

УДК 546.161 + 661.482

- Шевченко В. Г. канд. техн. наук, доцент, завідувач кафедри механіки Національного університету «Запорізька політехніка», м. Запоріжжя, Україна, e-mail: shevawk@gmail.com, ORCID: 0000-0001-9037-6367
- Баженов Є. В. канд. техн. наук, лаборант кафедри механіки Національного університету «Запорізька політехніка», м. Запоріжжя, Україна, e-mail: bazeugen@gmail.com, ORCID: 0000-0002-2889-788X
- Попов С. М. канд. техн. наук, професор кафедри інтегрованих технологій зварювання та моделювання конструкцій Національного університету «Запорізька політехніка», м. Запоріжжя, Україна, e-mail: suporovzntu@ukr.net, ORCID: 0000-0003-0977-9500
- Шалева Н. В. асистент кафедри механіки Національного університету «Запорізька політехніка», м. Запоріжжя, Україна, e-mail: shaleva1711@ukr.net, ORCID: 0000-0002-6571-0359

ЛАБОРАТОРНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ РОЗКРИТТЯ ІЛЬМЕНІТОВОГО КОНЦЕНТРАТУ ЗА ЕНЕРГОЕФЕКТИВНОЮ ТЕХНОЛОГІЄЮ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ ФТОРИДУ АМОНІЮ

Мета роботи. Полягає в дослідженні основних технологічних можливостей інноваційного напрямку отримання з ільменітового концентрату матеріалів, що містять титан, шляхом гідрофторування.

Методи дослідження. Лабораторні дослідження процесу розкриття концентрату ільменіту шляхом гідрофторування в водному розчині при різних концентраціях і температурних режимах, поділ отриманих продуктів шляхом вилуговування і фільтрації, визначення складу продуктів методами хімічного аналізу.

Отримані результати. У дослідженнях використовувався сировинний компонент – концентрат ільменіту Малишевського родовища (Вольногорський ГМК, Україна). Як реагент використано твердофазний фторвмісний комплексоутворювач – фторид амонію (NH_4F). Як робочий варіант організації процесу обрана схема розтину ільменітового концентрату в розчині при температурах від 170 °C до 200 °C. Побічні продукти реакції у вигляді парогазової суміші (ПГС), що не містить фтор-компоненти, евакуювали з реактора. Фтор залишається у продуктах проведеної реакції. У реакторі утворюється водяна суспензія розчинних комплексних солей титану і кремнію, фториду амонію, що не прореагував, та комплексних солей заліза, що не розчиняються. Утворена суспензія використовується у подальших операціях поділу компонентів. Дослідження, що проведені при температурах не вище 200 °C, показали ефективність процесу розкриття ільменітового концентрату з отриманням фторметалатів амонію, що поділяються у наступних гідрометалургійних операціях.

Наукова новизна. Встановлено залежності параметрів процесу від співвідношення реагентів, вплив заповнення реактора і температури процесу на характер протікання та швидкість реакції, на повноту вилучення титану.

Практична цінність. Отримані показники чистоти продуктів реакції підтверджують перспективи дослідженої технології для оптимізації ряду виробничих схем отримання матеріалів, що містять титан, і ефективного використання попутних оксидів – кремнію і заліза.

Ключові слова: концентрат, ільменіт, титан, гідрофторування, фтортитанат амонію, фторофerrat амонію, діоксид титану, оксид заліза, оксид кремнію.

Вступ

Попит на металевий титан і продукти, що містять титан, актуалізовано необхідністю задоволення запитів галузей промисловості, що забезпечують потреби сучасного суспільства. Основа інтересу до титану – унікальне поєднання його фізико-хімічних властивостей та значних сировинних ресурсів, реально доступних до використання.

Розвиток титанової галузі – один з найбільш перспективних напрямків розвитку економіки України. Зазвичай, це питання розглядається стосовно металевого титану – що, наприклад, цілком зрозуміло для запорізького промислового регіону [1]. Натомість, розвиток виробництва іншого продукту галузі – діоксиду

титану є не менш важливим з погляду перспектив економіки [2]. З погляду перспектив розвитку, цей напрямок є визначальним чинником принципів змін структури титанової галузі. Інноваційні технології отримання діоксиду титану задають нові технічні, економічні та екологічні критерії – як для безпосередньо продуктів діоксиду титану, так і для виробництва металевого титану. Напрямки розвитку базуються на отриманні високочистого нано-дисперсного діоксиду титану [3]. Ефект напрямку багаторазово підсилюється потребою знаходження рішень по технологічних процесах керованого отримання порошків діоксиду титану, його поліморфних модифікацій та прямого отримання з порошків діоксиду титану порошків металевого титану [4].

Наявність промислового досвіду та мінеральних ресурсів, які має Україна, створює значний потенціал розвитку країни. Причини, що призвели до проблем у галузі, багаторазово описані і в першу чергу мають суб'єктивний характер [1, 2]. Об'єктивна сторона проблем – невідповідність використовуваних технологій сучасним критеріям. Як альтернатива існуючим технологіям запропонована до розгляду схема розкриття концентратів, що містять діоксид титану, фторидом амонію. Екологічна безпека технології забезпечується рішеннями, що виключають циркуляцію та накопичення агресивних (фтористий водень, аміак) речовин у газовій фазі.

Аналіз досліджень і публікацій

Мінерал ільменіт класифікується як оксидний мінерал, основні складові хімічні елементи якого – титан і залізо, оксидні форми яких об'єднані в кристали. В результаті збагачення отримують ільменітовий концентрат – вихідний сировинний матеріал у технологіях отримання продуктів, що містять титан, в тому числі діоксиду титану і металевому титану (титанова губка, титанові зливки, титановий порошок). Залізо в технологіях вилучення титану сприймається як попутний метал.

На даний час широко розповсюджений, що став традиційним спосіб металотермічного поділу компонентів концентрату ільменіту. Спосіб є складовою частиною хлоридної технології. Недоліки хлоридної технології полягають у її багатостадійності та дискретності процесів (термічне відновлення титану магнієм з тетрахлориду титану, сепарація титанової губки). Для технології характерні висока енергоємність та низький коефіцієнт використання реагентів (за хлором – не вище 70 %). Значний недолік технології – її екологічна проблематичність (отримання 1 тони металу призводить до утворення до 100 м³ хлоридних стічних вод і поповнення відвалів електролітами, що містять хлор, відпрацьованими сольовими шлаками високої кислотності pH < 3).

Незважаючи на розуміння її недоліків, хлоридна технологія продовжує домінувати у світовій практиці навіть за наявності теж широко поширених альтернативних схем (сірчанокислотної, солянокислотної, та ін.) – наприклад, [5–6].

Хлоридна та паралельно існуючі на сьогоднішній день технології визначають сучасну структуру виробництва титанової продукції. У рамках сформованої структури, що існує багато десятиліть, процес розвитку техніко-економічних та екологічних показників виробництва набув екстенсивного характеру. Зміна структури, що склалася, є процес високовитратний і розвиток виробництв відбувався шляхом оптимізуючих коригувань технологій та обладнання.

Розвиток системи критеріїв, що використовуються для оцінки процесу отримання титану, визначає актуальність зміни напрямків розвитку, задаючи нові вимоги до технології з боку економії ресурсів та впливу на екологію.

Як перспективну, з урахуванням зазначених вище критеріїв, запропоновано до розгляду технологічну

схему фторидного способу переробки руд, що містять титан.

Початок робіт з фторидних технологій відноситься до другої половини XX століття [7–10]. Висока активність фтору та його сполук стала об'єктивною основою їх застосування. Технологічний досвід роботи з фторидами урану (матеріал для реакторів), що накопичився на той час, дозволив розпочати практичну реалізацію ефективних схем. Адаптація відпрацьованих технологій для розтину титанових концентратів [10–12] показує їх відмінні переваги – високу продуктивність та селективність, екологічність, можливість ефективної регенерації реагентів з наступним реверсом їх у початковій стадії процесу.

Отримані у процесі розвитку фторидної технології варіанти її практичної реалізації [11–13] дозволяють розглядати цей напрямок як перспективне вдосконалення процесів отримання титану та продуктів, що містять титан, в рамках сучасних критеріїв оцінки виробництва.

У межах існуючих масштабів виробництва обмеження щодо забезпечення процесів реагентом практично відсутні. Світові запаси основного джерела промислового одержання фтору – мінералу флюорит (плавиковий шпат), у 2020 році оцінені у 320 мільйонів тон, що забезпечує потреби світового споживання як мінімум на найближчі 200–250 років [14].

Аналіз інформації щодо застосування фторидного способу розтину концентрату ільменіту вказує на технологічні переваги використання фториду амонію (NH₄F) в якості реагенту. Переваги фториду амонію перед газоподібним фтористим воднем (HF) забезпечуються вищою реакційною активністю. Варіанти реалізації процесів фторування при невисоких температурах – до 200 °C, виключають утворення газоподібного фтористого водню, забезпечують додаткові переваги технологічного та екологічного характеру.

Отримані в результаті реакцій фторування комплексні сполуки (фторометалати і оксофторометалати амонію) мають фізико-хімічні характеристики, що дозволяють ефективно виконати їх розподіл. Достатньо доступні технологічні прийоми перетворення названих продуктів в оксиди (розглядаємо TiO₂, Fe₂O₃, SiO₂) з високою точністю поділу компонентів.

Розглянуті технологічні рішення значною мірою універсальні і перспективні з огляду на отримання високоякісних кінцевих продуктів. Мова йде насамперед про пряме отримання діоксиду титану пігментної якості [12] та інших його поліморфних форм [13]. Значний потенціал додає також можливість прямого отримання високочистого діоксиду кремнію [11], відкриваючи перспективи роботи [15] з доведення його якісних показників до характеристик високодисперсного продукту AEROSIL AG (популярний продукт фірми Evonik Degussa AG). Також, отримання високодисперсного порошку діоксиду кремнію високої чистоти надає перспективу розглядати його як вихідний матеріал у виробництві полікристалічного кремнію [16–17].

Накопичений світовий досвід – як позитивний, так і досвід негативних побічних ефектів – висуває нові технологічні вимоги. Назрілі вимоги формування сучасних критеріїв оцінки технологій титанової промисловості. Сучасні критерії визначають завдання нових розробок, заснованих на інноваційних рішеннях.

Мета роботи

Метою роботи є отримання практичних результатів розкриття ільменітового концентрату із застосуванням фториду амонію для оцінювання основних технологічних можливостей інноваційного напрямку отримання з ільменітового концентрату матеріалів, що містять титан, та матеріалів з супутніх елементів (розглядаються залізо та кремній).

Матеріал і методика досліджень

Схема представленого до розгляду дослідження: реалізація процесу розкриття ільменітового концентрату в лабораторних умовах, визначення впливу основних параметрів процесу і реагентів, що використовуються, на властивості одержуваних продуктів – фтораммонійних комплексних солей титану, заліза, кремнію.

У дослідженнях використовувався сировинний компонент (рис. 1а) – концентрат ільменіту Малишевського родовища (Вольногорський ГМК, Україна). Склад концентрату регламентований ТУ У 14-10-005-98. Відповідно до сертифікату на партію концентрату, використаного в експериментах, вміст основних компонентів становив 65,2 % TiO_2 , 1,1 % SiO_2 . Медіанний розмір кристалів 70 мкм.

У лабораторних дослідженнях як реагент використано твердофазний фторвмісний комплексоутворювач – фторид амонію (NH_4F). На рис. 1б–г відображено перетворення водного розчину фториду амонію при нагріванні.

Як робочий варіант організації процесу обрана схема розкриття ільменітового концентрату в розчині при температурах від 170 °С до 200 °С.

Побічні продукти реакції у вигляді парогазової суміші (ПГС), що не містить фтор-компоненти, евакуюються з реактора, уловлюються, конденсуються і розчиняються у воді, та регенеруються з можливістю подальшого повторного використання. Фтор залишається у продуктах проведеної реакції.

У реакторі утворюється водна суспензія на основі водного розчину розчинних комплексних солей титану і кремнію, комплексоутворювача, який не прореагував, і твердих частинок комплексних солей заліза, що погано розчиняються. Утворена суспензія використовується у подальших процесах поділу компонентів.

У лабораторних умовах дослідження розкриття ільменітового концентрату фторидом амонію виконували в реакторі циліндричної форми ємністю 2000 мл. Реактор виконаний з нержавіючої сталі (12X18H10T), оснащений системою вимірювання та регулювання температури. Можливість інтенсифікації процесів розчинення реалізована шляхом перемішу-

вання розчину в реакторі. Система перемішування розчину використовується також для управління процесом розкриття ільменітового концентрату. Збільшення інтенсивності перемішування призводить до збільшення швидкості реакцій за умови запобігання турбулентності.

Лабораторна установка для виконання реакції наведена на рис. 1: при використанні у відкритому виконанні реактора (рис. 1д) та у закритому виконанні реактора з уловлюванням та конденсацією газоподібних продуктів реакції (рис. 1е).

Дослідження, проведені за температур не вище 200 °С, показали ефективність процесу. При цьому виявлялися ефекти, що ускладнюють ведення процесу:

- випаровування розчину, що призводить до порушення вихідного співвідношення концентрацій реагентів;
- інтенсивне утворення піни, що призводить до аварійних викидів розчину з реактора;
- скорочення обсягу реакційного простору як наслідок випаровування розчину та утворення газоподібних продуктів, що видаляються з реактора;
- утворення скрапу, подібного до каменю і що блокує перемішування робочого розчину.

Результати досліджень

Отримані продукти розкриття концентрату ільменіту у вигляді розчину вилучали з реактора і накопичували в робочій ємності (рис. 1ж).

Поділ отриманих комплексних солей та переведення в оксиди виконувався послідовними процедурами вилуговування та фільтрації розчинів. Вигляд продуктів, отриманих в результаті виконаного процесу, наведено на рис. 2.

Вміст цільових елементів в отриманих продуктах на даному етапі досліджень наведено в таблиці 1. Показані результати – вибірка даних хімічного аналізу продуктів, отриманих в серії варіантів схем поділу та очищення отриманих продуктів.

Висновки

Розтин ільменітового концентрату з подальшим поділом сполук титану, заліза і кремнію дозволяє отримувати затребувані промисловістю продукти за енергоефективною низькотемпературною технологією.

У технології виконується повна утилізація побічних продуктів реакції з регенерацією їх у вихідний реагент, що витрачається (фтористий амоній) і речовини, що використовуються (аміачна вода, дистильована вода). Дані характеристики визначають перспективні оцінки економічної привабливості технології.

Порошки діоксиду титану, що отримані, можуть бути використані в хлоридній технології, замінивши титановий шлак – як більш дешевий продукт. Додаткова перевага використання порошків – більш високий вміст титану. Ступінь чистоти та можливість управління поліморфною формою одержуваних порошків діоксиду титану є достатнім для обґрунтованості подальшої роботи з доведення їх до якості титанового піг-

менту та нано-дисперсних порошоків-добавок для фотокаталітичних бетонів.

Є перспективним рішенням завдання по отриманню високоякісних пігментів на основі оксиду заліза.

Розглянуті технологічні рішення значною мірою універсальні. Зокрема, що до виділення діоксиду кремнію з можливістю прямого отримання високочистого

високодисперсного діоксиду кремнію з доведення його до характеристик продукту AEROSIL AG (продукт фірми Evonik Degussa AG) та високодисперсного порошку аморфного діоксиду кремнію високої чистоти як вихідного матеріалу у виробництві полікристалічного кремнію.



Рисунок 1. Візуалізація процесу розкриття ільменіту – вихідні матеріали, реактор та продукт: концентрат ільменіту (а); фториду амонію (початок нагрівання) (б); фториду амонію (кипіння) (в); фториду амонію (розкладання) (г); ведення реакції у відкритому реакторі (д); ведення реакції у закритому реакторі (е); суспензія (продукт реакції в накопичувальній ємності) (ж)

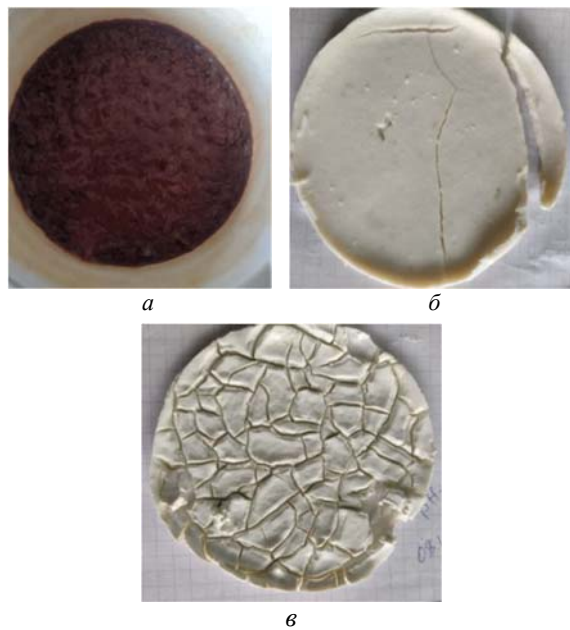


Рисунок 2. Зовнішній вигляд одержаних зразків компонентів продукту розкриття ільменітового концентрату: компонент, що містить залізо (а); компонент, що містить титан (б); компонент, що містить кремній (в)

Таблиця 1 – Результати хімічного аналізу одержаних продуктів (вибірка з масиву отриманих даних виконаних експериментів – як приклад)

Елемент	Зразок 1 (зміст % мас.)	Зразок 2 (зміст % мас.)
Кисень	42	40,2
Фтор	0,11	0,10
Алюміній	0,35	0,20
Кремній	8,78	0,79
Титан	47,15	58,12
Залізо	0,17	0,15
Ніобій	0,08	0,1
Продукт (формульне визначення):		
Al ₂ O ₃	0,65	0,39
FeF ₂	0,28	0,256
SiO ₂	18,8	1,7
TiO ₂	78,66	96,96

Список літератури

1. Перспективи титанової отрасли України [Електронний ресурс] / Режим доступу: <https://biz.liga.net/all/all/article/trudno-nayti-zamenu-rochemu-rossii-nujen-ukrainskiy-titan> (дата звернення 25.12.2023).
2. Титан України [Електронний ресурс] / Режим доступу: <http://geoproject.com.ua/publ011.html> 1/4 (дата звернення 22.12.2023).

3. Виробництво діоксиду титану – перспективний шлях розвитку, про який усі забули [Електронний ресурс] / Режим доступу: <https://zn.ua/ukr/promyshliennost/virobnitstvo-dioksidu-titanu-perspektivnij-shljakh-rozvitku-pro-jakij-usi-zabuli.html> (дата звернення 25.12.2023).

4. Brodskyu Andriy, Troshchy; Viktor, Gonchar Andrii (2022). Method for producing alloy powders based on titanium metal. US20220062993 A1; заявл. 28.08.2020; опубл. 03.03.2022.

5. CHEN Guo, CHEN Jin (2018) Method for preparing rutile from acid-soluble titanium slag. US20180030575 A1 ; заявл. 17.09.2015 ; опубл. 01.02.2018.

6. Спосіб отримання пігментного діоксиду титану UA116737 / Дубенко А.В., Ніколенко М.В., Суцницький О. Д. Подання заявки : 19.07.2016. Дата публікації 12.06.2017.

7. Рабинович Е. Химия урана / Е. Рабинович. – М. : Издательство иностранной литературы, 1994. – С. 192–199.

8. Karlson O. N., Schmidt F. A., Wilhelm H. A. (1997). Journal of The Electrochemical Society, 379–387.

9. Раков Е. Г. Фториды в технологии редких металлов / Е. Г. Раков, Г. А. Ягодин – М. : Издательство московского химико-технологического ин-та им. Д. И. Менделеева, 1990. – 60 с.

10. Раков, Е.Г., Мельниченко О.И. Особенности и реакции фторидов аммония. Успехи химии / Е. Г. Раков, О. И. Мельниченко – Вып. 9, 1984. – С. 1463–1492.

11. AU5384799A (2000) Silicon-containing titanium dioxide, method for preparing the same and catalytic compositions thereof. Rotem Amfert Negev Ltd; заявл. 23.08.1999 ; опубл. 19.03.2000.

12. GB 1357499 Production of titanium tetrafluoride british titan ltd / GB19720029944. 19720627.

13. US7670407B2. (2010) Method of producing titanium. Gerard Pretorius ; заявл. 14.12.200 ; опубл. 02.03.2010.

14. Шварцман Л. Я. Одержання колоїдного діоксиду кремнію (SiO₂) з кварцу / Л. Я. Шварцман, С. В. Баженов // Проблеми науково-технічної діяльності. – 2023. – № 1(25). – С. 37–43.

15. Баженов С. В. Кварцовий пісок – доступне недороге сировина для технологій електроніки та фотовольтаніки / С.В. Баженов, Т. В. Критська, М. К. Сукач // Underwater technologies: industrial and Civil Engineering. – 2022. – Iss. 12. – P. 63–67.

16. Баженов С. В. Кремній з піску – перспективна технологія отримання кремнію напівпровідникової якості / С. В. Баженов, Т. В. Критська, М. К. Сукач // Transfer of Innovative Technologies. – 2022. – Vol. 5, №1. P. 29–44.

Одержано 15.02.2024

LABORATORY STUDIES OF THE PROCESS OF OPENING ILMENITE CONCENTRATE USING ENERGY-EFFICIENT TECHNOLOGY USING AMMONIUM FLUORIDE

- Shevchenko V. Candidate of Technical Sciences, Head of the Department of Mechanics, National University “Zaporizhzhia Polytechnic”, Zaporizhzhia, Ukraine, *e-mail: shevawk@gmail.com*, ORCID: 0000-0001-9037-6367
- Bazhenov E. Candidate of Technical Sciences, laboratory technician of the Department of Mechanics, National University “Zaporizhzhia Polytechnic”, Zaporizhzhia, Ukraine, *e-mail: bazeugen@gmail.com*, ORCID: 0000-0002-2889-788X
- Popov S. Candidate of Technical Sciences, professor of the Department "Integrated technologies of welding and modeling of structures", National University “Zaporizhzhia Polytechnic”, Zaporizhzhia, Ukraine, *e-mail: supopovzntu@ukr.net*, ORCID: 0000-0003-0977-9500
- Shaleva N. Assistant lecturer of the Department of Mechanics, National University “Zaporizhzhia Polytechnic”, Zaporizhzhia, Ukraine, *e-mail: shaleva1711@ukr.net*, ORCID: 0000-0002-6571-0359

Purpose. It consists in evaluating the main technological possibilities of the innovative direction of obtaining titanium-containing materials from ilmenite concentrate by hydrofluorination.

Research methods. Laboratory experiments on the opening of ilmenite concentrate by hydrofluorination in an aqueous solution at different concentrations and temperature regimes, separation of the obtained products by leaching and filtration, evaluation of the composition of products by chemical analysis methods.

Obtained results. The research used a raw material component – ilmenite concentrate from the Malyshev deposit (Volnogorsk HMC, Ukraine). A solid-phase fluorine-containing complexing agent – ammonium fluoride (NH₄F) was used as a reagent. As a working version of the organization of the process, the scheme of dissection of ilmenite concentrate in solution at temperatures from 170 °C to 200 °C was chosen. By-products of the reaction in the form of a steam-gas mixture (VGM), which does not contain fluorine components, were evacuated from the reactor. Fluorine remains in the products of the reaction. In the reactor, an aqueous suspension of soluble complex salts of titanium and silicon, unreacted ammonium fluoride and poorly soluble iron complex salts are formed. The resulting suspension is used in further procedures for the separation of components. Studies conducted at temperatures no higher than 200 °C showed the effectiveness of the process of opening ilmenite concentrate to obtain ammonium fluorometalates, which are divided into the following hydrometallurgical procedures.

Scientific novelty. The dependencies of the process parameters were determined - the ratio of reagents, the degree of filling of the reactor on the process, the influence of the process temperature on the reaction rate and the completeness of titanium extraction.

Practical value. The obtained data on the degree of purity of the reaction products confirm the prospects of the researched technology for the optimization of a number of production schemes for obtaining materials containing titanium, and the effective use of accompanying oxides – silicon and iron.

Key words: concentrate, ilmenite, titanium, hydrofluorination, ammonium fluorotitanate, ammonium fluoroferrate, titanium dioxide, iron oxide, silicon oxide.

References

1. Prospects of the titanium industry of Ukraine (2023). <https://biz.liga.net/all/all/article/trudno-nayti-zamenu-pochemu-rossii-nujen-ukrainskiy-titan>.
2. Titan of Ukraine (2023). <http://geoproject.com.ua/publ011.html> 1/4.
3. The production of titanium dioxide is a promising development path that everyone has forgotten about (2023). <https://zn.ua/ukr/promyshliennost/virobnitstvo-dioksidu-titanu-perspektivnij-shljakh-rozvitku-pro-jakij-usi-zabuli.html>.
4. Brodskyy Andriy, Troshchy; Viktor, Gonchar Andrii (2022) Method for producing alloy powders based on titanium metal. US20220062993 A1; declared 28.08.2020; published 03.03.2022.
5. CHEN Guo, CHEN Jin (2018). Method for preparing rutile from acid-soluble titanium slag. US20180030575 A1; declared 17.09.2015; published 01.02.2018.
6. Dubenko A. V., Nikolenko M. V., Sushchynskiy O. D. (2017). The method of obtaining pigment titanium dioxide UA116737; declared 19.07.2016; published 12.06.2017.
7. Rabinovych, E. (1994). The chemistry of uranium. Publishing house of foreign literature, 192–199.
8. Karlson O. N., Schmidt F. A., Wilhelm H. A. (1997) Journal of The Electrochemical Society, 379–387.
9. Rakov, E. (1990). Fluorides in the technology of rare metals. Publishing House of the Moscow Chemical and Technological Institute named after D. I. Mendeleev, 60.
10. Rakov, E. (1984). Features and reactions of ammonium fluorides. Success in chemistry, 1463–1492.
11. AU5384799A (2000). Silicon-containing titanium dioxide, method for preparing the same and catalytic compositions thereof. Rotem Amfert Negev Ltd; declared 23.08.1999; published 19.03.2000.
12. GB 1357499 Production of titanium tetrafluoride british titan ltd / GB19720029944. 19720627.
13. US7670407B2. (2010) Method of producing titanium. Gerard Pretorius; declared 14.12.2005; published 02.03.2010.
14. Shvartsman, L. (2023). Production of colloidal silicon dioxide (SiO₂) from quartz. Problems of scientific and technical activity, 37–43.
15. Bazhenov, E (2022). Quartz sand is an available and inexpensive raw material for electronics and photovoltaic technologies. Underwater technologies: industrial and Civil Engineering, 63–67.
16. Bazhenov, E (2022). Silicon from sand is a promising technology for obtaining semiconductor-quality silicon. Transfer of Innovative Technologies, 29–44.