УДК 546.824, 546.83 DOI: 10.18799/24131830/2025/10/5286 Шифр специальности ВАК: 2.6.8 Обзорная статья



Обзор потенциальных методов переработки рутил-лейкоксенового концентрата Туганского месторождения с получением титансодержащей продукции

А.А. Смороков[⊠], А.А. Миклашевич, А.С. Кантаев, М.В. Нестерчук, Г.И. Кальсин, Д.Д. Лебедев, А.А. Гладкова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск

™wolfraum@yandex.ru

Аннотация. Актуальность данной работы состоит в наличии спроса на богатые концентраты диоксида титана с содержанием ТіО2 не менее 80 %, а также в ограниченности запасов подобного сырья. Данные концентраты используются в производстве металлического титана (порошок, губка) и его сплавов, а также для производства пигментного диоксида титана, сварочных электродов и т. п. Вследствие ограниченности запасов данные концентраты получают из концентратов других более распространенных минералов титана – ильменита, лейкоксена. Ввиду наличия в упомянутых минералах лимитирующих примесей возникает потребность в разработке способа их переработки с целью доведения полученного продукта до соответствия требованиям промышленных предприятий. Цель работы заключается в проведении обзора существующих методов химического обогащения титановых концентратов с получением концентрата синтетического рутила или его аналогов, позволяющих использовать их в промышленности. Методами являются поиск и анализ имеющихся исследований, посвященных данному вопросу. Также определен элементный и минералогический состав рутил-лейкоксенового концентрата Туганского месторождения с использованием элементного и рентгеноструктурного анализа. Результаты и выводы. Рассмотренные минералы титана, содержащиеся в концентратах, могут быть переработаны как классическими, так и иными методами, которые еще не нашли широкого применения в промышленности. Стоит выделить ильменитовый концентрат, который может быть использован для получения титановой губки и пигментного диоксида титана. Рутил-лейкоксеновый концентрат Туганского месторождения, представляющий собой смесь минералов титана (рутил, псевдорутил, сфен, анатаз, брукит, ильменит) и иных минералов (циркон, кварц и др.), может быть рассмотрен в качестве нетрадиционного титансодержащего сырья, переработка которого ограничена из-за большого количества примесей, удаление которых потребует проведения различных вариантов химического обогащения. В качестве потенциального решения вопроса его переработки предлагается использование фторидов аммония, реагирующих с подавляющим большинством химически упорных оксидов при относительно мягких условиях.

Ключевые слова: ильменитовый концентрат, лейкоксеновый концентрат, концентрат синтетического рутила, диоксид титана, титановая губка, Туганское месторождение, гидродифторид аммония

Благодарности: В работе применялось оборудование ЦКП НОИЦ «Наноматериалы и нанотехнологии» ТПУ. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-27-20049, https://rscf.ru/project/25-27-20049/, и гранта в форме субсидии, выделяемого Департаментом по научно-технологическому развитию и инновационной деятельности Томской области (Соглашение № 02/7/2025).

Для цитирования: Обзор потенциальных методов переработки рутил-лейкоксенового концентрата Туганского месторождения с получением титансодержащей продукции / А.А. Смороков, А.А. Миклашевич, А.С. Кантаев, М.В. Нестерчук, Г.И. Кальсин, Д.Д. Лебедев, А.А. Гладкова // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2025. – Т. 336. – № 10. – С. 192–212. DOI: 10.18799/24131830/2025/10/5286

UDC 546.824, 546.83 DOI: 10.18799/24131830/2025/10/5286

Review article



Review of potential methods for processing rutile-leucoxene concentrate from the Tuganskoe deposit to obtain titanium-containing products

A.A. Smorokov[⊠], A.A. Miklashevich, A.S. Kantaev, M.V. Nesterchuk, G.I. Kalsin, D.D. Lebedev, A.A. Gladkova

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

[™]wolfraum@yandex.ru

Abstract. Relevance. The demand for high-grade titanium dioxide concentrates with a content of TiO2 at least 80%. The limited reserves of such raw materials affect the prices as well. These concentrates are used in the production of metallic titanium (powder, sponge) and its alloys, as well as for the production of pigment titanium dioxide, welding electrodes, etc. Due to the limited reserves, these concentrates are obtained from concentrates of other more common titanium minerals - ilmenite, leucoxene. Due to the presence of limiting impurities in the above-mentioned minerals, there is a need to develop a method for processing them in order to bring the resulting product to the requirements of industrial. Aim. To review the existing methods of chemical enrichment of titanium concentrates to obtain a concentrate of synthetic rutile or its analogues, allowing them to be used in similar applications. *Methods*. Search and analysis of existing studies on this issue. The elemental and mineralogical composition of the rutile-leucoxene concentrate of the Tuganskoe deposit was also determined using elemental and X-ray diffraction analysis. Results and conclusions. It was found that the considered titanium minerals contained in the concentrates can be processed using both classical and other methods that have not yet found wide application in industry. It is worth highlighting the ilmenite concentrate, which can be used both to obtain titanium sponge and pigment titanium dioxide. The rutile-leucoxene concentrate of the Tuganskoe deposit, which is a mixture of titanium minerals (rutile, pseudorutile, sphene, anatase, brookite, ilmenite) and other minerals (zircon, quartz, etc.), can be considered as an unconventional titanium-containing raw material. Its processing is limited due to the large number of impurities. Their removal will require various options for chemical enrichment. A potential solution to the problem of its processing is the use of ammonium fluorides, which react with the vast majority of chemically resistant oxides under relatively mild conditions.

Keywords: ilmenite concentrate, leucoxene concentrate, synthetic rutile concentrate, titanium dioxide, titanium sponge, Tuganskoe deposit, ammonium hydrofluoride

Acknowledgements: The research was carried out using the equipment of the Center for Sharing Use "Nanomaterials and Nanotechnologies" of Tomsk Polytechnic University. This research was carried out with support from the Russian Science Foundation grant no. 25-27-20049 (https://rscf.ru/project/25-27-20049/) and a subsidy grant allocated by the Department of Scientific, Technological Development and Innovative Activities of Tomsk Region (Agreement no. 02/7/2025).

For citation: Smorokov A.A., Miklashevich A.A., Kantaev A.S., Nesterchuk M.V., Kalsin G.I., Lebedev D.D., Gladkova A.A. Review of potential methods for processing rutile-leucoxene concentrate from the Tuganskoe deposit to obtain titanium-containing products. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2025, vol. 336, no. 10, pp. 192–212. DOI: 10.18799/24131830/2025/10/5286

Введение

Согласно стратегии развития минеральносырьевой базы до 2050 г., утвержденной распоряжением Правительства Российской Федерации от 11.07.2024 г. № 1838-р, титан относится к третьей группе полезных ископаемых, являющихся дефицитными видами, внутреннее потребление которых обеспечивается за счет импорта. Кроме этого, титан входит в перечень основных видов стратегического минерального сырья, утвержденный распоряжением Правительства Российской Федерации от 30.08.2022 г. № 2473-р, и внесен в перечень дефицитных видов твердых полезных ископаемых, в соответствии с распоряжением правительства Российской Федерации № 939-р от 16.04.2024 [1].

Россия располагает крупной сырьевой базой титана (3 место в мире; 11,7 % мировых запасов), достаточной для обеспечения внутренних потребностей страны в титановом сырье. Однако доля России в мировом производстве титановых концентратов составляет всего 0,1 % (22 место в мире), что связано с различными трудностями, в том числе при производстве и переработке концентратов.

Балансовые запасы титана в России на начало 2024 г. заключены в 16 коренных (\approx 97 % запасов) и 15 россыпных месторождениях и составляют 580,7 млн т

в пересчете на TiO_2 . Распределение запасов титана между субъектами Российской Федерации и его основные месторождения представлены на рис. 1 [1].

Основные месторождения титана России представлены в табл. 1.

Титановое сырье в основном используется для получения пигментного диоксида титана, куда в

2023 г., по оценке Eramet Group, было направлено 87 % сырья (в пересчёте на TiO_2). Ещё 9 % сырья использовано на производство металлического титана и его сплавов. Остальные 4 % потребляются в других отраслях, в основном в электродной промышленности [1].



Рис. 1. Распределение запасов титана между субъектами Российской Федерации (млн т TiO₂) и его основные месторождения

Fig 1. Distribution of titanium reserves between the subjects of the Russian Federation (million tons of TiO₂) and its main deposits

Таблица 1. Основные месторождения титана РФ

Table 1. Main titanium deposits in the Russian Federation

Месторождение (субъект РФ) Deposit (subject of Russia)	3 апасы на конец 2023 г., категории, млн т TiO_2 Reserves on the end of 2023 , categories, million tons of TiO_2		Доля в запа- cax РФ, % Share in reserves	Содержание TiO ₂ TiO ₂ content	Добыча в 2023 г., тыс. т TiO ₂ Mining in 2023, thousand tons
Ловозерское (Мурманская обл.) Lovozerovskoe (Murmansk Region)	3,04	C ₂ 5,28	of Russia, %	1,28 %	of TiO ₂
Туганское (Томская обл.) Tugan (Tomsk Region)	2,54	-	0,4	19,37 кг/м³/kg/m³	4
Ариадненское (Приморский край) Ariadnenkoe (Primorsky Territory)	0,24	0,17	0,1	31,78 кг/м³/kg/m³	Готовится
Ярегское (Респ. Коми) Yaregskoe (Komi Republic)	66,83	211,82	48,0	10,44 %	к эксплуатации Preparing
Медведевское (Челябинская обл.) Medvedevskoe (Chelyabinsk Region)	20,78	1,68	3,9	7,67 %	for operation
Пижемское (Респ. Коми) Pizhemskoe (Komi Republic)	3,28	9,55	2,2	4,48 %	Ведется разведка Geological explora- tion is inderway
Центральное (Тамбовская обл.) Tsentralnoe (Tambov Region)	6,4	ı	1,1	24,06 кг/м³/kg/m³	Находятся
Бешпагирское (Ставропольский край) Beshpagirskoe (Stavropol Territory)	0,44	0,09	0,1	24,73 кг/м³/kg/m³	в нераспределен- ном фонде недр Belong to unallocat-
Юго-Восточная Гремяха (Мурманская обл.) South-East Gremyakha (Murmansk Region)	39,66	10,13	8,6	8,55 %	ed subsoil fund

К основным титансодержащим минералам, которые могут быть переработаны в промышленности, относят ильменит (FeTiO₃), рутил (TiO₂), анатаз (TiO₂), брукит (TiO₂), псевдорутил (Fe₂Ti₃O₉), лейкоксен (TiO₂·xSiO₂·yFeO·zH₂O), сфен (CaTiSiO₅), лопарит ([Ce,Na,Ca]₂[Ti,Nb]₂O₆), а также титановые шлаки и синтетический рутил).

Лопарит представляет собой в первую очередь сырьё для получения редкоземельных элементов, а также ниобия и тантала. Объемы потребления данного минерала не способны покрыть мировые потребности в титане.

Титанит (сфен) – минерал титана, который может быть использован для сернокислотного производства пигментного диоксида титана. Для получения титановой губки из данного минерала есть существенные трудности, так как термическое получение титанового шлака титанита затруднено из-за высокого содержания кремния, а щелочная обработка не позволяет удалить большие количества кальция, что в целом отрицательно сказывается на последующей экономике процесса.

Псевдорутил представляет собой продукт окисления ильменита в природных условиях. Ввиду малого распространения и необходимости больших затрат в переработке в сравнении с ильменитом редко используется в промышленности.

Анатаз и брукит представляют более химически активные формы диоксида титана, нагревание которых переводит данные минералы в рутил. По причине низкой распространенности в сравнении с рутилом в промышленную переработку не вовлекаются.

Лейкоксен является продуктом изменения ильменита или титанита. Содержание диоксида титана в данном сырье может быть достаточно высоким (более 50 %), однако вследствие непостоянства состава и существенного количества примесей переработка затруднена и требует проработки под сырье каждого месторождения. Однако данное сырье может быть использовано для получения синтетического рутила или титанового шлака.

Рутил является достаточно редким минералом титана (5–10 % от мировых запасов титана) с более сложной технологией добычи, благодаря чему его стоимость существенно выше стоимости ильменита. В случаях, где требуется рутил для производства, используется титановый шлак или синтетический рутил, получаемые преимущественно из ильменита [2].

Ильменит — наиболее распространенный титановый минерал с содержанием ${\rm TiO_2~40\text{--}65~\%}$ в зависимости от месторождения. Концентраты данного минерала используются в сернокислотном методе получения пигментного диоксида титана. Получаемые из ильменита синтетический рутил и тита-

новый шлак используют в производстве титановой губки хлорным способом [3–5].

Туганское месторождение отличается существенными запасами ильменита, при этом отмечено наличие ряда минералов титана (рутил, псевдорутил, титанит, анатаз и брукит), которые в процессе обогащения сосредотачиваются в рутил-лейкоксеновом концентрате. Ввиду существенных запасов титана, а также близости необходимой инфраструктуры, данное месторождение активно разрабатывается.

Стоит отметить, что стоимость рутиловых концентратов существенно выше стоимости ильменитовых концентратов. С учетом комплексного состава рутил-лейкоксенового концентрата Туганского месторождения, а также планомерного роста его производства по причине наращивания выпуска основой продукции (ильменитовый и цирконовый концентраты) встает вопрос о реализации его дополнительных объемов на рынке, что может быть затруднительно. Благодаря складывающейся ситуации становится актуальным вопрос о переработке рутил-лейкоксенового концентрата в продукт, обладающей большей востребованностью у потребителей. В частности, возможно получение концентрата синтетического рутила, используемого для производства сварочных электродов, титановой губки и др. Импорт данного сырья в РФ затруднен по политическим мотивам, сказывающимся на экономической составляющей международного взаимодействия. Возможен импорт из некоторых стран, которые пользуются данной ситуацией, что может приводить к существенному росту стоимости рутилового концентрата.



- —● Рутиловый концентрат (пигментный сорт, min 95% TiO₂), навалом, продуцентов Австралии (2014–2023 гг.), продуцентов Сьерра-Леоне (2024 г.)
- --- Титановый шлак (80-95% *TiO*₂), импорт в США
- ■■ Ильменитовый концентрат (min 54% TiO₂), навалом, продуцентов Австралии

Рис. 2. Цены на титановое сырье в мире в 2014–2024 гг., долл./т

Fig. 2. Prices for titanium raw materials in the world in 2014-2024, USD/t

Для сравнения на рис. 2 приведена динамика стоимости рутиловых и ильменитовых концентратов с 2014 по 2024 гг. [1]. С учетом динамики изменения цен можно отметить различие в стоимости рутиловых и ильменитовых концентратов в 3–7 раз в различные годы, что может послужить стимулом для организации производства синтетического рутила из рутил-лейкоксенового концентрата Туганского месторождения, стоимость которого не будет превышать стоимости ильменитового концентрата. Так как данный концентрат представляет собой продукт физического обогащения, для увеличения его качества необходимо проведение различных вариантов химического обогащения.

Методы химического обогащения титансодержащих концентратов

В литературных источниках описаны методы получения концентрата синтетического рутила как из ильменитовых, так и из лейкоксеновых концентратов, так как именно данные минералы имеют достаточно широкую распространенность и достаточно высокое первоначальное содержание TiO₂ [6–15].

Основные методы химического обогащения титановых концентратов стоит разделить на две группы, где первая группа методов основана на отделении железа из ильменита, а вторая - на отделении кремния из прочих минералов титана. Именно оксиды данных элементов являются ключевыми макропримесями, которые требуется удалить для получения концентратов с высоким содержанием ТіО2. К первой группе методов стоит отнести методы, основанные на удалении железа с использованием различных вариантов пиро- и гидрометаллургических операций с последующим применением растворов кислот или их производных. Ко второй группе стоит отнести методы, основанные на удалении кремния с использованием оснований или фторидов.

Методы переработки ильменитовых концентратов

Выплавка титанового шлака

Данный пирометаллургический метод основан на восстановлении ильменитового концентрата в рудотермической печи коксом при температуре не ниже 1650–1750 °С с целью восстановления железа с получением и последующим отделением чугуна и титанового шлака. Впервые рассматриваемый метод получения титанового шлака пременен в 1929 г. на Урале под руководством С.С. Штейнберга [3].

Исходный ильменитовый концентрат с содержанием 50– $65~\%~TiO_2$ брикетируют с антрацитом или газовым углем с зольностью не более $10~\mathrm{u}~4~\%$ соответственно. В качестве связующего выступает

сульфит-целлюлозный щёлок. Брикетирование ведут на валковых прессах.

Применение бедных ильменитовых концентратов в рудотермической печи из-за отсутствия предварительной металлизации ведет к вскипанию расплава по причине протекания интенсивной реакции восстановления окислов железа углеродом, а также к быстрому росту уровня расплава в печи. В результате цепочка нежелательных процессов приводит к увеличению удельных норм расхода материалов и энергоресурсов и к снижению выработки титанового шлака.

В ходе процесса восстановления в рудотермической печи проходят следующие реакции:

```
FeTiO<sub>3</sub>+C→Fe+TiO<sub>2</sub>+CO (примерно до 1240 °C), 3TiO_2+C→Ti_3O_5+CO (примерно до 1240 °C), 2Ti_3O_5+C→3Ti_2O_3+CO (при 1270–1400 °C), Ti_2O_3+C→2TiO+CO (при 1400–1600 °C).
```

Помимо основных реакций возможно восстановление до карбида титана

Получаемый шлак содержит в среднем 3–5 % FeO. При охлаждении на воздухе происходит рассыпание шлака из-за окисления трехвалентного оксида титана. В ходе процесса содержание TiO_2 в титановом шлаке возрастает до 85 % [16–22].

В отличие от иных методов процесс характеризуется существенно меньшим количеством стадий с получением продукта, пригодного для хлорной схемы производства диоксида титана или титановой губки. Применение шлака для производства сернокислотным способом диоксида титана возможно в том числе в случаях содержания TiO₂ менее 80 % [3, 13, 14], при этом избыток серной кислоты может быть использован для производства гипса с последующим его применением в строительных целях [23].

В качестве преимуществ метода стоит выделить:

- меньшее количество стадий процесса в сравнении с иными методами;
- возможность получения чугуна с последующим его использованием для получения стали.
 - В качестве недостатков метода стоит выделить:
- высокие энергозатраты на процесс плавки в рудотермической печи (температура процесса свыше 1650 °C), сильно влияющие на экономику процесса;
- ограниченность ресурсной базы, подходящей для получения титанового шлака, соответствующего требованиям для хлорного способа производства титановой губки;
- содержание в шлаке диоксида титана, составляющего примерно 75–80 %, что является низко-

сортным сырьем для получения тетрахлорида титана:

- чувствительность к ряду примесей, сопутствующих титану в природе, но негативно влияющих на последующий процесс получения титановой губки (Zr, Nb и др.);
- возможность использования только электрической энергии в отличие от энергии химических реакций, что делает данный метод весьма чувствительным к тарифам на электроэнергию.

Метод Бехера

Метод Бехера, названный в честь австралийского промышленного химика Роберта Гордона Бехера, заключается в восстановлении железа из ильменита при 1200 °C, для чего используется уголь:

$$Fe_2O_3 \cdot 2TiO_2 + 3C \rightarrow 2Fe + 2TiO_2 + 3CO$$
.

Далее проводится вымывание железа раствором хлорида аммония при 80 °C в течение 8–10 часов. В ходе процесса металлическое железо подвергается интенсивной коррозии за счет ионов аммония и хлорид-ионов, играющих роль катализатора процесса.

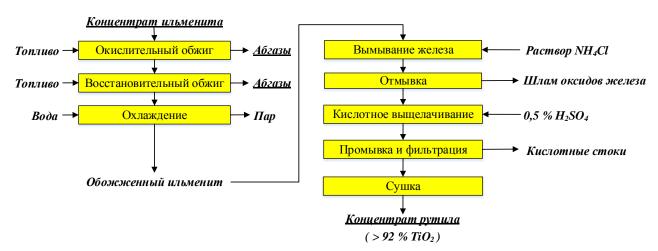
Процесс, предположительно, протекает следующим образом. Ионы аммония реагируют с металлическим железом в слабокислой среде, образуя ион Fe²⁺, который может связываться с образующимся аммиаком В комплексные ионы $([Fe(NH_3)_X]^{2+})$ и диффундировать в раствор из рутильной матрицы. В системе присутствуют хлоридионы, которые способствуют протеканию процесса благодаря высокой растворимости хлорида двухвалентного железа, что предотвращает пассивацию поверхности металла. Ввиду барботажа кислорода через раствор при попадании ионов двухвалентного железа в объем раствора происходит его окисление до трехвалентного железа, который в новых условиях переходит в твердую фазу с образованием частиц существенно меньшего размера, чем частицы рутила. Последующий рассев и обжиг осадка железа позволяет получить триоксид железа в качестве товарного продукта.

Предположительно, в ходе процесса протекают следующие реакции:

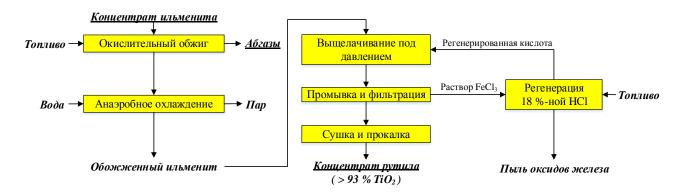
$$\begin{array}{c} 2NH_4Cl_{(p-p)} + 2H_2O {\longrightarrow} 2NH_4^{}_{(p-p)} + 2Cl_{(p-p)}^{} + 2H_2O, \\ Fe_{(TB)} + 2NH_4^{}_{(p-p)} + 2Cl_{(p-p)}^{} {\longrightarrow} [Fe(NH_3)_2]^{2+}_{(p-p)} + 2Cl_{(p-p)}^{} \\ + 2Cl_{(p-p)}^{} + 2Cl_{(p-p)}^{} \\ + 4[Fe(NH_3)_2]^{2+}_{(p-p)} + O_{2(r)} + 10H_2O + 8Cl_{(p-p)}^{} {\longrightarrow} \\ + 4Fe(OH)_3 {\downarrow} + 8NH_4^{}_{(p-p)} + 8Cl_{(p-p)}^{}, \\ 2Fe(OH)_3 {\longrightarrow} Fe_2O_3 + 3H_2O{\uparrow}. \end{array}$$

В результате процесса получается рутиловый концентрат с чистотой более 88 %, позволяющей использовать его для производства титановой губки или пигментного диоксида титана, а также тонкодисперсного порошка триоксида железа, пригодного для производства как пигментов, так и металлического железа.

В качестве сырья для процесса предусматривается использование ильменитового концентрата с содержанием диоксида титана не менее 57 %, что существенно ограничивает перечень подходящих под процесс концентратов. В связи с необходимостью расширения потенциальной сырьевой базы с одновременным получением более чистого концентрата рутила была проведена модификация метода Бехера, в результате которой стало возможно задействовать ильменитовые концентраты с содержанием диоксида титана не менее 52 % и получением продукта с чистотой свыше 92 % по TiO₂. Схема процесса представлена на рис. 3.



Puc. 3. Схема модифицированного процесса Бехера **Fig. 3.** Schematic diagram of the modified Becher process



Puc. 4. Принципиальная схема процесса Бенелайта **Fig. 4.** Schematic diagram of the Benelite process

Стоит отметить, что к методу был добавлен предварительный окислительный обжиг для увеличения числа дефектов в структуре ильменита, что в дальнейшем положительно сказывается на выщелачивании примесей. Также при окислении происходит образование псевдорутила и рутила:

$$4\text{FeTiO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 + 2\text{TiO}_2$$
.

Дальнейший восстановительный обжиг, охлаждение ильменита и вымывание железа раствором хлорида аммония происходит аналогичным образом, после чего осуществляют промывку от остатков металлизированного железа 0,5 % раствором серной кислоты с последующей сушкой твердого продукта, что позволяет получать рутиловый концентрат с содержанием основного компонента свыше 92 % [24–28].

В качестве преимуществ метода стоит выделить:

- использование раствора хлорида аммония, который можно напрямую возвращать в процесс после фильтрации от шлама оксидов железа;
- возможность получения рутиловых концентратов с содержанием ${\rm TiO_2}$ свыше 90 %.
 - В качестве недостатков метода стоит выделить:
- высокие энергозатраты на окислительный и восстановительный обжиги;
- ограничения к ильменитовым концентратам, которые могут быть использованы в качестве сырья;
- наличие сбросных стоков сульфата железа, требующих нейтрализации;
- большое количество абгазов, требующих очистки.

Метод Бенелайт

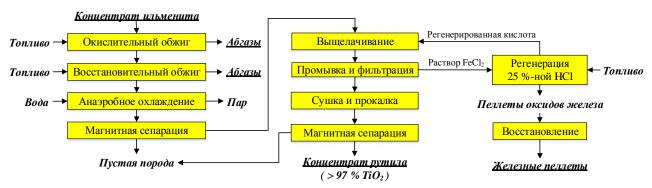
Метод Бенелайт основан на восстановлении железа в ильмените до двухвалентного состояния при температуре свыше 800–900 °C в течение 9 часов с

последующим охлаждением в воде и выщелачиванием 18 %-ной соляной кислотой при 135–140 °С в течение 14–16 часов при давлении в 2 атмосферы с образованием хлорида железа (II) и синтетического рутила в качестве твердого остатка. Для проведения процесса требуются специальные ильменитовые концентраты. Этот метод используется на нескольких предприятиях Индии, Малайзии, США.

Частичный восстановительный обжиг ильменита необходим перед выщелачиванием, поскольку полученные оксиды железа легче растворяются в соляной кислоте, концентрация которой может быть ниже 20 %. Концентрация кислоты обусловлена составом азеотропной смеси HCl-H₂O, которую удается получить на стадии регенерации путем пирогидролиза кислых растворов хлорида железа. Железосодержащий фильтрат следует на стадию регенерации для одновременного извлечения HCl и Fe₂O₃ [29–34]. Схема процесса представлена на рис. 4.

В качестве преимуществ метода стоит выделить:

- использование оборотного раствора соляной кислоты;
- возможность получения рутиловых концентратов с содержанием TiO₂ свыше 90 %;
- возможность получения оксидов железа в качестве попутного продукта.
 - В качестве недостатков метода стоит выделить:
- высокие энергозатраты на окислительный обжиг;
- использование солянокислого выщелачивания под давлением, создающего дополнительные затраты на оборудование и меры безопасности при эксплуатации оборудования;
- ограничения к ильменитовым концентратам, которые могут быть использованы в качестве сырья.



Puc. 5. Принципиальная схема процесса Aycmnak **Fig. 5.** Schematic diagram of the Austpac process

Метод Аустпак

Данный метод был разработан австралийской компанией Аустпак (Austpac Company, Австралия) и применяется в производстве с 2001 г. Метод состоит из двух основных процессов: ERMS (Enhanced Roasting and Magnetic Separation – улучшенный обжиг и магнитная сепарация) и EARS (Enhanced Acid Regeneration System – улучшенная система регенерации кислоты). Схема процесса представлена на рис. 5.

Принцип метода можно представить следующими основными стадиями:

- окислительный обжиг при 950 °C;
- восстановительный обжиг при 950–1000 °С в печи с псевдоожиженным слоем;
- магнитная сепарация продукта восстановления ильменита;
- выщелачивание примесей соляной кислотой при атмосферном давлении;
- регенерация 25%-й соляной кислоты.

Обожженный ильменит более магнитен, чем другие минералы, и его можно легко отделить с помощью магнитных сепараторов низкой интенсивности. Это дает концентрат ильменита, свободный от хромита и граната и иных слабомагнитных и немагнитных минералов.

Полученный ильменит не подходит для процесса производства пигментного TiO₂ сернокислотным способом, поскольку титан при высокотемпературном обжиге становится нерастворимым в минеральных кислотах. Данный момент используется при выщелачивании примесей (железо и др.) соляной кислотой. Так как часть ильменита окислена вследствие влияния различных природных факторов, окислительный обжиг способствует стабилизации данных соединений в более химически упорную структуру, что потребует проведения последующего выщелачивания в более жестких условиях с использованием автоклавов, что отрицательно сказывается на ряде факторов при реализации производства.

В связи с необходимостью увеличения химической активности и перевода железа в более активную двухвалентную форму осуществляют восстановительный обжиг при 950-1000 °C. В ходе процесса трехвалентное железо переходит в двухвалентную форму, которая более химически активна в последующем выщелачивании. Как и окислительный обжиг, восстановительный обжиг вызывает изменения в морфологии кристаллов (например, образование дополнительных микротрещин), которые также важны для выщелачивания. После печи продукт обжига охлаждают в воде для сохранения его химической активности и увеличения дисперсности. Последующая магнитная сепарация направлена на отделение угля и иных немагнитных включений.

Выщелачивание железа и иных примесей проводится в 25 %-ной соляной кислоте при 105 °С и атмосферном давлении в течение 4 часов. Последующая переработка раствора позволяет получить металлическое железа и соляную кислоту. Процесс ректификации соляной кислоты проводится при пониженном давлении.

Твердый остаток выщелачивания прокаливают при 800 °C с получением концентрата синтетического рутила с содержанием TiO_2 более 97 %. Стоит отметить, что горячие и плотные кислоты создают ряд проблем, связанных с эрозией оборудования [35–45].

В качестве преимуществ метода стоит выделить:

- использование оборотного раствора соляной кислоты;
- возможность получения рутиловых концентратов с содержанием ${\rm TiO_2}$ свыше 97 %;
- возможность получения металлического железа и его оксидов в качестве попутного продукта. В качестве недостатков метода стоит выделить:
- высокие энергозатраты на окислительный и восстановительный обжиги;

 сложную систему регенерации 25%-й соляной кислоты, связанную с ректификацией при давлении, отличном от атмосферного, что генерирует дополнительные затраты на оборудование и меры безопасности при его эксплуатации.

Метод удаления железа с использованием FeCl₂

Метод, предложенный в [46], заключается в проведении восстановительного обжига ильменитового концентрата с углем или мазутом при 1050—1100 °C с охлаждением продукта обжига до 80 °C в воде. В ходе процесса железо восстанавливается до металла:

$$FeTiO_3+C \rightarrow Fe+TiO_2+CO$$
.

Последующая мокрая магнитная сепарация позволяет отделить от примесей магнитную фракцию, которую направляют на выщелачивание раствором хлорида железа (III) при 95–100 °C в течение 3–4 часов:

$$Fe+2FeCl_3\rightarrow 3FeCl_2$$
.

После фильтрации и сушки при 300 °C получают концентрат искусственного рутила с содержанием 90-93.5 % по TiO_2 .

Используемый в процессе хлорид железа (III) является продуктом улавливания хлоротходящих газов раствором хлорида железа (II) при получении металлического магния, производство которого размещено рядом с производством титановой губки. Получаемый в процессе раствор хлорида железа (II) может быть повторно использован для улавливания хлорсодержащих газов.

В качестве преимуществ метода стоит выделить:

- использование оборотных растворов хлоридов железа;
- проведение процесса при атмосферном давлении с использованием нелетучих в сравнении с растворами HCl растворов хлоридов железа;
- меньшие, чем при выплавке титанового шлака, энергозатраты с получением более качественного продукта (содержанием TiO₂ в искусственном рутиле свыше 90 % в сравнении с 75–80 % в титановом шлаке).

В качестве недостатков метода стоит выделить:

- высокие энергозатраты на восстановительный обжиг;
- ограничения к ильменитовым концентратам, которые могут быть использованы в качестве сырья.

Переработка лейкоксеновых концентратов

Другим потенциальным сырьем для производства синтетического рутила могут служить лей-коксеновые концентраты, в которых основной примесью является диоксид кремния. Количе-

ственное растворение диоксида кремния можно осуществить лишь с использованием оснований или фторидов, что связано с химическими свойствами SiO_2 .

Методы переработки с использованием оснований

Часто в качестве основной примеси в титановых концентратах, кроме железа, можно отметить кремний в виде диоксида или различных силикатов. В случае производства диоксида титана хлорным способом примесь кремния не носит критического характера, так как он используется в процессе получения пигмента. В случае производства титановой губки существуют жесткие требования по содержанию кремния, так как в процессе хлорирования могут образовываться не только тетрахлорид кремния, но и гексахлордисилоксан (Si₂OCl₆), температура перехода в газовую фазу которого очень близка к температуре кипения тетрахлорида титана (137 и 136,4 °C соответственно). В дальнейшем данная примесь негативно сказывается на полученной титановой губке, так как наличие в ней газовых примесей, в частности кислорода, отрицательно влияет на механических свойствах металла и его сплавов [47].

В России примером титансодержащего сырья с высоким содержанием диоксида кремния в качепримеси являются стве основной кварцлейкоксеновые песчаники Ярегского нефтетитанового месторождения, содержащего 48 % запасов титана страны. Данное месторождение разрабатывается на предмет добычи тяжелой нефти. При разработана схема получения лейкоксенового концентрата с содержанием диоксида титана 45-60 % и диоксида кремния 25-45 % [48].

В области переработки лейкоксеновых концентратов щелочными методами сформировались два основных технологических направления, каждое из которых имеет свои особенности.

Первое направление, разработанное Институтом металлургии им. А.А. Байкова, основано на процессе спекания концентрата с содой или едким натром. Технология предусматривает сплавление сырья с содой в массовом соотношении 1:1,5 при температуре 900–1000 °С в течение 1–2 часов. После охлаждения полученный сплав подвергают водному выщелачиванию с последующей обработкой разбавленной соляной кислотой (10–15 % концентрации), что позволяет получить конечный продукт с содержанием 85–92 % TiO₂, 5–6 % SiO₂ и 1,2–1,6 % Fe₂O₃.

Второе направление, предложенное Институтом Уралмеханобр, базируется на автоклавном выщелачивании предварительно обожженных флотационных концентратов. Технологический процесс осуществляется при концентрации NaOH 200 г/л, соотношении Т:Ж=1:2,5-3, температуре 190 °C и давлении 10 атмосфер в течение 1-2 часов. Особенностью данного метода является возможность дополнительной обработки полученного продукта соляной кислотой с последующей доводкой на концентрационном столе, что позволяет повысить содержание TiO₂ до 80-85 % при снижении доли SiO_2 до 2,7–2,9 %. Однако следует отметить, что полное удаление кремнезема затруднено из-за особенностей его распределения в зернах лейкоксена [48]. Помимо кремния в ходе автоклавного выщелачивания возможно растворение примесей алюминия, фосфора и ряда других нежелательных примесей [49].

В работе [50] предложен способ получения концентрата рутила по схеме, представленной на рис. 6.

Данный способ включает в себя предварительный магнетизирующий обжиг при температуре свыше 1000 °С, последующую магнитную сепарацию, автоклавное разложение гидроксидом кальция с добавлением гидроксида натрия при температуре 220 °С в течение 2 часов.

$$\begin{split} &SiO_2 + 2NaOH {\longrightarrow} Na_2SiO_3 + H_2O, \\ &Na_2SiO_3 + Ca(OH)_2 {\longrightarrow} CaSiO_3 + 2NaOH. \end{split}$$

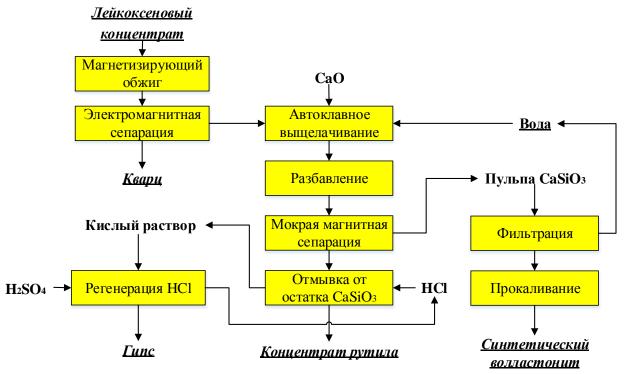
По окончании автоклавного выщелачивания силикат кальция переходит в шлам, а рутил – в тяже-

лую фракцию. Последующая магнитная сепарация и промывка соляной кислотой позволяет получить концентрат рутила.

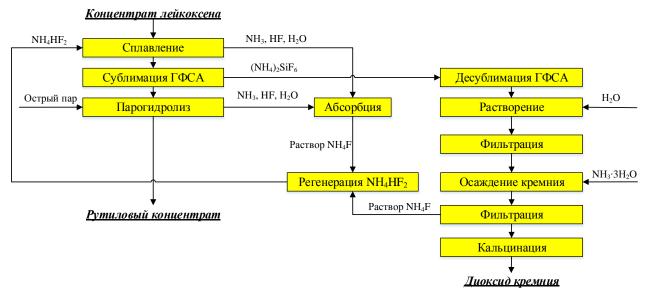
Существенным недостатком данной схемы является использование автоклава, так как данные аппараты повышают класс опасности производства. Также стоит отметить необходимость организации производства оксида кальция, который безвозвратно расходуется на получение волластонита. Помимо этого, необходима реализация волластонита в качестве товарного продукта. Также требуется система регенерации серной и соляной кислот или установок по их производству.

В качестве преимуществ метода стоит выде-

- использование оборотного раствора щелочи;
- возможность получения рутиловых концентратов с содержанием TiO₂ свыше 90 %;
- возможность получения волластонита в качестве побочного продукта.
 - В качестве недостатков метода стоит выделить:
- высокие энергозатраты на магнетизирующий обжиг;
- использование автоклавного выщелачивания, создающего дополнительные затраты на оборудование и меры безопасности при эксплуатации оборудования;
- необходимость организации производства оксида кальция.



Puc. 6. Схема автоклавного обескремнивания лейкоксенового концентрата **Fig. 6.** Scheme of autoclave desiliconization of leucoxene concentrate



Puc. 7. Схема процесса твердофазного фтораммонийного обескремнивания **Fig. 7.** Schematic diagram of the solid-phase ammonium fluoride desiliconization

Твердофазное фтораммонийное обескремнивание

Как видно из описанных примеров, применение оснований на различных стадиях переработки лей-коксеновых концентратов связано с использованием высоких температур (900–1000 °C) или повышенных давлений. Данные условия характеризуются высокими затратами по причине энергоемкости процессов или стоимостью специального оборудования и рядом сложностей при его эксплуатации. При этом щелочи не позволяют отделить примеси железа [51, 52].

Лейкоксеновые концентраты с высоким содержанием рутила плохо поддаются разложению серной кислотой. Для их переработки требуются повышенные температуры и концентрации кислот, а также внешний подвод тепла, что осложняется загустеванием реакционной массы и снижением теплообмена [52].

В случае методов переработки ильменита процесс сопровождается использованием высоких температур с последующим выщелачиванием продукта обжига в соляной кислоте, что не позволяет удалить примеси кремния.

В качестве альтернативного способа переработки химически упорных титановых концентратов, в ходе которого происходит отделение диоксида кремния или иных силикатов, стоит выделить методы, основанные на использовании фторидов.

В работах [11, 53–55] приведены примеры фтораммонийного способа переработки сырья как с целью получения целевого компонента, так и для удаления примесей кремния. Стоит выделить метод обескремнивания кварц-лейкоксенового концентр-

ата Ярегского месторождения [54]. Схема процесса представлена на рис. 7.

Процесс осуществляется следующим образом:

1. Сплавление кварц-лейкоксенового концентрата с гидродифторидом аммония при 220 °C. В результате протекают следующие реакции:

$$SiO_2+3NH_4HF_2\rightarrow (NH_4)_2SiF_6+NH_3\uparrow+2H_2O\uparrow$$
,
 $Fe_2O_3+6NH_4HF_2\rightarrow 2(NH_4)_3FeF_6+3H_2O\uparrow$,
 $TiO_2+3NH_4HF_2\rightarrow (NH_4)_2TiF_6+NH_3\uparrow+2H_2O\uparrow$.

Стоит отметить, что титан, находясь в рутильной форме, проявляет высокую химическую стойкость, в связи с чем степень последующего выщелачивания данного элемента является невысокой.

2. Возгонка гексафторосиликата аммония при 300— 350 °C

$$(NH_4)_2SiF_6 \rightarrow SiF_4 \uparrow + 2NH_3 \uparrow + 2HF \uparrow$$
.

Сублимированный кремний в дальнейшем десублимируют в форме гексафторосиликата аммония, из которого уже можно получать диоксид кремния. Остальные фтораммонийные комплексы элементов могут частично разрушаться до промежуточных фторидов:

$$(NH_4)_3FeF_6 \rightarrow FeF_3 + 3NH_3 \uparrow + 3HF \uparrow$$
.

3. В дальнейшем остаток направляют на парогидролиз с целью конвертирования фторидов и фтораммонийных комплексных соединений в соответствующие оксиды:

$$\begin{array}{c} (NH_4)_2TiF_6+2H_2O {\longrightarrow} TiO_2+2NH_3\uparrow +6HF\uparrow, \\ 2(NH_4)_3FeF_6+3H_2O {\longrightarrow} Fe_2O_3+6NH_3\uparrow +12HF\uparrow, \\ 2FeF_3+3H_2O {\longrightarrow} Fe_2O_3+6HF\uparrow. \end{array}$$

Стоит отметить, что в зависимости от температуры конденсации паров аммиака и фтороводорода может получаться как гидродифторид аммония (ниже $238~^{\circ}$ C), так и фторид аммония (ниже $167~^{\circ}$ C):

 $NH_3\uparrow+2HF\uparrow\rightarrow NH_4HF_2\downarrow$ (ниже 238 °C), $NH_3\uparrow+HF\uparrow\rightarrow NH_4F\downarrow$ (ниже 167 °C), $NH_4HF_2+NH_3\uparrow\rightarrow 2NH_4F$ (ниже 167 °C).

Существенным недостатком данного способа является необходимость большого количества энергии на процесс сублимации кремния, так как в данный процесс поступает преимущественно порошкообразное сырье, нагрев которого через стенки аппарата малоэффективен из-за малого удельного веса сырья и, как следствие, большой доли воздуха. Также процесс сплавления и, в особенности, сублимации (NH_4)₂SiF₆, требуют использования температур свыше 200 и 350 °C соответственно, что делает невозможным использование оборудования, футерованного пластиком. Использование металлического оборудования приводит с сильной коррозии и введению в твердый продукт примесей, отделение которых может быть затрудненно.

К достоинствам процесса стоит отнести возможность переработки сырья на типовом оборудовании без применения повышенных давлений.

В качестве преимуществ метода стоит выделить:

- низкую обводненность схемы;
- возможность проведения сплавления не только с гидродифторидом, но и с фторидом аммония, а также их смесью, получаемой в результате упаривания водного раствора фторида аммония.
 - В качестве недостатков метода стоит выделить:

- высокую стоимость фторидов в сравнении со стоимостью кислот и оснований;
- высокие энергозатраты на сплавление, сублимацию (NH₄)₂SiF₆, а также на упаривание раствора фторида аммония для регенерации основного реагента;
- быстрый износ основного оборудования вследствие влияния агрессивной среды и, как следствие, коррозии.

Жидкофазное фтораммонийное обескремнивание

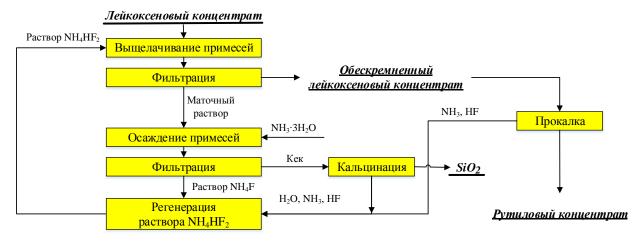
В работах [46, 56–61] приведена возможность жидкофазного обескремнивания различного кремнийсодержащего сырья раствором гидродифторида аммония, в том числе и кварц-лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения. Метод является логическим продолжением твердофазного фтораммонийного обескремнивания и во многом схож с ним, однако в данном процессе некоторые стадии имеют иной механизм. Схема процесса представлена на рис. 8.

Процесс осуществляется следующим образом:

 Кварц-лейкоксеновый концентрат смешивают с раствором гидродифторида аммония при 80–90 °C. В результате протекают следующие реакции:

$$SiO_2+4NH_4HF_2\rightarrow (NH_4)_2SiF_6+2NH_4F+2H_2O$$
,
 $Fe_2O_3+6NH_4HF_2\rightarrow 2(NH_4)_3FeF_6+3H_2O$,
 $TiO_2+4NH_4HF_2\rightarrow (NH_4)_2TiF_6+2NH_4F+2H_2O$.

Стоит отметить, что титан, находясь в рутильной форме, проявляет высокую химическую стойкость, в связи с чем степень его выщелачивания не носит существенного количественного характера. Железо частично переходит в раствор, что положительно сказывается на чистоте получаемого продукта.



Puc. 8. Схема процесса жидкофазного фтораммонийного обескремнивания **Fig. 8.** Schematic diagram of the liquid-phase ammonium fluoride desiliconization

- 2. Отделение гексафторосиликата аммония осуществляется фильтрацией, так как растворимость данного соединения в разы выше, чем растворимость аналогичных фтораммонийных комплексных соединений железа и ряда других элементов. В случае кварц-лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения процесс носит селективный характер ввиду низкой реакционной способности рутила.
- 3. В дальнейшем остаток направляют на парогидролиз с целью конвертирования фторидов и фтораммонийных комплексных соединений в соответствующие оксиды по аналогии с твердофазной фтораммонийной переработкой. Процесс проводят при температуре свыше 500 °C, что позволяет также удалить остатки гексафторосиликата аммония, так как он не подвергается гидролизу при данных температурах, а разлагается на составляющие компоненты и уносится из системы с последующей десублимацией.

$$(NH_4)_2SiF_6 \rightarrow SiF_4\uparrow + 2NH_3\uparrow + 2HF\uparrow$$
,
 $SiF_4\uparrow + 2NH_3\uparrow + 2HF\uparrow \rightarrow (NH_4)_2SiF_6$.

Газообразные фтороводород и аммиак по аналогии с предыдущим методом конденсируются и зацикливаются в процесс.

Так как основная масса фторидов аммония находится в растворе после выщелачивания вместе с гексафторосиликатом аммония, данный раствор направляется на отделение кремния путем осаждения гидроксидом аммония с образованием раствора фторида аммония:

$$(NH_4)_2SiF_6+4NH_4OH+(n-2)H_2O \rightarrow SiO_2 \cdot nH_2O\downarrow +6NH_4F,$$

 $NH_4HF_2+NH_4OH \rightarrow 2NH_4F+H_2O.$

Последующее упаривание раствора фторида аммония приводит к его частичному разложению с образованием смеси фторида и гидродифторида аммония, последующее разложение при температуре свыше 170 °C позволяет получить гидродифторид аммония. Выделяющийся в процессе упаривания аммиак отправляется на рецикл на получение гидроксида аммония.

Недостатком данного способа является необходимость большого количества энергии на процесс упаривания раствора фторида аммония, так как данное соединение образует водородные связи с водой, что приводит к необходимости дополнительных энергозатрат, направленных на упаривание воды.

К достоинствам данного способа стоит отнести возможность использования низких температур на этапе растворения, осаждения и упаривания (не более 100 °C), что позволяет использовать стандартное оборудование в пластиковом исполнении (полиэтилен, полипропилен, поливинилденфторид и т. п.). Важно отметить снижение содержания примесей как кремния, так и железа.

- Среди преимуществ метода стоит выделить:
- использование мягких условий для отделения кремния (атмосферное давление, температура процесса 80–90 °C);
- возможность использования материалов, стойких по отношению к растворам фторидов для процесса обескремнивания (полипропилен, поливинилденфторид и т. п.);
- возможность переработки сырья с различным содержанием диоксида кремния.
 - Среди недостатков метода стоит отметить:
- высокую стоимость фторидов в сравнении со стоимостью кислот и оснований;
- необходимость проведения процесса в кислой среде, что требует использования только гидродифторида аммония;
- высокие энергозатраты на упаривание раствора фторида аммония для регенерации гидродифторида аммония.

Оценка методов переработки рутил-лейкоксенового концентрата Туганского месторождения

Рутил-лейкоксеновый концентрат Туганского месторождения представляет собой концентрат различных минералов титана, циркония, кремния, железа и других элементов. Элементный и минералогический состав представлены в табл. 2. Определение элементного состава проводилось методом оптико-эмиссионной спектрометрии с индукционно-связанной плазмой iCAP PRO X DUO. Пробоподготовка осуществлялась путем сплавления образца с гидроксидом лития при температуре 700 °C с последующим выщелачиванием в смеси соляной, азотной и плавиковой кислот в автоклаве. Рентгеноструктурный анализ осуществлялся с использованием дифрактометра BRUKER D2 PHASER.

Таблица 2. Элементный и минералогический состав рутил-лейкоксенового концентрата Туганского месторождения

Table 2. Elemental and mineralogical composition of rutile-leucoxene concentrate of the Tugan deposit

Компо-	Содер-			Содержа-
нент	жание	Минерал	Формула	ние
Compo-	Content,	Mineral	Formula	Content,
nent	%			%
TiO ₂	73,21	Псевдорутил Pseudorutile	Fe ₂ Ti ₃ O ₉	23,37
SiO ₂	8,36	Рутил/Rutile	TiO ₂	47,23
ZrO_2	8,40	Анатаз/Anatase	TiO ₂	11,03
Fe_2O_3	5,16	Сфен/Sphene	CaTiSiO ₅	2,97
Al_2O_3	1,36	Ильменит/Ilmenite	FeTiO ₃	1,26
$P_{2}O_{5}$	0,23	Брукит/Brookite	TiO ₂	0,82
Cr ₂ O ₃	0,37	Циркон/Zircon	ZrSiO ₄	7,31
Nb_2O_5	0,33	Кварц/Quartz	SiO ₂	3,83
MnO	0,28	Монацит/Monazite	(Ln,Th)PO ₄	0,69
Прочее Other	2,30	Прочее/Other	-	1,49

Таблица 3. Сравнение методов получения синтетического рутила из природного сырья **Table 3.** Comparison of methods for producing synthetic rutile from natural raw materials

Метод Method	Основные процессы Main processes	Основной реагент Main chemical	Получаемые продукты Obtained products	Недостатки Disadvantages
Выплавка титанового шлака Titanium slag melting	выплавка титанового шлака при 1650°C titanium slag melting at 1650°C	антрацит или кокс anthracite or coke	титановый шлак (TiO ₂ до 85 %) titanium slag (TiO ₂ less 85%); чугун/рід iron	 высокая доля TiO₂ в сырье high TiO₂ content in raw materials; невозможность удаления SiO₂ impossibility of SiO₂ removing
Метод Бехера Becher method	 восстановительный обжиг ильменита при 1200 °C reducing roasting of ilmenite at 1200°C; выщелачивание при 80 °C 8–10 ч leaching at 80°C for 8–10 hours 	антрацит anthracite; NH ₄ Cl	концентрат рутила ($TiO_2 \sim 92$ %) rutile concentrate ($TiO_2 \sim 92$ %), Fe_2O_3	 высокая доля TiO₂ в сырье high TiO₂ content in raw materials; невозможность удаления SiO₂ impossibility of SiO₂ removing
Метод Бенелайт Benelite method	 восстановительный обжиг ильменита при 900 °C reducing roasting of ilmenite at 900°C; выщелачивание при 140 °C 14–16 ч leaching at 140°C for 14–16 hours 	антрацит anthracite; HCl (18 %)	концентрат рутила ($TiO_2 \sim 92$ %) rutile concentrate ($TiO_2 \sim 92$ %), Fe_2O_3	 высокая доля TiO₂ в сырье high TiO₂ content in raw materials; использование автоклава use of autoclave; невозможность удаления SiO₂ impossibility of SiO₂ removing
Метод Аустпак Austpac method	 последовательные окислительный и восстановительный обжиги ильменита при 950 и 1000 °C successive oxidative and reductive roasting of ilmenite at 950 and 1000°C; выщелачивание при 100 °C 4 ч leaching at 100°C for 4 hours 	антрацит anthracite; HCl (25 %)	концентрат рутила ($TiO_2 \sim 97$ %) rutile concentrate ($TiO_2 \sim 97$ %), Fe_2O_3	 высокая доля TiO₂ в сырье high TiO₂ content in raw materials; невозможность удаления SiO₂ impossibility of SiO₂ removing
Pастворение c FeCl ₂ Dissolution with FeCl ₂	 восстановительный обжиг ильменита при 1100 °C reducing roasting of ilmenite at 1100°C; выщелачивание при 100 °C 4 ч leaching at 100°C for 4 hours 	уголь или мазут coal or fuel oil; FeCl ₃	концентрат рутила (TiO ₂ ~90 %) rutile concentrate (TiO ₂ ~90%)	 высокая доля TiO₂ в сырье high TiO₂ content in raw materials; невозможность удаления SiO₂ impossibility of SiO₂ removing
Автоклавное обескремнивание Desiliconization in autoclave	 магнетизирующий обжиг при 1200 °C magnetizing roasting at 1200°С; выщелачивание при 220 °C 2 ч leaching at 220°C for 2 hours; обжиг при 1100 °С для получения волластонита roasting at 1100°C to produce wollastonite 	NaOH; Ca(OH)₂; HCl	концентрат рутила ($TiO_2 \sim 90 \%$) rutile concentrate ($TiO_2 \sim 90\%$); $CaSiO_3$	 большое количество отходов large amounts of waste; использование автоклава use of an autoclave; высокие энергозатраты high energy costs
Твердофазное фтораммонийное обескремнивание Solid desiliconiza- tion with ammoni- um fluoride	 разложение при 230 °C decomposition at 230°C; возгонка кремния при 350 °C silicon sublimation at 350°C; парогидролиз при 500 °C steam hydrolysis at 500°C 	NH ₄ F; NH ₄ HF ₂ ; NH ₄ OH	концентрат рутила (TiO ₂ ~85 %) rutile concentrate (TiO ₂ ~85%)	 высокие энергозатраты на отгонку кремния high energy costs for silicon removing; затраты на регенерацию реагента reagent regeneration costs
Жидкофазное фтораммонийное обескремнвание Liquid desiliconiza- tion with ammoni- um fluoride	выщелачивание при 90 °C 3 ч leaching at 90°C for 3 hours; парогидролиз при 500 °C steam hydrolysis at 500°C	NH4HF2; NH4OH	концентрат рутила (TiO ₂ ~85 %) rutile concentrate (TiO ₂ ~85%), SiO ₂ , Fe ₂ O ₃	высокие затраты на регенерацию основного реагента high costs for regeneration of the main reagent

Исходя из результатов анализа стоит отметить присутствие титана в шести минералахв, основными из которых являются псевдорутил, рутил и анатаз. Из нетитановых минералов стоит выделить присутствие существенного количества циркона и кварца. Основными примесями являются железо, цирконий и кремний, содержание оксидов которых составляет более 5 % каждого.

Для получения концентрата синтетического рутила использование термических методов с последующим выщелачиванием раствором соляной кислоты

или хлоридов нецелесообразно из-за стойкости оксидов кремния и циркония в условиях термических процессов. Использование гидроксидов и соды не позволит вымыть железо и циркон. В связи с упомянутыми факторами перспективным видится удаление примесей с использованием фторидов. Известно, что минералы кремния, титана, железа, в отличие от рутила и циркона, разлагаются под действием фторидов. С учетом комплексного состава рутиллейкоксенового концентрата предлагается концепция его переработки, представленная на рис. 9.

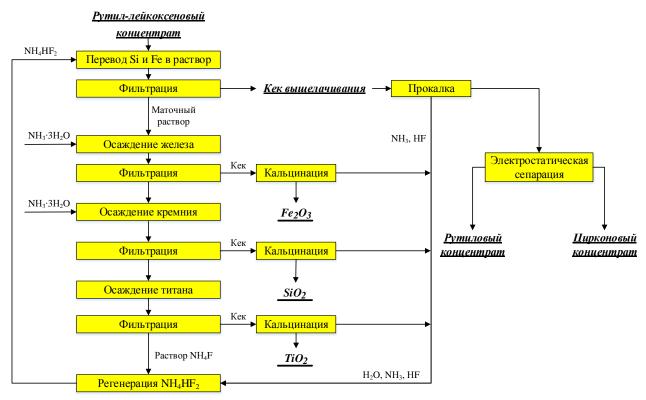


Рис. 9. Схема переработки рутил-лейкоксенового концентрата Туганского месторождения

Fig. 9. Processing scheme of the rutile-leucoxene concentrate of the Tugan deposit

В зависимости от степени разложения рутила и иных минералов титана формируются две ветки с получением продукта с высоким содержанием диоксид титана. Предполагается, что в ходе удаления примесей с использованием раствора или расплава гидродифторида аммония удастся перевести примеси в раствор, а после прокалки смешанный рутил-цирконовый концентрат получится разделить с использованием электростатической сепарации. Раствор фторидов в дальнейшем предполагается подвергнуть дробному осаждению гидроксидом аммония для поэтапного отделения железа, кремния и, возможно, титана.

По результатам проведено сравнение рассмотренных методов, составлена сравнительная табл. 3.

Заключение

Рутил-лейкоксеновый концентрат Туганского месторождения является сырьем с высоким содержанием диоксида титана, однако существенное количество примесей кремния, железа, циркония и других элементов ограничивает сферы потенциального применения данного материала. С учетом

планов по наращиванию основного производства и связанного с этим роста производства данного концентрата наиболее перспективным видится переработка концентрата с получением синтетического рутила, сфера применения которого существенно шире, чем лейкоксенового концентрата.

На основании проведенного обзора существующих методов получения синтетического рутила из ильменитовых и лейкоксеновых концентратов составлена концепция переработки рутиллейкоксенового концентрата Туганского месторождения. С учетом особенностей химического и минералогического составов сырья наиболее предпочтительным видится использование гидродифторида аммония для проведения процесса. Использование жидкофазной или твердофазной схемы является предметом исследований, так как поведение некоторых минералов титана не освещено широко в научной литературе, что может быть связано в том числе с нестандартным составом рассмотренного сырья.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2023 году» / под ред. Д.Д. Тетенькина и О.В. Казанова. М.: ВИМС, 2024. 716 с.
- 2. Перовский И.А. Титаносиликаты из лейкоксеновых руд Ярегского месторождения: получение, свойства, применение: дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Сыктывкар, 2020. 142 с.
- 3. Тарасов А.В. Металлургия титана. М.: Академкнига, 2003. 328 с.

- 4. Лебедев В.А., Рогожников Д.А. Металлургия титана / под ред. В.Н. Некрасова. Екатеринбург: Изд-во УМЦ УПИ, 2015. 193 с.
- 5. Хабаши Ф. Химическое обогащение ильменита // Цветные металлы-2011: Матер. III Междунар. конгресса. Раздел IV: Производство цветных и редких металлов. Красноярск, 7–9 сентября 2011. Красноярск: Международный выставочный деловой центр «Сибирь», 2011. С. 288–297.
- 6. The recovery of TiO₂ from ilmenite ore by ammonium sulfate roasting-leaching process / M.S. Abdelgalil, K. El-Barawy, Yang Ge, Longgong Xia // Processes. 2023. Vol. 11. № 2570. P. 17. DOI: 10.3390/pr11092570.
- Sneha Samal. The dissolution of iron in the hydrochloric acid leach of titania slag obtained from plasma melt separation of metalized ilmenite // Chemical Engineering Research and Design. – 2011. – Vol. 89. – P. 2190–2193. DOI: 10.1016/j.cherd.2011.01.026.
- 8. A novel process for producing synthetic rutile and LiFePO4 cathode material from ilmenite / Ling Wu, Xinhai Li, Zhixing Wang, Huajun Guo, Xiaojuan Wang, Feixiang Wu, Jie Fang, Zhiguo Wang, Lingjun Li // Journal of Alloys and Compounds. 2010. Vol. 506. P. 271–278. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.07.003.
- 9. A review on novel routes of synthesizing titanium dioxide-based nanostructure derived from ilmenite mineral / F.A. Maulana, A.H. Yuwono, N. Sofyan, D. Dhaneswara, F. Septiningrum, E. Nurhidayah, L.H. Lalasari, A. Noviyanto // Chemical Engineering Journal Advances. − 2024. − Vol. 20. − № 100640. − P. 20. DOI: 10.1016/j.ceja.2024.100640.
- 10. Advances in the integrated recovery of valuable components from titanium-bearing blast furnace slag: a review / Shaokai Cheng, Wenbo Li, James Vaughan, Xiaodong Ma, Junxiang Chan, Xuankun Wu, Yuexin Han, Hong Peng // Sustainable Materials and Technologies. −2025. −Vol. 44. −№ e01384. −P. 18. DOI: 10.1016/j.susmat.2025.e01384.
- 11. Nayl A.A., Ismail I.M., Aly H.F. Ammonium hydroxide decomposition of ilmenite slag // Hydrometallurgy. 2009. Vol. 98. P. 196–200. DOI: 10.1016/j.hydromet.2009.04.011.
- 12. Gupta C.K., Krishnamurthy N. Extractive Metallurgy of Rare Earths. Boca Raton: CRC Press, 2005. 506 p.
- 13. Zhigang Zak Fang, Froes F.H., Ying Zhang. Extractive metallurgy of titanium. Netherlands, Amsterdam: Elsevier, 2020. 412 p.
- 14. Fathi Habashi. Handbook of extractive metallurgy. Germany, Weinheim: Wiley-VCH, 1997. 2426 p.
- 15. Богатырева Е.В., Чуб А.В., Ермилов А.Г. Сравнительный анализ методов производства синтетического рутила // Цветные металлы. -2015. -T. 7. -C. 33–38. DOI: 10.17580/tsm.2015.07.06.
- 16. Wensheng Zhang, Zhaowu Zhu, Chu Yong Cheng A literature review of titanium metallurgical processes // Hydrometallurgy. 2011. Vol. 108. P. 177–188. DOI: 10.1016/j.hydromet.2011.04.005.
- 17. Methods of extracting TiO₂ and other related compounds from ilmenite / A.H. Janaka Sampath, N. Dilshan Wickramasinghe, K.M. Nalin de Silva, R.M. de Silva // Minerals. 2023. Vol. 13. № 662. P. 21. DOI: 10.3390/min13050662.
- 18. Kursun I., Ozkan S.G. Phase changes during pretreatment heating leaching of Sakarya-Karasu ilmenite // The XIV Balkan Mineral Processing Congress. Tuzla, Bosnia and Herzegovina, 14–16 June 2011. Tuzla: University of Tuzla, 2011. P. 402–407.
- 19. Production of high-purity titanium dioxide from spent Selective Catalytic Reduction (SCR) catalyst / Gyeonghye Moon, Jin-Hyung Kim, Yeon-Chul Cho, In-hyeok Choi, Hee-Nam Kang, Tae-Hyuk Lee, Jin-Young Lee, Jungshin Kang // Rare Metal Technology / Eds. Gisele Azimi, Hojong Kim, Shafiq Alam, Takanari Ouchi, Neale R. Neelameggham, Alafara Abdullahi Baba. Cham: Springer Cham, 2019. P. 119–129.
- 20. Progress and prospects for titanium extraction from titanium-bearing blast furnace slag / Yuxuan Qu, Lei Xing, Minglei Gao, Suxing Zhao, Qianqian Ren, Lanjie Li, Yue Long // Materials. −2024. −Vol. 17. −№ 6291. −P. 20. DOI: 10.3390/ma17246291.
- 21. Hydrogen-based reduction of vanadium-titanium magnetite: a review / Zhenghao Wang, Weizao Liu, Sohrab Rohani, Yuntao Xin, Liang Chen, Zhifeng Qin, Dongmei Luo // Minerals Engineering. − 2025. − Vol. 232. − № 109490. − P. 16. DOI: 10.1016/j.mineng.2025.109490.
- 22. Purification of titanium oxycarbonitride by leaching from titanium slag with carbothermal reduction / Jingxiu Wang, Zhe Wang, Jiguo Tu, Jun Zhu, Mingyong Wang, Shuqiang Jiao // Hydrometallurgy. − 2023. − Vol. 215. − № 105984. − P. 9. DOI: 10.1016/j.hydromet.2022.105984.
- 23. High-strength gypsum binder with improved water resistance coefficient derived from industrial wastes / M. Kamarou, D. Moskovskikh, K. Kuskov, S. Yudin, A.A. Akinwande, A.A. Smorokov, Y.O. Özkılıç, M.Y. Abdulwahid, A. Bhowmik, E. Romanovskaia, N. Korob, A. Paspelau, V. Romanovski // Waste Management & Research: The Journal for a Sustainable Circular Economy 2024. Vol. 43. P. 213–224. DOI: 10.1177/0734242X241240042.
- 24. Preparation of high-purity iron by means of ammonium chloride complexes / A.N. D'yachenko, R.I. Kraidenko, A.A. Smorokov // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2018. Vol. 63 P. 736–741. DOI: 10.1134/S0036023618060074.
- 25. Tien Thuat Phung, Ngoc Phu Nguyen. Becher method application for ilmenite concentrates of Vietnam // Proceedings of the International Conference on Innovations for Sustainable and Responsible Mining. Vietnam, Hanoi, October 15–17 2020. P. 426–435.
- 26. Extraction of titanium resources from the titanium-containing waste slag: Thermodynamic analysis and experimental verification / Zhenyang Wang, Jianliang Zhang, Baojun Zhao, Zhengjian Liu // Calphad. − 2020. − Vol. 71. − № 102211. − P. 8. DOI: 10.1016/j.calphad.2020.102211.
- 27. Enhancement and mechanistic study of ilmenite aeration leaching for synthetic rutile production using a horizontal reactor / Lei Zhou, Qiu-Yue Zhao, Guo-Zhi Lv, Zhi-He Dou, Ting-An Zhang // Powder Technology. − 2025. − Vol. 455. − № 120740. − P. 11. DOI: 10.1016/j.powtec.2025.120740
- 28. Sinha H.N. Murso process for producing rutile substitute // Titanium Science and Technology / Eds. R.I. Jaffee, H.M. Burte New York: Springer Science+Business, 1973. Vol. 1. P. 233–245.
- 29. Preparation of synthetic rutile and metal-doped LiFePO4 from ilmenite / Ling Wu, Xinhai Li, Zhixing Wang, Xiaojuan Wang, Lingjun Li, Jie Fang, Feixiang Wu, Huajun Guo // Powder Technology. 2010. Vol. 199. P. 293–297. DOI: 10.1016/j.powtec.2010.01.018.

- 30. Rutile petrochronology and titanium isotope compositions record multiple melt-fluid-rock interactions in a continental subduction zone / Xiaojia Jiang, Xin Chen, Hans-Peter Schertl, Liam Hoare, Aitor Cambeses, David Hernandez Uribe, Rongke Xu, Youye Zheng, Wen Zhang // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2025. Vol. 400. P. 94–114. DOI: 10.1016/j.gca.2025.05.024.
- 31. Catalytic leaching of ilmenite using hydrochloric acid: a kinetic approach / V.S. Gireesh, V.P. Vinod, S. Krishnan Nair, Georgee Ninan // International Journal of Mineral Processing. 2015. Vol. 134. P. 36–40. DOI: 10.1016/j.minpro.2014.11.004.
- 32. Hydrochloric acid leaching behavior of different treated Panxi ilmenite concentrations / Li Zhang, Huiping Hu, Zhi Liao, Qiyuan Chen, Jun Tan // Hydrometallurgy. 2011. Vol. 107. P. 40–47. DOI: 10.1016/j.hydromet.2011.01.006.
- 33. Thambiliyagodage Ch., Wijesekera R., Bakker M.G. Leaching of ilmenite to produce titanium based materials: a review // Discover materials. 2021. Vol. 1. № 20. P. 28. DOI: 10.1007/s43939-021-00020-0.
- 34. Preparation of rutile from ilmenite concentrate through pressure leaching with hydrochloric acid / Junyi Xiang, Songliu Liu, Xuewei Lv, Chenguang Bai // Metallurgical and Materials Transactions B. 2016. Vol. 48. P. 1333–1341. DOI: 10.1007/s11663-016-0885-5.
- 35. Synthesis of anatase powder by ilmenite digestion followed by selective thermal decomposition and leaching / Yahya A. Sorkhe, Pegah Bavafa, Ahmet Isa Buldu, Bengi Su Yılmaz, Bora Derin, Cüneyt Arslan // Ceramics International. 2025. Vol. 51. P. 366–378. DOI: 10.1016/j.ceramint.2024.10.469.
- 36. Influence of redox pretreatment on the pulverization of Panzhihua ilmenite during hydrochloric acid leaching / Jianbo Zhang, Qingshan Zhu, Zhaohui Xie, Hongzhong Li // Hydrometallurgy. 2015. Vol. 157. P. 226–233. DOI: 10.1016/j.hydromet.2015.08.019.
- 37. Bleiwas D.I. Estimates of electricity requirements for the recovery of mineral commodities, with examples applied to sub-Saharan Africa // USGS open-file report. 2011. P. 100. DOI: 10.3133/ofr20111253.
- 38. Leaching of titanium and silicon from low-grade titanium slag using hydrochloric acid leaching / Longsheng Zhao, Lina Wang, Tao Qi, Desheng Chen, Hongxin Zhao, Yahui Liu, Weijing Wang // JOM. 2018. Vol. 70. P. 1985–1990. DOI: 10.1007/s11837-018-2929-6.
- 39. Preparation of synthetic rutile from reduced ilmenite through the aeration leaching process / Junyi Xiang, Guishang Pei, Wei Lv, Songli Liu, Xuewei Lv, Guibao Qiu // Chemical Engineering and Processing − Process Intensification. − 2020. − Vol. 147. − № 107774. − P. 9. DOI: 10.1016/j.cep.2019.107774.
- 40. Lanyon M.R., Lwin Th., Merritt R.R. The dissolution of iron in the hydrochloric acid leach of an ilmenite concentrate // Hydrometallurgy. 1999. Vol. 51. P. 299–323. DOI: 10.1016/S0304-386X(98)00083-8.
- 41. Combined production of synthetic rutile in the sulfate TiO2 process / Weizao Liu, Li Lü, Hairong Yue, Bin Liang, Chun Li // Journal of Alloys and Compounds. 2017. Vol. 705. P. 572–580. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.02.195.
- 42. Preparation of nanosized synthetic rutile from ilmenite concentrate / B.N. Akhgar, M. Pazouki, M. Ranjbar, A. Hosseinnia, M. Keyanpour-Rad // Minerals Engineering. 2010. Vol. 23. P. 587–589. DOI: 10.1016/j.mineng.2010.01.007.
- 43. Preparation of synthetic rutile via selective sulfation of ilmenite with (NH₄)₂SO₄ followed by targeted removal of impurities / Weizao Liu, Xiaomei Wang, Zhenpu Lu, Hairong Yue, Bin Liang, Li Lü, Chun Li // Chinese Journal of Chemical Engineering. 2017. Vol. 25. P. 821–828. DOI: 10.1016/j.cjche.2016.10.007.
- 44. Subasinghe H.C.S., Ratnayake A.S. Processing of ilmenite into synthetic rutile using ball milling induced sulphurisation and carbothermic reduction // Minerals Engineering. 2021. Vol. 173. № 107197. P. 14. DOI: 10.1016/j.mineng.2021.107197.
- 45. Producing green rutile from secondary ilmenite via hydrogen reduction / W. Spencer, D. Ibana, P. Singh, A.N. Nikoloski // Minerals Engineering. 2025. Vol. 221. № 109113. P. 10. DOI: 10.1016/j.mineng.2024.109113.
- 46. Способ получения искусственного рутила из ильменитовых концентратов: пат. № 2687363, Российская Федерация, С1; заявл. 06.11.2018; опубл.13.05.2019 Бюл. № 14. 8 с.
- 47. Разработка способа низкотемпературного обескремнивания лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения раствором гидродифторида аммония / А.А. Смороков, А.С. Кантаев, Д.В. Брянкин, А.А. Миклашевич // Изв. вузов. Химия и хим. Технология. 2022. Т. 65. № 2. С. 127–133. DOI: 10.6060/ivkkt.20226502.6551.
- 48. Заблоцкая Ю.В. Автоклавное обескремнивание лейкоксена: дис. ... канд. техн. наук. М., 2014. 136 с.
- 49. Возможность разложения вьетнамского монацитового концентрата целочным методом под давлением / Х.Ш. Ле, С.Д. Лю, Д.В. Нгуен, К.Ч. Буй, В.А. Карелин, А.А. Смороков // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2025. Т. 336. № 3. С. 208–221. DOI: 10.18799/24131830/2025/3/4949.
- 50. Выщелачивание примесей SiO_2 и Al_2O_3 раствором гидроксида натрия из лейкоксена Ярегского месторождения / К.П. Занавескин, А.Н. Масленников, С.М. Занавескина, Г.С. Дмитриев, Л.Н. Занавескин, Е.Д. Политова, В.И. Власенко // Химическая технология. 2018. Т. 19. № 4. С. 161–172.
- 51. Автоклавная переработка кварц-лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения / К.Л. Занавескин, А.Н. Масленников, М.Н. Махин, Л.Н. Занавескин // Цвет. металлы. 2016. № 3. С. 48–56. DOI: 10.17580/tsm.2016.03.08.
- 52. Zablotskaya Yu.V., Sadykhov G.B., Gocharenko T.V. Autoclave leaching kinetics of a leucoxene concentrate with alkaline solutions // Russian Metallurgy (Metally). 2015. № 1. P. 1–5. DOI: 10.1134/S0036029515010140.
- 53. Study of the interaction of lanthanum, neodymium and gadolinium oxides with ammonium fluoride / A.R. Osipov, V.A. Borisov, S.S. Sigaeva, A.A. Smorokov, A.D. Kiselev // AIP Conf. Proc. − 2019. − Vol. 2143. − № 020039. − P. 6. DOI: 10.1063/1.5122938.
- 54. Ammonium fluoride roasting and water leaching of leucoxene concentrates to produce a high grade titanium dioxide resource (of the Yaregskoye deposit, Timan, Russia) / I.A. Perovskiy, I.N. Burtsev, A.V. Ponaryadov, A.A. Smorokov // Hydrometallurgy. 2022. Vol. 210. № 105858. P. 11. DOI: 10.1016/j.hydromet.2022.105858.
- 55. Processing of titanium-magnesium production waste / Z. Karshyga, A. Ultarakova, N. Lokhova, A. Yessengaziyev, K. Kassymzhanov // Journal of Ecological Engineering 2022. Vol. 23. P. 215–225. DOI: 10.12911/22998993/150004.

- 56. Low-temperature method for desiliconization of polymetallic slags by ammonium bifluoride solution / A.A. Smorokov, A.S. Kantaev, D.V. Bryankin, A.A. Miklashevich, M. Kamarou, V. Romanovski // Environmental Science and Pollution Research. 2023. Vol. 30. P. 30271–30280. DOI: 10.1007/s11356-022-24230-y
- 57. Novel low-energy approach to leucoxene concentrate desiliconization by ammonium bifluoride solutions / A.A. Smorokov, A.S. Kantaev, D.V. Bryankin, A.A. Miklashevich, M. Kamarou, V. Romanovski // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 2023. Vol. 98. P. 726–733. DOI: 10.1002/jctb.7277.
- 58. Разработка способа низкотемпературного обескремнивания полиметаллического шлака раствором NH₄HF₂ / A.A. Смороков, А.С. Кантаев, Д.В. Брянкин, А.А. Миклашевич. // Изв. вузов. Химия и хим. Технология. 2022. Т. 65. № 8. С. 70–76. DOI: 10.6060/ivkkt.20226508.6608.
- 59. Разработка способа низкотемпературного обескремнивания активированного цирконового концентрата раствором NH₄HF₂ / А.А. Смороков, А.С. Кантаев, Д.В. Брянкин, А.А. Миклашевич // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2022. Т. 333. № 4. С. 27–36. DOI: 10.18799/24131830/2022/4/3459.
- 60. Low-temperature desiliconization of activated zircon concentrate by NH₄HF₂ solution / A.A. Smorokov, A.S. Kantaev, D.V. Bryankin, A.A. Miklashevich, M. Kamarou, V. Romanovski // Minerals Engineering. − 2022. − Vol. 189. − № 5. − P. 1–8. DOI: 10.1016/j.mineng.2022.107909.
- 61. Исследование процесса активации упорных урансодержащих руд аммонийно-фторидными растворами / М.А. Гулюта, В.А. Андреев, А.С. Буйновский, Ю.Н. Макасеев, П.Б. Молоков, В.Л. Софронов, З.С. Иванов // Известия Томского политехнического университета. 2014. Т. 324. № 3. С. 53–59.

Информация об авторах

Андрей Аркадьевич Смороков, старший преподаватель, отделение ядерно-топливного цикла Инженерной школы ядерных технологий, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; wolfraum@yandex.ru; https://orcid.org/0000-0002-1682-9038

Анна Андреевна Миклашевич, аспирант, отделение ядерно-топливного цикла Инженерной школы ядерных технологий, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; nura.miklaa@gmail.com; https://orcid.org/0000-0003-0010-2659

Александр Сергеевич Кантаев, кандидат технических наук, доцент, отделение ядерно-топливного цикла Инженерной школы ядерных технологий, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; akantaev@tpu.ru; https://orcid.org/0000-0003-0346-1980

Максим Вячеславович Нестерчук, студент, отделение ядерно-топливного цикла Инженерной школы ядерных технологий, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; maks.mesterchu01@gmail.com; https://orcid.org/0009-0007-7473-5420

Глеб Игоревич Кальсин, студент, отделение ядерно-топливного цикла Инженерной школы ядерных технологий, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; gik4@tpu.ru; https://orcid.org/0000-0007-8911-9735

Дмитрий Дмитриевич Лебедев, студент, отделение ядерно-топливного цикла Инженерной школы ядерных технологий, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; VTilt@yandex.ru; https://orcid.org/0009-0009-6810-124X

Арина Алексеевна Гладкова, студент, отделение ядерно-топливного цикла Инженерной школы ядерных технологий, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; aag 147@tpu.ru; https://orcid.org/0009-0005-7834-9370

Поступила в редакцию: 27.08.2025

Поступила после рецензирования: 01.09.2025

Принята к публикации: 17.09.2025

REFERENCES

- 1. Tetenkin D.D., Kazanov O.V. State report «On the state and use of mineral resources of the Russian Federation in 2023». Moscow, VIMS Publ., 2024. 716 p. (In Russ.)
- 2. Perovsky I.A. *Titanosilicates from leucoxene ores of the Yaregskoe deposit: production, properties, application.* Cand. Diss. Syktyvkar, 2020. 142 p. (In Russ.)
- 3. Tarasov A.V. Titanium metallurgy. Moscow, Akademkniga Publ., 2003. 328 p. (In Russ.)
- 4. Lebedev V.A., Rogozhnikov D.A. Titanium metallurgy. Yekaterinburg, UMC UPI Publ., 2015. 193 p. (In Russ.)
- 5. Habashi F. Chemical enrichment of ilmenite. Proceedings of the III International Congress. Non-Ferrous Metals-2011. Section IV: Production of Non-Ferrous and Rare Metals. Krasnoyarsk, September 7–9, 2011. Krasnoyarsk, International Exhibition and Business Center "Siberia" Publ., 2011. pp. 288–297. (In Russ.)
- 6. Abdelgalil M.S., K. El-Barawy, Ge Y., Xia L. The recovery of TiO₂ from ilmenite ore by ammonium sulfate roasting-leaching process. *Processes*, 2023, vol. 11, no. 2570, pp. 17. DOI: 10.3390/pr11092570.
- Sneha Samal. The dissolution of iron in the hydrochloric acid leach of titania slag obtained from plasma melt separation of metalized ilmenite. Chemical Engineering Research and Design, 2011, vol. 89, pp. 2190–2193. DOI: 10.1016/j.cherd.2011.01.026.
- 8. Ling Wu, Xinhai Li, Zhixing Wang, Huajun Guo, Xiaojuan Wang, Feixiang Wu, Jie Fang, Zhiguo Wang, Lingjun Li. A novel process for producing synthetic rutile and LiFePO4 cathode material from ilmenite. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, vol. 506, pp. 271–278. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.07.003.

- 9. Maulana F.A., Yuwono A.H., Sofyan N., Dhaneswara D., Septiningrum F., Nurhidayah E., Lalasari L.H., Noviyanto A.. A review on novel routes of synthesizing titanium dioxide-based nanostructure derived from ilmenite mineral. *Chemical Engineering Journal Advances*, 2024, vol. 20, no. 100640, pp. 20. DOI: 10.1016/j.ceja.2024.100640.
- 10. Shaokai Cheng, Wenbo Li, James Vaughan, Xiaodong Ma, Junxiang Chan, Xuankun Wu, Yuexin Han, Hong Peng. Advances in the integrated recovery of valuable components from titanium-bearing blast furnace slag: a review. *Sustainable Materials and Technologies*, 2025, vol. 44, no. e01384, pp. 18. DOI: 10.1016/j.susmat.2025.e01384.
- 11. Nayl A.A., Ismail I.M., Aly H.F. Ammonium hydroxide decomposition of ilmenite slag. *Hydrometallurgy*, 2009, vol. 98, pp. 196–200. DOI: 10.1016/j.hydromet.2009.04.011.
- 12. Gupta C.K., Krishnamurthy N. Extractive metallurgy of Rare Earths. Boca Raton, CRC Press Publ., 2005. 506 p.
- 13. Zhigang Zak Fang, Francis H. Froes, Ying Zhang. Extractive metallurgy of titanium. Netherlands, Amsterdam, Elsevier Publ., 2020, 412 p.
- 14. Habashi F. Handbook of extractive metallurgy. Germany, Weinheim, Wiley-VCH Publ., 1997. 2426 p.
- 15. Bogatyreva E.V., Chub A.V., Ermilov A.G. Comparative analysis of synthetic rutile production methods. *Non-ferrous metals*, 2015, vol. 7, pp. 33–38. (In Russ.) DOI: 10.17580/tsm.2015.07.06.
- 16. Wensheng Zhang, Zhaowu Zhu, Chu Yong Cheng. A literature review of titanium metallurgical processes. *Hydrometallurgy*, 2011, vol. 108, pp. 177–188. DOI: 10.1016/j.hydromet.2011.04.005.
- 17. Janaka Sampath A.H., Wickramasinghe N.D., Nalin de Silva K.M., De Silva R.M. Methods of extracting TiO₂ and other related compounds from ilmenite. *Minerals*, 2023, vol. 13, no. 662, pp. 21. DOI: 10.3390/min13050662.
- 18. Kursun I., Ozkan S.G. Phase changes during pretreatment heating leaching of Sakarya-Karasu ilmenite. *The XIV Balkan Mineral Processing Congress*. Tuzla, Bosnia and Herzegovina, June 14–16, 2011. Tuzla, University of Tuzla Publ., 2011. pp. 402–407.
- 19. Gyeonghye Moon, Jin-Hyung Kim, Yeon-Chul Cho, In-hyeok Choi, Hee-Nam Kang, Tae-Hyuk Lee, Jin-Young Lee, Jungshin Kang. Production of high-purity titanium dioxide from spent Selective Catalytic Reduction (SCR) catalyst. *Rare Metal Technology*. Eds. Gisele Azimi, Hojong Kim, Shafiq Alam, Takanari Ouchi, N.R. Neelameggham, Alafara Abdullahi Baba. Cham, Springer Cham, 2019. pp. 119–129.
- 20. Yuxuan Qu, Lei Xing, Minglei Gao, Suxing Zhao, Qianqian Ren, Lanjie Li, Yue Long. Progress and prospects for titanium extraction from titanium-bearing blast furnace slag. *Materials*, 2024, vol. 17, no. 6291, pp. 20. DOI: 10.3390/ma17246291.
- 21. Zhenghao Wang, Weizao Liu, Sohrab Rohani, Yuntao Xin, Liang Chen, Zhifeng Qin, Dongmei Luo. Hydrogen-based reduction of vanadium-titanium magnetite: a review. *Minerals Engineering*, 2025, vol. 232, no. 109490, pp. 16. DOI: 10.1016/j.mineng.2025.109490.
- 22. Jingxiu Wang, Zhe Wang, Jiguo Tu, Jun Zhu, Mingyong Wang, Shuqiang Jiao. Purification of titanium oxycarbonitride by leaching from titanium slag with carbothermal reduction. *Hydrometallurgy*, 2023, vol. 215, no. 105984, pp. 9. DOI: 10.1016/j.hydromet.2022.105984.
- 23. Kamarou M., Moskovskikh D., Kuskov K., Yudin S., Akinwande A.A., Smorokov A.A., Özkılıç Y.O., Abdulwahid M.Y., Bhowmik A., Romanovskaia E., Korob N., Paspelau A., Romanovski V. High-strength gypsum binder with improved water resistance coefficient derived from industrial wastes. *Waste Management & Research: The Journal for a Sustainable Circular Economy*, 2024, vol. 43, pp. 213–224. DOI: 10.1177/0734242X241240042.
- 24. D'yachenko A.N., Kraidenko R.I., Smorokov A.A. Preparation of high-purity iron by means of ammonium chloride complexes. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2018, vol. 63, pp. 736–741. DOI: 10.1134/S0036023618060074.
- 25. Tien Thuat Phung, Ngoc Phu Nguyen. Becher method application for ilmenite concentrates of Vietnam. Proceedings of the International Conference on Innovations for Sustainable and Responsible Mining. Vietnam, Hanoi, October 15–17, 2020. Springer Cham Publ., 2020. pp. 426–435.
- 26. Zhenyang Wang, Jianliang Zhang, Baojun Zhao, Zhengjian Liu. Extraction of titanium resources from the titanium-containing waste slag: thermodynamic analysis and experimental verification. *Calphad*, 2020, vol. 71, no. 102211, pp. 8. DOI: 10.1016/j.calphad.2020.102211.
- 27. Lei Zhou, Qiu-Yue Zhao, Guo-Zhi Lv, Zhi-He Dou, Ting-An Zhang. Enhancement and mechanistic study of ilmenite aeration leaching for synthetic rutile production using a horizontal reactor. *Powder Technology*, 2025, vol. 455, no. 120740, pp. 11. DOI: 10.1016/j.powtec.2025.120740.
- 28. Sinha H.N. Murso process for producing rutile substitute. *Titanium Science and Technology*. Eds. R.I. Jaffee, H.M. Burte. New York, Springer Science+Business, 1973. Vol. 1, pp. 233–245.
- 29. Ling Wu, Xinhai Li, Zhixing Wang, Xiaojuan Wang, Lingjun Li, Jie Fang, Feixiang Wu, Huajun Guo. Preparation of synthetic rutile and metal-doped LiFePO4 from ilmenite. *Powder Technology*, 2010, vol. 199, pp. 293–297. DOI: 10.1016/j.powtec.2010.01.018.
- 30. Xiaojia Jiang, Xin Chen, Hans-Peter Schertl, Liam Hoare, Aitor Cambeses, David Hernandez Uribe, Rongke Xu, Youye Zheng, Wen Zhang. Rutile petrochronology and titanium isotope compositions record multiple melt-fluid-rock interactions in a continental subduction zone. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2025, vol. 400, pp. 94–114. DOI: 10.1016/j.gca.2025.05.024.
- 31. Gireesh V.S., Vinod V.P., Krishnan Nair S., Ninan G. Catalytic leaching of ilmenite using hydrochloric acid: a kinetic approach. *International Journal of Mineral Processing*, 2015, vol. 134, pp. 36–40. DOI: 10.1016/j.minpro.2014.11.004.
- 32. Li Zhang, Huiping Hu, Zhi Liao, Qiyuan Chen, Jun Tan. Hydrochloric acid leaching behavior of different treated Panxi ilmenite concentrations. *Hydrometallurgy*, 2011, vol. 107, pp. 40–47. DOI: 10.1016/j.hydromet.2011.01.006.
- 33. Thambiliyagodage Ch., Wijesekera R., Bakker M.G. Leaching of ilmenite to produce titanium based materials: a review. *Discover materials*, 2021, vol. 1, no. 1, pp. 28. DOI: 10.1007/s43939-021-00020-0.
- 34. Junyi Xiang, Songliu Liu, Xuewei Lv, Chenguang Bai. Preparation of rutile from ilmenite concentrate through pressure leaching with hydrochloric acid. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2016, vol. 48, pp. 1333–1341. DOI: 10.1007/s11663-016-0885-5.
- 35. Yahya A. Sorkhe, Pegah Bavafa, Ahmet Isa Buldu, Bengi Su Yılmaz, Bora Derin, Cüneyt Arslan. Synthesis of anatase powder by ilmenite digestion followed by selective thermal decomposition and leaching. *Ceramics International*, 2025, vol. 51, pp. 366–378. DOI: 10.1016/j.ceramint.2024.10.469.

- 36. Jianbo Zhang, Qingshan Zhu, Zhaohui Xie, Hongzhong Li. Influence of redox pretreatment on the pulverization of Panzhihua ilmenite during hydrochloric acid leaching. *Hydrometallurgy*, 2015, vol. 157, pp. 226–233. DOI: 10.1016/j.hydromet.2015.08.019.
- 37. Bleiwas D.I. Estimates of electricity requirements for the recovery of mineral commodities, with examples applied to sub-Saharan Africa. *USGS open-file report*, 2011, pp. 100. DOI: 10.3133/ofr20111253.
- 38. Longsheng Zhao, Lina Wang, Tao Qi, Desheng Chen, Hongxin Zhao, Yahui Liu, Weijing Wang. Leaching of titanium and silicon from low-grade titanium slag using hydrochloric acid leaching. *JOM*, 2018, vol. 70, pp. 1985–1990. DOI: 10.1007/s11837-018-2929-6.
- 39. Junyi Xiang, Guishang Pei, Wei Lv, Songli Liu, Xuewei Lv, Guibao Qiu. Preparation of synthetic rutile from reduced ilmenite through the aeration leaching process. *Chemical Engineering and Processing Process Intensification*, 2020, vol. 147, no. 107774, pp. 9. DOI: 10.1016/j.cep.2019.107774.
- 40. Lanyon M.R., Lwin Th., Merritt R.R. The dissolution of iron in the hydrochloric acid leach of an ilmenite concentrate. *Hydrometallurgy*, 1999, vol. 51, pp. 299–323. DOI: 10.1016/S0304-386X(98)00083-8.
- 41. Weizao Liu, Li Lü, Hairong Yue, Bin Liang, Chun Li. Combined production of synthetic rutile in the sulfate TiO₂ process. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, vol. 705, pp. 572–580. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.02.195.
- 42. Akhgar B.N., Pazouki M., Ranjbar M., Hosseinnia A., Keyanpour-Rad M. Preparation of nanosized synthetic rutile from ilmenite concentrate. *Minerals Engineering*, 2010, vol. 23, pp. 587–589. DOI: 10.1016/j.mineng.2010.01.007.
- 43. Weizao Liu, Xiaomei Wang, Zhenpu Lu, Hairong Yue, Bin Liang, Li Lü, Chun Li. Preparation of synthetic rutile via selective sulfation of ilmenite with (NH₄)₂SO₄ followed by targeted removal of impurities. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2017, vol. 25, pp. 821–828. DOI: 10.1016/j.cjche.2016.10.007.
- 44. Subasinghe H.C.S., Ratnayake A.S. Processing of ilmenite into synthetic rutile using ball milling induced sulphurisation and carbothermic reduction. *Minerals Engineering*, 2021, vol. 173, no. 107197, pp. 14. DOI: 10.1016/j.mineng.2021.107197.
- 45. Spencer W., Ibana D., Singh P., Nikoloski A.N. Producing green rutile from secondary ilmenite via hydrogen reduction. *Minerals Engineering*, 2025, vol. 221, no. 109113, pp. 10. DOI: 10.1016/j.mineng.2024.109113.
- 46. Rymkevich D.A., Teterin V.V., Kiryanov S.V. Method for producing artificial rutile from ilmenite concentrates. Patent RF, no. 2687363, 2019. (In Russ.)
- 47. Smorokov A.A., Kantaev A.S., Bryankin D.V., Miklashevich A.A. Development of a low-temperature desiliconization method for the leucoxene concentrate of the Yarega deposit with a solution of ammonium hydrogen fluoride. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol*, 2022, vol. 65, no. 2, pp. 127–133. (In Russ.) DOI: 10.6060/ivkkt.20226502.655.
- 48. Zablotskaya Yu.V. Autoclave desiliconization of leucoxene. Cand. Diss. Moscow, 2014. 136 p. (In Russ.)
- 49. Le H.S., Luu X.D., Nguyen D.V., Trinh C.T., Karelin V.A., Smorokov A.A. Decomposition possibility of Vietnamese monazite concentrate by the pressure alkali method. *Bulletin of Tomsk polytechnic university. Geo Assets Engineering*, 2025, vol. 336, no. 3, pp. 208–221. (In Russ.) DOI: 10.18799/24131830/2025/3/4949.
- 50. Zanaveskin K.L., Maslennikov A.N., Zanaveskina S.M., Dmitriev G.S., Zanaveskin L.N., Politova E.D., Vlasenko V.I. Leaching of SiO₂ and Al₂O₃ impurities with a sodium hydroxide solution from leucoxene from Yarega deposit. *Khim. Tekhnol.*, 2018, vol. 19, no. 4, pp. 161–172 (In Russ.)
- 51. Zanaveskin K.L., Maslennikov A.N., Makhin M.N., Zanaveskin L.N. Autoclave processing of quartz-leucoxene concentrate from the Yaregskoye deposit. *Tsvet. Metally*, 2016, no. 3, pp. 48–56. (In Russ.). DOI: 10.17580/tsm.2016.03.08.
- 52. Zablotskaya Yu.V., Sadykhov G.B., Gocharenko T.V. Autoclave leaching kinetics of a leucoxene concentrate with alkaline solutions. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2015, no. 1, pp. 1–5. DOI: 10.1134/S0036029515010140.
- 53. Osipov A.R., Borisov V.A., Sigaeva S.S., Smorokov A.A., Kiselev A.D. Study of the interaction of lanthanum, neodymium and gadolinium oxides with ammonium fluoride. *AIP Conf. Proc.*, 2019, vol. 2143, no. 020039, pp. 6. DOI: 10.1063/1.5122938.
- 54. Perovskiy I.A., Burtsev I.N., Ponaryadov A.V., Smorokov A.A. Ammonium fluoride roasting and water leaching of leucoxene concentrates to produce a high grade titanium dioxide resource (of the Yaregskoye deposit, Timan, Russia). *Hydrometallurgy*, 2022, vol. 210, no. 105858, pp. 11. DOI: 10.1016/j.hydromet.2022.105858.
- 55. Karshyga Z., Ultarakova A., Lokhova N., Yessengaziyev A., Kassymzhanov K. Processing of titanium-magnesium production waste. *Journal of Ecological Engineering*, 2022, vol. 23, pp. 215–225. DOI: 10.12911/22998993/150004.
- Smorokov A.A., Kantaev A.S., Bryankin D.V., Miklashevich A.A., Kamarou M., Romanovski V. Low-temperature method for desiliconization of polymetallic slags by ammonium bifluoride solution. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, vol. 30, pp. 30271–30280. DOI: 10.1007/s11356-022-24230-y
- 57. Smorokov A.A., Kantaev A.S., Bryankin D.V., Miklashevich A.A., Kamarou M., Romanovski V. Novel low-energy approach to leucoxene concentrate desiliconization by ammonium bifluoride solutions. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2023, vol. 98, pp. 726–733. DOI: 10.1002/jctb.7277.
- 58. Smorokov A.A., Kantaev A.S., Bryankin D.V., Miklashevich A.A. Development of a low-temperature desiliconization method for the polymetallic slags with a solution of ammonium hydrogen fluoride. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol*, 2022, vol. 65, no. 8, pp. 70–76. (In Russ.) DOI: 10.6060/ivkkt.20226508.6608.
- 59. Smorokov A.A., Kantaev A.S., Bryankin D.V., Miklashevich A.A. Development of a low-temperature desiliconization method for zircon concentrate after activation with NH₄HF₂. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2022, vol. 333, no. 4, pp. 27–36. (In Russ.) DOI: 10.18799/24131830/2022/4/3459.
- 60. Smorokov A.A., Kantaev A.S., Bryankin D.V., Miklashevich A.A., Kamarou M., Romanovski V. Low-temperature desiliconization of activated zircon concentrate by NH₄HF₂ solution. *Minerals Engineering*, 2022, vol. 189, no. 5, pp. 1–8. DOI: 10.1016/j.mineng.2022.107909
- 61. Gulyuta M.A., Andreev V.A., Buynovsky A.S., Makaseev Yu.N., Molokov P.B., Sofronov V.L., Ivanov Z.S. Study of the activation process of refractory uranium-containing ores with ammonium-fluoride solutions. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2014, vol. 134, no. 3, pp. 53–59. (In Russ.)

Information about the authors

Andrey A. Smorokov, Senior Lecturer, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation; wolfraum@yandex.ru; https://orcid.org/0000-0002-1682-9038

Anna A. Miklashevich, Postgraduate Student, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation; nura.miklaa@gmail.com; https://orcid.org/0000-0003-0010-2659

Alexandr S. Kantaev, Cand. Diss., Associate Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation; akantaev@tpu.ru; https://orcid.org/0000-0003-0346-1980

Maxim V. Nesterchuk, Student, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation; maks.mesterchu01@gmail.com; https://orcid.org/0009-0007-7473-5420

Gleb I. Kalsin, Student, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation; gik4@tpu.ru; https://orcid.org/0000-0007-8911-9735

Dmitry D. Lebedev, Student, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation; VTilt@yandex.ru; https://orcid.org/0009-0009-6810-124X

Arina A. Gladkova, Student, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation; aag147@tpu.ru; https://orcid.org/0009-0005-7834-9370

Received: 27.08.2025 Revised: 01.09.2025 Accepted: 17.09.2025