

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ КВАРЦ-ЛЕЙКОКСЕНОвого КОНЦЕНТРАТА

Е.Н. Кузин¹, И.Г. Мокрушин², Н.Е. Кручинина¹

¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, Россия, e-mail: Kuzin.e.n@muctr.ru

² Пермский государственный национальный исследовательский университет,
Пермь, Россия

Аннотация: Кварц-лейкоксеновый концентрат – ценное титансодержащее сырье, запасы которого на территории Российской Федерации поистине громадны. В рамках предвставленной работы проведена оценка влияния процесса термообработки (обжига нефтепродуктов) на фазовые превращения кварц-лейкоксена. Установлено, что в процессе обжига кварц-лейкоксен теряет около 14,2% массы за счет удаления влаги и пиролитического разложения нефтяной (углеводородной) составляющей. В зависимости от условий термообработки (инертная или кислородная атмосфера) изменяется состав отходящих газов. Так, для кислородной среды наибольший вклад в газовую фазу вносят пары воды и углекислый газ, в то время как в инертной атмосфере при аналогичных условиях преимущественно удаляются углеводородные фракции. Проведение процесса термообработки кварц-лейкоксена в инертной среде приводит к образованию коксового остатка, который в свою очередь способен вступать в реакции карботермического восстановления оксидных компонентов в области высоких температур (1300 °С). Сформулировано предположение о возможности протекания внутренних фазовых превращений среди микроколичеств примесных оксидных компонентов (оксиды железа, кальция и пр.) с образованием незначительных количеств фаз типа сфен, ильменит и псевдобрукит в зоне высоких температур (более 1300 °С). Методами термогравиметрического анализа установлено, что в температурном диапазоне до 900 °С, наиболее распространенном в процессах обжига кварц-лейкоксена, отсутствуют фазовые превращения соединений титана, а соединения кремния претерпевают полностью обратимые превращения, а значит, процесс обжига, используемый для удаления нефтепродуктов, не оказывает существенного влияния на химическую активность наиболее ценной титановой составляющей. На основании полученных в результате экспериментов данных были скорректированы температурные границы процесса обжига кварц-лейкоксенового флотоконцентрата с целью минимизации энергозатрат и снижения углеродного следа процесса. Верхним пределом обжига, позволяющим удалить всю нефтяную фазу, была установлена температура 575 °С.

Ключевые слова: кварц-лейкоксен, обжиг, фазовые превращения, термообработка, термогравиметрический анализ, нефтеносные песчаники, обжиг.

Для цитирования: Кузин Е. Н., Мокрушин И. Г., Кручинина Н. Е. Исследование процесса термической обработки кварц-лейкоксенового концентрата // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2023. – № 2. – С. 30–42. DOI: 10.25018/0236_1493_2023_2_0_30.

Thermal treatment of quartz–leucoxene concentrate

E.N. Kuzin¹, I.G. Mokrushin², N.E. Kruchinina¹

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia,
e-mail: Kuzin.e.n@muctr.ru

² Perm State National Research University, Perm, Russia

Abstract: Quartz–leucoxene concentrate is a high-value titanium-bearing material huge reserves of which are in possession of the Russian Federation. This article describes assessment of influence exerted by thermal treatment (oil roasting) on phase transformations of quartz–leucoxene. It is found that quartz–leucoxene loses in roasting around 14.2% of its mass owing to removal of moisture and due to pyrolytic decomposition of oil (hydrocarbon) component. The composition of the exit gases changes subject to the conditions of thermal treatment (inert atmosphere or oxygen environment). In the oxygen environment, the gas phase is mostly contributed by the water steam and carbon dioxide, while in the inert atmosphere, in the analogous conditions, the hydrocarbon fractions are mostly removed. Thermal treatment of quartz–leucoxene in the inert atmosphere initiates formation of carbon residue which can enter a reaction of carbothermal reduction of oxide components in a range of high temperatures (1300 °C). It is hypothesized on possible internal phase transformations among micro amounts of oxidic impurities (iron oxides, calcium oxides, etc.) with generation of small amounts of phases of sphene, ilmenite and pseudobrookite in a high temperature range (above 1300 °C). The thermogravimetric analysis finds out that in a temperature range up to 900 °C, the most common in quartz–leucoxene roasting, the titanium compounds undergo no phase transformation, while the silicon compounds experience totally reversible transformations, which means that roasting aimed to remove oil products has no material effect on the chemical activity of the most valuable component of titanium. On the ground of the experimental results, the temperature range was adjusted for roasting quartz–leucoxene concentrate to minimize energy input of the process and to reduce its carbon footprint. The upper roasting limit sufficient to remove oil phase completely was set as the temperature of 575 °C.

Key words: quartz–leucoxene, phase transformations, thermal treatment, thermogravimetric analysis, reservoir sandstone, roasting.

For citation: Kuzin E. N., Mokrushin I. G., Kruchinina N. E. Thermal treatment of quartz–leucoxene concentrate. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* 2023;(2):30-42. [In Russ]. DOI: 10.25018/0236_1493_2023_2_0_30.

Введение

Интенсификация промышленного производства диктует спрос на новые материалы и технологии. Редкие и рассеянные металлы, благородные и драгоценные металлы — вот лишь краткий перечень наиболее востребованных ресурсов. Наравне с указанными выше веществами не меньшим спросом пользуются спла-

вы на основе соединений алюминия, магния и титана. Наиболее наукоемким с точки зрения запасов и технологий переработки в условиях Российской Федерации является титан.

В настоящее время на территории РФ функционирует всего несколько предприятий — производителей металлического титана и его субпродуктов (диок-

сид, тетрагидрид, оксисульфат титана). Основными производителями титановых продуктов являются ПАО ВСМПО-Ависма корпорация «Ростех», АО «Соликамский магниевый завод», ООО «Русский титан» (Ранее ЧАО «Крымский титан»).

С учетом крайне высокого спроса на металлический титан со стороны военной, космической, медицинской, металлургической [1–3], химической [4–5] и других отраслей промышленности [5–8] возникает острая необходимость импорта значительных количеств высококачественных титановых концентратов из-за рубежа, в частности из Китая. На сегодняшний день до 95% приобретаемых за рубежом титановых концентратов перерабатывается в пигментный диоксид титана, широко используемый в лакокрасочной, пищевой, косметической и др. отраслях промышленности. Подобное положение дел ставит Россию в зависимость от импорта, что негативно сказывается на стоимости титаносодержащих продуктов.

Значительная часть российских запасов титана представлена битумозными кварц-лейкоксенновыми песчаниками, попутно извлекаемыми в процессах добычи тяжелой (вязкой) нефти Ярегского нефтетитанового месторождения.

Согласно данным различных источников, балансовые запасы титана только в рамках Ярегского месторождения превышают 250 млн т, что составляет около 40% всех разведанных запасов титана на территории РФ [9]. Кварц-лейкоксенновые песчаники являются уникальным сырьем и представляют структурные агрегаты тонкого срастания рутила и кварца. Аналогичные по объемам (а также частично совпадающие по структуре) запасы титановых минералов существуют только в Канаде [10].

Несмотря на значительный объем экспериментальных исследований, связанных с кварц-лейкоксенновым концентра-

том, не существует экономически обоснованной технологии его переработки. Высокая химическая стойкость рутила препятствует применению традиционной сернокислотной технологии, а значительное содержание балластного диоксида кремния (до 45–50 мас.%) приводит к существенному перерасходу дорогого и опасного реагента, затраченного на процесс селективного хлорирования [11–13].

Для повышения рентабельности процесса разработаны многочисленные технологии обогащения кварц-лейкоксена с получением широкого спектра побочных продуктов. К наиболее перспективным методам обогащения можно отнести автоклавное выщелачивание [14–18], магнетизирующий [19–21] или восстановительный обжиг [22–23]. Представленные технологии позволяют повысить содержание диоксида титана до 85–90% по TiO_2 , однако существенно повышают расход энергоносителей или приводят к образованию значительных объемов вторичных отходов (щелочные растворы).

В качестве альтернативных технологий можно выделить фторидное выщелачивание [24], вакуумную термическую (силико-) обработку [25], а также пирометаллургическую переработку с образованием химически активной фазы псевдобрукита [8]. Данные технологии носят экспериментальный характер и не позволяют обоснованно оценивать их перспективность.

Одной из обязательных операций, предшествующих большинству указанных выше технологий, является обжиг нефтепродуктов, приводящий к значительным объемам выбросов широкого спектра загрязняющих веществ в атмосферу, при этом в процессе термообработки возможны изменения фазового состава кварц-лейкоксена, а значит, и изменение его химической активности [24].

Целью данной работы является обоснование температуры обжига нефтепродуктов и оценка влияния процесса обжига на фазовый состав получаемого кварц-лейкоксового концентрата.

Материалы и методы исследования

Элементный состав образца исследовали на сканирующем электронном микроскопе JEOL1610LV с энергодисперсионной приставкой SSD X-MaxInca-Energy (JEOL, Япония; Oxford Instruments, Великобритания). Исследование фазового состава проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 М (Россия). Методом атомно-эмиссионного спектрального анализа с магнитной плазмой на приборе «Спектроскай» (Россия) определяли содержание металлов (мокрая химия).

Исследование фазовых превращений в процессе пирометаллургической переработки кварц-лейкоксового концентрата проводили с помощью термогравиметрического анализа (ТГА) и высокотемпературной дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе синхронного термического анализа Netzsch STA449 F1 Jupiter, совмещенного с масс-спектрометром QMS 443 Aeolos для анализа отходящих газов. Идентификацию соединений проводили по базе данных NIST 11. Нагрев образцов проводили с постоянной скоростью (20 К/мин) в инертной атмосфере аргона (60 мл/мин) или окислительной атмосфере — смеси аргона (20 мл/мин) и синтетического воздуха (60 мл/мин), в интервалах температур 40–1580 °С (нагревание) и 1580–1000 °С (охлаждение), материал тигля — платина, масса навески 20 мг.

Элементный состав кварц-лейкоксового концентрата, % Elemental composition of quartz-leucoxene, %

Fe	Ti	Si	O	Al	Ca	Примеси (Na, K, Mg, P и др.)
2,26	25,6	23,44	46,54	1,05	0,1	1,01

Объектом исследования являлась представительная проба кварц-лейкоксового флотоконцентрата, полученная в результате обогащения кварц-лейкоксовых песчаников Ярегского нефтетитанового месторождения.

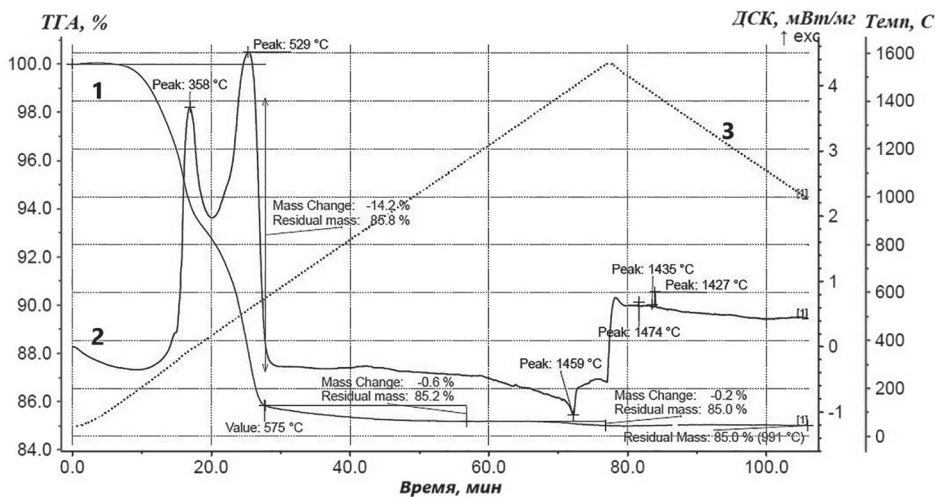
Данные о гранулометрическом, химическом и минеральном составе образцов подробно описаны в работах [12–13]. Элементный состав образца показан в таблице. Фазовый состав образца представлен на рис. 5.

Результаты и их обсуждение

Поскольку процесс обжига нефтепродуктов ведут в окислительной (воздушной) атмосфере при температуре порядка 900 °С, на первом этапе экспериментов был смоделирован процесс нагрева образца и исследованы протекающие в ходе нагрева процессы.

На первом этапе исследований была проведена оценка изменения массы образцов в процессе термообработки, а также определены основные эндо/экзотермические эффекты, характерные для образца кварц-лейкоксового концентрата (далее кварц-лейкоксен). Полученные в результате экспериментов данные представлены на рис. 1.

Кривые термического анализа, приведенные на рис. 1, включают три области значений. Первый интервал (от комнатной температуры до 575 °С) характеризуется двумя экзотермическими эффектами, обусловленными сгоранием нефтепродуктов. Кроме того, в данной области наблюдается потеря свободной и частично связанной (адсорбированной) влаги. Потеря массы образца составила 14,2%. На втором интервале (575–1000 °С) происходит дальнейшая



1 – ТГА-кривая, 2 – ДСК-кривая, 3 – кривая нагрева/охлаждения

Рис. 1. Термограмма нефтесодержащего кварц-лейкоксена в окислительной атмосфере
 Fig. 1. Thermogram of oil-containing quartz-leucosene in an oxidizing atmosphere

потеря массы (0,6%), связанная с окислением коксового остатка, а также разложением неорганических примесей. На ДСК наблюдается последовательное чередование незначительных эндо- и экзоэффектов.

Синхронный с термическим масс-спектрометрический анализ, результаты которого приведены на рис. 2, позволяет сделать вывод, что температура 790 °С характеризует полное удаление нефтепродуктов.

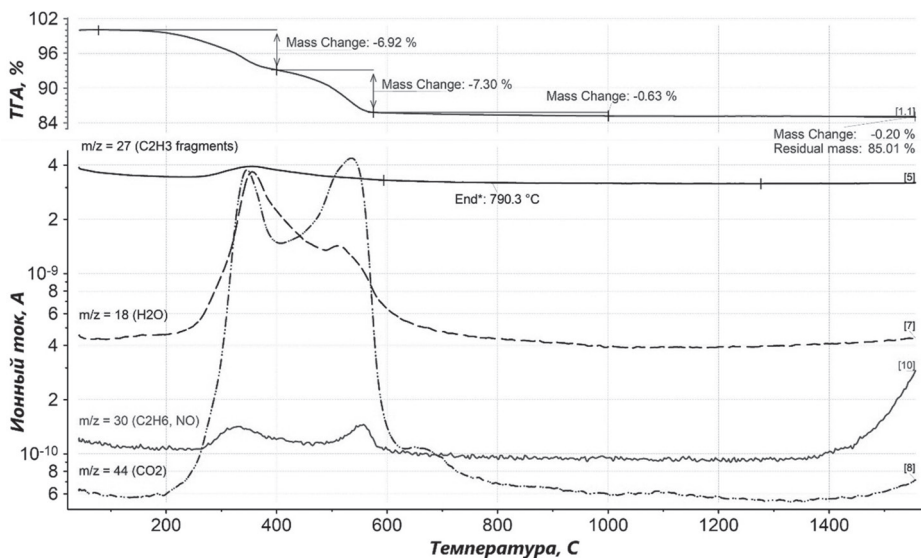
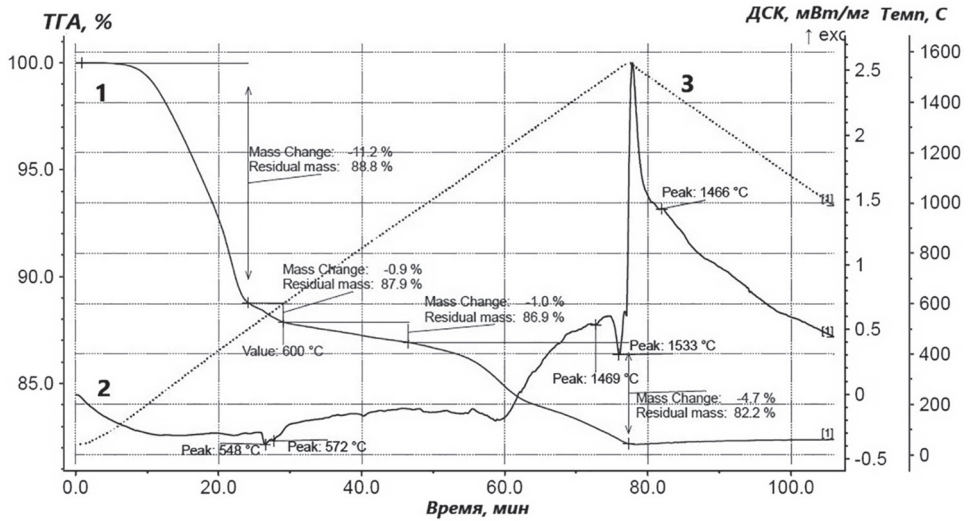


Рис. 2. Синхронный термический и масс-спектрометрический анализ образца нефтесодержащего кварц-лейкоксена в окислительной атмосфере

Fig. 2. Synchronous thermal and mass spectroscopic analysis of an oil-containing quartz-leucosene sample in an oxidizing atmosphere



1 – ТГА-кривая, 2 – ДСК-кривая, 3 – Кривая нагрева/охлаждения

Рис. 3. Термограмма нефтесодержащего кварц-лейкоксена в инертной атмосфере
Fig. 3. Thermogram of oil-containing quartz-leucosxene in an inert atmosphere

В качестве индикатора выбран ион C_2H_3 с $m/z = 27$.

Третий интервал (1000 – 1550 °C) включает в себя процессы плавления

и образования новых фаз. Интересной, с нашей точки зрения, является небольшая, 0,2%, потеря массы образцом выше 1200 °C, связанная, по-видимому,

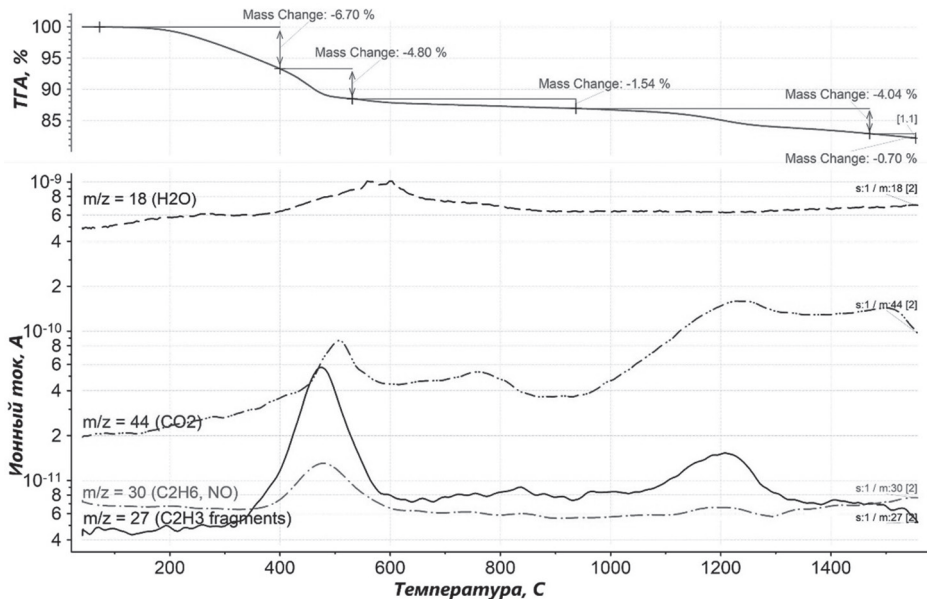


Рис. 4. Синхронный термический и масс-спектрометрический анализ образца нефтесодержащего кварц-лейкоксена в инертной атмосфере

Fig. 4. Synchronous thermal and mass spectroscopic analysis of a sample of oil-containing quartz-leucosxene in an inert atmosphere

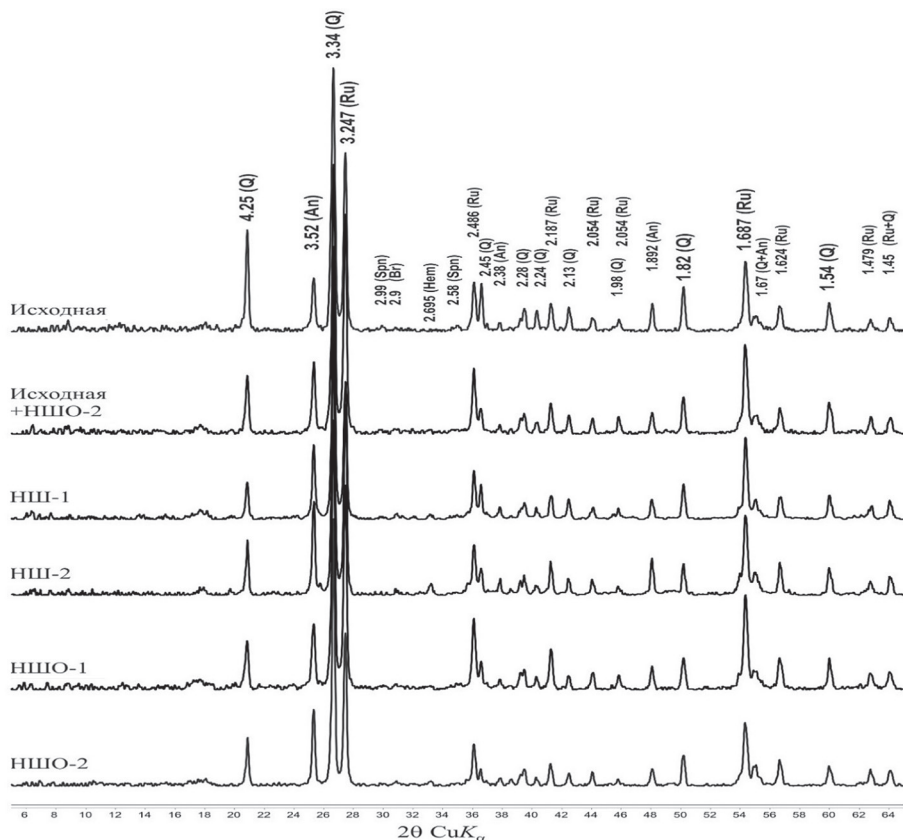
с потерями оксидными фазами кислорода или высвобождением летучих компонентов.

Масс-спектроскопически подтверждено выделение воды ($m/z = 18$), углекислого газа ($m/z = 44$), оксида азота (II) ($m/z = 30$). Появление пиков NO также может свидетельствовать о протекающих каталитических процессах окисления азота воздуха.

Для подтверждения предположения о целесообразности снижения температур обжига кварц-лейкоксового концентрата образец исследовали в инертной атмосфере с целью исключения процессов окисления органических составля-

ющих. Полученные данные представлены на рис. 3.

Из данных рис. 3 видно, что процесс потери массы кардинально изменился и появилось два ярко выраженных диапазона. Первый — потеря массы 11,2% при нагреве до температуры 550–575 °С, вероятно, характеризуется потерей остаточной влаги, а также началом процесса дегидратации углеводов. Сравнивая термические эффекты (см. рис. 1 и 2), можно сделать вывод, что в первом случае имеет место горение углеводородной фракции (в кислородной среде), а во втором — среднетемпературный пиролиз. На кривой ДСК в инертной ат-



НШ-1 – Обжиг 575 °С; НШ-2 – Обжиг 7900 °С;
НШО-1 – отмывка керосином, обжиг 575 °С; НШО-2 – отмывка керосином, обжиг 900 °С

Рис. 5. Рентгенограммы термообработанных образцов кварц-лейкоксона
Fig. 5. X-ray patterns of heat-treated samples of quartz-leucosene

мосфере зафиксирован фазовый переход β - α кварца (570 °С).

Второй диапазон — потеря массы 4,7% при температуре 600–1500 °С обусловлена последовательно протекающими процессами коксования нефтепродуктов и восстановлением части оксидных компонентов (карботермическое восстановление диоксида титана) в составе кварц-лейкоксена. При температурах выше 1350 °С по результатам масс-спектрометрии, приведенной на рис. 4, фиксируется окисление азота.

Потери массы, описанные для термообработки образцов в воздушной и инертной атмосферах, хорошо сочетаются с данными масс-спектрометрии, показавшими, что в случае кислородсодержащей атмосферы из зоны реакции выделяются оксиды углерода, а в случае инертной атмосферы — частично замещенные углеводороды (зафиксированы азот- и серосодержащие радикалы), что свидетельствует в пользу пиролитического разложения серосодержащих нефтяных фракций.

Из данных рис. 1 и 3 хорошо видно, что эндотермический эффект, характерный для определенных реакций, появляется только при температуре 1459 °С и 1533 °С соответственно, что характерно для образования промежуточных продуктов за счет внутрисистемных реакций между компонентами кварц-лейкоксена.

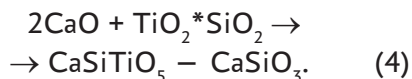
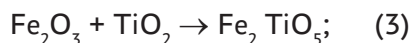
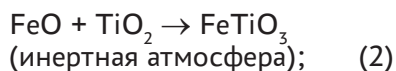
Полученные в результате ТГА/ДСК-анализа данные позволили предположить, что процесс обжига не оказывает существенного влияния на фазовый состав кварц-лейкоксена. Для подтверждения данного вывода были сняты дифрактограммы образцов кварц-лейкоксена, полученные при прокатке исходных и отмытых от нефтепродуктов (5-кратная промывка керосином) образцов кварц-лейкоксена при температурах, характерных для экзотермических эф-

фектов (см. рис. 1). Полученные данные представлены на рис. 5.

Из данных дифрактограмм (см. рис. 5) видно, что в указанном диапазоне температур вне зависимости от наличия в составе кварц-лейкоксена углеродной фракции (нефтепродукты) не происходит количественных изменений фазового состава или необратимых изменений кристаллических модификаций компонентов.

На основании данных источника [29] можно предположить наличие фазовых превращений диоксида кремния при температуре порядка 1000 °С (переход кварца в тридимит или кристобалит).

На основании результатов исследования состава исходного кварц-лейкоксенового концентрата (см. таблицу), определенного совокупностью рентген-флуоресцентного, рентгенофазового и атомно-эмиссионного анализов, а также данных источников [26–28] можно также предположить возможность протекания процессов фазообразования (реакции 1–4) в зоне высоких температур (более 1300 °С).



Заключение

На основании данных термогравиметрического анализа было установлено, что процесс удаления нефтепродуктов в окислительной атмосфере полностью завершается при температуре 790 °С, при этом масса образца, а также тепловые эффекты процесса обжига постепенно стабилизируются и практически выходят на плато уже при температуре 575 °С (дальнейшая потеря массы менее 0,6%).

Установлено, что в состав отходящих газов процесса обжига в кислородсодержащей среде входят преимущественно легколетучие фракции углеводородов и углекислый газ, при этом в инертной атмосфере в отходящих газах идентифицированы частично замещенные углеводороды (серо- и азотсодержащие). Показано, что в исследуемых условиях при температурах выше 1350 °С наблюдается каталитическое окисление молекулярного азота.

Доказано отсутствие изменений фазового состава образца кварц-лейкоксе-на в процессе его термообработки в заданном технологией обжига диапазоне температур (до 900 °С). Соединения титана не претерпевают фазовые превращения, а значит, их химическая активность не изменяется.

Исходя из данных о химическом составе и сведений из литературных источников, сформулировано предположение о возможности образования фаз псевдобрукита, сфена, волластонита (Fe_2TiO_5 , CaSiTiO_5 , CaSiO_3) и др. в высокотемпе-

ратурной области (более 1300 °С), что косвенно подтверждается наличием пиков на кривой ДСК.

На основании полученных данных можно рекомендовать проводить процесс обжига при температуре порядка 575 °С в окислительной среде, что позволит в значительной мере минимизировать энергозатраты на процесс обжига, а также снизить углеродный след процесса.

Потеря массы исследуемого образца составила 14,2%. Дополнительное увеличение температуры и времени выдержки оказывает минимальное влияние на состав (изменение массы 0,6%, включая разложения неорганических соединений), при этом существенно увеличивая энергозатраты.

Автор выражает признательность д.т.н. С.Г. Кряжев (ФГБУ «Центральный научно-исследовательский геологоразведочный институт цветных и благородных металлов») за помощь в расшифровке дифрактограмм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Balazic M., Kopac J., Jackson M. J., Ahmed W. Review: titanium and titanium alloy applications in medicine // *International Journal of Nano and Biomaterials*. 2007, vol. 1, no. 1. DOI: 10.1504/IJNB.2007.016517.
2. Whittaker M. Titanium alloys // *Metals*. 2015, vol. 5, no. 3, pp. 1437 – 1439.
3. Barreiro A. M., Pinheiro G. K., Wesling B. N., Müller D., Scarabelot L. T., de Souza L. V., Rambo C. R. Aerogel-based TiO_2 stable inks for direct inkjet printing of nanostructured layers // *Advances in Materials Science and Engineering*. 2020, vol. 2020, article 4273097, pp. 1 – 9. DOI: 10.1155/2020/4273097.
4. Bernardes J. C., Pinheiro G. K., Müller D., Latocheski E., Domingos J. B., Rambo C. R. Novel modified nonalkoxide sol-gel synthesis of multiphase high surface area TiO_2 aerogels for photocatalysis // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2020, vol. 94, pp. 425 – 434. DOI: 10.1007/s10971-020-05286-z.
5. Рикошинский А. Е. Мировой рынок пигментного диоксида титана. Состояние, тенденции, прогнозы // *Снабженец*. – 2004. – № 9 (410). – С. 164 – 168.
6. Kuzin E. N., Krutchinina N. E. Hydrolysis and chemical activity of aqueous TiCl_4 solutions // *Inorganic Materials*. 2019, vol. 55, no. 8, pp. 885 – 889. DOI: 10.1134/S0020168519080065.
7. Kuzin E. N., Krutchinina N. E., Chernyshev P. I., Vizen N. S. Synthesis of Titanium Trichloride // *Inorganic Materials*. 2020, vol. 56, no. 5, pp. 507 – 511. DOI: 10.1134/S002016852005009X.

8. Кузин Е. Н., Кручинина Н. Е., Фадеев А. Б., Носова Т. И. Принципы пиро-гидрометаллургической переработки кварц-лейкоксового концентрата с формированием фазы псевдобрукита // Обогащение руд. — 2021. — № 3. — С. 33–38. DOI: 10.17580/or.2021.03.06.

9. Машковцев Г. А., Быховский Л. З., Ремизова Л. И., Чеботарева О. С. Об обеспечении промышленности России титановым сырьем // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. — 2016. — № 5. — С. 9–15.

10. Chachula F., Liu Q. Upgrading a rutile concentrate produced from Athabasca oil sands tailings // Fuel. 2003, vol. 82, no. 8, pp. 929–942. DOI: 10.1016/s0016-2361(02)00401-5.

11. Zhanavskina K. L., Meshalkin V. P. Chlorination of quartz-leucosene concentrate of Yarega field // Metallurgical And Materials Transactions B: Process Metallurgy And Materials Processing Science. 2020, vol. 51, no. 3, pp. 906–915. DOI: 10.1007/s11663-020-01810-2.

12. Занавескин К. Л., Масленников А. Н., Махин М. Н., Занавескин Л. Н. Влияние гранулометрического состава на переработку автоклавного концентрата Ярегского месторождения на тетрахлорид титана // Цветные металлы. — 2016. — № 10. — С. 79–85. DOI: 10.17580/tsm.2016.10.11.

13. Занавескин К. Л., Масленников А. Н., Махин М. Н., Занавескин Л. Н. Особенности химического и минерального состава черного кварц-лейкоксового концентрата Ярегского месторождения // Обогащение руд. — 2015. — № 5. — С. 25–32. DOI: 10.17580/or.2015.05.05.

14. Занавескин К. Л., Масленников А. Н., Дмитриев Г. С., Занавескин Л. Н. Автоклавная переработка кварц-лейкоксового концентрата Ярегского месторождения // Цветные металлы. — 2016. — № 3. — С. 49–56. DOI: 10.17580/tsm.2016.03.08.

15. Заблочкая Ю. В., Садыхов Г. Б., Олюнина Т. В., Гончаренко Т. В. Перспективы развития Ярегского месторождения как источника получения искусственного рутила и волластонита // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. — 2015. — № 9. — С. 12–15.

16. Занавескин К. Л., Масленников А. Н., Занавескина С. М., Дмитриев Г. С. Обогащение лейкоксена Ярегского месторождения методом автоклавного выщелачивания // Обогащение руд. — 2016. — № 6. — С. 14–20. DOI: 10.17580/or.2016.06.03.

17. Rodriguez M. H., Rosales G. D., Pinna E. G., Tunes F. M., Toro N. Extraction of titanium from low-grade ore with different leaching agents in autoclave // Metals. 2020, vol. 10, no. 4. DOI: 10.3390/met10040497.

18. Садыхов Г. Б., Заблочкая Ю. В., Анисонян К. Г., Олюнина Т. В. О комплексном использовании лейкоксеновых руд Ярегского месторождения с получением синтетических рутила и волластонита и попутным извлечением редких и редкоземельных элементов // Металлы. — 2016. — № 6. — С. 3–10.

19. Анисонян К. Г., Садыхов Г. Б., Олюнина Т. В., Гончаренко Т. В., Леонтьев Л. И. Исследование процесса магнетизирующего обжига лейкоксенового концентрата // Металлы. — 2011. — № 4. — С. 62–66.

20. Анисонян К. Г., Садыхов Г. Б., Олюнина Т. В., Гончаренко Т. В., Леонтьев Л. И. Физико-химические закономерности магнетизирующего обжига лейкоксеновых руд и концентратов / XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов в 5 т. — Екатеринбург: УрО РАН, 2016. — С. 224.

21. Анисонян К. Г. Исследование влияния температуры обжига на изменение магнитных свойств лейкоксена / Материалы III Ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов. — М.: Интерконтакт Наука, 2006. — С. 80–83.

22. Копьев Д. Ю., Анисонян К. Г., Гончаров К. В., Олюнина Т. В., Садыхов Г. Б. Изучение фазовых превращений при восстановительном обжиге лейкоксенового концентрата с углеродом // Металлы. — 2017. — № 3. — С. 3–7.

23. Копьев Д. Ю., Анисонян К. Г., Олюнина Т. В., Садыхов Г. Б. Влияние условий восстановительного обжига лейкоксенового концентрата на его вскрываемость при серно-

кислотном разложении // Цветные металлы. — 2018. — № 11. — С. 56–61. DOI: 10.17580/tsm.2018.11.08.

24. Смороков А. А., Кантаев А. С., Брянкин Д. В., Миклашевич А. А. Разработка способа низкотемпературного обескремнивания лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения раствором гидродифторида аммония // Известия вузов. Химия и химическая технология. — 2022. — Т. 65. — № 2. — С. 127–133. DOI: 10.6060/ivkkt.20226502.6551.

25. Истомина Е. И., Истомин П. В., Надуткин А. В., Грасс В. Э. Обескремнивание лейкоксенового концентрата при вакуумной силикотермической обработке // Новые огнеупоры. — 2020. — № 3. — С. 5–9. DOI: 10.17073/1683-4518-2020-3-5-9.

26. Bhandari D., Chhibber R., Sharma L., Arora N., Mehta R. Combining CaO–SiO₂–TiO₂ and CaO–SiO₂–Al₂O₃ ternary phase systems for design of bimetallic welds // Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture. 2021, vol. 235, no. 8, pp. 1271–1283. DOI: 10.1177/0954405421995919.

27. Taylor R. W. Liquidus temperatures in the system FeO–Fe₂O₃–TiO₂ // Journal of the American Ceramic Society. 1963, vol. 46, no. 6, pp. 276–279.

28. Кузин Е. Н., Мокрушин И. Г., Кручинина Н. Е. Принципы пирометаллургической переработки кварц-лейкоксенового концентрата с формированием фазы псевдобрукита. Ч. 2. Фазовые превращения // Обогащение руд. — 2022. — № 5. — С. 23–28. DOI: 10.17580/or.2022.05.04.

29. Бурдина А. С., Гагарина К. И., Габов А. Л., Миронова А. А. Влияние термической обработки на фазовый состав диоксида кремния // Прикладная фотоника. — 2018. — Т. 5. — № 1-2. — С. 22–31. **ПАБ**

REFERENCES

1. Balazic M., Kopac J., Jackson M. J., Ahmed W. Review: titanium and titanium alloy applications in medicine. *International Journal of Nano and Biomaterials*. 2007, vol. 1, no. 1. DOI: 10.1504/IJNB.2007.016517.

2. Whittaker M. Titanium alloys. *Metals*. 2015, vol. 5, no. 3, pp. 1437–1439.

3. Barreiro A. M., Pinheiro G. K., Wesling B. N., Müller D., Scarabelot L. T., de Souza L. V., Rambo C. R. Aerogel-based TiO₂ stable inks for direct inkjet printing of nanostructured layers. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2020, vol. 2020, article 4273097, pp. 1–9. DOI: 10.1155/2020/4273097.

4. Bernardes J. C., Pinheiro G. K., Müller D., Latocheski E., Domingos J. B., Rambo C. R. Novel modified nonalkoxide sol–gel synthesis of multiphase high surface area TiO₂ aerogels for photocatalysis. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2020, vol. 94, pp. 425–434. DOI: 10.1007/s10971-020-05286-z.

5. Rikoshinskiy A. E. World market of pigment titanium dioxide. State, state, forecasts. *Sna-bzhenets*. 2004, no. 9 (410), pp. 164–168. [In Russ].

6. Kuzin E. N., Krutchinina N. E. Hydrolysis and chemical activity of aqueous TiCl₄ solutions. *Inorganic Materials*. 2019, vol. 55, no. 8, pp. 885–889. DOI: 10.1134/S0020168519080065.

7. Kuzin E. N., Kruchinina N. E., Chernyshev P. I., Vizen N. S. Synthesis of Titanium Trichloride. *Inorganic Materials*. 2020, vol. 56, no. 5, pp. 507–511. DOI: 10.1134/S002016852005009X.

8. Kuzin E. N., Kruchinina N. E., Fadeev A. B., Nosova T. I. Principles of pyro-hydrometallurgical processing of quartz-leucosene concentrate with the formation of a pseudobруките phase. *Obogashchenie Rud*. 2021, no. 3, pp. 33–38. [In Russ]. DOI: 10.17580/or.2021.03.06.

9. Mashkovets G. A., Bykhovskii L. Z., Remizova L. I., Chebotareva O. S. On the provision of the industry in Russia with titanium raw materials. *Mineral'nye resursy Rossii. Ekonomika i upravlenie*. 2016, no. 5, pp. 9–15. [In Russ].

10. Chachula F., Liu Q. Upgrading a rutile concentrate produced from Athabasca oil sands tailings. *Fuel*. 2003, vol. 82, no. 8, pp. 929–942. DOI: 10.1016/s0016-2361(02)00401-5.

11. Zhanavskiy K. L., Meshalkina V. P. Chlorination of quartz-leucoxene concentrate of Yarega field. *Metallurgical And Materials Transactions B: Process Metallurgy And Materials Processing Science*. 2020, vol. 51, no. 3, pp. 906 – 915. DOI: 10.1007/s11663-020-01810-2.
12. Zhanavskiy K. L., Maslennikov A. N., Makhin M. N., Zhanavskiy L. N. Influence of granulometric composition on the processing of autoclaved concentrate of the Yaregskoe deposit on titanium tetrachloride. *Tsvetnye Metally*. 2016, no. 10, pp. 79 – 85. [In Russ]. DOI: 10.17580/tsm.2016.10.11.
13. Zhanavskiy K. L., Maslennikov A. N., Makhin M. N., Zhanavskiy L. N. Peculiarities of the chemical and mineral composition of the rough quartz-leucoxene concentrate of the Yaregskoe deposit. *Obogashchenie Rud*. 2015, no. 5, pp. 25 – 32. [In Russ]. DOI: 10.17580/or.2015.05.05.
14. Zhanavskiy K. L., Maslennikov A. N., Dmitriev G. S., Zhanavskiy L. N. Autoclave processing of quartz-leucoxene concentrate of the Yaregskoe deposit. *Tsvetnye Metally*. 2016, no. 3, pp. 49 – 56. [In Russ]. DOI: 10.17580/tsm.2016.03.08.
15. Zablotskaya Yu. V., Sadikhov G. B., Olyunina T. V., Goncharenko T. V. Prospects for the development of the Yaregskoye deposit as a source for obtaining artificial rutile and wollastonite. *Chernaya metallurgiya. Byulleten' nauchno-tekhnicheskoy i ekonomicheskoy informatsii*. 2015, no. 9, pp. 12 – 15. [In Russ].
16. Zhanavskiy K. L., Maslennikov A. N., Zhanavskiy S. M., Dmitriev G. S. Enrichment of leucoxene from the Yaregskoe deposit by autoclave leaching. *Obogashchenie Rud*. 2016, no. 6, pp. 14 – 20. [In Russ]. DOI: 10.17580/or.2016.06.03.
17. Rodriguez M. H., Rosales G. D., Pinna E. G., Tunes F. M., Toro N. Extraction of titanium from low-grade ore with different leaching agents in autoclave. *Metals*. 2020, vol. 10, no. 4. DOI: 10.3390/met10040497.
18. Sadykhov G. B., Zablotskaya Yu. V., Anisonyan K. G., Olyunina T. V. On the integrated use of leucoxene ores of the Yaregskoe deposit with the production of synthetic rutile and wollastonite and the associated extraction of rare and rare earth elements. *Metally*. 2016, no. 6, pp. 3 – 10. [In Russ].
19. Anisonyan K. G., Sadikhov G. B., Olyunina T. V., Goncharenko T. V., Leontiev L. I. Study of the process of magnetizing roasting of leucoxene concentrate. *Metally*. 2011, no. 4, pp. 62 – 66. [In Russ].
20. Anisonyan K. G., Sadikhov G. B., Olyunina T. V., Goncharenko T. V., Leontiev L. I. *Physical and chemical laws of magnetizing roasting of leucoxene ores and concentrates. XX Mendeleevskiy s"ezd po obshchey i prikladnoy khimii. Tezisy dokladov v 5 t.* [XX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. Abstracts of reports in 5 volumes], Ekaterinburg, UrO RAN, 2016, pp. 224.
21. Anisonyan K. G. Study of the effect of firing temperature on the change in the magnetic properties of leucoxene. *Materialy III Ezhegodnoy konferentsii molodykh nauchnykh sotrudnikov i aspirantov* [Proceedings of the III annual conference of young researchers and graduate students], Moscow, Interkontakt Nauka, 2006, pp. 80 – 83. [In Russ].
22. Kopyev D. Yu., Anisonyan K. G., Goncharov K. V., Olyunina T. V., Sadikhov G. B. Study of phase transformations during reductive roasting of leucoxene concentrate with carbon. *Metally*. 2017, no. 3, pp. 3 – 7. [In Russ].
23. Kopyev D. Yu., Anisonyan K. G., Olyunina T. V., Sadikhov G. B. Influence of the conditions of reducing roasting of leucoxene concentrate on its opening during sulfuric acid decomposition. *Tsvetnye Metally*. 2018, no. 11, pp. 56 – 61. [In Russ]. DOI: 10.17580/tsm.2018.11.08.
24. Smorokov A. A., Kantaev A. S., Bryankin D. V., Miklashevich A. A. Development of a method for low-temperature desilicization of the leucoxene concentrate of the Yaregskoye deposit with a solution of ammonium hydrodifluoride. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy, Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*. 2022, vol. 65, no. 2, pp. 127 – 133. [In Russ]. DOI: 10.6060/ivkkt.20226502.6551.

25. Istomina E. I., Istomin P. V., Nadutkin A. V., Grass V. E. Desiliconization of leucosene concentrate during vacuum silicothermal treatment. *Novye ognepuroy.* 2020, no. 3, pp. 5–9. [In Russ]. DOI: 10.17073/1683-4518-2020-3-5-9.

26. Bhandari D., Chhibber R., Sharma L., Arora N., Mehta R. Combining $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ and $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ ternary phase systems for design of bimetallic welds. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture.* 2021, vol. 235, no. 8, pp. 1271–1283. DOI: 10.1177/0954405421995919.

27. Taylor R. W. Liquidus temperatures in the system $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$. *Journal of the American Ceramic Society.* 1963, vol. 46, no. 6, pp. 276–279.

28. Kuzin E. N., Mokrushin I. G., Kruchinina N. E. Principles of pyrometallurgical processing of quartz-leucosene concentrate with the formation of pseudo-brookite phases. Part 2. Phase Transformations. *Obogashchenie Rud.* 2022, no. 5, pp. 23–28. [In Russ]. DOI: 10.17580/or.2022.05.04.

29. Burdina A. S., Gagarina K. I., Gabov A. L., Mironova A. A. Effect of heat treatment on the phase composition of silicon dioxide. *Applied Photonics.* 2018, vol. 5, no. 1-2, pp. 22–31. [In Russ].

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Кузин Евгений Николаевич¹ — канд. техн. наук,
доцент, e-mail: Kuzin.e.n@muctr.ru,
ORCID ID: 0000-0003-2579-3900,

Мокрушин Иван Геннадьевич — канд. хим. наук,
доцент, Пермский государственный национальный
исследовательский университет, e-mail: mig@psu.ru,
ORCID ID: 0000-0002-4095-8366,

Кручинина Наталия Евгеньевна¹ — д-р техн. наук,
зав. кафедрой, e-mail: krutchinina.n.e@muctr.ru,
ORCID ID: 0000-0001-7597-1993,

¹ Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева.

Для контактов: Кузин Е.Н., e-mail: Kuzin.e.n@muctr.ru.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

E.N. Kuzin¹, Cand. Sci. (Eng.), Assistant Professor,
e-mail: Kuzin.e.n@muctr.ru,
ORCID ID: 0000-0003-2579-3900,

I.G. Mokrushin, Cand. Sci. (Chem.),
Assistant Professor,
Perm State National Research University,
614068, Perm, Russia, e-mail: mig@psu.ru,
ORCID ID: 0000-0002-4095-8366,

N.E. Kruchinina¹, Dr. Sci. (Eng.),
Head of Chair, e-mail: krutchinina.n.e@muctr.ru,
ORCID ID: 0000-0001-7597-1993,

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,
125480, Moscow, Russia.

Corresponding author: E.N. Kuzin, e-mail: Kuzin.e.n@muctr.ru.

Получена редакцией 19.10.2022; получена после рецензии 09.12.2022; принята к печати 10.01.2023.

Received by the editors 19.10.2022; received after the review 09.12.2022; accepted for printing 10.01.2023.