

*П.С. Гордиенко, С.А. Щека, Н.Г. Бакеева,  
Е.В. Пашнина, Т.И. Усольцева, В.А. Колзунов*

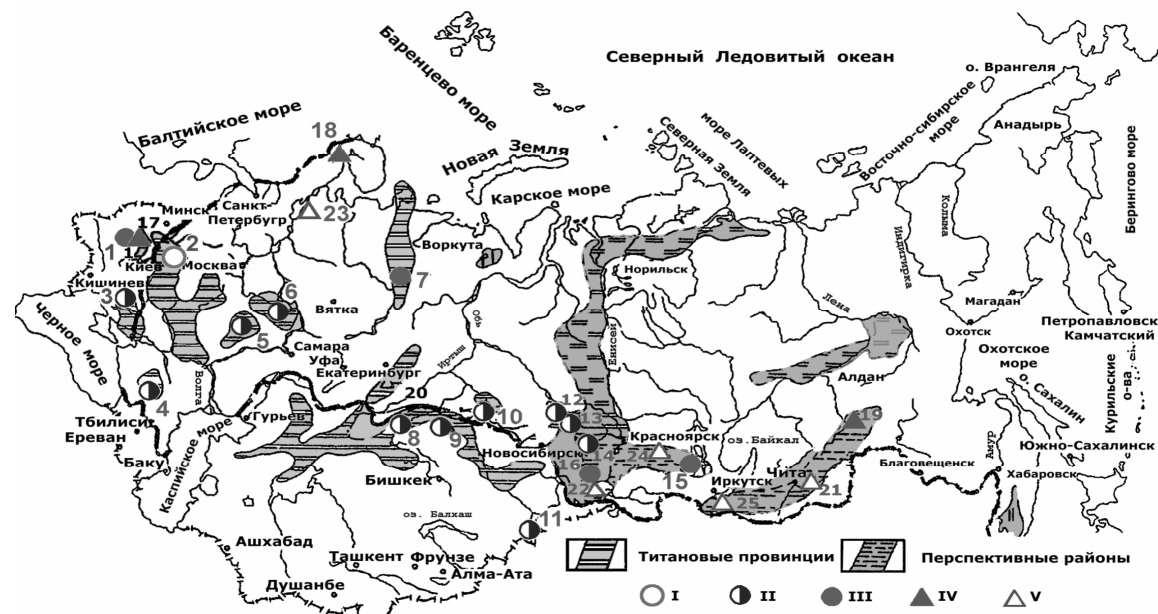
***ГИДРОФТОРИДНЫЙ МЕТОД ПЕРЕРАБОТКИ  
ИЛЬМЕНИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ***

---

**И**з разведанных и оцененных коренных и россыпных месторождений титансодержащих руд, в том числе и титаномагнетитовых, в 7,2 млрд. т. в России – около 4,1 млрд. т. коренных и 0,82 млрд. т. россыпных месторождений (рис. 1). [1]

Титан был открыт в конце XVIII века. За прошедшие два века получены основополагающие фундаментальные данные по физико-химическим и механическим свойствам титана как металла и сплавов на его основе, а также данные по уникальным свойствам его химических соединений, и в первую очередь окислов, карбидов и др. По мнению ведущих материаловедов, титан, как конструкционный материал, является металлом будущего. Уже в настоящее время его выпуск предполагается увеличить до 1 млн. т. в год за счет вытеснения легированных сталей с рынка материалов для наземного транспорта. В настоящий момент во всем мире из всего объема произведенных титансодержащих концентратов (ильменита, рутила и др.) только 5% идет на производство металла, а 95% титансодержащего сырья перерабатывается с получением диоксида титана как пигментного материала. Увеличение выпуска титана сдерживается высокими экономическими затратами на его производство по пока безальтернативному хлорному методу.

С использованием хлорного метода производят примерно 50% выпускаемого диоксида титана (> 2500 тыс. т. в год). Значительный объем диоксида титана производится и по сернокислотному методу, но качественные показатели получаемого пигмента значительно уступают пигменту, получаемому по хлорному методу. Основной объем выпускаемого пигмента используется в производстве красок (59%), пластиков (20%), бумаги (12%) и прочих товаров и материалов (9%), а основные



**Рис. 1. Размещение основных титаноносных провинций и месторождений титана России и 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 – Бешипазирское, 5 – Центральное, 6 – Лукояновское, 7 – Ярегское, 8 – Шакашское, 9 – Обуховское, 10 – Тарское, 11 – Кара-откельское, 12 – Георгиевское, 13 – Туганское, 14 – Борисово-Павлодарское, 15 – Тулунское, 16 – Николаевское. **Коренные месторождения:** IV – апатит-ильменитовые, V – титаномagnetит-ильменитовые; 17 – Стремизгородское, 18 – Гремяха-Вырмес, 19 – Большой Сейим, 20 – Медведевское, 21 – Кручининское, 22 – Харловское, 23 – Пудожгорское, 24 – Мало-Тагульское, 25 – Слюдянское

мировые производители пигмента: DuPont (22%), Villenium Inorganic Chemicals (16%), Kerr McGee (13%), Honstman (Tioxide) (13%), Kronos (10%) и другие компании. Россия, имеющая огромный, ни с кем не сравнимый минерально-сырьевой потенциал по титаносодержащим рудам и россыпям к настоящему моменту не производит титановый пигмент и даже для производства титана импортирует ильменитовые концентраты и титановые шлаки.

Потребность в пигменте для России оценивается минимум в 150-200 тыс. т. в год. К настоящему моменту не известны новые горно-обоганительные комбинаты по получению титаносодержащих концентратов в России. Создание в РФ производства пигментов по сернокислотному методу не целесообразно ввиду низкого качества получаемой продукции, которая будет не конкурентоспособна – это, во-первых; во-вторых, по экологическим причинам – большое количество отходов на 1 т. получаемого продукта.

Начиная с 30-х годов XX века, ведутся работы по разработке альтернативных технологий производства пигментов. С 50-х годов развиваются производства с использованием хлоридной технологии (технология американской компании Du Pont). Предпочтение отдается этой технологии, так как получаемая продукция имеет высокие потребительские качества: белизна, укрупненность и др., но в литературе встречаются ошибочные сведения о таком достоинстве технологии, как экономия до 50% энергии по сравнению с сернокислотной на производство 1 т. пигмента. По-видимому, такое заблуждение связано с тем, что некоторые рассматривают получение диоксида титана по этой технологии с точки зрения переработки четыреххлористого титана. Для сравнения энергетических затрат двух существующих методов необходимо рассматривать производство титановых пигментов, начиная с переработки концентратов, например, ильменитовых, которые получают на горно-обоганительных комбинатах при переработке россыпных или рудных титаносодержащих месторождений. Необходимо учитывать, что для хлоридного способа исходное сырье для получения  $TiCl_4$  должно быть обогащено по  $TiO_2$  до 75-80%. Поэтому экономически выгодно по этой технологии перерабатывать или природный рутил с содержанием  $TiO_2$  до 90%, или титановый шлак, получаемый после электропереплава исходного ильменитового концентрата с отделением железа в виде чугуна. С учетом этого

высокотемпературного технологического передела и последующих двух высокотемпературных процессов: хлорирования с получением чистого  $TiCl_4$  и сжигания  $TiCl_4$  в токе кислорода или с парами воды, этот метод производства оказывается более затратным по сравнению с сернокислотным. Отличие сернокислотного метода от хлорного – это непосредственное использование в технологическом процессе ильменитовых концентратов, получаемых на ГОКах (возможно использование и титановых шлаков). Сравнительный анализ технологических схем получения диоксида титана приведен в табл. 1.

Одним из перспективных направлений является разработка фторидных способов переработки, в том числе и титаносодержащего сырья. В основе разрабатываемых технологических процессов лежат различия или в температурах кипения (летучести) фторидов, или в их растворимости в различных средах.

В качестве фторирующих реагентов используются: фтор, фтористый водород, фториды аммония ( $NH_4F$ ,  $NH_4HF_2$ ),  $FeF_3$ ,  $K_2SiF_6$ ,  $UF_4$ ,  $SiF_4$  и др. фторидные соединения. При выборе и обосновании применения фторирующего реагента необходимо учитывать не только его реакционную способность, доступность получения, но и способность его к регенерации, а также устойчивость конструкционных материалов в условиях проведения технологических процессов.

Нами теоретически обоснована и экспериментально подтверждена перспективность гидрофторидной безотходной, экологически приемлемой технологии комплексной переработки ильменитовых концентратов водными растворами солей фторида и гидрофторида аммония при температуре  $100-108\text{ }^{\circ}C$  с последующим разделением, очисткой солей титана от красящих примесей, гидролизом фтораммонийных соединений титана и пиролизом продуктов гидролиза соединений титана с получением диоксида титана. Фторирующие реагенты –  $NH_4F$  и  $NH_4HF_2$  возвратны в технологическом цикле (рис. 2) [2-9].

Взаимодействие ильменита с фторидом и гидрофторидом аммония, при наличии окисляющего реагента кислорода, происходит согласно уравнениям:

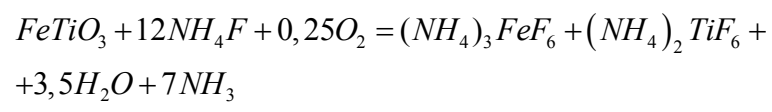


Таблица 1

*Сравнительный анализ основных технологических этапов получения диоксида титана по сернокислотному (1), хлорному (2), фторидному (3) методам из ильменитовых концентратов и титановых сплавов*

|  |   |   |
|--|---|---|
| Исходное сырье   | 1 | Ильменитовый концентрат, титановый шлак   |
|  | 2 | Природный и искусственный рутил, титановый шлак с обогащением по $TiO_2$ не менее 80%   |
|  | 3 | Ильменитовый концентрат, титановый шлак   |
| Реагенты вскрытия сырья                                | 1 | Концентрированная серная кислота  |
|  | 2 | Газообразный хлор или расплавы хлоридов   |
|  | 3 | Водные растворы фторида и гидробифторида аммония  |
| Температурные режимы основных технологических операций | 1 | а) Вскрытие сырья ведется в зимнее время с нагревом, но в процессе вскрытия пульпу охлаждают<br>б) Отжиг гидратированных продуктов проводится при 800-900 °С  |
|  | 2 | Три высокотемпературных технологических переделов исходного ильменитового концентрата:<br>1) электропеплав ильменита с отделением чугуна,<br>2) высокотемпературное хлорирование и очистка,<br>3) пирогидролит тетрахлорида титана. |
|  | 3 | а) Вскрытие ильменита при 100-108 °С<br>б) Пирогидролит фторсодержащих солей титана при 800-900 °С  |
| Выделение и очистка промежуточных продуктов            | 1 | Выделение сернокислого титана и его очистка от примесей проводится в процессе многостадийных сложных операциях при температуре 100 °С   |
|  | 2 | Очистка $TiCl_4$ происходит в довольно сложных операциях конденсации  |
|  | 3 | Очистка солей титана от солей железа проводится при температурах не выше 60 °С  |

|   |   |   |
|---|---|---|
| Получение конечного продукта                  | 1 | Отжиг гидратированного продукта до 800-900 °С   |
|   | 2 | Сжигание $TiCl_4$ в токе кислорода (с или без паров воды) при температуре ~ 1000 °С   |
|   | 3 | Очищенные гидролизные продукты титана подвергаются пирогиролизу при температурах до 800-900 °С  |
| Побочные продукты и утилизация отходов        | 1 | При производстве 1 т. $TiO_2$ необходимо утилизировать до 7 т. железного купороса и ~ 60 т. гидролизной кислоты   |
|   | 2 | Регенерация хлора проблематична. На 1 т. получаемого пигмента необходимо утилизировать ~ 300 кг HCl (в расчете на 100% концентрацию)  |
|   | 3 | Отходов практически нет. На 1 т получаемого белого пигмента получается ~ 1050 кг красного пигмента и из технологического оборота необходимо отбирать 550 кг $H_2O$ . Реагент вскрытия ильменита и титанового шлака возвратный в технологическом цикле |
| Основные свойства пигментного диоксида титана | 1 | Получаемый пигмент низкого качества; по белизне уступает $TiO_2$ , полученному по хлорному методу   |
|   | 2 | Высокая белизна, укрывистость, низкая маслосъемкость  |
|   | 3 | По всем параметрам диоксид титана, полученный по фторидной технологии, не уступает мировым аналогам, а по светостойкости превосходит их   |

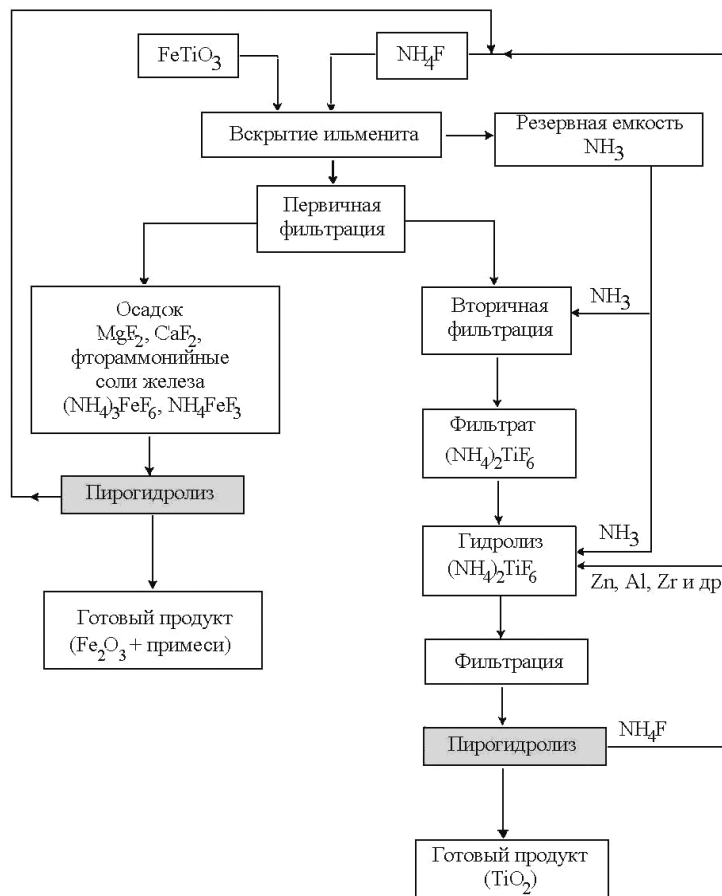
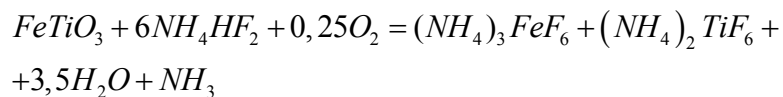


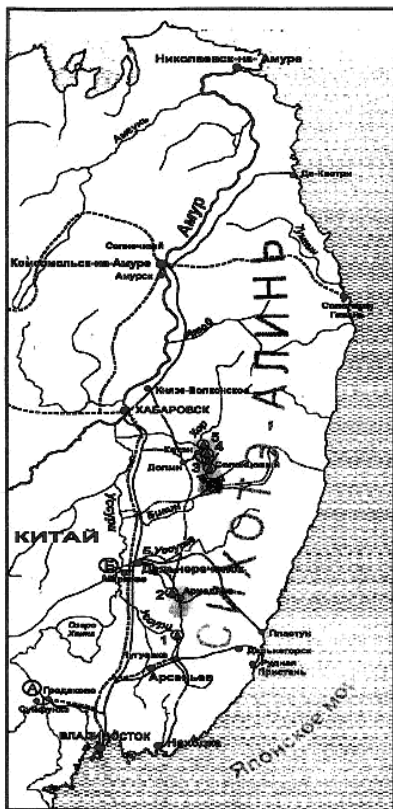
Рис. 2. Схема технологических операций при получении диоксида титана и окислов железа фторидным способом



(в получаемых фторметаллатах установлено частичное изоморфное замещение ионов фтора на ионы  $OH^-$  [10]).

Очищенные водные растворы солей титана [9, 11-14] подвергаются дальнейшему гидролизу (при pH 9-10). Продукты гидролиза отделяют, сушат и подвергают дальнейшей отработке в





**Рис. 3. Схема расположения массивов и приуроченных к ним россыпей титановых руд: 1 – Кокшаровский; 2 – Ариаднинский; 3 – Кэдимийский; 4 – Тигровый; 5 – Уончойский**

пирогидролизных печах до температуры 800-850 °С с получением конечного продукта пигментного диоксида титана. Водные растворы NH<sub>4</sub>F после упаривания используются для последующего вскрытия (реагент возвратный в технологическом цикле).

В разработанной технологии используется только один высокотемпературный передел – пирогидролизный процесс солей титана и железа. Очистка солей титана от солей железа осуществляется дробным гидролизом водных растворов фтораммонийных солей титана.

В лабораторных условиях были получены образцы пигментов (TiO<sub>2</sub>) из ильменитовых концентратов месторождения «Юго-Восточная Гремяха», из титанциркониевых песков месторождения «Центральное», ильменитового концентрата и титанового шлака [8], из ильменитового концентрата месторождений Бешпагир, Ариаднинское, из ильменитовых концентратов Китая, Австралии, Украины и др. При переработке по предлагаемой технологии одной тонны ильменита получается ~ 500 кг TiO<sub>2</sub>, ~ 500 кг Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 300 кг H<sub>2</sub>O.

В Дальневосточном регионе разведаны и подсчитаны запасы по уникальным месторождениям титансодержащего сырья в виде россыпей и коренных титановых руд, расположенных в бассейнах рек Кафэн и Кафэ (Хабаровский край), Ариаднинское месторождение (Приморский край) (рис. 3).

Таблица 2

**Химический состав ильменитовых концентратов из россыпей**

| Массив       | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO  | MgO  | FeO   |
|--------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|-------|
| 1            | 2                | 3                              | 4                              | 5                              | 6    | 7    | 8     |
| Ариаднинский | 47,32            | 0,39                           | 0,06                           | 13,47                          | 0,38 | 3,58 | 35,79 |
|              | 49,53            | 0,28                           | 0,32                           | 10,88                          | 0,30 | 4,81 | 35,66 |
|              | 51,79            | 0,16                           | 0,44                           | 5,60                           | 0,25 | 6,27 | 35,13 |
|              | 51,96            | 0,25                           | 0,18                           | 1,52                           | 0,72 | 0,78 | 44,60 |
|              | 51,24            | 0,20                           | 0,19                           | 6,73                           | 0,33 | 5,18 | 36,50 |
| Кэдимийский  | 49,48            | 0,21                           | 0,10                           | 6,90                           | 0,61 | 0,34 | 43,27 |
|              | 49,75            | 0,17                           | 0,05                           | 6,33                           | 1,67 | 0,32 | 42,47 |
|              | 50,32            | 0,14                           | 0,07                           | 4,48                           | 1,10 | 0,30 | 43,59 |
|              | 52,6             | 0,19                           | 0,00                           | 0,51                           | 0,67 | 0,44 | 46,08 |
|              | 51,22            | 0,23                           | 0,03                           | 2,18                           | 0,96 | 0,38 | 44,41 |
|              | 52,51            | 0,17                           | 0,04                           | 0,97                           | 1,53 | 0,34 | 45,06 |
| Тигровый     | 47,77            | 0,12                           | 0,04                           | 8,29                           | 0,96 | 0,02 | 41,94 |
|              | 52,13            | 0,06                           | 0,15                           | 0,81                           | 1,10 | 0,41 | 45,02 |
|              | 52,08            | 0,09                           | 0,06                           | 0,97                           | 1,10 | 0,24 | 45,20 |
|              | 51,41            | 0,06                           | 0,17                           | 1,92                           | 1,33 | 0,13 | 44,65 |

Их уникальность заключается в том, что в россыпях и рудах преобладает технологичный к обогащению FeTiO<sub>3</sub>, а не титаномагнетит. Химический состав получаемых ильменитовых концентратов из россыпей представлен в табл. 2.

В Приморском крае действует единственный в России ГОК по производству флюоритового концентрата, который является исходным сырьем для получения фтораммонийных солей для переработки ильменитовых концентратов по гидрофторидной технологии.

В Дальневосточном регионе имеются кадры, производственные мощности и соответствующие технологии на заводах «Прогресс» (Приморский край, г. Арсеньев) и ОАО «Комсомольское-на-

Амуре авиационное производственное объединение имени Ю.А. Гагарина» (Хабаровский край), позволяющие изготовить недостающее технологическое оборудование для разработанной технологии производства пигментов.

Создание даже опытно-промышленного наукоемкого производства диоксида титана (пигмента) в Хабаровском крае с производительностью до 5 тыс. т. в год позволит полностью удовлетворить запросы по пигменту заводы Дальневосточного региона по производству красок, позволит начать промышленное освоение наших титановых месторождений, дополнительно создать рабочие места, изменить инфраструктуру использования минеральных ресурсов региона. По предварительным расчетам себестоимость производимого пигмента будет в 2,5 раза ниже цены на пигмент на мировом рынке. Получаемый пигмент по своим свойствам является конкурентоспособным материалом, а по светостойкости превосходит известные мировые аналоги [11-13].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Парфенов, О.Г.* Проблемы современной металлургии титана / О.Г. Парфенов, Г.Л. Пашков. - Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. - 279 с.
2. Пат. 2182886 Российская Федерация. Способ разделения титана и железа / Гордиенко П.С., Усольцева Т.И., Гончарук В.К. - опубл. 27.05.02, Бюл. № 15, 2002.
3. Пат. 2142414 Российская Федерация. Способ получения диоксида титана (варианты) / Гордиенко П.С., Бакеева Н.Г., Диденко Н.А., Пашнина Е.В., Гончарук В.К. - опубл. 10.12.99, Бюл. № 34, 1999.
4. Пат. 2130428 Российская Федерация. Способ получения диоксида титана / Гордиенко П.С., Диденко Н.А., Гончарук В.К., Бакеева Н.Г., Пашнина Е.В. - Бюл. № 14, 1999.
5. Пат. 2144504 Российская Федерация. Способ разделения железа и титана / Гордиенко П.С., Лапташ Н.М., Гончарук В.К. - опубл. 20.01.00, Бюл. № 2, 2000.
6. Пат. 21349249 Российская Федерация. Способ переработки титансодержащего сырья / Гордиенко П.С., Масленникова И.Г., Лапташ Н.М. - опубл. 10.10.99, Бюл. № 28, 1999.
7. Пат. 2555900 Российская Федерация. Реакторная установка / Гордиенко П.С. - опубл. 10.07.05, Бюл. № 19.
8. *Бакеева, Н.Г.* Гидрометаллургический фторидный способ переработки титансодержащего сырья / Н.Г. Бакеева, П.С. Гордиенко, Е.В. Пашнина, Т.И. Усольцева // Труды междунар. сибирского семинара «Intersibfluorine – 2008», Владивосток, 01-06 сент. 2008 г. - Владивосток, 2008. - С. 257-262.
9. *Бакеева Н.Г., Гордиенко П.С., Пашнина Е.В.* Исследование растворимости в системах  $\text{NH}_4\text{F}-(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6-\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_4\text{F}-(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6 - (\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6-\text{H}_2\text{O}$  // Химическая технология - 2007. - С. 389-391.
10. *Масленникова, И.Г.* Фторидные соединения титана и железа в процессе получения их оксидов: Дисс. ... канд. хим. наук. - Владивосток, 2002. - 156 с.
11. *Михайлов, М.М.* Влияние технологии получения на оптические свойства и радиационную стойкость пигментов  $\text{TiO}_2$  (анатаз) / М.М. Михайлов, П.С. Гордиенко, И.В. Сенько, Е.В. Пашнина, Н.Г. Бакеева, Н.А. Диденко, Т.И. Усольцева // Изв. вузов. Физика. - 2001. - Т. 44. - № 11.
12. *Михайлов, М.М.* Отражательная способность пигментов диоксида титана со структурой анатаза и рутила и ее изменение под действием электронного облучения и излучения, имитирующего солнечное / М.М. Михайлов, П.С. Гордиенко, И.В. Сенько, Е.В. Пашнина, Н.Г. Бакеева, Н.А. Диденко, Т.И. Усольцева // Перспективные материалы. - 2002. - № 2.
13. *Михайлов, М.М.* Влияние добавок кремния и магния на отражательную способность и фотостойкость пигмента диоксида титана (анатаз) / М.М. Михайлов, П.С. Гордиенко, И.В. Сенько, Е.В. Пашнина, Н.Г. Бакеева, Н.А. Диденко, Т.И. Усольцева // Неорганические материалы. - 2002. - Т. 38. - № 8.
14. *Михайлов, М.М.* Влияние технологии получения на спектры наведенного поглощения порошков  $\text{TiO}_2$  (анатаз) / М.М. Михайлов, П.С. Гордиенко, И.В. Сенько, Е.В. Пашнина, Н.Г. Бакеева, Н.А. Диденко, Т.И. Усольцева // Изв. вузов. Физика. - 2002. - Т. 45. - № 10. **ИЗБ**

### Коротко об авторах

*Гордиенко П.С.* – доктор технических наук, профессор, зав. лабораторией Института химии ДВО РАН, г. Владивосток, [varusova\\_10@mail.ru](mailto:varusova_10@mail.ru) или [varusova@ich.dvo.ru](mailto:varusova@ich.dvo.ru).

*Щека С.А.* – доктор геолого-минералогических наук, профессор, главный научный сотрудник Дальневосточного геологического института ДВО РАН, г. Владивосток, [Vpml@mail.ru](mailto:Vpml@mail.ru).

*Бакеева Н.Г.* – научный сотрудник,

*Пашнина Е.В.* – ведущий инженер,

*Усольцева Т.И.* – младший научный сотрудник,

*Колзунов В.А.* – кандидат химических наук, старший научный сотрудник,

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, [varusova\\_10@mail.ru](mailto:varusova_10@mail.ru) или [varusova@ich.dvo.ru](mailto:varusova@ich.dvo.ru).

