

УДК 66.061.34

DOI: 10.15372/KhUR2022380

EDN: KSOLCL

Обогащение и переработка ильменитовых руд из Вьетнама

Ш. Х. ЛЕ, В. А. КАРЕЛИН, И. И. ЖЕРИН, Н. В. КАРЕЛИНА, Б. Т. КИЕУ

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Томск (Россия)**E-mail: vakarelin@tpu.ru*

(Поступила 19.09.21; после доработки 28.12.21)

Аннотация

Методами электромагнитной, электростатической сепарации и флотации проведены исследования процесса обогащения ильменитовых руд месторождения Ха Тинь (Вьетнам). Определены зависимости массы полученной магнитной фракции от силы тока и степени обогащения при разном количестве стадий магнитной сепарации. Изучены условия изменения концентрации титанового продукта от напряжения на электродах в процессе электростатической сепарации. Показано, что в процессе сепарации происходит отделение тяжелой магнитной фракции от пустой породы, а при последующей флотации обеспечивается высокая эффективность отделения рутила от компонентов примесей. При флотационном обогащении продукта после процессов сепарации установлено, что эффективность процесса зависит от концентрации титана в обогащаемом продукте. В результате обогащения получают ильменитовый концентрат, содержащий более 50 мас. % TiO_2 , который соответствует самым жестким рыночным требованиям. Описаны конструкции лабораторной установки и реактора фторирования, а также материалы, применяемые для их изготовления. Проведено подробное описание методики выполнения исследований. При проведении фторирования полученного концентрата молекулярным фтором исследованы зависимости степени превращения от времени и температуры фторирования (S-образные кривые). Установлено, что в течение 5 мин при 700 °С обеспечивается полнота протекания процесса (степень превращения более 98 %). На основании кинетических уравнений выполнен анализ особенностей фторирования полученного концентрата. Определены энергия активации и предэкспоненциальный множитель в кинетическом уравнении Яндера. Показано, что кинетика фторирования лимитируется процессами диффузии (подводом и отводом реагентов), а не скоростью самой химической реакции.

Ключевые слова: ильменитовая руда и концентрат, магнитная и электростатическая сепарация, флотация, фторирование, степень превращения, кинетическое уравнение, тетрафторид титана, коэффициент корреляции, энергия активации

ВВЕДЕНИЕ

Вьетнам является одним из основных производителей ильменитовых руд в мире [1]. Объем добычи титановых руд во Вьетнаме составляет ~8 % от количества добываемых титановых руд в мире. Месторождение Ха Тинь, расположенное на прибрежной территории, – одно из наиболее хорошо разработанных и перспективных месторождений титана во Вьетнаме. Для последующей химической переработки руд этого ме-

сторождения необходимо выполнить их обогащение. В настоящее время титановые руды обогащают методами электромагнитной [2–6], электростатической сепарации [7–11] и флотации [12–16].

Основная трудность при проведении обогащения титановых руд – совместное присутствие в них ильменита и рутила. В процессе обогащения эти минералы хорошо отделяются от пустой породы, но для разделения тяжелой фракции титановых минералов необ-

ходимо применение специальных методов и условий обогащения.

Не менее важна технология химической переработки полученных ильменитовых концентратов (ИК), относящихся к разряду трудно вскрываемых. Обычно их перерабатывают сернокислотным (сульфатным) и хлоридным методами [17–19], а также способами, предложенными в последнее время [20–22]. Однако эти методы связаны с образованием значительного количества токсичных отходов в процессе переработки и необходимостью их последующей нейтрализации. Поэтому в странах, перерабатывающих титановые концентраты, объемы переработки жестко ограничиваются правительствами этих стран из-за катастрофически сильного воздействия на экологию [23].

Данная работа продолжает исследования авторов по разработке оригинальных способов обогащения ильменитовых руд, позволяющих получить ИК, отвечающие самым жестким требованиям мирового рынка [24–26]. Дальнейшую химическую переработку полученных ИК предложено проводить фторидным методом путем фторирования концентратов молекулярным фтором [27]. Предлагаемая фторидная технология позволяет избежать загрязнения окружающей среды как фторирующим реагентом, так и продуктами – фторидами примесей, за счет их многократного рецикла в процессе и использования при дальнейшей глубокой переработке [28]. Одна из ключевых стадий предлагаемой фторидной технологии – фторирование молекулярным фтором – подробно рассмотрена в настоящей работе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Ильменитовая руда месторождения Ха Тинь (Вьетнам).

Олеат натрия (вспениватель, собиратель, коалескатор, NaOl) – натриевая соль олеиновой кислоты, $\text{NaC}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2$.

Серная кислота, гидроксид натрия (регуляторы кислотности среды).

Молекулярный фтор.

Аргон.

Объект исследования

Концентрация оксидов основных компонентов в исследуемой ильменитовой руде составля-

ет, мас. %: титана (TiO_2) – 27.66; железа (Fe_2O_3) – 14.62; циркония (ZrO_2) – 9.23; кремния (SiO_2) – 4.52; церия (CeO_2) – 0.18; гафния (HfO_2) – 0.17; ниобия (Nb_2O_5) – 0.11; ванадия (V_2O_5) – 0.044.

Оборудование

Для разделения руды использовали электромагнитный валковый сепаратор ЭВС-10/5 (Россия), обладающий максимальной магнитной индукцией в рабочей зоне не менее 1.7 Тл при диаметре и длине рабочей части валка 100 и 50 мм соответственно. Производительность электростатического сепаратора барабанного типа “ЭЛКОР-1” (Россия), предназначенного для обогащения руд, составляет 50 кг/ч; крупность обрабатываемого материала – 0.04–5.0 мм; диаметр и длина осадительного электрода (барабана) – 240 и 250 мм соответственно; максимальное напряжение на высоковольтных электродах – 40 кВ. Вместимость камеры флотационной машины ФМФ-3(л) (Россия) составляет 3 л, диаметр импеллера – 55 мм.

Анализы полученных образцов выполнены с помощью спектрометра ARL EQUINOX 100 XRD & ARL QUANT’X XRF (Thermo Fisher Scientific, Швейцария), предназначенного для измерения концентрации веществ методом дифракции рентгеновских лучей (EDXRF).

Схема установки и реактора фторирования ИК показаны на рис. 1 и 2 соответственно. Основные элементы установки (см. рис. 1) – источники аргона 1 и фтора 6, устройства для измерения их расхода 4, смесительная 5 и реакционная камеры 9, которые соединяются между собой трубопроводами. Компоненты газовой смеси смешивают стационарным смесителем 5, представляющим собой сосуд удлиненной формы, с одного конца которого вводят исходные компоненты, а с другого отводят образующуюся смесь. Для улучшения смешивания применяют механический смеситель 8, состоящий из цилиндрического корпуса, внутри которого находится пористая насадка из никеля. Температуру фторирования (до 700 °С) измеряют хромель-алюмелевыми термопарами, установленными в карманах из монель-металла. Выделение захваченного порошка ИК из отходящего газового потока проводят в специальной камере 11.

В реакторе фторирования (см. рис. 2) предварительно подготовленную смесь фтора с аргоном подают через форсунки 1 в нижней части аппарата. Образец исходного ИК подают в ре-

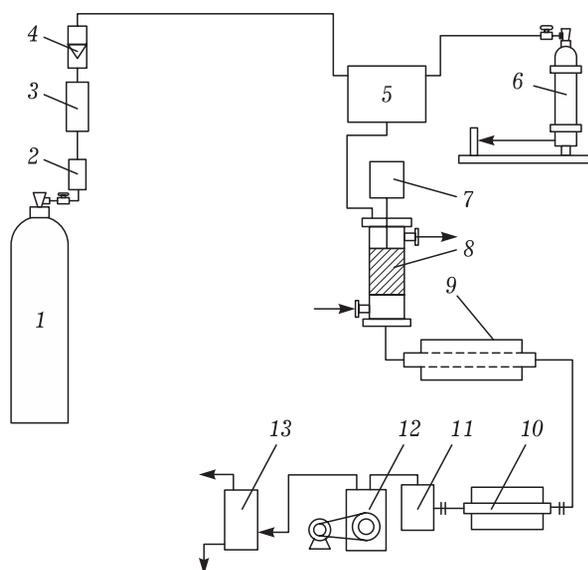


Рис. 1. Схема лабораторной установки фторирования ильменитового концентрата: 1 – баллон с Ar; 2, 3 – фильтры; 4 – ротаметр; 5, 8 – стационарный и механический смесители F_2 с Ar; 6 – баллон с F_2 ; 7 – держатель металлокерамической насадки; 9 – реактор фторирования; 10 – камера охлаждения газовой смеси; 11 – емкость отделения захваченной твердой фазы; 12 – вакуумнасос; 13 – скруббер удаления избытка фтора.

акционную камеру механизмом 2. Для регулирования подачи смеси F_2 с Ar служат патрубки 3. Индукторы 5 расположены на керамической вставке 4 и подложке 6. Изменение массы подложки фиксируется регистратором 7.

Образующиеся при фторировании твердые и газообразные фториды являются коррозионно-активными веществами. В отсутствии паров воды никель, медь, хром, сплавы монель, инконель, нихром являются коррозионно-стойкими в среде газообразных фторидов и фтора до $300\text{ }^\circ\text{C}$, так как на их поверхности образуется плотная пленка нелетучих фторидов, защищающая материал от коррозии. Нержавеющая сталь 12X18H9T устойчива до $150\text{ }^\circ\text{C}$. При более высоких температурах необходимо применять никель или его сплавы [29].

Методики исследования

Для проведения исследований образцов ильменитовой руды и продуктов ее обогащения EDXRF-методом измеряли их отражение в течение 15 мин под действием излучения CuK_α с PVC-фильтром для уменьшения флуоресценции Fe, а также излучения CoK_α . Таким образом определяли концентрацию четырех компонентов – титана, железа, алюминия и кремния.

Перед проведением анализа выполняли калибровку спектрометра. Для этого подготавливали стандартные образцы титана, железа, алюминия и кремния из соответствующих оксидов. Масса каждого образца составляла 5 г. Эти образцы тщательно перемешивали, затем по 2 г каждого образца помещали в специальные кюветы, дно которых выполнено из отражающей пленки.

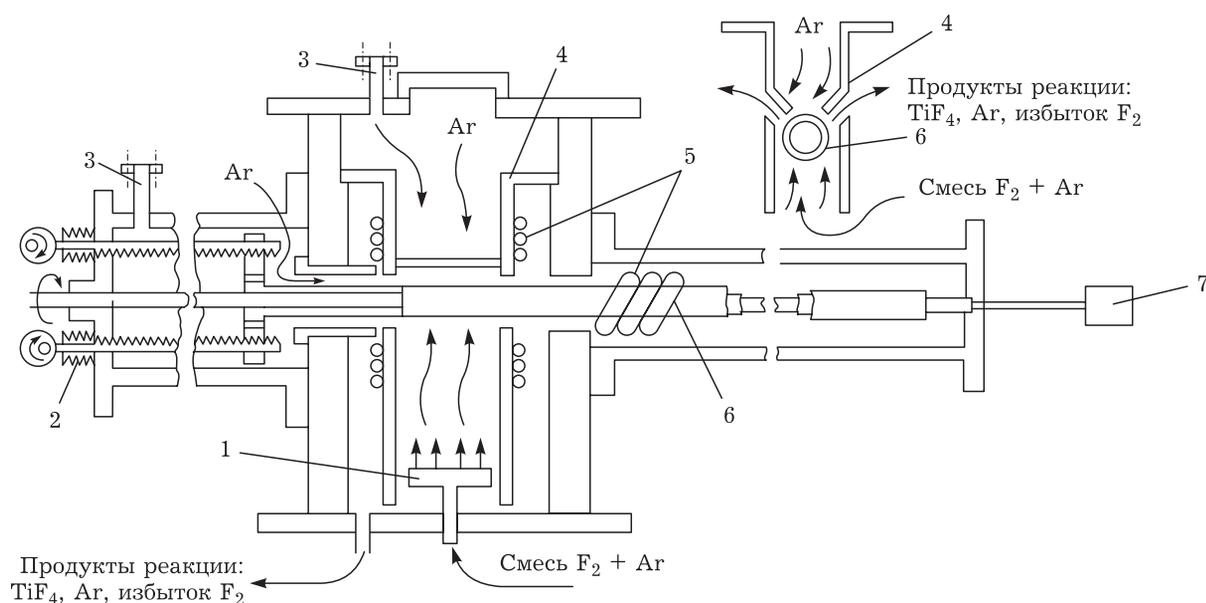


Рис. 2. Схема реактора фторирования ильменитового концентрата: 1 – форсунка; 2 – механизм перемещения; 3 – патрубки подачи фтора и азота; 4 – керамическая вставка; 5 – индукторы (для нагрева подложки); 6 – подложка; 7 – регистратор изменения массы подложки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение процесса
электромагнитной сепарации руд

Проведено четыре стадии обогащения исследованной руды методами электромагнитной сепарации. Показано, что с возрастанием количества стадий при увеличении силы тока концентрация ильменита в магнитной фракции повышается (рис. 3, а), но количество магнитной фракции уменьшается (см. рис. 3, б). Наилучшие результаты достигаются при проведении процесса в три стадии.

Изучение процесса
электростатической сепарации

Исследованы особенности обогащения вьетнамских ильменитовых руд методом электростатической сепарации (рис. 4). Установлено, что при увеличении напряжения между электродами сепаратора с 25 до 35 кВ изменяется распределение целевых компонентов (титановых минералов) в десяти ячейках сепаратора.

Результаты показывают, что титан и железо в основном распределяются в ячейках с 1 по 5 в зависимости от напряжения между электродами сепаратора. Распределение компонентов не изменилось при достижении напряжения 30 кВ и более. Таким образом, чтобы процесс разделения происходил эффективно, напряжение, подаваемое на устройство, должно быть не менее 30 кВ.

Особенности флотационного обогащения

Изучено влияние концентрации TiO_2 (C_{TiO_2}) в ильменитовой руде на эффективность флотации. Как показано на рис. 5, эффективность зависит от концентрации титана в исходной руде. Чем последняя больше, тем выше степень обогащения (η) и тем выше концентрация оксида титана в полученном продукте. Это можно объяснить следующим: чем большее количество примесей находится в исходной руде, тем большее влияние они будут оказывать на флотацию за счет их перехода в пенную фазу. Эффективность флотации возрастает при C_{TiO_2} в руде более 20 мас. % и $\eta > 80$ %. При этом C_{TiO_2} в обогащенном продукте может достигать ~39 %.

Показано, что в диапазоне C_{TiO_2} в руде 30–50 мас % и выше η изменяется незначительно – от 79 до 86 % (рис. 6). При C_{TiO_2} в руде менее 22 мас. % (см. рис. 4) C_{TiO_2} в обогащенном продукте возрастает гораздо быстрее, чем в области высоких концентраций. Например, при возрастании C_{TiO_2} в исходной руде от 30 до 40 % (см. рис. 5) C_{TiO_2} в пенной фракции возрастает только на 5 % (с 38.91 до 43.60 %). При C_{TiO_2} в руде более 40 % C_{TiO_2} в полученном продукте увеличивалась еще медленнее, хотя η была высокой и достигала ~86 %. Причина этого в высокой концентрации Fe_2O_3 в руде, при которой ее флотационные свойства недостаточно хорошие.

Исходя из условий проведения исследований (величины pH среды, концентрации NaOH (г/л), времени протекания процесса), флотация при высоком содержании TiO_2 в исходном материа-

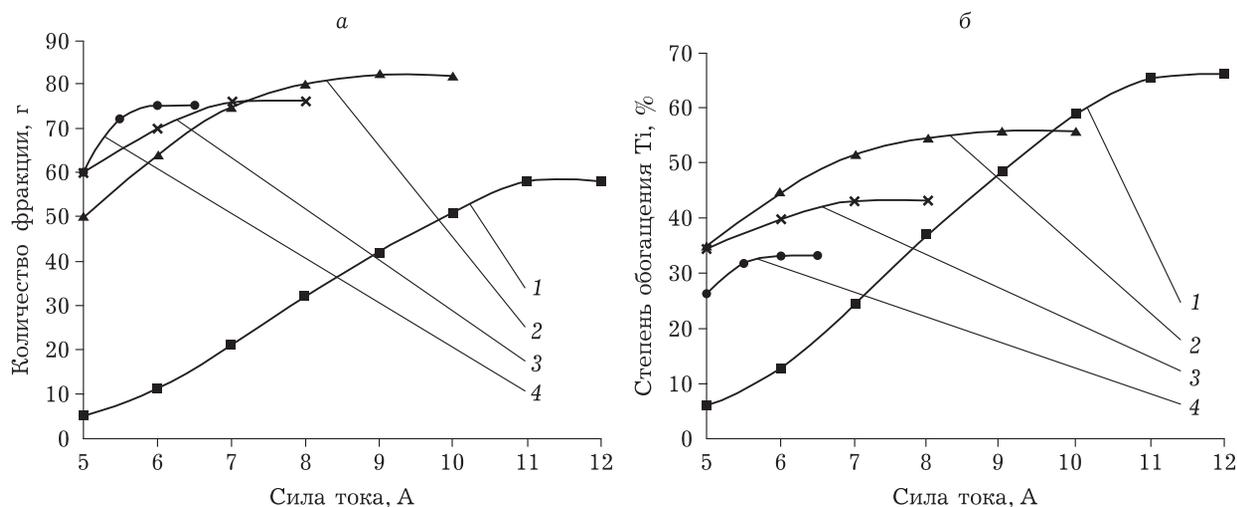


Рис. 3. Изменение количества полученной магнитной фракции от силы тока (а) и степени обогащения (б) по стадиям электромагнитной сепарации: после первой (1), второй (2), третьей (3) и четвертой стадии (4).

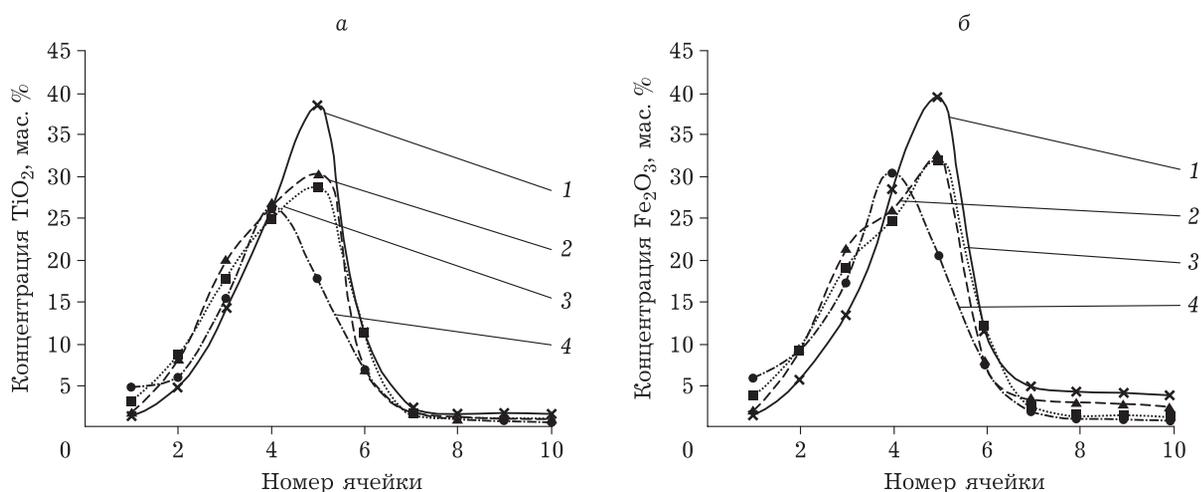


Рис. 4. Зависимость концентрации TiO_2 (а) и Fe_2O_3 (б) в продукте в ячейках сепаратора от напряжения между электродами, кВ: 25 (1), 27,5 (2), 30 (3), 35 (4).

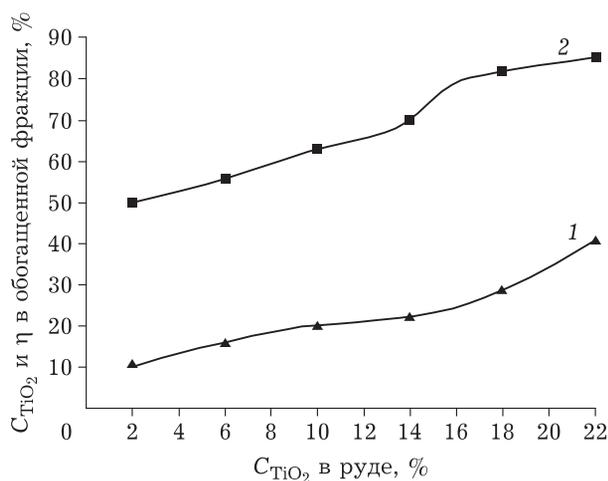


Рис. 5. Зависимость эффективности флотации от концентрации TiO_2 (C_{TiO_2} , диапазон концентраций 2–22 %) в ильменитовой руде: 1 – C_{TiO_2} в обогащенной фракции; 2 – степень обогащения (η). Условия флотации: $C_{\text{NaOH}} = 0.36$ г/л, pH 6.5–7.5, время реакции 10 мин.

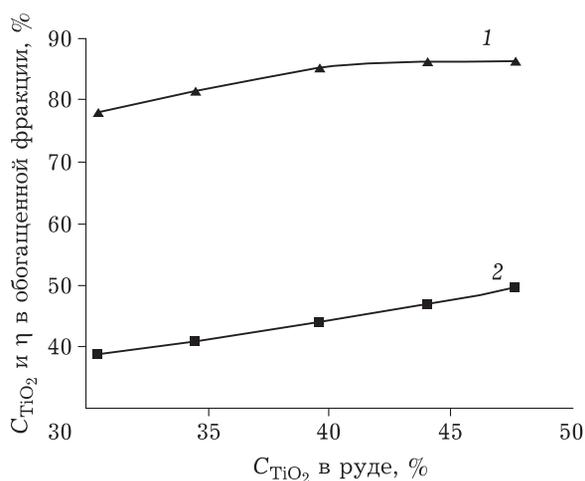


Рис. 6. Зависимость эффективности флотации от концентрации TiO_2 (C_{TiO_2} , диапазон концентраций 30–50 %) в ильменитовой руде: 1 – C_{TiO_2} в обогащенной фракции; 2 – степень обогащения (η). Условия флотации: $C_{\text{NaOH}} = 0.33$ г/л, pH 3.4–7, время реакции 10 мин.

ле (>30 %) приводит к получению очищенных титановых продуктов или разделению титаносодержащих концентратов (ильменита и рутила). В кислой среде (при pH 3.5–4) ильменит отделяется от рутила, а при pH 6–8 происходит отделение легких компонентов от тяжелых.

Уравнение для расчета степени обогащения η зависит от концентрации TiO_2 в исходной руде:

$$\eta = \frac{C_{\text{TiO}_2}^{\text{к}} \cdot m_{\text{к}}}{C_{\text{TiO}_2}^{\text{р}} \cdot m_{\text{р}}}$$

где $C_{\text{TiO}_2}^{\text{к}}$ и $C_{\text{TiO}_2}^{\text{р}}$ – концентрация TiO_2 в полученном концентрате и обогащаемой руде соответственно; $m_{\text{к}}$, $m_{\text{р}}$ – массы концентрата и руды соответственно.

Например, если $C_{\text{TiO}_2}^{\text{к}} = 30.45$ % и $C_{\text{TiO}_2}^{\text{р}} = 38.91$ %, а массы концентрата и руды составляют $m_{\text{к}} = 12.3$ г (из эксперимента) и $m_{\text{р}} = 20$ г, то

$$\eta = \frac{30.45 \cdot 12.3}{38.91 \cdot 20} = 78.12 \%$$

Таким образом, при обогащении вьетнамских ильменитовых руд методами электромагнитной, электростатической сепарации и флотации, результаты которых приведены в табл. 1, концентрация целевого компонента (TiO_2) постепенно возрастает. В обогащенном ИК она становится выше 50 мас. %. Такие концентраты вполне пригодны для последующей переработки фторированием с использованием молекулярного фтора.

ТАБЛИЦА 1

Концентрация TiO_2 в продукте после обогащения методами электростатической, электромагнитной сепарации и флотации

Стадия обогащения	Концентрация TiO_2 , мас. %
Исходная ильменитовая руда	27.66
Электростатическая сепарация (при напряжении 30 кВ)	30.24
Электромагнитная сепарация (при силе тока 11 А):	
двухстадийный процесс	47.58
трехстадийный процесс	48.68
четырёхстадийный процесс	48.71
Флотация (концентрация олеата натрия 0.35 г/л)	51.74

Фторирование ильменитового концентрата молекулярным фтором

В результате обогащения получен ИК, содержащий следующие количества оксидов компонентов, %: TiO_2 51.74; FeO 23.31; Fe_2O_3 16.73; MnO 3.35; SiO_2 2.48; CaO 0.06; MgO 0.23; Al_2O_3 1.02; V_2O_5 0.14; P_2O_5 0.12; Cr_2O_3 0.05; U 0.0002; Th 0.005.

Кинетические особенности фторирования ИК молекулярным фтором изучали с использованием порошкообразных образцов, гранулометрический состав которых варьировался в пределах от $9 \cdot 10^{-7}$ до $8 \cdot 10^{-4}$ м с удельной поверхностью в пределах 3–5 м²/г. В ходе проведения процесса при контролируемой температуре непрерывно фиксировали массу образца. Для отвода выделяющегося при фторировании тепла и создания изотермических условий фтор разбавляли инертным газом – аргоном.

Установлено, что при 550 °С и ниже фторирование протекает медленно, вероятно, с образованием промежуточных оксифторидов титана, закрывающих поверхность исходных частиц. При более детальном анализе непрофторированного остатка оставался порошок серо-коричневого цвета, состав которого изменялся от периферии к центру частицы: глубинная часть имела оболочку темного цвета, при проведении анализа фтора в ней не обнаружено. Скорость процесса становится заметна только при 550 °С, а при 700 °С процесс протекает более интенсивно и удаление тетрафторида титана происходит через 8–10 мин.

В температурном диапазоне 400–700 °С выполнены исследования зависимости степени превращения (α) от времени фторирования (τ) (рис. 7). Эти зависимости имеют S-образную структуру, которая свойственна взаимодействиям в системе “твердое – газ” [30].

При фторировании ИК количество твердого продукта увеличивается за счет образования

FeF_3 , поэтому степень превращения α рассчитывали по уравнению

$$\alpha = \frac{m_i - m_0}{m_{max} - m_0}$$

где m_0 – начальная масса образца, г; m_i – масса образца в момент времени фторирования τ_i , г; m_{max} – масса образца при максимальном времени фторирования τ_{max} , г.

Кинетические зависимости характеризуются тремя участками. Первый участок – начальный период, в котором скорость процесса очень мала и фторирование протекает за счет образования промежуточных оксифторидов элементов, входящих в состав ИК [31]. В этот период образуется поверхность раздела фаз, состоящая из частично профторированных компонентов исходного концентрата. За счет диффузии фтора в объеме частиц начинается образование про-

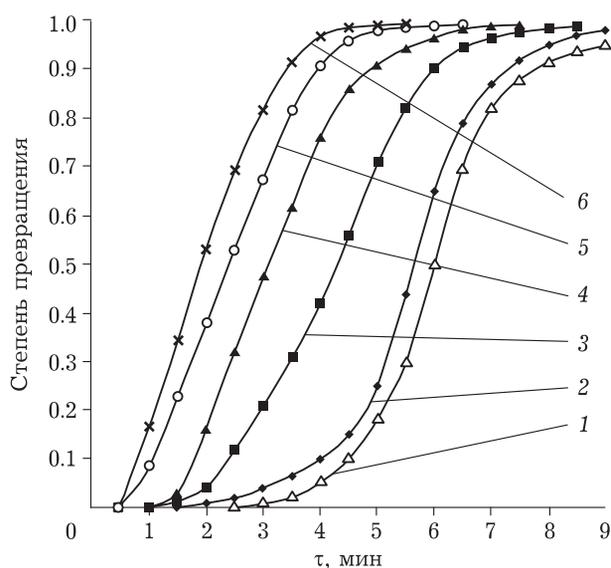


Рис. 7. Зависимость степени превращения в системе “ильменитовый концентрат – фтор” от времени (τ) и температуры фторирования: 400 (1), 500 (2), 550 (3), 600 (4), 650 (5), 700 °С (6).

ТАБЛИЦА 2

Значения E_a и K_0 процесса фторирования ильменитового концентрата молекулярным фтором, рассчитанные различными методами

Модель	Уравнение	E_a , кДж	K_0	Величина достоверности аппроксимации (R^2)
Гистлинга	$1 - (1 - \alpha)^{2/3} = k\tau$	45.74	0.43	0.8988
Яндера	$(1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2 = k\tau$	37.60	0.81	0.9383
Сокращающегося цилиндра	$1 - (1 - \alpha)^{1/2} = k\tau$	35.80	0.01	0.9211
Проута–Томпкинса	$\ln(\alpha/(1 - \alpha)) = k\tau + C$	94.79	17.29	0.9129
Казеева–Ерофеева	$\ln(-\ln(1 - \alpha)) = n \ln \tau + \ln k$	108.91	$1.62 \cdot 10^6$	0.9306
Сокращающейся сферы	$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k\tau$	34.65	0.90	0.9345

Примечание. Здесь и в табл. 3: E_a – кажущаяся энергия активации; K_0 – предэкспоненциальный множитель; α – степень превращения ильменитового концентрата; k – константа скорости реакции; τ – время фторирования; T – температура процесса.

межуточных компонентов исходного концентрата. Второй участок характеризуется постепенным увеличением скорости фторирования до максимальной. В результате вид кинетических кривых зависит от изменения положения поверхности раздела фаз, т. е. от толщины слоя твердых частиц, в котором протекает процесс их взаимодействия с газовой фазой. На третьем участке скорость процесса падает за счет улетучивания газообразных и формирования нелетучих фторидов в виде новых частиц [32]. Фторирование, протекающее при 400 °С, характеризуется большим временем реагирования. При увеличении температуры до 550–700 °С скорость существенно возрастает за счет перехода в фазу горения, протекающую с выделением значительного количества тепла.

При описании полученных результатов использованы кинетические уравнения, где k – константа скорости реакции фторирования: Гистлинга $1 - (1 - \alpha)^{2/3} = k\tau$; Яндера $(1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2 = k\tau$;

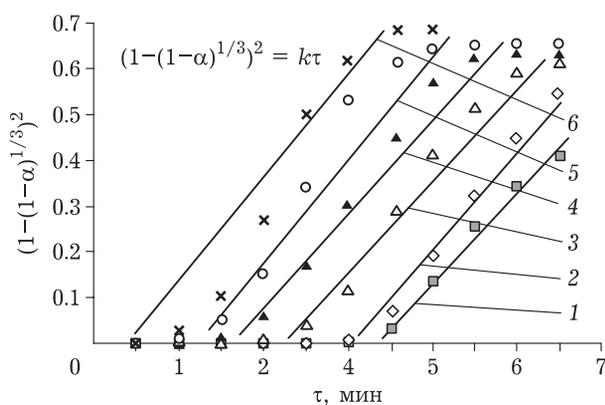


Рис. 8. Зависимость $(1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2$ от времени (τ) при температурах фторирования: 400 (1), 500 (2), 550 (3), 600 (4), 650 (5), 700 °С (6).

сокращающегося цилиндра $1 - (1 - \alpha)^{1/2} = k\tau$; Проута–Томпкинса $\ln(\alpha/(1 - \alpha)) = k\tau + C$; Казеева–Ерофеева $\ln(-\ln(1 - \alpha)) = n \ln \tau + \ln k$; сокращающейся сферы $1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k\tau$. В результате рассчитаны величины энергии активации (E_a) и предэкспоненциального множителя (K_0), представленные в табл. 2.

Величина достоверности аппроксимации ($R^2 = 0.9383$), наиболее близкая к единице, получена при описании процесса с помощью уравнения Яндера. Линейная зависимость в координатах $\ln k - (1000/T)$, где T – температура процесса, характерна для всего фторирования кроме начальной и конечной стадий. Отклонение от прямолинейной зависимости в начале процесса обусловлено заполнением системы аргоном, необходимым для удаления воздуха из системы; на конечной стадии процесса образуются твердые нелетучие фториды, в частности трифторид железа. Предложенная модель фторирования частиц ИК полностью соответствует полученным экспериментальным кинетическим результатам.

Отклонение от линейности в системе “время – величина $(1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2$ ”, происходящее при завершении фторирования, объясняется тем, что частицы ИК при реагировании со фтором с разной скоростью образуют как летучие, так и нелетучие фториды. Кроме того, превращение оксифторида железа в трифторид определяет кинетику процесса и является его лимитирующей стадией. Из данных рис. 8 рассчитаны константы скорости k процесса фторирования ИК при различных температурах T (табл. 3).

По наклону прямой в аррениусовских координатах определена кажущаяся энергия активации E_a и предэкспоненциальный множитель K_0 процес-

са фторирования ИК молекулярным фтором при использовании уравнения Яндера (рис. 9).

Кинетическое уравнение фторирования ИК имеет вид:

$$(1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2 = 0.81e^{-\frac{37.6}{RT}}$$

Величина кажущейся энергии активации $E_a = 37.6$ кДж свидетельствует о том, что лимитирующей стадией фторирования являются процессы диффузии (т. е. подвод газообразного фтора к поверхности частиц ИК и отвод образовавшихся газообразных фторидов из объема и от поверхности полученных в результате проведения процесса частиц), а не кинетика фторирования (т. е. скорость взаимодействия твердого материала с фторирующим реагентом).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при проведении обогащения ильменитовых руд показана эффективность применения процессов электромагнитной и электростатической сепарации, а также методов флотационного обогащения. Электромагнитная сепарация позволяет обеспечить полноту отделения магнитной фракции от немагнитной при проведении трех последовательных процессов обогащения (в три стадии). Основным преимуществом электростатической сепарации является обеспечение высокой степени концентрирования ильменита (концентрация TiO_2 составляет ~40 %) при однократном проведении процесса. В этом заключается особенность электростатического обогащения исследуемых ильменитовых руд.

Последующее флотационное обогащение с использованием олеата натрия в качестве собирателя (вспенивателя) позволяет обеспечить как дальнейшее увеличение содержания ильменита в целевом продукте, так и отделить рутил от пустой породы из немагнитной фракции. В результате обогащения по предложенной методике получают ИК, в которых содержание TiO_2 превышает 50 %. Такие концентраты по их качеству могут соперничать даже с концентратами австралийского производства, в которых содержание ильменита немного ниже 50 % [33].

При взаимодействии полученных ИК с молекулярным фтором происходит самопроизвольное нагревание системы и трансформация оксидов, входящих в состав этих концентратов, в летучие и нелетучие фториды.

В результате проведения кинетических исследований процесса фторирования ИК молекулярным фтором изучены зависимости степени превращения во времени в температурном диапазоне

ТАБЛИЦА 3
Расчетные кинетические величины (по уравнению Яндера) процесса фторирования ильменитового концентрата молекулярным фтором

Температура		1000/T, 1/K	k, мин ⁻¹	ln k
°C	K			
400	673	1.486	0.042	-3.169
500	773	1.294	0.056	-2.884
550	823	1.215	0.072	-2.625
600	873	1.145	0.074	-2.607
650	923	1.083	0.076	-2.576
700	973	1.028	0.081	-2.515

Примечание. Обозн. см. табл. 2.

400–700 °C. Показано, что наилучшие результаты получаются при 700 °C. Дальнейшее увеличение температуры нецелесообразно, поскольку существенным становится процесс взаимодействия молекулярного фтора с материалом стенок реактора фторирования – монель-металлом. Выполнена математическая обработка количественных данных по взаимодействию компонентов концентрата с использованием кинетических уравнений Гистлинга, Яндера, сокращающегося цилиндра, Проута–Томпкинса, Казеева–Ерофеева и сокращающейся сферы. Установлено, что наиболее точно процесс описывается уравнением Яндера.

В результате определены значения кажущейся энергии активации (37.6 Дж/моль) и предэксп-

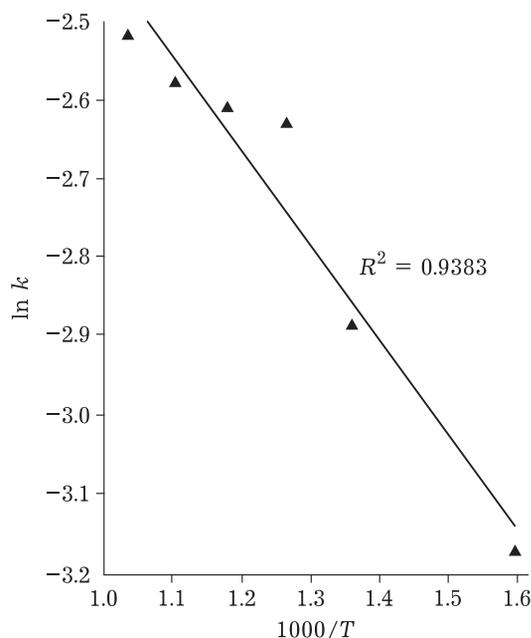


Рис. 9. Зависимость $\ln k$ (k – константа скорости процесса фторирования) от обратной температуры (T) при расчете по уравнению Яндера $(1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2 = kt$.

понижения множителя ($k = 0.81 \text{ мин}^{-1}$) процесса фторирования ИК молекулярным фтором.

Авторы выражают благодарность директору Инженерной ядерно-технологической школы Национального исследовательского Томского политехнического университета О. Ю. Долматову за предоставленную возможность проведения исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhang Y., Fang Z. Z., Sun P., Zheng S., Xia Y., Free M. A perspective on thermochemical and electrochemical processes for titanium metal production // *JOM*. 2017. Vol. 69, No. 10. P. 1861–1868.
- Zhao X., Meng Q., Yuan Z., Li L., Zhang Y. Effect of sodium silicate on the magnetic separation of ilmenite from titanite by magnetite selective coating // *Powder Technology*. 2019. Vol. 344. P. 233–241.
- Gyllén A., Knutsson P., Lind F., Thunman H. Magnetic separation of ilmenite used as oxygen carrier during combustion of biomass and the effect of ash layer buildup on its activity and mechanical strength // *Fuel*. 2020. Vol. 269. Art. 117470.
- Zhai J., Chen P., Sun W., Chen W., Wan S. A review of mineral processing of ilmenite by flotation // *Minerals Engineering*. 2020. Vol. 157. Art. 106558.
- Zeng J., Chen L., Yang R., Tong X., Ren P., Zheng Y. Centrifugal high gradient magnetic separation of fine ilmenite // *International Journal of Mineral Processing*. 2017. Vol. 168. P. 48–54.
- Chen G., Chen J., Li J., Guo Sh., Srinivasakannan C., Peng J. Optimization of combined microwave pretreatment–magnetic separation parameters of ilmenite using response surface methodology // *Powder Technology*. 2012. Vol. 232. P. 58–63.
- Mehdilo A., Irannejad M., Rezai B. Chemical and mineralogical composition of ilmenite: Effects on physical and surface properties // *Minerals Engineering*. 2015. Vol. 70. P. 64–76.
- Miya K., Otomo J. Improvements in reaction kinetics and stability of ilmenite as oxygen carrier by surface modification with calcium titanate in redox cycles of chemical-looping systems // *Chemical Engineering Journal*. 2017. Vol. 327. P. 257–267.
- Vos Y. D., Jacobs M., Voort P. V. D., Driessche I. V., Snijders F., Verberckmoes A. Development of stable oxygen carrier materials for chemical looping processes – A review // *Catalysts*. 2020. Vol. 10, No. 8. Art. 926.
- Babu N., Vasumathi N., Bhima Rao R. Recovery of ilmenite and other heavy minerals from Teri sands (Red sands) of Tamil Nadu, India // *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*. 2009. Vol. 8, No. 2. P. 149–159.
- Falconer A. Gravity separation: Old technique/new methods // *Physical Separation in Science and Engineering*. 2003. Vol. 12, No. 1. P. 31–48.
- Zhang H., Zeng J., Xie H., Guan C., Chen L. Enhanced separation for ilmenite tailings with a novel HGMS-flotation process // *Separation Science and Technology*. 2020. Vol. 55, No. 4. P. 752–760.
- Shu K., Xu L., Wu H., Fang S., Wang Z., Xu Y., Zhang Z. Effects of ultrasonic pre-treatment on the flotation of ilmenite and collector adsorption // *Minerals Engineering*. 2019. Vol. 137. P. 124–132.
- Zhai J., Chen P., Sun W., Chen W., Wan S. A review of mineral processing of ilmenite by flotation // *Minerals Engineering*. 2020. Vol. 157. Art. 106558.
- Cai J., Deng J., Wen S., Zhang Y., Wu D., Luo H., Cheng G. Surface modification and flotation improvement of ilmenite by using sodium hypochlorite as oxidant and activator // *Journal of Materials Research and Technology*. 2020. Vol. 9, No. 3. P. 3368–3377.
- Du Y., Meng Q., Yuan Z., Zhao X., Xu Y. Impact of acid surface pretreatment on the flotation of ilmenite and titanite and its functional mechanism // *Powder Technology*. 2020. Vol. 376. P. 622–630.
- Сергеев В. В., Галицкий Н. В., Киселев В. П., Козлов В. М. *Металлургия титана*. Изд. 2. М.: Metallurgy, 1971. 320 с.
- Гармата А. А., Гуляницкий Б. С., Крамник В. Ю., Липкес Я. М., Серяков Г. В., Сучков А. Б., Хомяков П. П. *Металлургия титана*. М.: Metallurgy, 1968. 643 с.
- Полова Р. А., Дубошин Г. Н., Балабанов Ю. И. Исследования по физико-химическим основам технологии переработки минерального сырья. Л.: Наука, 1983. 295 с.
- Okabe T., Oda T., Mitsuda Y. Titanium powder production by preform reduction process (PRP) // *Journal of Alloys and Compounds*. 2004. Vol. 364, No. 11. P. 156–163.
- Fray D., Farthing T., Chen G. Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride // *Nature*. 2000. Vol. 407. P. 361–364.
- Ono K., Suzuki R. A new concept for producing Ti sponge: Calciothermic reduction // *JOM*. 2002. Vol. 54, No. 2. P. 59–61.
- Vondruska M., Bednarik V., Sild M. Stabilization solidification of waste ferrous sulphate from titanium dioxide production by fluidized bed combustion product // *Waste Management*. 2001. Vol. 21, No. 1. P. 6–11.
- Киеу Т. Б., Ле Ш. Х., Карелин В. А. Применение процесса магнитной сепарации для обогащения вьетнамских ильменитовых руд // *Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л. П. Кулёва и Н. М. Кижнера, посвященной 125-летию со дня основания Томского политехнического университета*. Томск, 17–20 мая 2021 г. В 2 т., Т. 2. Томск: Изд-во ТПУ, 2021. С. 117–118.
- Ле Ш. Х., Киеу Т. Б., Карелин В. А. Флотационное обогащение ильменитовых руд из Вьетнама // *Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л. П. Кулёва и Н. М. Кижнера, посвященной 125-летию со дня основания Томского политехнического университета*. Томск, 17–20 мая 2021 г. В 2 т., Т. 2. Томск: Изд-во ТПУ, 2021. С. 118–119.
- Ле Шон Хай, Карелина Н. В., Карелин В. А. Особенности обогащения ильменитовых концентратов из Вьетнама // *Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л. П. Кулёва и Н. М. Кижнера, посвященной 110-летию со дня рождения профессора А. Г. Стромберга*. Томск, 21–24 сентября 2020 г. Томск: Изд-во ТПУ, 2020. С. 457–458.
- Ле Шон Хай, Карелина Н. В., Карелин В. А. Исследование процесса фторирования ильменитовых концентратов // *Изотопы: технологии, материалы и применение. Сб. тезисов докладов VI Международной научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов*. Томск, 26–29 октября 2020 г. Томск: ТПУ, 2020. С. 79.
- Karelin V. A., Strashko A. N., Sobolev V. I., Sazonov A. V., Karelina N. V. Titanium powder segregation out of cathode

- deposit of titanium electrolyzers // *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2018. Vol. 53, No. 5. P. 856–863.
- 29 Батраков В. П. Коррозия конструкционных материалов в агрессивных средах. М.: Оборонгиз, 1952. 452 с.
- 30 Щербаков В. И., Зуев В. А., Парфенов А. В. Кинетика и механизм фторирования соединений урана, плутония и нептуния фтором и галогенфторидами. М.: Энергоатомиздат, 1985. 127 с.
- 31 Sakurai T., Takahashi A. Fluorination of uranium dioxide by bromine-fluorine system // *J. Nucl. Sci. Technol.* 1975. Vol. 12, No. 5. P. 308–313.
- 32 Карелин В. А., Брендаков В. Н., Попадейкин М. В. Создание модели процесса фторирования отработавшего уран-плутоний нитридного топлива реактора “БРЕСТ” элементарным фтором // *Известия высших учебных заведений. Физика*. 2004. No. 11. С. 55–60.
- 33 Найманбаев М. А., Уласюк С. М., Смирнов К. М., Онаев М. И., Касымжанов К. К. Состав и технологические свойства ильменитового концентрата с повышенным содержанием хрома // *Комплексное использование минерального сырья*. 2016. № 2. С. 33–39.