

УДК 622.349.4



В.А. Резниченко
(1924—2010)

Посвящается 100-летию со дня рождения
докт. техн. наук профессора Резниченко
Владлена Алексеевича, который с 1957 по 2006 г.г.
руководил лабораторией «Проблем металлургии
комплексных руд имени академика
И.П. Бардина» ИМЕТ РАН

ОСОБЕННОСТИ ТИТАНОВОГО СЫРЬЯ РОССИИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ТИТАНА И ЕГО ПИГМЕНТНОГО ДИОКСИДА

©2024 г. Г.Б. Садыхов, К.Г. Анисонян, Ю.В. Заблоцкая, К.В. Гончаров, Д.Ю. Копьев,
Т.В. Олюнина, А.С. Тужилин, Б.Г. Балмаев

ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова (ИМЕТ) РАН,
Москва

E-mail: Sadykhov@imet.ac.ru

Поступила в редакцию 31 октября 2023 г.

После доработки 30 ноября 2023 г. принята к публикации 21 февраля 2024 г.

Приведен анализ характерных особенностей титанового сырья России, отмечены важные исторические аспекты создания титановой промышленности в СССР и развития научных исследований, направленных на решение сырьевой проблемы для дальнейшего развития титановой промышленности страны. На основе результатов многолетних исследований в ИМЕТ РАН месторождения титаносодержащих руд России подразделены на четыре промышленных типа: редкометалльные титаносодержащие, комплексные железо-титан-ванадиевые (титаномагнетитовые), титан-цирконовые пески (циркон-рутил-ильменитовые россыпи) и собственно титановые (лейкоксеновые песчаники Тимана). Описаны руды каждого типа месторождений и обоснованы возможные пути их использования.

Ключевые слова: титановые месторождения; титаномагнетиты; циркон-рутил-ильменитовые россыпи; лейкоксеновые песчаники; ильменит; перовскит; лопарит; титановые шлаки; искусственный рутил; производство титана; производство пигментного TiO_2 ; синтетический волластонит; прокаленный кварцевый песок; хлорный способ; сернокислотный способ; магнитермический способ; промышленные типы титаносодержащих месторождений.

Потребители титанового сырья — производство пигментного диоксида титана, металлического титана, ферротитана и электродная промышленность. Более 90% добываемого в мире титанового сырья используется для получения пигментного диоксида титана. По данным U.S. Geological Survey [1, 2] совокупные мировые мощности по производству диоксида титана составляют 9,4 млн. т. Ми-

ровыми лидерами являются Китай (5 млн. т, 53%), США (1,37 млн. т, 15%) и Германия (472 тыс. т, 5%). В России производство этого продукта составляет примерно 55 тыс. т (около 0,6%).

В 2022 г. мировое производство титановой губки составляло ~260 тыс. т. По сравнению с 2021 г. оно выросло на 20 тыс. т (8%). Основные производители металличе-

кого титана — Китай (150 тыс. т), Япония (50 тыс. т), Россия (25 тыс. т), Казахстан (16 тыс. т) и Саудовская Аравия (11 тыс. т).

Сырьевая проблема титана в СССР остро возникла после войны в конце 1940-х годов, что было связано с развитием авиакосмической, военной и химической промышленности. В 1947 г. мировая добыча важнейшего титанового сырья — ильменита составляла 600 тыс. т, в СССР единственным его месторождением были кусинские титаномagnetиты (Юж. Урал). Из-за ограниченности запасов ильменитов Кусинского месторождения необходимо было разработать технологию извлечения титана из других титаносодержащих руд. В СССР к таким сырьевым источникам относились в первую очередь мелкокристаллические титаномagnetиты Пудожгорского месторождения в Карелии. Для извлечения из них титана требовалось освоение электроплавки титаномagnetитового концентрата с получением ванадиевого чугуна и титанового шлака, пригодного для получения диоксида титана сернокислотным способом [3, 4].

В 1950 г. под руководством академиков И.П. Бардина и Э.В. Брицке бригадами сотрудников ИМЕТ АН СССР и ЦНИИЧермета на Кузнецком металлургическом комбинате им. И.В. Сталина были проведены промышленные испытания по электроплавке титаномagnetитов Пудожгорского месторождения с получением ванадиевого чугуна и титанового шлака. В работе непосредственно участвовали канд. техн. наук. К.Х. Тагиров и аспирант В.А. Резниченко (руководитель акад. Э.В. Брицке). Петрографические исследования шлаков выполняла канд. геол.-минер. наук А.В. Руднева. Результаты этих испытаний представлены в работах [3, 4]. Работы по извлечению ванадия из ванадиевого чугуна осуществлялись на Чусовском металлургическом заводе. Лабораторные испытания по сернокислотному разложению титанистых шлаков успешно проведены в ГИПИ-4 МХП и ВИМС.

Наилучшим сырьем для получения титана является рутил, но его запасы в стране были весьма ограничены. Результатом широких геологоразведочных работ в 1950-х годах в СССР стало открытие крупных ильменитовых месторождений: Иршанское и Лемненское россыпные ильменитовые месторождения в Житомирской области и Самоткан-

ское россыпное циркон-рутил-ильменитовое месторождение (позже Малышевское) в Днепропетровской области. Из-за простоты добычи и переработки при достаточно высоком содержании диоксида титана (более 53%), а также благодаря развитой транспортной инфраструктуре и имеющейся кадровой базе эти месторождения стали основным источником сырья для титановой промышленности в СССР [5].

Для дальнейшего развития работ по комплексному использованию железо-титанового сырья в соответствии с Постановлением Президиума АН СССР № 35 § 302 П12С от 11 мая 1951 г. в ИМЕТ АН СССР под руководством акад. Э.В. Брицке была организована лаборатория №1, которая в 1953 г. получила название «Сырьё», а впоследствии именовалась «Лаборатория проблем металлургии комплексных руд имени акад. И.П. Бардина». После смерти Э.В. Брицке во главе лаборатории стал его ученик — докт. техн. наук Тагиров Керим Хасанович. После смерти К.Х. Тагирова руководителем лаборатории в 1957 г. был назначен В.А. Резниченко¹, он возглавлял ее до 2006 г.

В созданной в 1951 г. акад. Э.В. Брицке в ИМЕТ АН СССР лаборатории №1 были начаты систематические исследования по электроплавке титаномagnetитовых и ильменитовых концентратов с получением ванадиевого чугуна и высокотитанистого шлака, пригодного для производства пигментного TiO_2 сернокислотным способом. В лаборатории были организованы отдельные научные группы для выполнения исследований по сернокислотному разложению титановых шлаков, по хлорированию титанового сырья, по получению металлического титана магнетермическим способом и электролизом [3, 7—11].

¹Так как статья посвящается 100-летию со дня рождения докт. техн. наук В.А. Резниченко, приведем краткую справку о начале его трудовой деятельности. Резниченко Владлен Алексеевич в 1949 г. окончил Московский Орден Трудового Красного знамени Институт стали им. И.В. Сталина (МИСиС) с дипломным проектом мартеновского цеха в условиях завода «Азов-сталь». В 1950—1952 г.г. он был аспирантом акад. Э.В. Брицке и в 1952 г. защитил кандидатскую диссертацию по теме «Процессы восстановления и шлакообразования при плавке пудожгорских титаномagnetитов», а в 1965 г. — докторскую диссертацию по теме «Исследования по электротермии ильменитовых и титаномagnetитовых руд» [6].

В соответствии постановлению Совета министров СССР «О мерах по развитию производства титана» в марте 1954 г. государство мобилизовало на выполнение этой задачи большие силы. В кратчайшие сроки отраслевым министерствам надлежало развернуть научно-исследовательские и опытные работы по технологии производства титана и обеспечить прирост объемов добычи титановых руд, а также создать мощные проектные и строительные организации [5].

На Днепровском заводе ферросплавов под руководством сотрудников ЦНИИЧермета и ИМЕТ АН СССР в 1954 г. был выплавлен большой объем богатых титановых шлаков, содержащих ~80% TiO_2 . Введение в металлургическую технологию титана таких шлаков оказало значительное влияние на экономику титановой промышленности [12]. Также была проделана большая работа по совершенствованию технологии и аппаратуры магнитермического процесса восстановления тетрахлорида титана. Созданы аппараты восстановления и вакуумной сепарации высокой цикловой производительности. Магнитермический способ производства металлического титана был принят при проектировании всех титановых заводов Советского Союза [12].

В 1956 г. началось получение ильменитовых концентратов на Иршанском ГОКе. Ильменит этого месторождения отличается слабой лейкоксенизацией и низким содержанием примеси хрома, что делает его качественным сырьем также и для производства пигментного диоксида титана сернокислотным способом. Руды Малышевского месторождения перерабатывались на Верхнеднепровском горно-металлургическом комбинате (ВДГМК) с начала 1960-х гг. с получением ильменитового, рутилового, а также цирконового концентратов [13].

В 1957 г. в строй введен Днепровский титаномагнийевый завод (ДТМЗ) [12], с этого времени начинается промышленное произ-

водство титана в СССР. В 1959 г. запущена первая очередь Березниковского титаномагнийевого завода (БТМЗ, с 1963 БТМК), а в 1965 г. — первая очередь Усть-Каменогорского титаномагнийевого комбината (УКТМК). В 1969 г. на УКТМК была достигнута проектная мощность титанового и магнийевого производства. В 1965 г. Советский Союз по производству титана вышел на одно из первых мест в мире [12]. Рост производства титановой губки за период с 1961 по 1965 г. увеличился в три раза. В центрах производства титановой губки были организованы Украинский и Березниковский филиалы, курировавшие вопросы производства на местах.

Производство диоксида титана началось в 1966 г. на сумском химическом комбинате «Сумыхимпром», а в конце 1969 г. — на комбинате «Крымский Титан» [14]. Производственные мощности сумского комбината составляли около 45 тыс. т/год, а комбината «Крымский Титан» — около 110 тыс. т/год. В качестве сырья оба комбината использовали ильменитовый концентрат Иршанского месторождения. В табл. 1 приведены объемы производства диоксида титана на этих заводах в период 2006—2012 гг. [15].

В 1964—1965 гг. в ИМЕТ АН СССР проведены опытно-промышленные испытания по плавке ильменитовых концентратов и укрупненные лабораторные испытания по бесфлюсовой плавке титаномагнетитовых концентратов на высокопроцентный титановый шлак [9]. Эти исследования показали высокие технико-экономические показатели двустадийной плавки по схеме вращающаяся печь—электропечь.

В 1966 г. в соответствии Постановлению Государственного комитета Совета Министров СССР по науке и технике (от 26 ноября 1966 г., № 361) организована Временная научно-техническая комиссия для разработки предложений по развитию сырьевой базы и производства титана с сопутствующими элементами и пигментного диоксида титана

Таблица 1

Производство диоксида титана, тыс. т/год, на Украине в период 2006—2012 гг.

Комбинат	2006 г.	2007 г.	2008 г.	2009 г.	2010 г.	2011 г.	2012 г.
«Крымский Титан»	86,9	88,5	90,3	86,5	105,7	108,1	106,3
«Сумыхимпром»	43,8	42,0	35,7	19,1	29,2	45,0	39,3
Всего	130,7	130,5	125,9	105,6	134,9	153,1	145,6

на периоды 1971—1975 и 1976—1980 гг. под председательством акад. Н.П. Сажина. Заместителем председателя был назначен заведующий лабораторией №1 ИМЕТ АН СССР, докт. техн. наук В.А. Резниченко.

Коллектив лаборатории №1 под руководством докт. техн. наук В.А. Резниченко и его заместителя канд. техн. наук И.А. Карязина в период с ее основания и до 1980 г. принимал активное участие в создании и развитии производства металлического титана на Запорожском (ЗТМК (ранее ДТМЗ)), Березниковском (БТМК) и Усть-Каменогорском (УКТМК) титаномагниевого комбинатах, а также производства пигментного TiO_2 на комбинатах «Крымский Титан» и «Сумыхимпром» [16, 17]. За промышленную реализацию разработанных технических решений в 1981 г. докт. техн. наук В.А. Резниченко и канд. техн. наук И.А. Карязину в составе авторского коллектива (из организаций Института титана Минцветмета СССР, ЗТМК, БТМК, УКТМК и др.) была присуждена Государственная премия СССР.

В работе [17] отмечено, что в период с 1957 по 1978 гг. совместными усилиями специалистов ИМЕТ АН СССР, Института титана, ЗТМК и БТМК выполнен большой объем научных исследований, опытно-промышленных испытаний и проектно-конструкторских работ по созданию и внедрению в широком масштабе эффективной технологии производства высокотитановых шлаков, а также конструкции электропечных агрегатов.

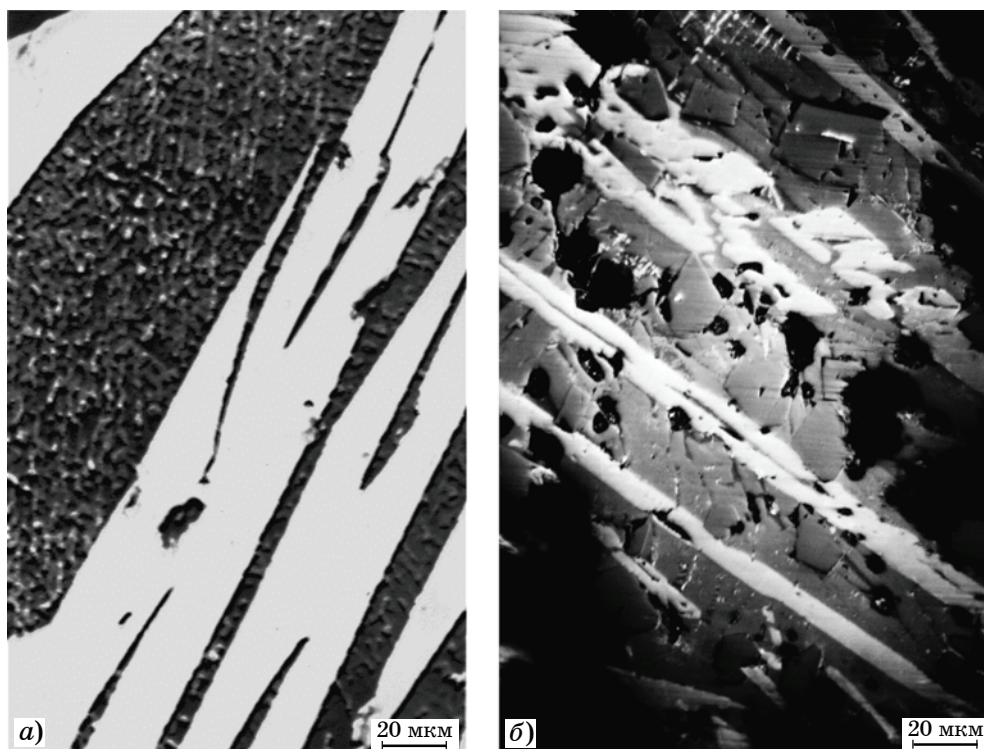
Внедрение в титановой промышленности СССР высокоэффективного технологического процесса получения титановых шлаков в закрытых руднотермических печах новой конструкции мощностью 5000 (ЗТМК) и 14000 кВт·А (БТМК) позволило увеличить: выпуск шлака соответственно в 3,6 и 6,8 раза, производительность печей в 2,4 и 2,6 раза, извлечение титана из сырья на 1,92 и 10,83%, а также снизить расход: электроэнергии на 54,0 и 49,3%, графитированных электродов на 57,7 и 55,9%. Общий годовой экономический эффект от внедрения составил 8 млн. 400 тыс. руб.

Исследования по использованию высокотитанистых титаномагнетитов в качестве комплексного железо-титан-ванадиевого сырья. В период 1960—2000 гг. лабораторией №1 под руководством докт. техн. наук В.А. Резниченко выполнена металлургичес-

кая оценка титаномагнетитовых концентратов почти всех месторождений Советского Союза [3, 9, 11]. Изучены процессы восстановления и бесфлюсовой электроплавки концентратов с получением ванадиевого чугуна и титановых шлаков. Изучение вскрываемости в серной кислоте и других технологических свойств полученных титановых шлаков проводили в Челябинском филиале Государственного института минеральных пигментов. Исследования показали, что замена ильменитовых концентратов титановыми шлаками имеет важные преимущества. Незначительное содержание железа в шлаке позволяет сократить удельный расход серной кислоты, исключить стадии восстановления и кристаллизации железного купороса и упростить технологическую схему.

Однако титановые шлаки, полученные из титаномагнетитовых концентратов, из-за высокого содержания примесных компонентов, особенно хромоформных (оксиды хрома, ванадия и марганца), и низкого содержания TiO_2 ($\leq 60\%$) не соответствовали современным требованиям производства пигментного диоксида титана. Помимо этого при бесфлюсовой плавке титаномагнетитовых концентратов извлечение ванадия в чугун резко снижается (с 80—84 до 60—65%), что существенно ухудшает технико-экономические показатели процесса. Для устранения указанных недостатков и решения проблемы использования титаномагнетитов в качестве комплексного железо-титан-ванадиевого сырья требовалась разработка нового подхода, который позволил бы извлекать ванадий из титанистого шлака и получать высокотитановый продукт с высокими технико-экономическими показателями.

В связи с этим в период 1990—2000 гг. в ИМЕТ РАН под руководством докт. техн. наук В.А. Резниченко проводились многосторонние фундаментальные исследования на высокотитанистых титаномагнетитовых концентратах разных месторождений, и была разработана принципиально новая технология их комплексной переработки с получением качественной стали, искусственного рутила и пентаоксида ванадия [18—26]. Согласно разработанной схеме титаномагнетитовые концентраты подвергали двустадийной плавке с получением металлического продукта, содержащего 0,2—0,3% V, и титано-ванадиевого шлака, содержащего 2—8%



Фиг. 1. Микроструктуры титанованадиевых шлаков: *а* — аносовитовый тип; *б* — аносовит-шпинелидный тип. Белые длинные кристаллы — аносовит; серые кубические кристаллы — шпинель; темно-серая связка — силикатное стекло

V_2O_5 . Было изучено распределение ванадия между металлической и шлаковой фазами в зависимости от состава титаномагнетитового концентрата. Исследованы фазовый состав шлаков, межфазное распределение титана, ванадия и других элементов в шлаках, процессы окислительного обжига шлаков с целью перевода ванадия в растворимую форму для последующего селективного его извлечения, автоклавная обработка титаносодержащих остатков (после извлечения ванадия) растворами серной и соляной кислот для получения богатых по титану продуктов — синтетического рутила и синтетического анатаза. Было показано, что поведение ванадия при окислительном обжиге определяется фазовым составом шлака и распределением ванадия между этими фазами. Установлены температурные области разрушения ванадийсодержащих фаз с переходом ванадия в растворимую форму при окислительном обжиге шлаков. В результате разработан новый процесс извлечения ванадия из титановых шлаков с высокими показателями. Исследовано поведение шлаковых фаз при автоклавном выщелачивании с использованием растворов соляной и серной кислот, разработаны новые процессы получения

синтетического рутила, содержащего $>90\%$ TiO_2 , и синтетического анатаза. Если первый представляет собой высококачественное сырье для производств титана и пигментного диоксида титана хлорным способом, то второй — универсальное титановое сырье как для сернокислотного производства пигментного диоксида, так и для производства тетрахлорида титана.

В результате этих исследований титанованадиевые шлаки, полученные из высокотитанистых титаномагнетитов, были разделены по технологическим свойствам на два типа (фиг. 1): аносовитового и аносовит-шпинелидного (на основе Mg-Al-шпинели).

Исследования показали, что ванадий и титан распределяются между выявленными фазами, но преимущественно концентрируются в аносовите. Аносовитовые шлаки получают из титаномагнетитовых концентратов с низким содержанием оксидов магния и алюминия, а аносовит-шпинелидные, наоборот, — из концентратов с повышенным содержанием этих компонентов. К первой группе можно отнести титаномагнетитовые концентраты Пудожгорского (Карелия), Хибинского (Кольский п-ов), Медведевского (Челябинская обл.), Харловского (Горный Алтай),

Кокшаровского (Приморский край) и Рейдовского (о. Итуруп) месторождений, а ко второй группе – концентраты большинства остальных титаномагнетитовых и ильменит-титаномагнетитовых месторождений (Гремяха-Вырмес на Кольском п-ове, Куранахского и Большой-Сейим в Амурской обл., Халактырского в Камчатском крае и т.д.).

Для каждой группы шлаков были определены оптимальные условия селективного извлечения ванадия и получения богатого титанового сырья.

Выполненные исследования позволили оценить высокотитанистые титаномагнетиты по новому принципу, что очень важно для предварительного определения качества и технологических свойств каждого титаномагнетитового концентрата при его металлургической переработке в качестве комплексного железо-титан-ванадиевого сырья. Научные основы этих разработок, в которых принимали участие В.А. Резниченко и А.А. Морозов, в 2000 г. были удостоены Государственной премии России.

Сырьевые проблемы производства титана и пигментного TiO_2 в России после распада СССР. После распада Советского Союза разрабатываемые титановые месторождения перешли к Украине. Российская Федерация осталась без собственных разработанных минерально-сырьевых источников титана, хотя страна обладает весьма крупными запасами и прогнозными ресурсами титанового сырья, занимая по этому показателю одно из первых мест в мире [3, 26—29]. Это связано с тем, что руды почти всех титановых месторождений России по технологическим свойствам не отвечают требованиям, предъявляемым к сырью для переработки известными методами обогащения с получением качественного титанового сырья для производства пигментного TiO_2 и металлического

титана. Поэтому крупные предприятия по производству пигментного диоксида титана (комбинат «Крымский Титан») и металлического титана (БТМК) работают на импортном сырье.

В начале 90-х годов XX в. СССР был самым крупным производителем титана в мире. На предприятиях страны в год выпускалось около 90 тыс. т титановой губки и 100 тыс. т слитков, что в полтора раза больше, чем производилось на всех предприятиях США, Европы и Японии, вместе взятых [5].

После 1992 г. на БТМК (с 1998 г. корпорация «ВСМПО-АВИСМА») производство титановой губки резко сократилось. Объемы производства титановой губки на БТМК в сравнении с другими производителями титана в СНГ в период 1992—2005 г.г. приведены в табл. 2 [5]. По данным [30] в 2020 г. на предприятии АВИСМА произведено 25,5 тыс. т титановой продукции. В 2021 г. объем производства титана снизился еще на 10—12%.

В последнее время из-за сильного изменения политических и экономических отношений между странами в мире вопрос обеспечения отечественных предприятий титановым сырьем стал крайне актуальным. Для решения проблемы создания надежной базы титанового сырья в России необходим взвешенный и объективный подход к выбору месторождений, наиболее перспективных для освоения.

По результатам многолетних детальных исследований вещественного состава и технологических свойств титансодержащих руд и концентратов, проведенных в ИМЕТ РАН, месторождения титансодержащих руд России предложено разделить на четыре промышленных типа: титансодержащие редкометальные; комплексные железо-титан-ванадиевые (титаномагнетитовые); титан-цирконные (пески); собственно титановые.

Таблица 2

Производство титановой губки, тыс. т/год, в странах СНГ и мире в период 1992—2005 гг.

Страна	1992 г.	1993 г.	1994 г.	1995 г.	1996 г.	1997 г.	1998 г.	1999 г.	2003 г.	2004 г.	2005 г.
Всего в СНГ	62,4	38,3	20	24,5	21,4	36,3	35,9	31,7	42,3	49,7	54
Россия	33,4	23,3	10	14,7	9,3	23,2	21,9	16,2	23	26	27
Казахстан	17	15	10	9,8	12,1	13,1	12,8	13	12,5	16,5	19
Украина	12	6	5	—	—	—	1,2	2,5	6,8	7,2	8
Всего в мире	94,1	67	46,7	52,5	56,3	70,8	70,5	60,6	65,3	78	102,5

Месторождения титаносодержащих редкометалльных руд. К месторождениям руд этого типа относятся Ловозерское и Африкандское в Мурманской области. При обогащении руд Ловозерского месторождения получается лопаритовый концентрат, а из руд Африкандского месторождения — перовскитовый и титаномagnetитовый концентраты.

Лопаритовый концентрат имеет следующий химический состав, %: Nb_2O_5 7,3—8,7; TiO_2 39,0—40,4; Ta_2O_5 0,6—0,7; TR_2O_3 30,5—36,0; SrO 1,0—3,0; ThO_2 0,5—0,7. В качестве богатого редкометалльного сырья он ограниченно перерабатывается на СМЗ (Соликамский магниевый завод) хлорным способом с попутным получением тетрахлорида титана (в пересчете на TiO_2 около 3 тыс. т/год), который используется для производства титановой губки магниетермическим способом [31, 32].

Способ обогащения перовскито-титаномagnetитовых руд Африкандского месторождения разработан специалистами Механобра, ЦНИИЧермета и Кольского научного центра РАН [3]. Перовскитовый концентрат содержит 49—50% TiO_2 , 2% Nb и Ta (суммарно) и 7,08% оксидов РЗМ. Общие запасы руды оцениваются в 626 млн. т, в том числе диоксида титана 52 млн. т; РЗМ 863 тыс. т; оксидов тантала и ниобия 303 тыс. т.

В 1950—1960 гг. сотрудниками ИМЕТ АН СССР и Уральского филиала АН СССР проведены совместные исследования в ходе полупромышленной электроплавки коллективного концентрата и смеси перовскитового и титаномagnetитового концентратов (в соотношении 40:60) для получения ниобиевого чугуна и титанового шлака [3, 7].

Идея извлечения ниобия из рудного сырья в чугун путем восстановительной плавки и последующей окислительной продувки чугуна с переводом ниобия в шлак принадлежит академикам И.П. Бардину, Э.В. Брицке и докт. техн. наук К.Х. Тагирову [3, 7]. Они исходили из возможности схожего поведения ниобия и ванадия при окислительной плавке чугунов, так как физико-химические свойства этих металлов близки между собой. Технологическая схема комплексного использования перовскито-титаномagnetитовых руд была предложена докт. техн. наук К.Х. Тагировым. Согласно этой схеме коллективный концентрат, агломерат или брикеты с восстановителем плавятся в элек-

тропечи с получением малофосфористого ниобиевого чугуна и титанового шлака, содержащего 35—40% TiO_2 . Титановые шлаки, содержащие оксиды РЗМ, сначала подвергаются разложению азотной кислотой с получением $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (удобрение для сельского хозяйства) и титанового концентрата, из которого в ходе дальнейшего хлорирования получают TiCl_4 и плав оксидов РЗМ.

Из ниобиевого чугуна после продувки в конвертере получают продукт для производства качественной стали и ниобиевого шлака. Последний перерабатывается химическими способами с извлечением ниобия и тантала.

Опытно-промышленные испытания по электроплавке коллективного африкандского агломерата были проведены в печи мощностью 4,5 мВ·А на комбинате «Североникель» бригадой сотрудников ИМЕТ АН СССР под руководством докт. техн. наук В.А. Резниченко. Основной задачей этих испытаний была разработка технологии рудотермической электроплавки африкандских концентратов с получением чугуна и шлака с максимальным содержанием ниобия в чугуне и титана в шлаке.

Опытные испытания по продувке ниобиевого чугуна выполнены на конвертерной установке Новотульского металлургического завода (НТМЗ — ПАО «Тулачермет») в конце 1950-х годов под руководством акад. И.П. Бардина. Исполнителями работы была бригада научных сотрудников и инженеров, руководимая В.А. Резниченко. Полученные ниобиевые шлаки содержали 9—10% Nb_2O_5 .

Титановый шлак, полученный при электроплавке агломерата, был подвергнут хлорированию в расплаве солей на СМЗ, а также переработан в укрупненно-лабораторном масштабе по азотнокислотной схеме с получением TiO_2 и извлечением РЗМ [3].

Большой объем исследований по гидрометаллургической переработке перовскитового концентрата проведен в Кольском научном центре РАН [33—36]. Перовскитовый концентрат обладает высокой радиоактивностью из-за повышенного содержания в нем тория (0,14% ThO_2). Поэтому при наличии другого вида титанового сырья в стране перовскитовый концентрат не имеет перспективы использования для производства металлического титана и пигментного TiO_2 . Данный концентрат в ограниченном количестве

(30—50 тыс. т/год) может быть использован для производства 2,0—3,0 тыс. т/год оксидов РЗМ и около 0,6—1,0 тыс. т/год ниобия и тантала (суммарно) с попутным получением титановой продукции (до 14—23 тыс. т/год по TiO_2).

Месторождения комплексных железо-титан-ванадиевых (титаномагнетитовых) руд. К месторождениям руд данного типа относятся собственно титаномагнетитовые (Подлысанское, Чинейское, Пудожгорское и др.), ильменит-титаномагнетитовые (Куранахское, Большой Сейим, Медведевское, Копанское, Гремяха-Вырмес и др.) и апатит-титаномагнетитовые (Хибинское, Кручининское и др.) месторождения России, которые расположены почти во всех регионах страны [3, 28]. На долю титаномагнетитовых месторождений приходится до 30% запасов титана страны. При обогащении руд этих месторождений могут быть получены либо титаномагнетитовый концентрат, либо титаномагнетитовый и ильменитовый концентраты. Поэтому эти месторождения можно разрабатывать только в случае использования и титаномагнетитового концентрата. Необходимо отметить, что титаномагнетиты являются главным сырьем ванадия, в них сосредоточено около 90% его мировых запасов. Титаномагнетитовые концентраты перерабатываются как железо-ванадиевое сырье с применением доменной плавки и электроплавки [3, 37, 38]. Доменная плавка применяется на предприятиях России (ЕВРАЗ НТМК — Нижнетагильский металлургический комбинат) и Китая (Паньчжихуанский, Мааньшаньский и Чэндэнский металлургические комбинаты), а электроплавка получила развитие на предприятиях Highveld Steel and Vanadium Limited — «Highveld» (ЮАР) и New Zealand Steel Limited — «New Zealand Steel» (Новая Зеландия).

В этих промышленных способах переработки титаномагнетитов не предусматривается извлечение титана, т.е. он безвозвратно теряется с отвальными шлаками. Только на Паньчжихуанском металлургическом комбинате в год отправляют в отвалы в составе шлака (≥ 3 млн. т) до 600—700 тыс. т TiO_2 . В ЮАР в отвалах Витбанка накоплено около 50 млн. т титанистых шлаков, содержащих до 32% TiO_2 . Согласно проекту компании Nyanza Light Metals шлаковые отвалы Витбанка могут обеспечивать сырьем про-

изводство пигментного TiO_2 мощностью 50 тыс. т/год в течение 200 лет [39].

Проведенные в ИМЕТ РАН многосторонние фундаментальные исследования титаномагнетитовых концентратов разного типа позволили разработать принципиально новую научно обоснованную технологическую схему их эффективного комплексного использования как сырья для производства качественной стали, пентаоксида ванадия и синтетического рутила [26]. Данная технологическая схема — замкнутая по жидким стокам и практически безотходная. Все операции схемы осуществляются на стандартном оборудовании.

Результаты проведенных исследований могут быть использованы при необходимости существенного увеличения в России промышленных мощностей по производству ванадия по предложенной схеме на базе создания нового металлургического предприятия, перерабатывающего высокотитанистые титаномагнетитовые концентраты в качестве комплексного железо-титан-ванадиевого сырья. Однако наличие в стране крупного производства ванадия на базе низкотитанистых титаномагнетитов из месторождений Качканарской группы (ЕВРАЗ НТМК) является основным сдерживающим фактором освоения месторождений высокотитанистых титаномагнетитов.

Компания ОАО «ЕВРАЗ» планирует увеличить производство ванадия более чем в 2 раза (с 13 до 32 тыс. т/год) из низкотитанистых руд Качканарского месторождения. С этой целью начато строительство второго завода по производству пентоксида ванадия (Узловая в Тульской области) из ванадиевых шлаков, получаемых при конвертировании ванадиевого чугуна на ЕВРАЗ НТМК [40].

Месторождения титан-цирконовых руд. К этому типу относятся циркон-рутил-ильменитовые россыпные месторождения России: Центральное в Тамбовской области, Лукояновское в Нижегородской области, Бешпагирское в Ставропольском крае, Туганское и Георгиевское в Томской области, Тарское в Омской области, Ордынское в Новосибирской области и др. [26, 27]. На их долю приходится $< 3\%$ разведанных запасов диоксида титана страны. Руды всех этих месторождений заражены хромом и другими нежелательными примесями, что не позволяет получать качественные ильменитовые кон-

центраты существующими методами обогащения. Ильменитовые концентраты такого состава могут быть использованы только через получение синтетического (искусственного) рутила [26].

Одним из крупных месторождений являются Лукояновские циркон-рутил-ильменитовые россыпи в Нижегородской области. При обогащении песков этого месторождения получают качественные цирконовый и рутиловый концентраты и комплексный ильменит-хромит-гематитовый (ИХГ) концентрат. Последний содержит в среднем, %: TiO_2 30; Cr_2O_3 5—10 и Fe_2O_3 30—50% [27]. Выход коллективного ИХГ концентрата составляет ~80% тяжелой фракции. Хром в концентрате находится в виде алюмохромита $(\text{Mg,Fe})(\text{Cr,Al,Fe})_2\text{O}_4$. Известные физические методы обогащения не позволяют разделить ильменит и алюмохромит из-за близости их физических свойств. Поэтому в течение многих лет попытки освоения этого месторождения не дали положительных результатов.

В проведенных в ИМЕТ РАН поисковых исследованиях по обогащению комплексного ИХГ концентрата [41] показано, что получение качественного титанового сырья возможно, если концентрат предварительно подвергнуть восстановительному обжигу в определенных условиях, а затем удалить хром методом магнитной сепарации. Химический состав конечных титан- и хромсодержащих продуктов обогащения приведен в табл. 3.

Магнитная фракция, полученная в оптимальных условиях, представляет собой железо-титановый концентрат и состоит в основном из рутила и металлического железа. В то же время немагнитная фракция — это алюмо-хромитовый концентрат. Железо-титановый концентрат можно перерабатывать солянокислотным способом с получением синтетического рутила — высококачественного сырья для производства пигментного TiO_2 или металлического титана по

хлорной технологии. Солянокислотные растворы направляются на высокотемпературный гидролиз с регенерацией соляной кислоты и попутным получением оксида железа [42, 43].

По аналогичной схеме можно перерабатывать и высокохромистые ильмениты Туганского, Бешпагирского и других россыпных месторождений России.

Месторождения собственно титановых руд. К месторождениям этого типа относятся лейкоксеновые песчаники Тимана (Ярегское и Пижемское месторождения) в Республике Коми [44, 45] и ильменитовые песчаники Тулунского месторождения в Иркутской области [27].

Запасы TiO_2 в Тулунском месторождении незначительные (менее 1%). Главной технологической проблемой при освоении этого месторождения является очень низкая степень извлечения мелких фракций ильменита (<0,04 мм) традиционными гравитационными методами, при которых более 50% ильменита уходит в отвалы.

В лейкоксеновых песчаниках Тимана сосредоточено до 60—70% запасов титана России. Более 90% рудного вещества тяжелой фракции песчаников состоит из титановых минералов (лейкоксена, рутила и измененного ильменита) с незначительным содержанием редких (Zr, Nb) и редкоземельных металлов. Огромные запасы и высокое содержание титана (3—10% TiO_2 и более) в лейкоксеновых песчаниках Тимана делают освоение Ярегского и Пижемского месторождений наиболее актуальным и перспективным [29].

В песчаниках Ярегского и Пижемского месторождений главным породообразующим минералом является кварц, который представлен в основном остроугольными неокатанными и частично окатанными зернами. В песчаниках присутствуют глинистые минералы: каолинит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и мусковит $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$, сидерит FeCO_3 ,

Таблица 3

Содержание компонентов, %, в продуктах обогащения комплексного ИХГ концентрата

Продукт обогащения	TiO_2	$\text{Fe}_{\text{общ}}$	FeO	Cr_2O_3	Al_2O_3	MgO	MnO	V_2O_5	SiO_2
Магнитная фракция	41,95	51,31	Н.о.	0,47	2,1	1,3	1,65	0,35	0,87
Немагнитная фракция	3,70	Н.о.*	22,06	39,19	21,5	9,5	Н.о.	Н.о.	4,55

*Не обнаружено.

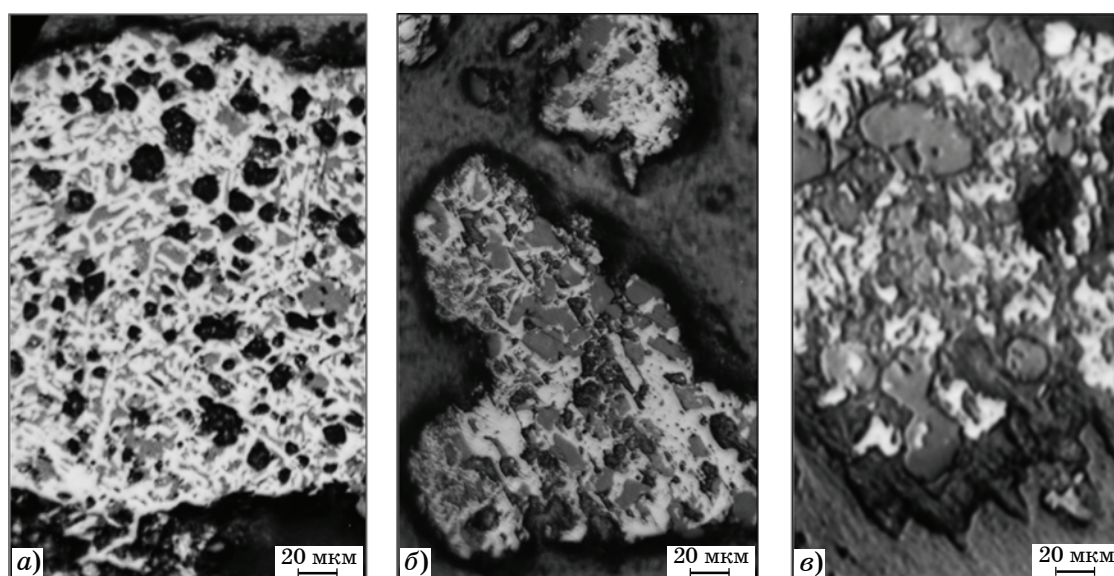
гётит FeOOH и гематит Fe_2O_3 . В небольшом количестве присутствуют циркон и минералы РЗМ — монацит-куларит, ксенотим и флоренсит [29].

Исследования по обогащению лейкоксеновых песчаников Ярегского месторождения. По минеральному составу титаноносных пород на Ярегском месторождении было выделено два природных типа руд — лейкоксеновые и лейкоксен-сидеритовые песчаники [46]. Эти типы подразделяются также на нефтеносные и не несущие нефти (водонасыщенные) разновидности. К нефтеносным отнесены песчаники с содержанием нефти $>5\%$, к сидеритовой разновидности — песчаники с содержанием сидерита $>2\%$. Содержание TiO_2 в песчаниках составляет 9—12%.

Нефтенасыщенные песчаники характеризуются высоким содержанием лейкоксена и незначительным содержанием измененного ильменита [45]. В водонасыщенных песчаниках измененный ильменит встречается в заметном количестве — до 6%. В нем содержится, %: TiO_2 55—62; Fe_2O_3 11—20; SiO_2 12—15. Ильменит высокой степени лейкоксенизации (пепельно-серый) содержит 20,6% SiO_2 . В лейкоксене содержится TiO_2 64—74%; SiO_2 23—28%, в отдельных случаях 38% [45].

Ярегское месторождение залегает на глубине 200—250 м. Руды труднодоступны для добычи и труднообогащаемы [44]. В 1960-х годах в результате многочисленных исследований был предложен флотационный ме-

тод обогащения нефтеносных песчаников с последующим удалением нефти при окислительном обжиге концентрата в области температур 800—1000 °С. В получаемом при этом концентрате содержится, %: TiO_2 45—50; SiO_2 40—45 при извлечении титана 75—80% [47]. В концентрате одна половина кварца находится в зернах лейкоксена, а другая — в виде самостоятельных зерен. Зерна лейкоксена имеют сагенитовую структуру, в которых рутил находится в тесном сростании с мелкодисперсным кварцем (фиг. 2). Из-за высокого содержания SiO_2 концентрат не может быть использован как сырье для производства титанового пигмента и металлического титана. В связи с этим в ряде ведущих научных организаций СССР проводились исследовательские работы по изучению возможности переработки или доводки лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения разными способами: 1 — сернокислотное разложение концентрата с целью получения пигментного диоксида титана [48—50]; 2 — активация лейкоксенового концентрата с применением высокотемпературного восстановительного обжига для его последующего сернокислотного разложения [51, 52]; 3 — спекание лейкоксенового концентрата с содой и едким натром для получения богатых по TiO_2 продуктов [10, 53, 54]; 4 — автоклавное выщелачивание лейкоксенового концентрата щелочными растворами с получением высокотитановых продуктов [55—57]; 5 — непосредственное хлорирование лейкоксенового концентрата [58, 59]; 6 —



Фиг. 2. Микроструктуры зерен (а—в) лейкоксена Ярегского месторождения (белое — рутил, серое — кварц)

переработка лейкоксенового концентрата фторидным способом [60]; пирометаллургическая переработка концентрата с получением титановых шлаков для пигментной промышленности и т.д. Однако все эти направления не увенчались успехом и дальнейшего развития не получили [29].

Несмотря на многочисленные исследования, проблема использования лейкоксеновых руд Ярегского месторождения в качестве титанового сырья в настоящее время остается нерешенной и особо актуальной. В проведенных в ИМЕТ РАН с 2001 по 2015 г. многосторонних фундаментальных исследованиях по обогащению лейкоксеновых песчаников Ярегского месторождения [61—65] показано, что получение из лейкоксеновых руд качественного титанового сырья с минимальными потерями титана возможно только при выполнении следующих двух основных условий. Во-первых, необходимо повышение контрастности физических свойств лейкоксена и кварца, необходимое для их эффективного разделения при обогащении. Во-вторых, требуется глубокое обескремнивание лейкоксенового концентрата химическими способами. Для обеспечения первого условия разработан процесс магнетизирующего обжига чернового рудного концентрата с последующей магнитной сепарацией и получением титанового концентрата, содержащего 63—65% TiO_2 и 25—30% SiO_2 [62]. Для реализации второго условия предлагается новый процесс автоклавного выщелачивания титанового концентрата известковым молоком с получением искусственного рутила, содержащего 90—94% TiO_2 и 1,5—2,5% SiO_2 , и игольчатого волластонита [63, 64].

Однако дороговизна первичного низкокачественного лейкоксенового концентрата существенно повышает себестоимость получаемых конечных продуктов. Требуется принципиально новый подход к комплексному обогащению нефтеносных песчаников с получением высококачественного титанового сырья и извлечением других ценных составляющих с минимальными материальными затратами.

Исследования по обогащению ильменит-лейкоксеновых песчаников Пижемского месторождения. Во второй половине XX в. рядом организаций проведены разрозненные исследовательские работы по изучению обогатимости пижемских руд и оценке перспек-

тив химико-металлургической переработки получаемых титановых концентратов [44].

Песчаники Пижемского месторождения имеют слоистое строение. Верхний слой представлен сероцветными песчаниками, характеризующимися низким содержанием сидерита и других железистых минералов. Нижний слой — это железистые красноцветные (сидерит-лейкоксеновые) песчаники, а промежуточный (толщина от 0,5 до 1 м) — красноцветные алевролиты с высоким содержанием глинистых и железистых минералов. Содержание TiO_2 в указанных слоях песчаников колеблется в следующих пределах: 5—10% в сероцветных, 3—5% в красноцветных [66—68]. Размер зерен лейкоксена <1,0 мм, а размер зерен кварца <3,0 мм. Встречается кварц крупностью до 1 см. Основная масса лейкоксена сосредоточена в песчаниках класса крупности 0,05—0,3 мм.

Еще в 1986 г. в лаборатории нетрадиционных методов добычи нефти (ЛНМДН) Института ПечорНИПИНефть проводились испытания по обогатимости пижемских лейкоксеновых песчаников на двух технологических пробах (проба Т-106 из сероцветных песчаников и проба Т-707 из красноцветных) [44]. Химический состав этих проб приведен в табл. 4.

Испытания по флотации этих проб проводились с учетом накопленного опыта и знаний, полученных при обогащении лейкоксеновых песчаников Ярегского месторождения, в том числе и водонасыщенных (не содержащих нефти). Результаты обогащения песчаников Пижемского месторождения при флотации, особенно красноцветных, оказались хуже по сравнению с песчаниками Ярегского месторождения. В связи с этим в 1990—1994 гг. в Институте геологии Коми НЦ УрО РАН были проведены исследования по гравитационному обогащению лейкоксеновых руд Пижемского месторождения на укрупненных (массой до 200 кг каждая) лабораторных пробах пород с применением винто-

Таблица 4

Содержание компонентов, %, в пробах лейкоксеновых песчаников Пижемского месторождения

Проба	TiO_2	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO
Т-106	5,4	81,3	5,3	6,1	0,16	0,95
Т-707	4,3	73,3	5,0	9,0	Н.о.	Н.о.

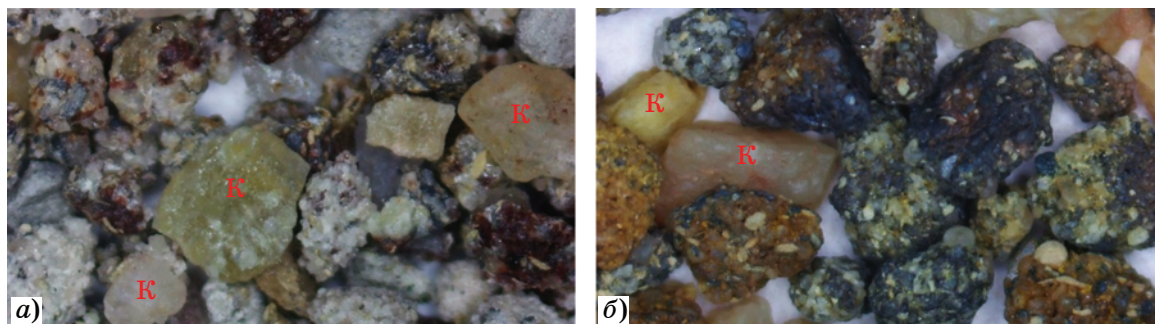
вых аппаратов разных модификаций. При гравитационном обогащении песчаников выделены три фракции: лейкоксеновый концентрат, промежуточные продукты и хвосты с выходом соответственно 10; 40 и 50%. Содержание TiO_2 в конечном концентрате составило около 36%, в промпродуктах — 4,1—5,0%. Содержание TiO_2 в хвостах первичной концентрации составило 2,59%, после перераспределения хвостов содержание TiO_2 снизилось до 0,83%. При этом установлено, что, независимо от числа перераспределительных операций, доизвлечения лейкоксена из промпродуктов практически не происходит. Таким образом, гравитационная сепарация не позволяет выделить лейкоксен из песчаников Пижемского месторождения и это связано с низкой плотностью (2,8—3,0 г/см³), а также с особенностями строения зерен лейкоксена Пижемского месторождения.

По результатам фундаментальных исследований в ИМЕТ РАН вещественного состава лейкоксеновых песчаников Тимана выявлены главные причины низкой эффективности применения флотации, гравитационного и других физических методов обогащения,

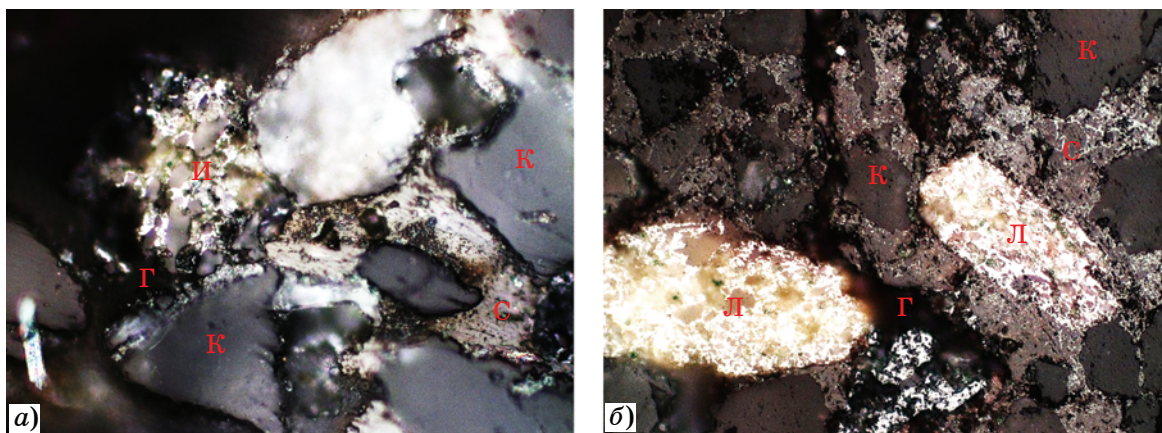
направленных на разделение кварца и лейкоксена [29]. Эти причины обусловлены в основном следующими характерными особенностями этих песчаников.

Во-первых, в песчаниках Пижемского месторождения присутствует плотная цементирующая связка из сидерита, который заполняет все поры между зернами лейкоксена и измененного ильменита (фиг. 3 и 4). Сидерит обладает магнитными свойствами, как ильменит и железосодержащие продукты его изменения (псевдорудит и другие железосодержащие минералы). В магнитных фракциях измельченных песчаников, особенно красноцветных, свободные зерна ильменита практически отсутствуют, так как они входят в состав агрегатов с цементирующей связкой из сидерита. Поэтому даже при тонком помоле руды (<0,2 мм) не происходит полного раскрытия минералов.

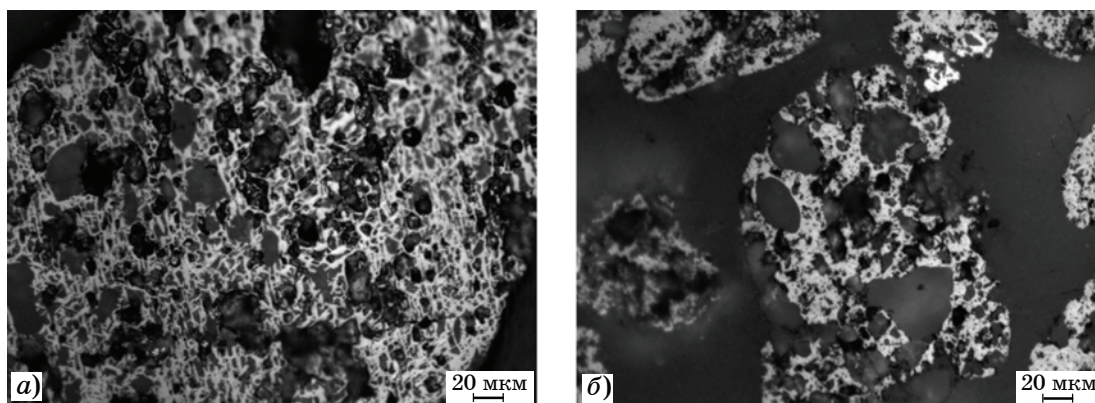
Установлено [68], что сидерит образовался при формировании песчаников Пижемского и Ярегского месторождений в гидротермальных условиях. В результате гидротермального воздействия при участии углекислого газа атомы железа выносились из



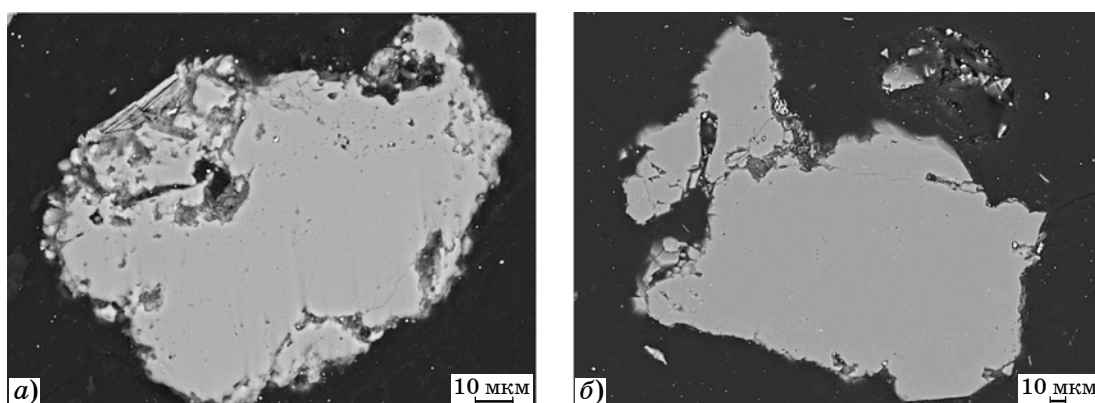
Фиг. 3. Общий вид агрегатов в крупной фракции (>1 мм) обесшламленных ильменит-лейкоксеновых сероцветных (а) и красноцветных (б) песчаников Пижемского месторождения. К — кварц



Фиг. 4. Пробы (а, б) крупной фракции (>0,63 мм) измельченного и обесшламленного песчаника Пижемского месторождения: Л — лейкоксен; И — ильменит; К — кварц; С — цементирующая связка из сидерита; Г — гематит с глинистыми минералами



Фиг. 5. Микроструктуры зерен лейкоксена (а) и измененного ильменита (б) в песчаниках. На а белое — рутил; на б белое — ильменит; на а и б темно-серое — кварц



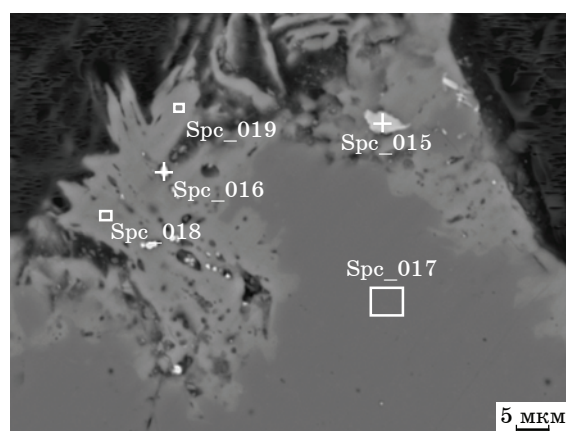
Фиг. 6. Структура зерен кварца из лейкоксеновых песчаников месторождений Тимана: а — Пижемское; б — Ярегское

кристаллической решетки исходного ильменита в виде гидрокарбоната железа $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$, который при разложении превращался в сидерит. При наличии кислорода происходило окисление части $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ с образованием гётита FeOOH и гематита Fe_2O_3 .

Во-вторых, в песчаниках зерна титаносодержащих фаз (лейкоксен и измененный ильменит) имеют сагенитовую структуру, в них оксиды титана (рутил, анатаз, ильменит, псевдорутит и др.) находятся в тесном срастании с тонкодисперсным кварцем крупностью до 1—5 мкм (фиг. 5). Это связано с тем, что в гидротермальных условиях одновременно с выносом железа образовавшиеся в зернах ильменита пустоты заполнялись ультрадисперсным кварцем, кристаллизовавшимся из приносимого гидротермальными растворами растворенного кремнезема. В зернах лейкоксена содержание SiO_2 составляет 25—35%, а в зернах измененного ильменита — 15—21%. Присутствие в таких количествах SiO_2 существенно снижает плотность титановых минералов, что отрицательно сказывается при гравитационном обогащении обесшламленных песчаников. Очистка тита-

новых минералов от «внутреннего» тонкодисперсного кварца физическими методами невозможна.

В-третьих, зерна кварца имеют неправильную форму и обладают сильно изъеденной поверхностью (фиг. 6), покрытой мелкими кристалликами вторичного кварца с примесями алюминия, калия, железа, магния и других элементов. Содержание этих примесей колеблется в широких пределах (фиг. 7, табл. 5).



Фиг. 7. Точки анализа в реакционной зоне на поверхности зерна кварца (см. табл. 5)

Результаты микрозондового анализа новообразованного слоя на поверхности зерна кварца

Точка анализа на фиг. 7	Содержание элемента, %								
	O	Mg	Al	Si	P	K	Ti	Fe	Σ
Spc_015	37,21	—	5,37	6,31	0,13	1,56	49,18	0,24	100,00
Spc_017	49,74	—	0,23	44,80	—	0,23	—	—	100,00
Spc_018	44,56	1,03	19,42	26,23	—	6,45	—	2,30	100,00
Spc_019	42,06	1,12	19,62	26,93	—	7,63	—	2,64	100,00

Таким образом, при формировании песчаников Тимана в гидротермальных условиях разложение ильменита сопровождалось химическим взаимодействием кварца с гидротермальными растворами. При этом в реакционной зоне одновременно с растворением кварца происходила кристаллизация из гидротермальных растворов кремнезема с примесями на «изъеденной» поверхности зерен кварца. По мере роста кристаллов реакционная зона расширялась, в результате чего на зернах кварца формировался слой в виде корки из SiO_2 с указанными примесями (см. табл. 5).

Неровная и изъеденная высокоразвитая поверхность зерен кварца не позволяет разделить их от зерен лейкоксена и других фаз при гравитационном обогащении песчаников, особенно Пижемского месторождения. Из-за сильного сцепления зерен кварца между собой и с зернами титансодержащих фаз резко снижается скорость их движения, в результате чего на винтовых сепараторах, концентрационных столах и на другом гравитационном оборудовании отделения легкой фракции от тяжелой не происходит. Аналогичная картина наблюдается и при флотационном обогащении лейкоксеновых песчаников. Развитая поверхность зерен кварца и присутствие на ней большого количества примесных компонентов существенно повышают флотационную активность кварца, что не позволяет селективно выделить лейкоксен из обесшламленных песчаников.

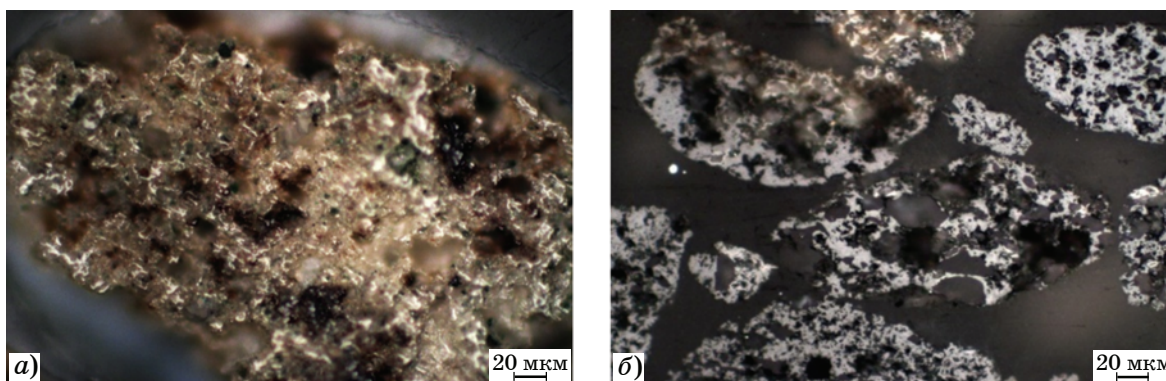
Итак, наличие плотной цементирующей сидеритовой связки, присутствие большого количества тонкодисперсного кварца внутри зерен лейкоксена и других титансодержащих фаз и сильно развитая поверхность зерен кварца делают применение физических методов обогащения для разделения лей-

коксена и ильменита в песчаниках месторождений Тимана неэффективным.

С учетом отмеченных характерных особенностей кварц-лейкоксеновых песчаников Тимана в ИМЕТ РАН на представительных пробах разных типов руд Пижемского месторождения проведены многосторонние фундаментальные исследования, в результате которых в последние годы была разработана принципиально новая технологическая схема обогащения песчаников [29, 69]. Основными продуктами обогащения по новой разработанной схеме являются: искусственный рутит, высокотитанистый ильменитовый концентрат, синтетический игольчатый волластонит, оксид железа Fe_2O_3 , цирконовый концентрат и прокаленный кварцевый песок. Одновременно предусматривается извлечение благородных, редких металлов и РЗМ. Технологическая схема является экологически чистой, безотходной и замкнутой по жидким стокам. В схеме все технологические процессы предусматривают использование стандартного промышленного оборудования.

Характеристики основных продуктов, получаемых при обогащении песчаников Пижемского месторождения по новой схеме. Приведем характеристики основных продуктов обогащения по новой схеме, разработанной в ИМЕТ РАН.

Искусственный рутит (фиг. 8, а) представляет собой высокопористый сыпучий порошок серовато-черного цвета крупностью <0,3 мм. Его состав, %: TiO_2 93—95; SiO_2 1,5—2; Al_2O_3 до 2; $\text{Fe}_{\text{общ}}$ 0,3—1,0; MnO 0,08—0,17; CaO 0,02—0,06; MgO 0,2; $(\text{Na},\text{K})_2\text{O}$ 0,05; ZrO_2 до 0,05; P_2O_5 0,2—0,3; S 0,03. Общий объем пор в зернах искусственного рутита 35—40%, что существенно повышает его реакционную способность при хлорировании в сравнении с природным рутилом и искус-



Фиг. 8. Микроструктура зерен искусственного рутила (а) и ильменита (б), полученных из песчаников Пижемского месторождения

ственным рутилом, полученным из ильменита по известным технологиям.

Высокотитанистый ильменит (фиг. 8, б) представляет собой высокопористый сыпучий порошок темно-серого цвета крупностью $<0,3$ мм. Его состав, %: TiO_2 65—67; SiO_2 1,5—2; Al_2O_3 1—2; Fe_2O_3 26—27; Cr_2O_3 0,015—0,035; MnO 1,7—1,8; CaO 0,02—0,06; MgO 0,15; $(\text{Na},\text{K})_2\text{O}$ 0,2—0,3; ZrO_2 0,06; P 0,05—0,06; S 0,01. Содержание шлакообразующих примесей в ильмените не превышает 7%. Его можно перерабатывать на искусственный рутил или подвергать электроплавке с получением титановых шлаков, содержащих 80—87% TiO_2 и 5—10% FeO , пригодных для производства пигментного TiO_2 как сернокислотным, так и хлорным способами.

Синтетический волластонит — белый тонкодисперсный игольчатый порошок состава, %: SiO_2 51; CaO 44; TiO_2 0,5; $\text{Fe}_{\text{общ}}$ 0,2; Al_2O_3 3; MnO $<0,01$; MgO $<0,01$; K_2O 0,4; P 0,03; S 0,05. Длина (L) и диаметр (D) «иголок» составляют 2—5 мкм и $\sim 0,2$ мкм соответственно. Соотношение L:D меняется от 10:1 до 20:1. Его удельная поверхность 11,2 $\text{м}^2/\text{г}$, объем внутренних пор 1,1 $\text{м}^3/\text{г}$. По характеристикам он соответствует микроигольчатым сортам волластонита (L:D = (12—20):1).

Прокаленный кварцевый песок представляет собой экологически чистый продукт, выход которого составляет около 50% массы титановой руды. Содержание остаточного TiO_2 в кварцевом песке 0,1—0,2% при содержании SiO_2 97,5—99,0%. Его можно успешно использовать как новое уникальное сырье в строительной индустрии.

Разработанную схему после определенной корректировки можно также успешно применять для обогащения похожих по составу

лейкоксовых песчаников Ярегского нефтетитанового месторождения.

С использованием разработанной в ИМЕТ РАН новой технологической схемы обогащения в ноябре 2020 г. Государственной комиссией по запасам полезных ископаемых (ФБУ ГКЗ) были утверждены запасы титановых руд Пижемского месторождения.

Выводы. 1. В результате детального анализа показано, что как по запасам, так и по качеству получаемого при обогащении руд титанового сырья наиболее перспективным для освоения является Пижемское месторождение ильменит-лейкоксовых песчаников, расположенное в республике Коми. При обогащении песчаников по разработанной в последние годы в ИМЕТ РАН технологической схеме получают: высокопористый искусственный рутил (93—95% TiO_2 , 1,5—2,0% SiO_2); высокотитанистый ильменит (65—67% TiO_2 , 1,5—2% SiO_2 , 26—27% Fe_2O_3); оксид железа; синтетический игольчатый волластонит и прокаленный кварцевый песок с высокоразвитой и химически активной поверхностью. При этом попутно извлекаются цирконий в виде цирконового концентрата и редкоземельные металлы. Разработанную схему после определенной корректировки можно также успешно применять для обогащения похожих по составу лейкоксовых песчаников Ярегского нефтетитанового месторождения.

2. Компания «РУСТИТАН» и администрация Республики Коми на базе Пижемского месторождения планируют строительство инновационного горно-металлургического комплекса по добыче и переработке руды. Проект включен в указ Президента РФ от 26.10.2020 №645 «Стратегия развития арк-

тической зоны России и обеспечения национальной безопасности до 2035 года» (пункт 25, подпункт «д» «Создание вертикально интегрированного горно-металлургического комплекса для переработки титановых руд и кварцевых (стекольных) песков Пижемского месторождения»).

3. Освоение крупнейшего Пижемского месторождения по разработанной в ИМЕТ РАН технологической схеме позволит обеспечить титановую и лакокрасочную промышленности России качественным сырьем на долгие десятилетия и будет способствовать развитию редкометальной промышленности, а также улучшит социально-экономическую среду в арктическом регионе страны. Одновременно будет возможна организация крупного производства многофункционального универсального материала — синтетического игольчатого волластонита, а также прокаленного кварцевого песка и красного железисто-оксидного пигмента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mineral Commodity Summaries // U.S. Geological Survey. 2023. 214 p.
2. Место России в мировом производстве титана и как в России решаются проблемы с сырьем [Электронный ресурс]: <https://dzen.ru/a/Y97AS-F0-xZHM7AO>.
3. Резниченко, В.А. Титаномагнетиты. Месторождения, металлургия, химическая технология / В.А. Резниченко, Л.И. Шабалин. — М.: Наука, 1986. 294 с.
4. Тагиров, Х.К. Исследование электроплавки титаномагнетитов / Х.К. Тагиров, В.А. Резниченко, А.В. Руднева, Т.П. Уколова. — М.: Изд-во АН СССР, 1954. 156 с.
5. Запарий, В.В. Титано-магниева промышленность Советского Союза и Урала [Электронный ресурс] / В.В. Запарий, В.И. Лобанов. https://elar.urfu.ru/bitstream/10995/61074/1/978-5-8295-0559-2_19.pdf.
6. Резниченко, В.А. Исследования по электротермии ильменитовых и титаномагнетитовых руд: автореф. дис. ... д-ра техн. наук / Резниченко Владлен Алексеевич. — М., 1965. 50 с.
7. Резниченко, В.А. Электротермия титановых руд / В.А. Резниченко. — М.: Наука, 1969. 208 с.
8. Резниченко, В.А. Искусственные титанаты / В.А. Резниченко, Г.А. Меняйлова. — М.: Наука, 1977. 136 с.
9. Резниченко, В.А. Электрометаллургия и химия титана / В.А. Резниченко, В.С. Устинов, И.А. Карязин, А.Н. Петрунко. — М.: Наука, 1982. 278 с.
10. Резниченко, В.А. Химическая технология титана / В.А. Резниченко, В.С. Устинов, И.А. Карязин, Ф.Б. Халимов. — М.: Наука, 1983. 246 с.
11. Процессы производства титана и его двуокиси // Сб. под ред. акад. Н.В. Агеева. — М.: Наука, 1973. 224 с.
12. Сажин, Н.П. Развитие в СССР металлургии редких металлов и полупроводниковых материалов / Н.П. Сажин. — М.: 1967. 136 с.
13. Ежов, А.О. Становление и развитие титанового производства на Урале (середина 1950-х гг. — начало 1990-х гг.). автореф. дис. ... канд. истор. наук / Ежов Аркадий Олегович. — Екатеринбург, 2018. 25 с.
14. Производство пигментного диоксида титана [Электронный ресурс]: <https://studopedia.org/10-116534.html>
15. Производство диоксида титана в Украине [Электронный ресурс]: http://www.ukrrudprom.ua/news/Ukraina_snizila_proizvodstvo_dvuokisi_titana_na_53.html
16. Отчет по теме 0,09.376-а-1 «Разработать технологию получения из титановых концентратов богатых легкоразложимых в серной кислоте титановых шлаков для производства пигментной двуокиси титана (ИМЕТ АН СССР, ЗТМК); Отчет по теме 4-23-71-72 «Разработка технологии производства пигментной двуокиси титана из шлаков, полученных из различных титаносодержащих концентратов (ЧФ ГИПИ ЛКП, СХК). — Москва, Запорожье, Челябинск, Сумы, 1971. 84 с.
17. Решение проблем получения искусственного титанового сырья с заданными технологическими свойствами и защиты окружающей среды на основе комплексного использования рудных концентратов и отходов производства // Материалы на соискание Государственной премии СССР (Институт титана, ЗТМК, БТМК, ИМЕТ им. А.А. Байкова АН СССР). — Москва, Запорожье, Березники, 1980. 171 с.
18. Садыхов, Г.Б. Разработка научных основ и технологии комплексного использования титаномagnetитов с высоким содержанием диоксида титана: автореф. дис. ... д-ра техн. наук / Садыхов Гусейнгулу Бахлул оглы. — М., 2001. 48 с.
19. Резниченко, В.А. Титаномагнетиты — сырье для новой модели производства / В.А. Резниченко, Г.Б. Садыхов, И.А. Карязин // Металлы. 1997. №6. С.3—7.
20. Садыхов, Г.Б. Особенности процессов окисления ванадийсодержащих титановых шлаков / Г.Б. Садыхов, В.А. Резниченко, И.А. Карязин, Л.О. Наумова // Металлы. 1998. №1. С.17—24.
21. Садыхов, Г.Б. Поведение оксидных фаз при автоклавном кислотном разложении титанатных продуктов / Г.Б. Садыхов, В.А. Резниченко, И.А. Карязин, Л.О. Наумова // Металлы. 1998. №4. С.17—21.
22. Садыхов, Г.Б. Исследование процессов окисления титанованадиевых шлаков с участием Na_2O и их влияние на поведение ванадия / Г.Б. Садыхов // Металлы. 2008. №6. С.1—13.
23. Садыхов, Г.Б. Новые подходы к решению проблем использования комплексного титанового и других видов труднообогатимого сырья России / Г.Б. Садыхов // Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН. 75 лет: сб. тр. — М.: Интерконтакт Наука, 2013. С.37—59.
24. Садыхов, Г.Б. Особенности фазового состава ванадийсодержащих титановых шлаков от восстановительной плавки титаномагнетитового концентрата Куранахского месторождения / Г.Б. Садыхов, К.В. Гончаров, Т.В. Олюнина, Т.В. Гончаренко // Металлы. 2010. №4. С.3—10.
25. Садыхов, Г.Б. Особенности фазовых превращений при окислении кальцийсодержащих титанованадиевых шлаков и их влияние на образование ванадатов кальция / Г.Б. Садыхов, К.В. Гончаров, Т.В. Гончаренко, Т.В. Олюнина // Металлы. 2013. №2. С.3—11.

26. Садыхов, Г.Б. Фундаментальные проблемы и перспективы использования титанового сырья в России / Г.Б. Садыхов // Изв. вузов. Чер. металлургия. 2020. Т.63. №3—4. С.178—194.
27. Тигунов, Л.П. Титановые руды России : состояние и перспективы освоения / Л.П. Тигунов, Л.З. Быховский, Л.Б. Зубков. — М. : Изд. ВИМС, 2005. 104 с.
28. Пахомов, Ф.П. Титаномagnetитовые месторождения России : минерально-сырьевая база, перспективы освоения и комплексного использования / Ф.П. Пахомов, Л.П. Тигунов, Л.З. Быховский. — М. : Изд. ВИМС, 2010. 138 с.
29. Садыхов, Г.Б. Фундаментальные проблемы обогащения кварц-лейкоксовых песчаников Тимана с получением качественного титанового сырья / Г.Б. Садыхов, К.Г. Анисонян, Ю.В. Заблоская, Т.В. Олюнина, Д.Ю. Копьев, Б.Г. Гончаров, Б.Г. Балмаев, А.С. Тужилин // Титан. 2023. №1 (77). С.4—20.
30. Титан выходит из кризиса. «ВСМПО-Ависма» планирует в два раза увеличить выпуск продукции [Электронный ресурс]. <https://www.kommersant.ru/doc/5183498>.
31. Мельников, Д.Л. Соликамский магниевый завод — стартовая площадка инноваций в России / Д.Л. Мельников, А.В. Чуб, Д.В. Дробот // Вестн. МИТХТ. 2013. Т.8. №3. С.49—57.
32. Соликамский магниевый завод — главный по редкоземам и магнию в России [Электронный ресурс] ZAVODFOTO.RU, 7 ноября 2023 : <https://dzen.ru/a/ZUNTSobTliU1HhJk>
33. Николаев, А.И. Перспективы использования Африканского месторождения перовскитовых руд как сырьевой базы для обеспечения отечественной промышленности стратегическими материалами, содержащими титан и редкие металлы / А.И. Николаев // Север промышленный. 2007. №8. С.62—64.
34. Майоров, В.Г. Изучение условий отделения тория от редкоземельных и других элементов осаждением из растворов с высоким содержанием хлорида кальция при переработке перовскита / В.Г. Майоров, А.И. Николаев, В.К. Копков // Цв. металлы. 2007. №1. С.69—71.
35. Николаев, А.И. Попутное производство РЗМ при переработке перовскитового концентрата Африканского месторождения / А.И. Николаев, В.Т. Калинин // Цв. металлы. 2013. №3. С.58—63.
36. Николаев, А.И. Перовскитовый концентрат — перспективное нетрадиционное сырье для производства титановой и редкометалльной продукции / А.И. Николаев, Л.Г. Герасимова, В.Б. Петров, В.Г. Майоров // Комплексное использование минерального сырья. 2015. №2. С.26—34.
37. Смирнов, Л.А. Металлургическая переработка ванадийсодержащих титаномagnetитов / Л.А. Смирнов, Ю.А. Дерябин, С.В. Шаврин. — Челябинск : Металлургия, Челябинское отд., 1990. 256 с.
38. Дерябин, Ю.А. Перспективы переработки чинейских титаномagnetитов / Ю.А. Дерябин, Л.А. Смирнов, А.А. Дерябин. — Екатеринбург : Сред.-Урал. кн. изд-во, 1999. 368 с.
39. Mining Review Africa. Nyanza Light Metals' plant to provide titanium dioxide pigment to Africa [Electronic resours]. Available at URL : <https://www.miningreview.com/speciality-minerals/nyanza-light-metals-plant-to-provide-titanium-dioxide-pigment-to-africa/>. (Accessed 24.01.20).
40. Строительство завода ЕВРАЗ УЗЛОВАЯ выходит на новый этап. 18.08.2022. Единый институт развития Тульской области [Электронный ресурс]. <https://invest-tula.com/news/10977/>
41. Морозов, А.А. Физико-химические основы переработки ильменит-хромит-гематитового концентрата / А.А. Морозов, Г.Б. Садыхов, Т.В. Олюнина, Т.В. Гончаренко, И.М. Зеленова // Технология металлов. 2012. №11. С.3—7.
42. Технология производства искусственного рутила за рубежом. — М. : Цветметинформация, 1976. 30 с.
43. Гармата, В.А. Титан. Свойства, сырьевая база, физико-химические основы и способы получения / В.А. Гармата, А.Н. Петрунько, Н.В. Галицкий [и др.]. — М. : Металлургия, 1983. 559 с.
44. Игнатъев, В.Д. Лейкоксен Тимана : Минералогия и проблемы технологии / В.Д. Игнатъев, И.Н. Бурцев. — СПб. : Наука, 1997. 215 с.
45. Швецова, И.В. Минералогия лейкоксена Ярегского месторождения / И.В. Швецова. — Л. : Наука, 1975. 127 с.
46. Гернгарт, И.Э. Лейкоксен — новый вид комплексного сырья / И.Э. Гернгарт. — М. : Недра, 1969. 76 с.
47. Авджиев, Г.Р. Ярегское месторождение — крупная и перспективная сырьевая база развития титановых производств в России / Г.Р. Авджиев, В.В. Коржаков // Народное хозяйство Республики Коми. 1993. Т.2. №1. С.77—83.
48. Конык, О.А. Сернокислотное разложение продуктов обогащения лейкоксового сырья / О.А. Конык // Научные доклады. Препринт. — Сыктывкар : Изд. Коми филиал АН СССР. 1985. Вып.135. 28 с.
49. Конык, О.А. Техничко-экономические основы комплексной переработки лейкоксового сырья / О.А. Конык, Н.А. Попова, Ю.Ц. Глокман, Г.Г. Белых // Научные рекомендации народному хозяйству. Препринт. — Сыктывкар : Изд. Коми НЦ УрО АН СССР, 1990. Вып.65. 48 с.
50. Чуприн, В.Ф. Разложение сильно измельченных титансодержащих концентратов серной кислотой / В.Ф. Чуприн, В.Н. Кузьмин, И.В. Барсуков [и др.] // Лакокрасочные материалы и их применение. 1976. №4. С.15, 16.
51. Ватолин, Н.А. Изменение фазового состава ярегских лейкоксовых концентратов в процессе восстановительного обжига / Н.А. Ватолин, Т.В. Сапожникова, Л.А. Овчинникова // Физико-химические основы переработки комплексных руд. Препринт. — Екатеринбург : УрО РАН, 1994. С.13—20.
52. Ватолин, Н.А. Высокотемпературная активация лейкоксового концентрата / Н.А. Ватолин, Л.И. Леонтьев, С.В. Шаврин [и др.] // Комплексная переработка металлургического сырья. Препринт. — Екатеринбург : Изд. УрО РАН, 1994. С.35—41.
53. Дмитриевский, Е.Б. [Без назв.] / Е.Б. Дмитриевский, Т.М. Бурмистрова, В.А. Резниченко // В сб. : Проблемы металлургии титана. — М. : Наука, 1967. С.90—101.
54. Батыгин, В.Г. Изучение процесса щелочного разложения титановых концентратов / В.Г. Батыгин // В сб. : Проблемы металлургии титана. — М. : Наука, 1967. С.101—108.
55. Федорова, М.Н. Химическая доводка титанового концентрата путем автоклавного выщелачивания кремневой кислотой / М.Н. Федорова // Титан и его сплавы. — М. : Изд-во АН СССР, 1963. Вып.9. С.36—41.

56. *Авджиев, Г.Р.* Некоторые новые направления в технологии доводки ярегских нефтетитановых флотационных концентратов / Г.Р. Авджиев // Записка-аннотация по работам нефтешахтной лаборатории УНГО ВНИИГАЗа. — Ухта : [Б.и.], 1968.
57. *Сысолятин, С.А.* Обескремнивание титановых концентратов методом выщелачивания в автоклаве / С.А. Сысолятин, М.Н. Федорова // Тр. ин-та Уралмеханобр. — Свердловск. : [Б.и.], 1964. Вып.11.
58. *Дмитровский, Е.Б.* Разработка схемы использования лейкоксеноносных руд / Е.Б. Дмитриевский, В.А. Резниченко, В.П. Соломаха // Титан и его сплавы. — М. : Изд-во АН СССР, 1961. Вып.5. С.13—16.
59. *Масленников, А.Н.* Получение тетрахлорида титана из титанового сырья Ярегского месторождения хлорированием в кипящем слое : автореф. дис. ... канд. хим. наук / Масленников Александр Николаевич. — М., 2017. 16 с.
60. Пат. РФ 2262544 : МПК С1. Способ переработки кварц-лейкоксенового концентрата / Федун М.Л., Баканов В.К., Пастихин В.В., Чистов Л.Б., Охрименко В.Е., Штейникова А.И., Георгиади Е.К. Заявка №2004115726/02. Заявл. 26.05.2004. Оpubл. 20.10.2005. Бюл. № 29.
61. *Садыхов, Г.Б.* Нефтеносные титановые пески Ярегского месторождения — решение проблемы титанового сырья в России / Г.Б. Садыхов, В.А. Резниченко, Ю.В. Заблоская, Т.В. Олюнина, Н.Ю. Киришчина, К.Г. Анисонян, Д.Ю. Копьев, И.М. Зеленова // Титан. 2006. №1(18). С.12—19.
62. *Анисонян, К.Г.* Исследование процесса магнетизирующего обжига лейкоксенового концентрата / К.Г. Анисонян, Г.Б. Садыхов, Т.В. Олюнина, Т.В. Гончаренко, Л.И. Леонтьев // Металлы. 2011. №4. С.62—66.
63. *Заблоская, Ю.В.* Особенности процессов автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата с участием $\text{Ca}(\text{OH})_2$ / Ю.В. Заблоская, Г.Б. Садыхов, Т.В. Гончаренко, Т.В. Олюнина, К.Г. Анисонян, Р.К. Тагиров // Металлы. 2011. №6. С.9—15.
64. *Садыхов, Г.Б.* Получение игольчатого волластонита при каталитическом автоклавном выщелачивании лейкоксенового концентрата известковым мо-
локом / Г.Б. Садыхов, Ю.В. Заблоская, К.Г. Анисонян, Д.Ю. Копьев, Т.В. Олюнина, Т.В. Гончаренко // Персп. матер. 2015. №1. С.65—72.
65. *Садыхов, Г.Б.* О комплексном использовании лейкоксеновых руд Ярегского месторождения с получением синтетических рутила и волластонита и сопутным извлечением редких и редкоземельных элементов / Г.Б. Садыхов, Ю.В. Заблоская, К.Г. Анисонян, Т.В. Олюнина // Металлы. 2016. №6. С.3—10. — (G.B. Sadykhov, Yu.V. Zablotskaya, K.G. Anisonyan, T.V. Olyunina, «Combined use of the leucoxene ores of the Yarega deposit with the formation of synthetic rutile and wollastonite and the recovery of rare and rare-earth elements». Russian Metallurgy (Metally). 2016. №11. P.1005—1011.)
66. *Макеев, А.Б.* Типоморфные особенности минералов титановых руд Пижемского месторождения / А.Б. Макеев // Минералогия. 2016. №1. С.24—49.
67. *Макеев, А.Б.* Пижемское титановое месторождение, особенности геологического строения и состава руд / А.Б. Макеев, Г.Б. Садыхов // Минерально-сырьевая база металлов высоких технологий. Освоение, воспроизводство, использование : Тр. науч.-практ. конф. — М. : ФГБУ «ВИМС», 2020. С.135—140.
68. *Садыхов, Г.Б.* Минералогическо-технологические особенности титаносодержащих песчаников Пижемского месторождения / Г.Б. Садыхов, А.Б. Макеев, Д.Ю. Копьев, К.Г. Анисонян, Ю.В. Заблоская, Т.В. Олюнина, Б.Г. Балмаев // Металлы. 2021. №5. С.117—129. — (G.B. Sadykhov, A.B. Makeyev, D.Y. Kopyev, K.G. Anisonyan, Ju.V. Zablotskaya, T.V. Olyunina, B.G. Balmaev, «Mineralogical and technological features of the titanium-bearing sandstones of the Pizhenskoye deposit». Russian Metallurgy (Metally). 2021. №9. P.1143—1154.)
69. Пат. РФ 2779624 : МПК С1. Способ переработки кварц-лейкоксеновых концентратов с получением искусственного пористого рутила, синтетического игольчатого волластонита и прокаленного кварцевого песка / Садыхов Г.Б., Анисонян К.Г., Заблоская Ю.В., Олюнина Т.В., Копьев Д.Ю., Балмаев Б.Г. Макеев А.Б. Заявка №2021134186. Заявл. 23.11.2021. Оpubл. 12.09.2022.