СССР 1 июля 1971 года на базе Отдела химии Дальневосточного филиала Сибирского отделения АН СССР. Специфика минеральных ресурсов Дальнего Востока и Тихого океана, почти полное отсутствие горно-химической и химической промышленности в этом богатейшем регионе, перспективы его развития предопределили основное научное направление института: **"Разработка физико-химических основ углубленной переработки минеральных ресурсов, включая ресурсы моря, и на этой основе синтез, изучение строения и свойств материалов с заданными функциональными свойствами, в том числе перспективных для морских технологий и техники."**



Фторсодержащее минеральное сырье и отходы его переработки



В Приморском крае имеется несколько месторождений плавикового шпата (Вознесенский рудный район) где наряду с флюоритом в рудах находятся соединения бериллия, рубидия, лития, цезия.

Рядом с Вознесенским находится Пограничное месторождение, представленное редкометалльно-флюоритовой минерализацией слюдисто-флюоритового и топаз-флюоритового типов, с содержанием флюорита до 42%. В рудах Пограничного месторождения кроме флюорита, бериллия, редких щелочных металлов содержатся тантал, ниобий, цинк.

Средние содержания флюорита, оксидов бериллия, лития, рубидия и цезия (%) в рудах и отвальных продуктах Вознесенского и Пограничного месторождений [Архипов Г.И., 2011]

Компонент	Руды Вознесенского месторождения	Отвальные хвосты Вознесенского месторождения	Балансовые руды Пограничного месторождения, 1963 г.	Забалансовые руды глубоких горизонтов Пограничного месторождения, 2004 г.
BeO	0,06	0,14	0,247	0,37
Li ₂ O	0,45	0,67	0,17	0,164
Rb ₂ O	0,26	0,39	0,14	0,09
Cs ₂ O	0,02	0,018	0,01	-
CaF ₂	38,33	14,3	39,94	38,66

При обогащении флюоритсодержащих руд и производстве плавиковошпатовых концентратов после флотационных процессов накапливаются так называемые техногенные отходы со средним содержанием в них CaF₂ до 15–20%. По данным Отдела геологии и лицензирования департамента по недропользованию по Дальневосточному федеральному округу, в хвостохранилищах Ярославского ГОКа по состоянию на 01.01.2014 г. учтено 28049,2 тыс. т отходов флотации флюоритового концентрата, в которых содержится 0,1281% (~35,9 тыс. т) оксида бериллия, 0,4492% (~126 тыс. т) оксида лития, 0,2499% (~70,1 тыс. т) оксида рубидия, 0,0123% (~3,456 тыс. т) оксида цезия. И это только некоторые наиболее важные соединения.

Фторсодержащее минеральное сырье и отходы его переработки

Содержание основных компонентов в пробах руд, перерабатываемых на Ярославском ГОКе

№ п/п	Руда	Содержание основных компонентов, масс. %		
		CaF ₂	CaCO ₃	SiO ₂
1	Слюдисто-флюоритовая руда (СФР-1)	15,21	0,86	43,88
2	Слюдисто-флюоритовая руда (СФР-2)	39,81	4,32	18,0
3	Кварц-топазовая флюоритовая руда (КТФР-3)	41,57	0,89	21,12
4	Флюорит-топазовая руда (ФТР-4)	31,42	0,74	29,38

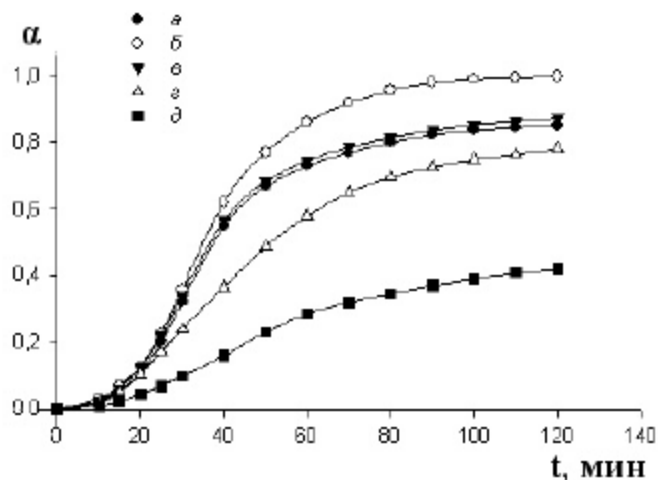
Данные химического анализа отходов Ярославского ГОКа

Компонент	Содержание, масс. %	
	Данные Института химии ДВО РАН	Данные заводской лаборатории Ярославского ГОКа
CaF ₂	26,48	29,6
CaCO ₃	10,66	10,3
SiO ₂	29,82	24,9

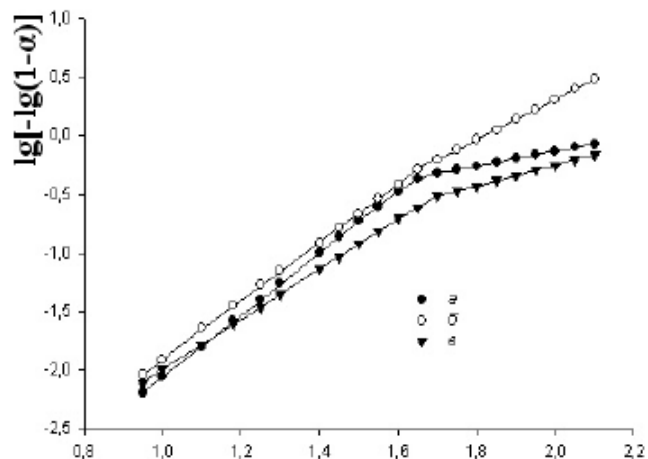
Результаты определения содержания элементов в отходах Ярославского ГОКа методом ИСП-МС

Элемент	Содержание, г/т	Элемент	Содержание, г/т
Be	727,8	Ce	7,78
Sc	3,25	Pr	1,09
V	25,63	Nd	4,70
Cr	25,68	Sm	1,16
Co	3,40	Eu	0,20
Ni	9,37	Gd	1,12
Cu	89,37	Tb	0,20
Zn	2402	Dy	1,30
Ga	19,88	Ho	0,29
Rb	1059	Er	0,86
Sr	912	Tm	0,12
Y	8,52	Yb	0,76
Zr	17,98	Lu	0,10
Nb	20,92	Hf	3,34
Mo	11,20	Ta	10,96
Cd	6,82	W	146,8
Sn	446,7	Pb	699,9
Cs	24,92	Th	12,21
Ba	112,4	U	3,25
La	3,56		

Сернокислотное разложение флюорита в присутствии SiO_2



Зависимость степени извлечения фтора α от времени t (мин) при сернокислотном разложении флюорита при температуре 120°C : а – минерал флюорит; б – минерал флюорит (или ФК-92) в присутствии α -кварца; в – флюоритовый концентрат ФК-92; г – минерал флюорит в присутствии 18% слюды; д – слюдисто-флюоритовая руда СФР



Логарифмическая зависимость степени извлечения фтора $\lg[-\lg(1-\alpha)]$ от времени $\lg t$ (мин) при сернокислотном разложении флюорита при температуре 120°C : а – минерал флюорит; б – минерал флюорит в присутствии α -кварца; в – минерал флюорит в присутствии 18% слюды

Порядок реакции (n) и константы скорости (k) сернокислотного разложения исследуемых образцов

Образец	$\alpha_{1\text{макс.}}$	n_1	$k_1, \text{мин}^{-1}$	$\alpha_{2\text{макс.}}$	n_2	$k_2, \text{мин}^{-1}$
Ф	0,65	2,65	0,06030	0,857	0,65	0,00363
Ф + α -кварц	0,77	2,50	0,05920	0,999	1,70	0,01580
Ф + 18% слюды	0,49	2,14	0,05754	0,786	0,91	0,00195

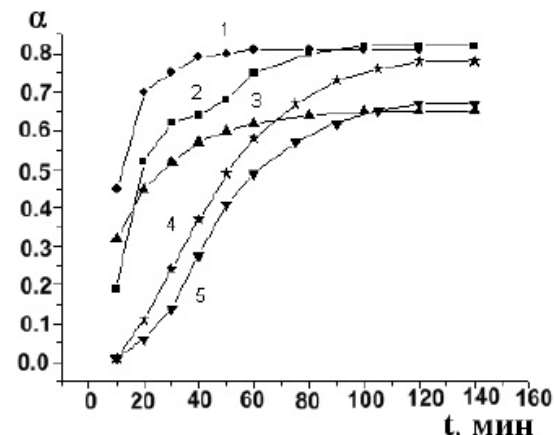
Выделение щелочных металлов при сернокислотном разложении флюоритсодержащего сырья и техногенных отходов Ярославского ГОКа

Содержание основных компонентов и фазовый состав исходных образцов

Образец	Содержание, масс. %			Данные рентгенофазового анализа
	CaF ₂	CaCO ₃	SiO ₂	
СФР	39,8	4,3	18	CaF ₂ , α-кварц, мусковит (KAl _{2,20} (Si ₃ Al) _{0,975} O ₁₀ (OH) _{1,72} O _{0,28}), ортоклаз (K ₄ Al ₄ Si ₁₂ O ₃₂)
ФО-1	29,6	10,3	24,9	CaF ₂ , кварц, CaCO ₃ , анортит (CaAl ₂ Si ₂ O ₈)
ФО-2	15,4	26,5	31,1	CaF ₂ , α-кварц, мусковит (KAl _{2,20} (Si ₃ Al) _{0,975} O ₁₀ (OH) _{1,72} O _{0,28}), кальцит, сфалерит

Содержание элементов в пересчете на оксиды в фильтрате после сернокислотного вскрытия флюоритовых отходов

Элемент	Содержание, масс. %
Al ₂ O ₃	9,6
CaO	6,5
MgO	2,0
Fe ₂ O ₃	1,7
ZnO	0,22
K ₂ O	2,3
Na ₂ O	0,97
Rb ₂ O	0,147
Cs ₂ O	0,025
Li ₂ O	0,351



Зависимость степени извлечения фтора α от времени t (мин)

при сернокислотном разложении при температуре 155 оС: 1 – минерал флюорит; 2 – отходы с добавлением флюорита; 3 – отходы; 4 – слюдисто-флюоритовая руда; 5 – слюдисто-флюоритовая руда с добавлением кварца

Переработка побочных продуктов сернокислотного вскрытия флюоритсодержащего минерального сырья

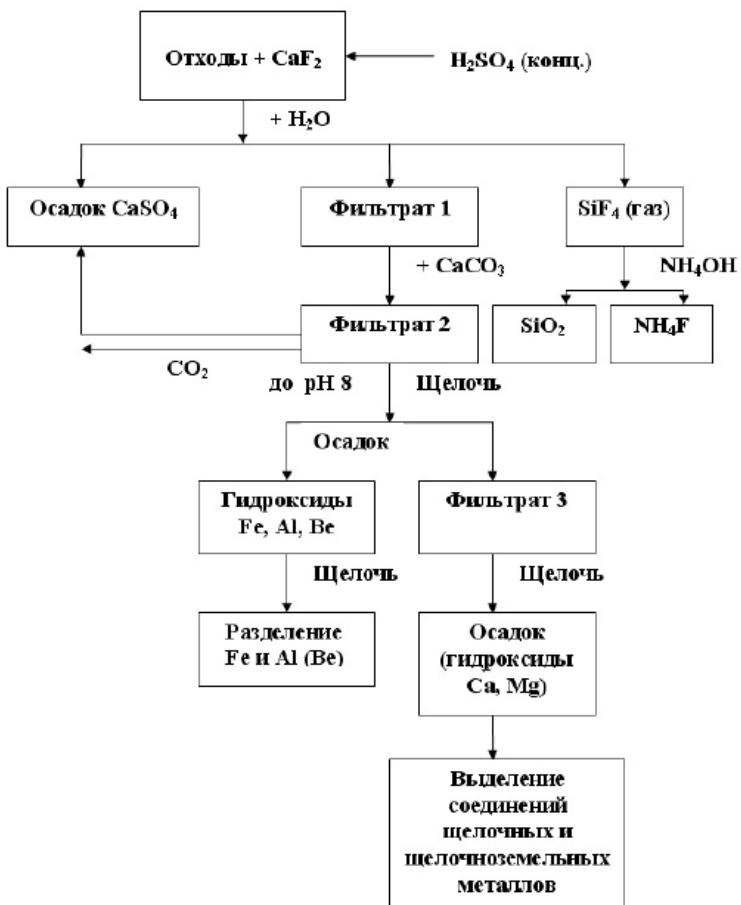
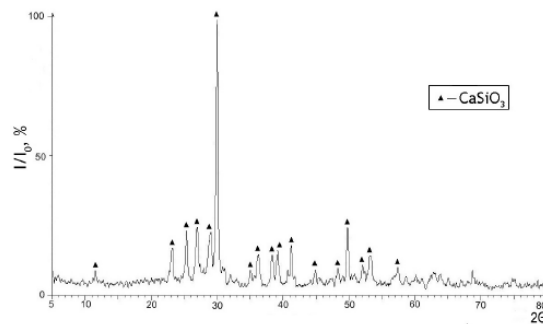
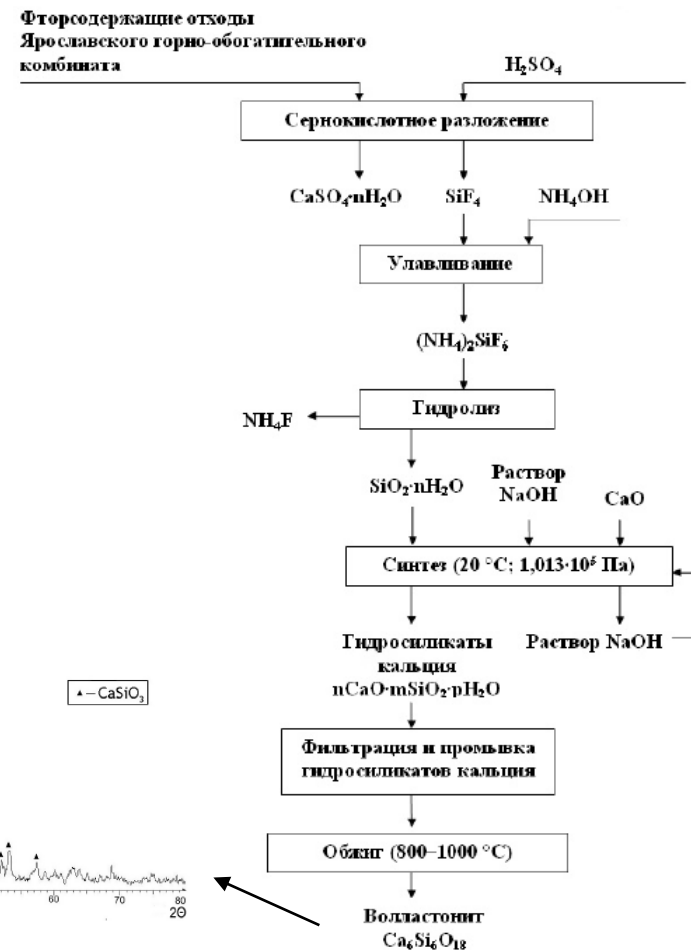


Схема извлечения щелочных металлов при
сернокислотной
переработке флюоритсодержащего сырья

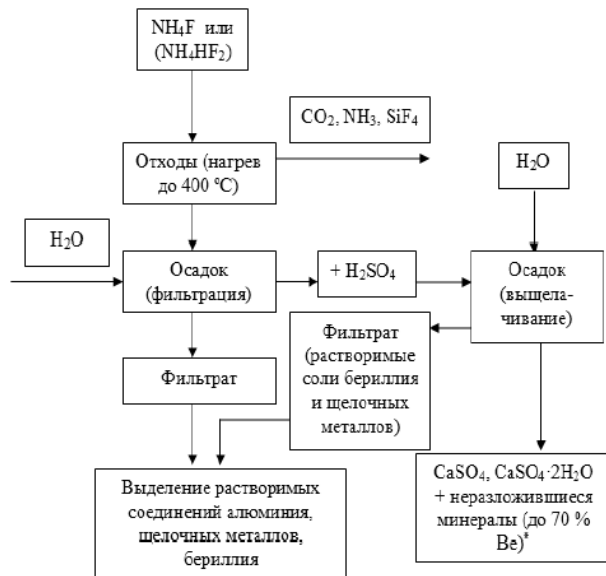


Сернокислотная схема переработки
техногенных отходов
и необогащенного флюоритового
сырья Ярославского
горно-обогатительного комбината

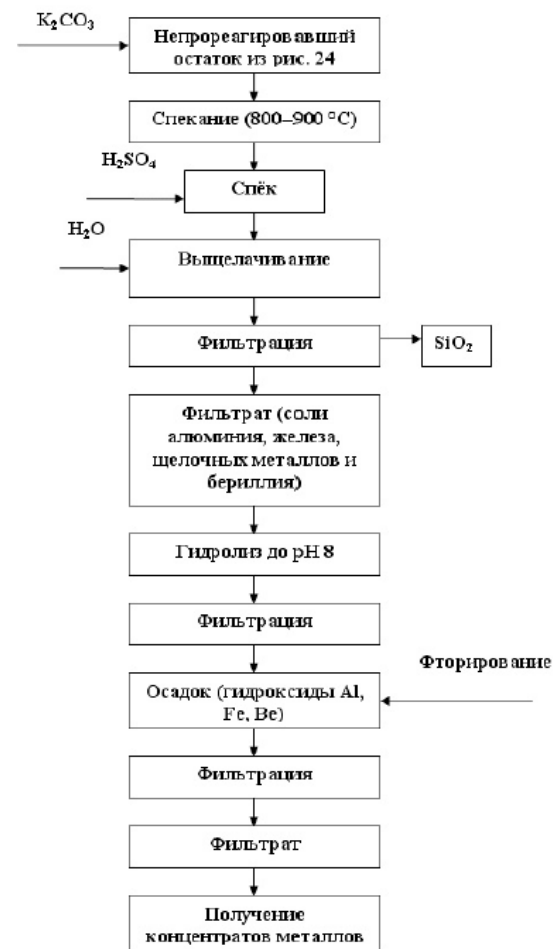
Переработка отходов Ярославского ГОКа с целью извлечения соединений бериллия

Вскрытие отходов проводили по нескольким схемам с использованием одного реагента, либо нескольких реагентов последовательно по стадиям обработки:

- вскрытие отходов сульфатом аммония с дошихтовкой фторидом кальция;
- сернокислотное вскрытие отходов;
- вскрытие отходов фторидом аммония с последующей обработкой серной кислотой;
- вскрытие отходов гидрофторидом аммония с последующей обработкой серной кислотой;
- вскрытие отходов серной кислотой (после предварительного отжига) с дошихтовкой фторидом кальция и последующим сплавлением непрореагировавшей части с карбонатом калия и дальнейшей переработкой серной кислотой.

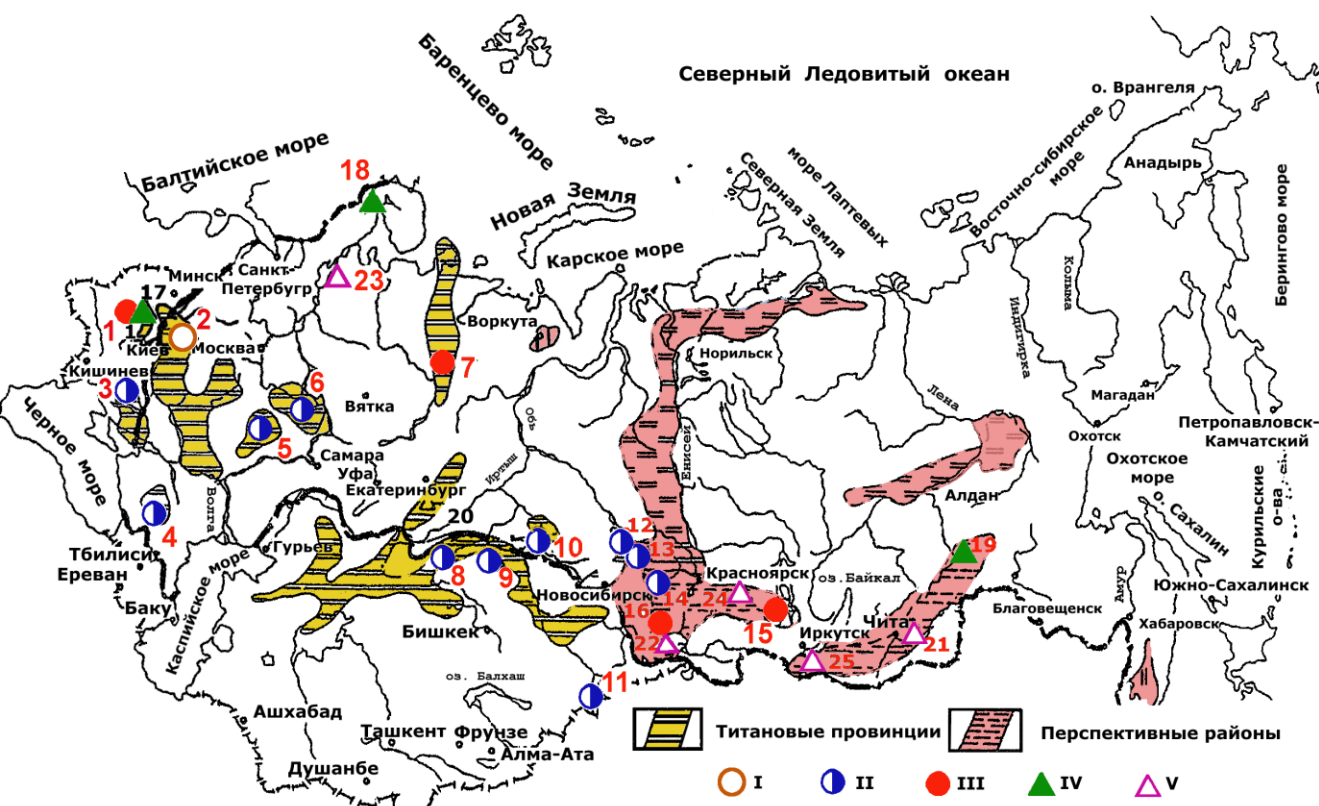


Принципиальная технологическая схема переработки отходов Ярославского ГОКа фтораммонийными солями (* – содержание бериллия в исходной пробе отходов, равное 0,073%, принято за 100%)



Принципиальная технологическая схема переработки отходов Ярославского ГОКа с их предварительной декарбонизацией с последующей сернокислотной обработкой и использованием карбоната калия

Комплексная переработка ильменитовых концентратов с получением белых и красных пигментов



Размещение основных титаноносных провинций и месторождений титана России и других стран СНГ

Россыпные месторождения: I – ильменитовые и лейкоксеновые, II – ильменит-рутил-цирконовые, III – ильменит-рутил-циркон-фосфатные; 1 – Иршанская группа, 2 – Унечское, 3 – Малышевское и Волчанское, 4 – Бешпагирское, 5 – Центральное, 6 – Лукояновское, 7 – Ярегское, 8 – Шакашское, 9 – Обуховское, 10 – Тарское, 11 – Караоткельское, 12 – Георгиевское, 13 – Туганское, 14 – Борисово-Павлодарское, 15 – Тулунское, 16 – Николаевское.

Коренные месторождения: IV – апатит-ильменитовые, V – титаномагнетит-ильменитовые; 17 – Стремизгородское, 18 – Гремяха-Вырмес, 19 – Большой Сейим, 20 – Медведевское, 21 – Кручининское, 22 – Харловское, 23 – Пудожгорское, 24 – Мало-Тагульское, 25 – Слюдянское

**Справка о состоянии и перспективах использования минерально-сырьевой базы Приморского края на 15.03.2021 г.
(подготовлена ФГБУ «ВСЕГЕИ»)**

Суммарные данные о балансовых запасах и добыче основных полезных ископаемых

Полезное ископаемое	A+B+C ₁	C ₂	Добыча в 2019 г.
Уголь	2 247,815 млн т	1 428,672 млн т	7,268 млн т
Свинец	603,2 тыс.т	423,1 тыс.т	12,5 тыс.т
Цинк	990,7 тыс.т	600,4 тыс.т	22,1 тыс.т
Олово	380,622 тыс.т	90,488 тыс.т	16 т
Вольфрам (WO ₃)	130,456 тыс.т	106,392 тыс.т	2,176 тыс.т
Золото	13,583 т	6,279 т	0,439 т
Серебро	1 2565,1 т	3 181,2 т	38,1 т
Плавленый шпат	7 499 тыс. т	627 тыс т	-
Борные руды (B ₂ O ₃)	20 775,4 тыс.т	8 637,7тыс.т	81,8 тыс.т

Балансовые запасы титана в Приморском крае составляют 413 тыс.т. Учтено одно малое разрабатываемое россыпное мест-е. Работы по добыче не проводятся.

Комплексная переработка ильменитовых концентратов с получением белых и красных пигментов

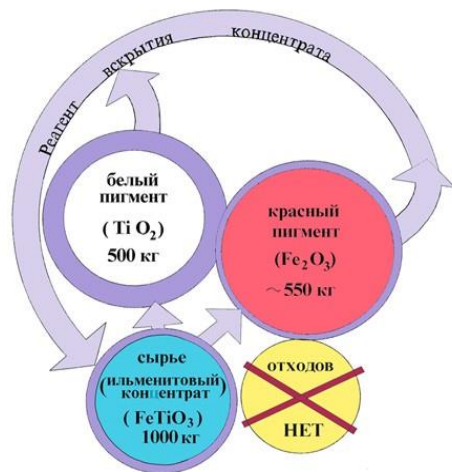
Получение пигментов из ильменитового концентрата

фторидный способ

а)

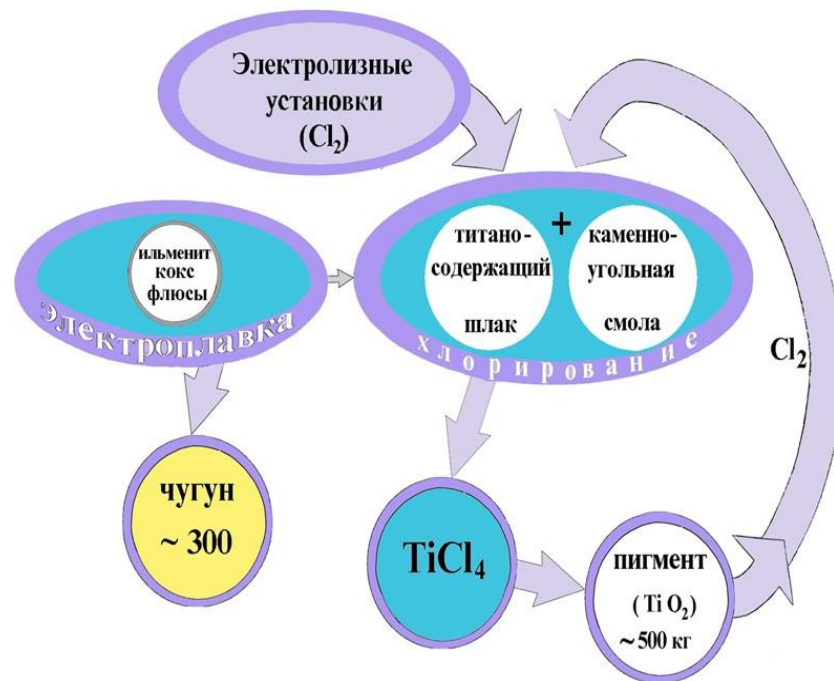
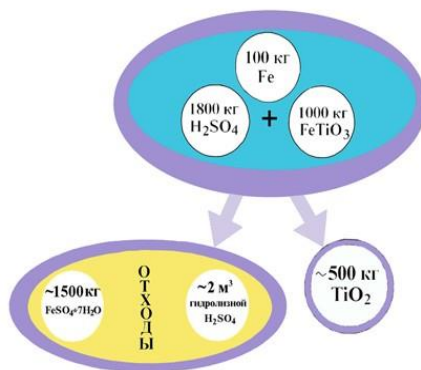
хлоридный способ

в)



сульфатный способ

б)



Комплексная переработка ильменитовых концентратов с получением белых и красных пигментов

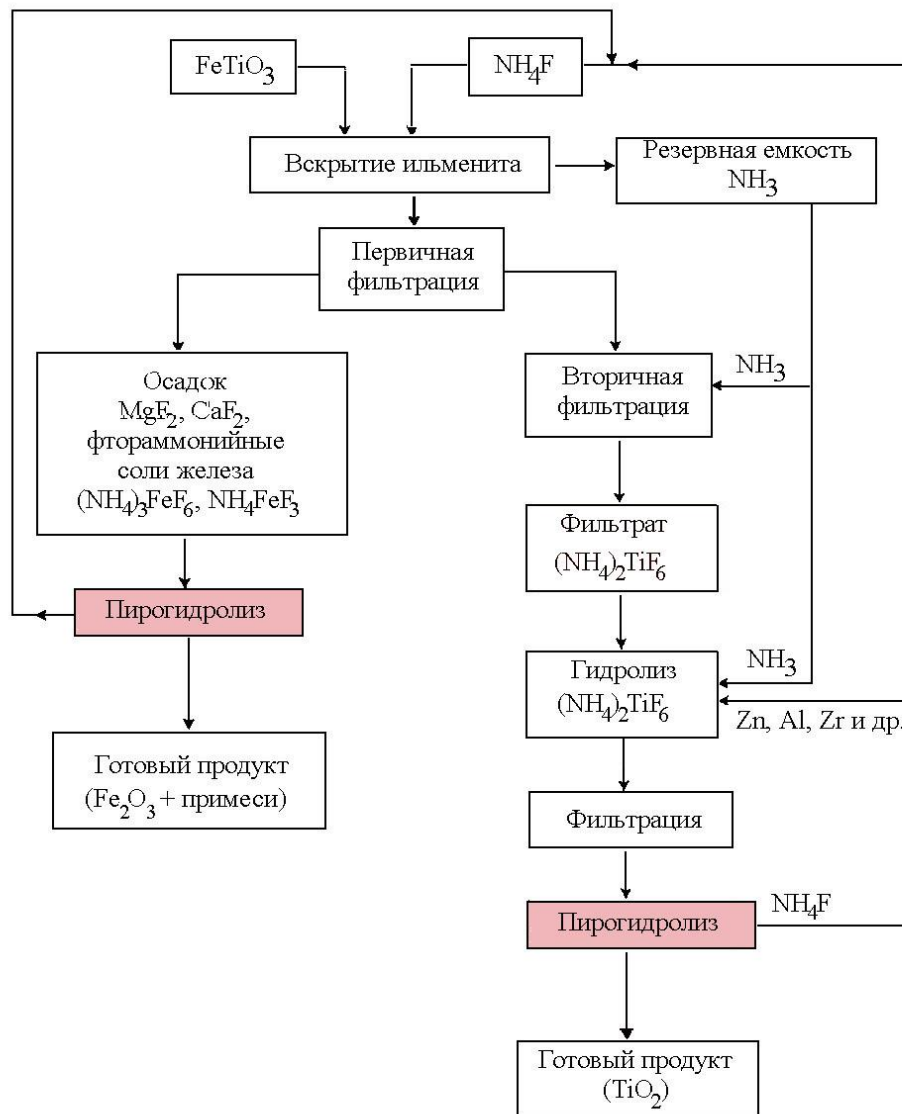


Схема технологических операций при получении диоксида титана и окислов железа фторидным способом

Комплексная переработка ильменитовых концентратов с получением белых и красных пигментов

Сравнительный анализ технологических схем получения диоксида титана

Способ получения диоксида титана		
<u>Сернокислотный</u>	<u>Хлорный</u>	<u>Гидрофторидный</u>
<i>Исходное сырье</i> - ильменитовый концентрат, титановый шлак	<i>Исходное сырье</i> - природный и искусственный рутил (свыше 80% TiO_2);	<i>Исходное сырье</i> - ильменитовый концентрат
<i>Реагент вскрытия сырья</i> – концентрированная серная кислота H_2SO_4	<i>Реагент вскрытия сырья</i> - Cl_2 или расплав хлорида магния	<i>Реагент вскрытия сырья</i> - водный раствор фторида и бифторида аммония
<i>Температурный режим</i> - вскрытие производят без нагрева исходного сырья	<i>Температурный режим</i> - Получение искусственного рутила – первая высокотемпературная стадия ($> 1600^\circ\text{C}$); хлорирование – вторая высокотемпературная стадия ($> 800^\circ\text{C}$)	<i>Температурный режим</i> – вскрытие при $T=100-120^\circ\text{C}$
<i>Очистка промежуточного продукта</i> - выделение сернокислого титана и его очистка от примесей производится при температуре не выше 100°C , но это сложная многостадийная операция	<i>Очистка промежуточного продукта</i> – очистка TiCl_4 происходит во время высокотемпературного хлорирования при вскрытия, и в последующих операциях конденсации	<i>Очистка промежуточного продукта</i> - отделение растворимых солей титана от нерастворимых солей железа, щелочно-земельных металлов и непрореагировавших минеральных включений производится методом фильтрации раствора.
<i>Получение диоксида титана</i> – отжиг гидратированного продукта до $800-900^\circ\text{C}$ с получением TiO_2 .	<i>Получение диоксида титана</i> – сжигание TiCl_4 в токе кислорода (или кислорода и паров воды) при температуре выше 1000°C – третий высокотемпературный передел в хлорной технологии)	<i>Получение диоксида титана</i> – пиролиз солей титана (до 900°C) с получением TiO_2 и пиролиз солей железа (до 650°C) с получением красных железистых пигментов.

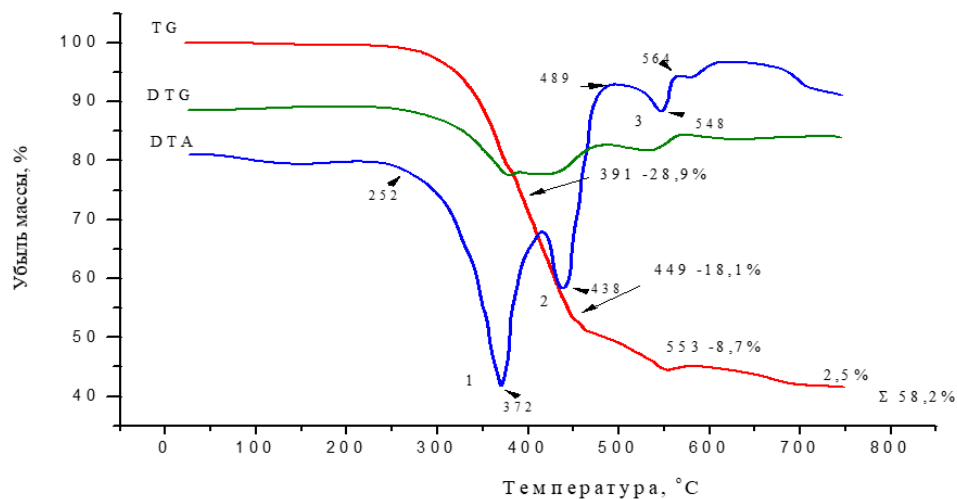
Комплексная переработка ильменитовых концентратов с получением белых и красных пигментов

Сравнительный анализ технологических схем получения диоксида титана

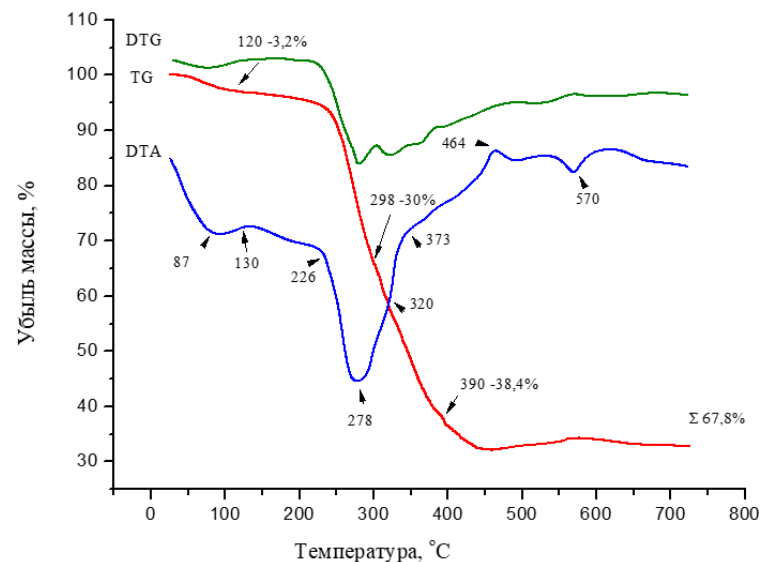
Способ получения диоксида титана		
<u>Сернокислотный</u>	<u>Хлорный</u>	<u>Гидрофторидный</u>
<p>Утилизация отходов - основными отходами являются гидролизная серная кислота и железный купорос. Количество железного купороса зависит от состава перерабатываемого ильменитового концентрата. При содержании в концентрате 42-43% TiO_2 выход железного купороса, содержащего 90% $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, достигает ~4 т на 1 т TiO_2, тогда как при содержании 52-53% TiO_2 выход железного купороса снижается до 2,5 т. Переработка титановых шлаков с 80% содержанием TiO_2 практически исключает выпуск железного купороса.</p>	<p>Утилизация отходов - выделяющийся хлор после регенерации может быть использован в повторном цикле, если производство пигмента и производство $TiCl_4$ совмещены. (На 1 т. TiO_2 необходимо утилизировать 300 кг HCl – в перерасчете на 100%-ную кислоту.)</p>	<p>Утилизация отходов - отходов нет. На 1 т перерабатываемого по данной схеме ильменита необходимо утилизировать ~300 кг H_2O с 2% NH_3. При пиролизе солей титана выделяющийся NH_3 и HF улавливается в скруберах, смешиваются и образующаяся фторидная соль опять идет на стадию вскрытия – реагент вскрытия возвращается в технологический цикл. (Из 1 тонны ильменита (100%) получается ~500 кг TiO_2 и ~540 кг Fe_2O_3.)</p>
<p>Получение пигментного TiO_2 - полученный диоксид титана подвергается измельчению и дальнейшей поверхностной обработке.</p>	<p>Получение пигментного TiO_2 - полученный диоксид титана подвергается измельчению и дальнейшей поверхностной обработке</p>	<p>Получение пигментного TiO_2 - полученный диоксид титана после пиролизе по дисперсности соответствует требованиям для получения пигментного диоксида титана и может сразу, без предварительных операций, подвергаться поверхностной обработке.</p>
<p>Свойства пигментного TiO_2 - полученные по сернокислотному способу уступает диоксиду титана, полученному по хлорному способу.</p>	<p>Свойства пигментного TiO_2 - обладают высокими параметрами</p>	<p>Свойства пигментного TiO_2 - превосходит по светостойкости известные мировые аналоги, а по всем остальным параметрам соответствует мировым стандартам</p>

Химическое сродство гексафтортитаната аммония к SiO_2

№ п/п	Реакция	Т, К	ΔG^0 реакции, кДж	Химическое сродство к SiO_2 , кДж/моль SiO_2
1.	$\text{SiO}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 = (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + \text{TiO}_2$	298	-15,28	-15,28
		373	-18,48	-18,48
		1273	-26,00	-26,00
2.	$\text{SiO}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 = 2\text{NH}_4\text{F} + \text{TiO}_2 + \text{SiF}_4$	298	84,04	84,04
		600	42,7	42,7
3.	$\text{SiO}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 = 2\text{NH}_3 + \text{SiF}_4 + \text{TiO}_2 + 2\text{HF}$	298	683,8	683,8
		600	459,1	459,1



Термограмма процесса пирогидролиза $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$

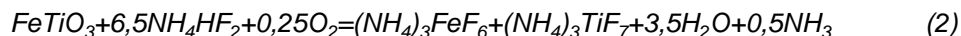
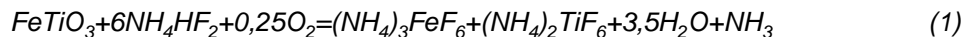


Термограмма процесса пирогидролиза шихты $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 - \text{SiO}_2$

Химический состав ильменитового концентрата Ариадненского месторождения

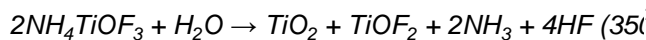
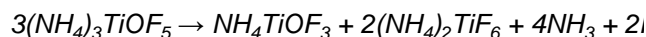
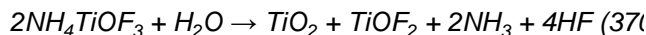
Компонент	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	V	Cr ₂ O ₃	MnO ₂	Fe _{общ}	S _{общ}	P ₂ O ₅	Zr	Nb
Содержание, масс. %	2.93	0.31	2.18	0.08	0.62	53.07	0.21	0.22	0.68	34.73	0.02	<0.01	0.02	0.02

Фторирование ильменитового концентрата:

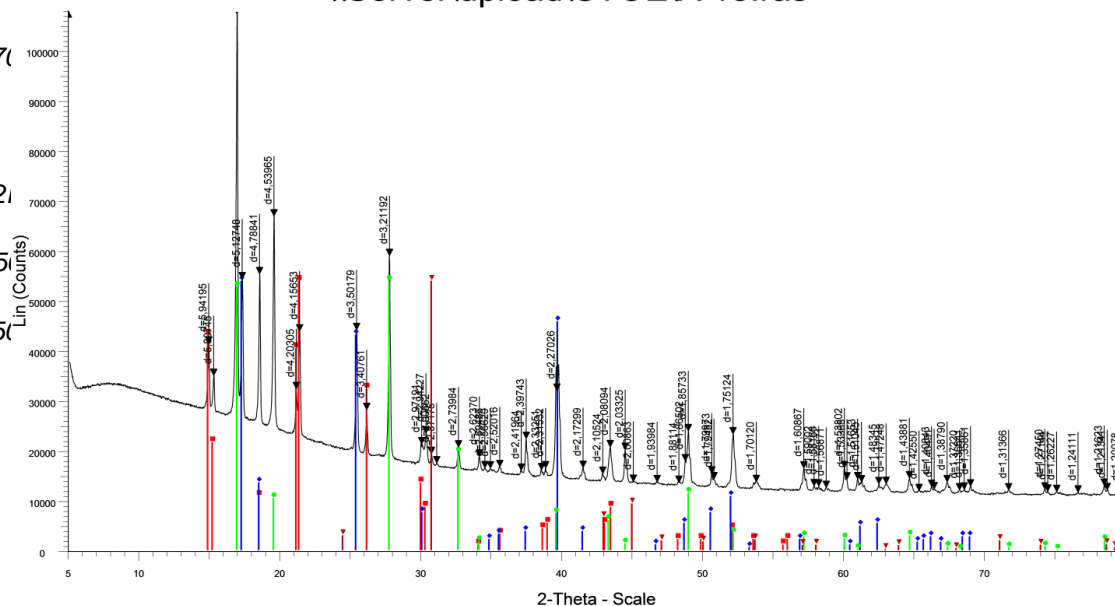


Получение диоксида титана

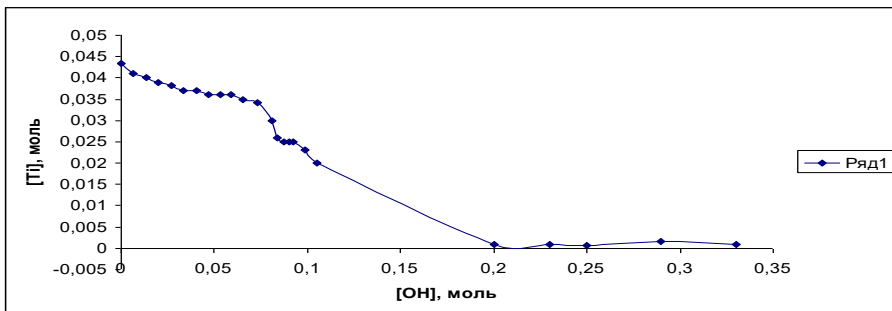
Полученную соль титана $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ из ильменитового концентрата с Ариадненского месторождения, подвергали пирогидролизу при различных режимах и температурах согласно уравнениям (3-5) или (6-9), соответственно:



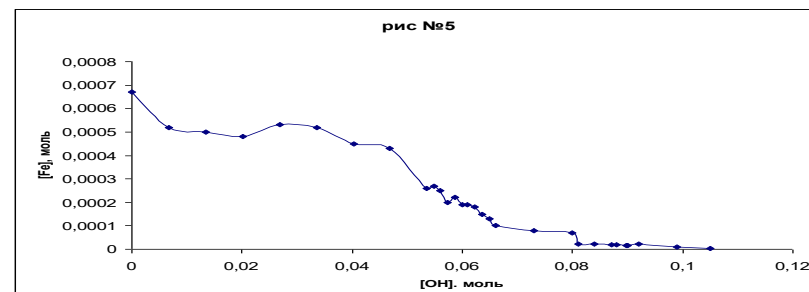
\\Server\upload\STOEIA 13.ras



\\Server\upload\STOEIA 13.ras - File: A 13.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - End: 79.980 ° - Step: 0.010 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 0 s - 2-Theta: 5.000 ° - Aux1: 0.0 - Aux2: 0.0 - A
Operations: Import
■ 00-023-0008 (I) - Ammonium Titanium Fluoride - $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_7/(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 \cdot \text{NH}_4\text{F}$ - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Tetragonal - a 8.33000 - b 8.33000 - c 5.96000 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - 2 - 413.
■ 00-030-0067 (*) - Ammonium Titanium Fluoride - $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 5.94560 - b 5.94560 - c 4.80530 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P-3m1 (164) -
■ 01-073-1509 (C) - Ammonium Iron Fluoride - $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 9.10000 - b 9.10000 - c 9.10000 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Face-centered - F-43m (216) - 4 -
■ 01-080-2148 (C) - Quartz - SiO_2 - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.20660 - b 4.20660 - c 4.83470 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P3121 (152) - 3 - 74.0905 - I/c PDF 3.6 - F



Зависимость содержания титана в объёме раствора с фоновой концентрацией NH_4F 6% от массы добавляемых ОН-групп (моль)



Зависимость содержания железа в объёме раствора с фоновой концентрацией NH_4F 6% от массы добавляемых ОН-групп (моль)

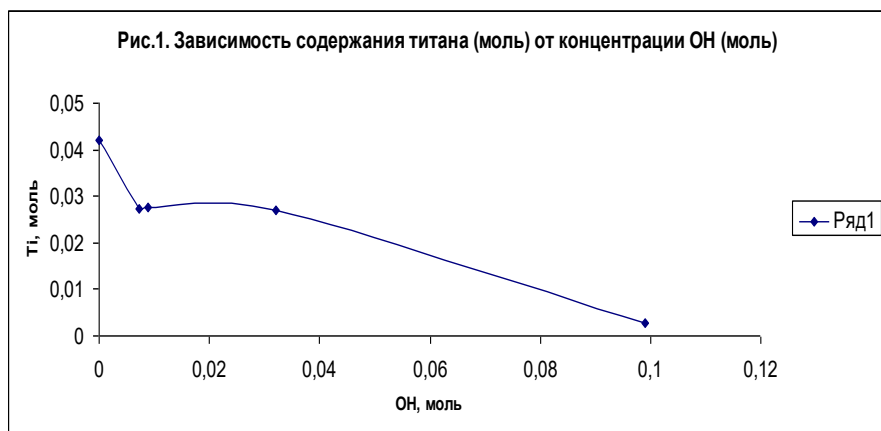


Рис.1. Зависимость содержания титана (моль) от концентрации ОН (моль)

Зависимость содержания титана в объёме раствора с концентрацией NH_4F 13,17 % от массы добавляемых ОН-групп (моль)

Дыделение из спёка ильменита с гидродифторидом аммония фторсодержащих солей титана, пригодных для получения диоксида титана пигментного качества, целесообразно вести в несколько этапов:

- 1) выщелачивание растворимых фтораммонийных солей раствором NH_4F с контролируемой концентрацией при заданном отношении Т:Ж (1:5);
- 2) определение pH и концентрации титана и железа в растворе;
- 3) расчет объёма аммиака, при добавлении которого в раствор после отделения осадка соотношение Ti/Fe в растворе достигает величины не менее 1200;
- 4) доведение отношения ОН/Ti в полученном фильтрате до >4;
- 5) отделение осадка $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ для последующего его пирогидролита.

В результате при фторировании ильменитового концентрата Ариадненского месторождения (Приморский край) реагентом NH_4HF_2 получен диоксид титана с параметрами, соответствующими пигментным образцам, как по белизне, так и по дисперсности.

При различных временных и температурных режимах получена серия образцов диоксида титана из ильменитовых концентратов Ариадненского месторождения. Получены данные по элементному и фазовому составу образцов диоксида титана при пирогидролите оксопентафторотитаната аммония из ильменитового концентрата, в том числе, при совместном пирогидролите с аморфным диоксидом кремния. Из полученных данных следует, что белизна диоксида титана полученного по гидрофторидной технологии, несмотря на наличие обнаруженных некоторых красящих примесей в пределах сотых долей процентов, превышает подобный параметр образцов сравнения.

*Элементный состав образцов диоксида титана из ильменитового концентрата
Ариадненского месторождения*

№ п/п	Название образца и режим получения (температура пирогидролиза)	Ti	Fe	Si	Nb	Cu	S	K	Zr	Mn
1	С дошихтовкой РА, 700°С	99.84	0.04	0.03	0.03	-	-	-	-	-
2	Без дошихтовки, 700°С	99.47	0.2	0.27	0.03	-	-	-	0.03	-
3	Без дошихтовки	98.13	0.08	1.56	0.08	0.03	0.09	-	0.02	-
4	Без дошихтовки	98.59	0.04	0.6	0.01	-	0.53	0.19	0.01	0.03
5	Без дошихтовки	99.1	0.04	0.5	0.02	-	0.3	-	0.01	-
6	С дошихтовкой РА, 700°С, 3 ч	83.8	0.08	15.3	0.08	-	0.6	-	0.02	0.09

Элементный состав титановых пигментов различных производителей

Образец	TiO ₂	Al	Zr	P	Ca	S	Si	Zn	Nb	Sb
KRONOS-2190	96.58	2.53	0.44	0.18	0.08	0.08	0.06	0.03	0.02	
P-02	97.3	1.48	0.01			0.15	0.43	0.17	0.24	0.22
TIKON TR-33	96.74	2.43	0.29	0.21		0.07		0.09	0.17	
ТИОКСИД® TR90	96.5	2.08	0.56	0.32		0.1	0.05		0.39	
TIOXIDE R-TC30	95.82	3.23	0.03	0.02	0.06	0.08	0.76			
TIOXIDE R-TC90	96.34	2.81	0.05	0.05		0.16	0.59			

Белизна диоксида титана

Данные по коэффициентам отражения для длин волн $\lambda=430$ нм и $\lambda=670$ нм и рассчитанная белизна образцов диоксида титана, полученных из ильменитового концентрата Ариадненского месторождения

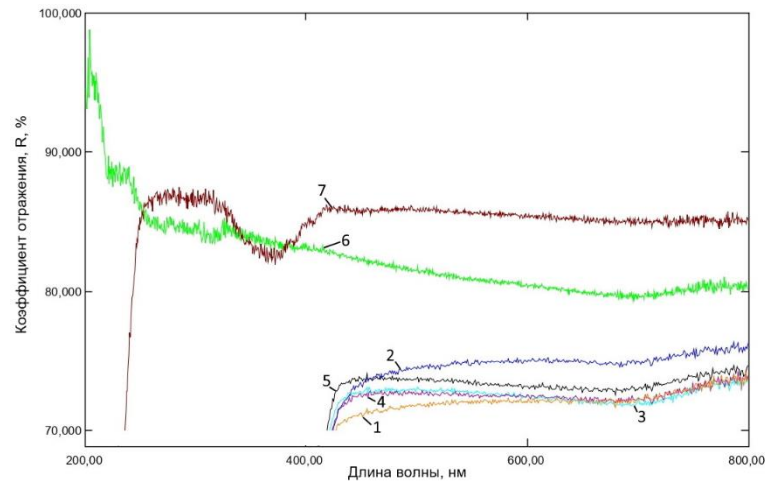
№ п/п	Образцы	Коэффициент отражения ρ для длины волны λ , нм		$W=2\rho_{430}-\rho_{670}$	$W=100-(\rho_{670}-\rho_{430})$
		430	670		
1	KRONOS-2190	70.42	71.96	68.88	98.46
2	P-02	71.63	74.83	68.43	96.80
3	TIKON TR-33	72.04	72.04	72.04	100
4	ТИОКСИД® TR90	71.56	72.19	70.93	99.37
5	TIOXIDE R-TC30	73.31	72.97	73.65	99.66
6	С дошихтовкой РА (двойной нагрев до 700°С)	77.48	83.05	71.91	94.43
7	С дошихтовкой РА, 700°С (образец № 1 в табл.3)	84.20	86.44	81.96	97.76
8	С дошихтовкой РА, 800°С	78.19	79.50	76.88	98.69
9	С дошихтовкой РА, 700°С	82.16	84.52	79.80	97.64
10	Без дошихтовки, 800°С	80.54	82.34	78.74	98.20
11	Без дошихтовки, 700°С (образец № 2 в табл.3)	78.19	79.50	76.88	98.69
12	С дошихтовкой РА, 700°С, 3 ч (образец № 6 в табл.3)	83.10	81.95	84.25	98.85
13	Без дошихтовки (образец № 5 в табл.3)	79.40	82.40	76.40	97.00
16	BaSO ₄ (запрессован)	102.00	102.00	102.00	100*
17	BaSO ₄ (кювета)	82.69	79.69	85.69	103*
18	MgO (реактив 1)	86.09	85.11	87.07	100.98*
19	MgO (чда)	83.16	83.32	83.00	99.84

$$W = R_{430} - (R_{670} - R_{430}) = 2R_{430} - R_{670}, \text{ (I)}$$

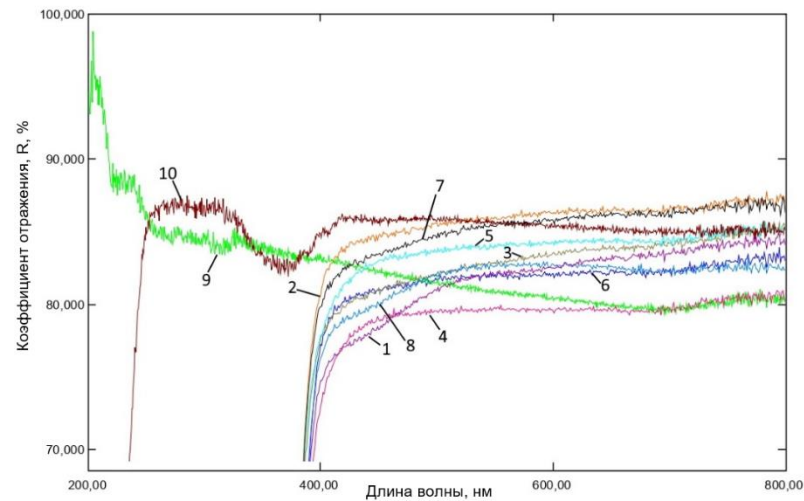
$$\text{или } W = 100 - (\rho_{670} - \rho_{430}), \text{ (II)}$$

где W – белизна; R_{430} и R_{670} – коэффициенты отражения для $\lambda=430$ нм и $\lambda=670$ нм соответственно.

Белизна диоксида титана

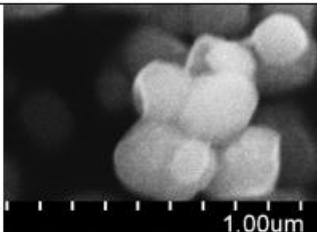
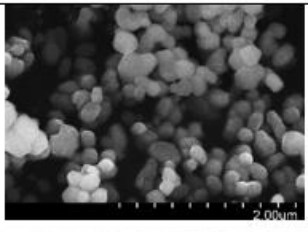
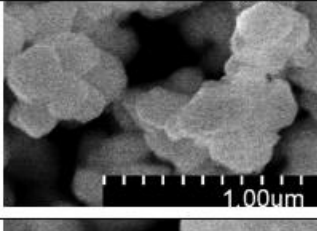
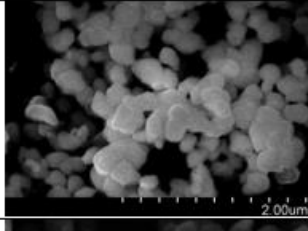
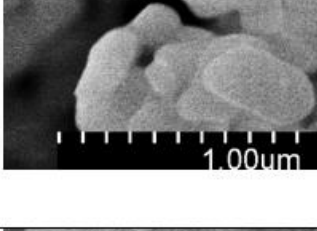
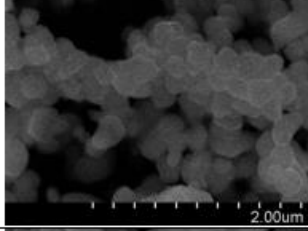
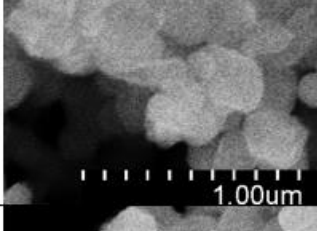
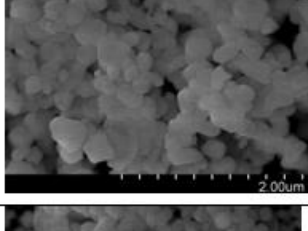
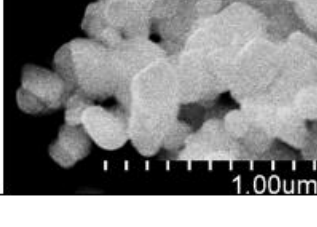
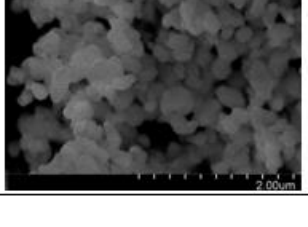


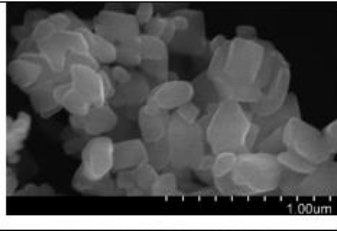
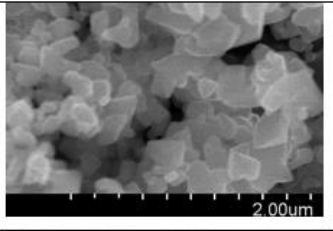
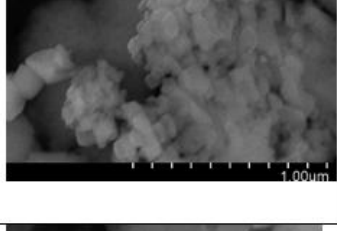
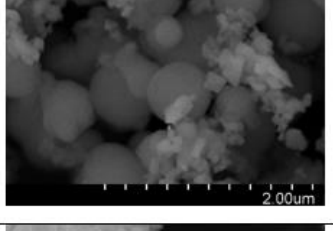
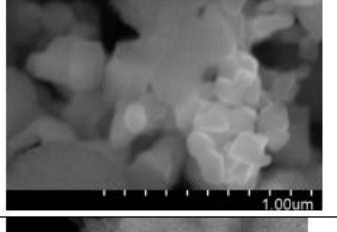
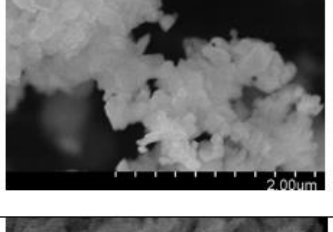
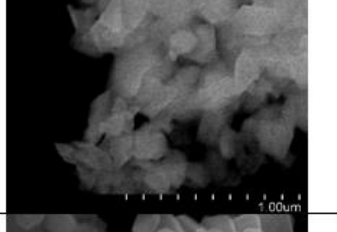
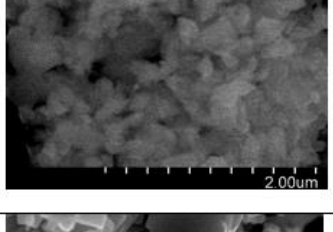
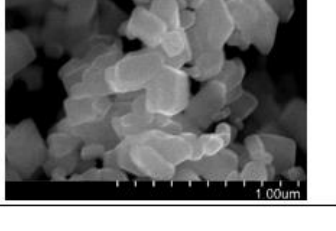
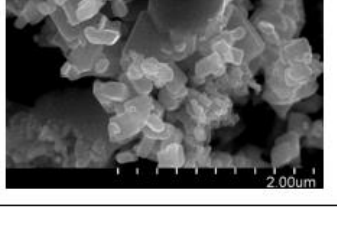
Оптические спектры отражения образцов сравнения (коммерческих образцов диоксида титана): 1 – KRONOS-2190, 2 – P-02, 3 – TIKON TR-33, 4 – ТИОКСИД ® TR90, 5 – TIOXIDE R-TC30, 6 – BaSO_4 в кювете, 7 – MgO ч (реактив 1)



Оптические спектры отражения образцов диоксида титана, полученных из ильменитового концентрата Ариадненского месторождения (нумерация образцов в соответствии с табл.5): 1- образец 6, 2- образец 7, 3- образец 8, 4- образец 11, 5- образец 9, 6- образец 10, 7- образец 12, 8 – образец 13, 9 – BaSO_4 в кювете, 10 – MgO ч (реактив 1)

Морфология образцов диоксида титана различных производителей и образцов, полученных из ильменитового концентрата Ариадненского месторождения (с дошихтовкой и без дошихтовки SiO_2)

	1 МКМ	2 МКМ
KRONOS-2190		
TIOXIDE R-TC30		
P-02		
ТИОКСИД ® TR90		
TIKON TR-33		

	1 МКМ	2 МКМ
879 без SiO_2 700°C		
879 SiO_2 (PA) 700°C		
879 SiO_2 800°C		
886(4)+P A 700°C		
886(4) без SiO_2 700°C		

IV НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

**МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВАЯ БАЗА
МЕТАЛЛОВ ВЫСОКИХ ТЕХНОЛОГИЙ**
ОСВОЕНИЕ, ВОСПРОИЗВОДСТВО,
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ



СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!

Ярусова Софья Борисовна, e-mail: yarusova_10@mail.ru, тел.: +79242393539
Гордиенко Павел Сергеевич, e-mail: pavel.gordienko@mail.ru

