

Научная статья
УДК 622.343,4:661.882
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.035

ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ТИТАНОВЫХ СЕРНОКИСЛОТНЫХ СИСТЕМ В УСЛОВИЯХ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОВСКитОВОГО КОНЦЕНТРАТА В АВТОКЛАВЕ

**Екатерина Сергеевна Щукина¹, Лидия Георгиевна Герасимова²,
Анатолий Григорьевич Артеменков³**

^{1, 2, 3}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*

¹*e.shchukinal@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1018-0012>*

²*l.gerasimova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7609-4651>*

³*a.artemenkov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-8428-0833>*

Аннотация:

Показано, что при взаимодействии перовскитового концентрата с разбавленной серной кислотой (H_2SO_4 50–55 %) в автоклаве при повышенной температуре титан, ниобий, тантал более чем на 80 % переходят в сернокислотную жидкую фазу, устойчивую к образованию соответствующих сульфатных соединений. Это позволяет значительно упростить процесс разделения компонентов в комплексной технологической схеме переработки перовскитового концентрата. При термическом гидролизе раствора получен титановый продукт, содержащий, помимо диоксида титана и ниобия, примеси тантала и железа. Предполагается, что его можно использовать в металлургии титана и редких металлов, а также при получении соединений с функциональными свойствами, необходимыми для термостойкой проводящей керамики, электроники.

Ключевые слова:

перовскитовый концентрат, гидролиз, диоксид титана, ниобий, тантал

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук № FMEZ-2025-0056.

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ-2025-0056.

Для цитирования:

Щукина Е. С., Герасимова Л. Г., Артеменков А. Г. Исследование устойчивости титановых сернокислотных систем в условиях разложения перовскитового концентрата в автоклаве // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 195–200. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.035.

Original article

RESEARCH OF STABILITY OF TITANIUM SULFURIC ACID SYSTEMS UNDER CONDITIONS OF DECOMPOSITION OF PEROVSKITE CONCENTRATE IN AN AUTOCLAVE

Ekaterina S. Shchukina¹, Lidia G. Gerasimova², Anatoly G. Artemenkov³

^{1, 2, 3}*Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre
of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia*

¹*e.shchukinal@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1018-0012>*

²*l.gerasimova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7609-4651>*

³*a.artemenkov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-8428-0833>*

Abstract:

It has been shown that when perovskite concentrate reacts with dilute sulfuric acid (50–55 % H_2SO_4) in an autoclave at elevated temperatures, more than 80 % of the titanium, niobium, and tantalum are converted into the liquid sulfuric acid phase. This phase is resistant to the formation of the corresponding sulfate compounds. This makes it possible to significantly simplify the process of separation of components in a complex technological scheme for processing perovskite concentrate. Thermal hydrolysis of the solution produced a titanium product containing, in addition to titanium dioxide and niobium, impurities of tantalum and iron. It is assumed that it can be used in metallurgy of titanium and rare metals, as well as in the production of compounds with functional properties necessary for heat-resistant conductive ceramics and electronics.

Keywords:

perovskite concentrate, hydrolysis, titanium dioxide, niobium, tantalum

Acknowledgments:

The article was prepared with the support of the federal budget topic of the state assignment for Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences” No FMEZ-2025-0056.

Funding:

The state assignment on the topic of research No. FMEZ-2025-0056.

For citation:

Shchukina E. S., Gerasimova L. G., Artemenkov A. G. Research of stability of titanium sulfuric acid systems under conditions of decomposition of perovskite concentrate in an autoclave // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 195–200. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.035.

Введение

Как правило, для повышения степени извлечения компонентов, входящих в состав труднорастворимых минеральных концентратов, при их разложении серной кислотой, в том числе и из перовскитового концентрата (ПК), используют такие иницирующие факторы, как повышение концентрации кислоты в реакционной суспензии, температуры процесса и его продолжительности. Все эти факторы значительно снижают устойчивость систем, что вызывает формирование в сернокислотной жидкой фазе новообразований, частицы которых экранируют доступ реагента к минеральным частицам, и процесс замедляется, переходя в диффузионную стадию [1]. Далее процесс разложения концентрата протекает в результате последовательных реакций, связанных с выщелачиванием компонентов в сернокислотную жидкую фазу и с кристаллизацией их в виде сульфатных соединений. При этом достижение высоких показателей по степени разложения ПК требует значительного увеличения длительности процесса. Кроме того, к недостаткам описанного способа, в частности с участием ПК, следует причислить то, что происходит формирование поликомпонентного осадка, состоящего из соединений сульфата титана (ниобия, тантала), сульфата кальция, кремнезема, нескрытых минеральных частиц перовскита и примесных минералов, который трудно разделить, поскольку требуются дополнительные технологические операции. Для достижения высокой степени разложения нужна достаточно высокая концентрация серной кислоты — более 75 % H_2SO_4 — и значительное увеличение времени процесса [2].

Основой для проведения кислотной обработки может служить способ растворения ПК при пониженной концентрации кислоты, но при повышенном давлении, что, по мнению авторов, может обеспечить достаточно высокую температуру процесса. Такие условия возможно реализовать при проведении процесса в автоклаве.

Целью настоящих исследований является разработка способа разложения ПК с высокой степенью извлечения титана, ниобия и тантала в жидкую фазу без промежуточного формирования твердой фазы сульфатных соединений.

Методика экспериментов

Для проведения экспериментов использовали ПК, полученный из руды Африкандского месторождения на опытно-промышленной установке Горного института КНЦ РАН. Состав ПК приведен в табл. 1, минеральный состав — в табл. 2.

Титановые минералы (перовскит, ильменит и титанит, Ti-магнетит) составляют примерно 85 %. Группа пироксенов, полевых шпатов и амфиболов, которые плохо растворимы в минеральных кислотах, составляет более 8 %.

Методика экспериментов заключалась в следующем. Навеску ПК в количестве 5–9 г постепенно загружали в стальной вкладыш автоклава с разогретой до 75–80 °С серной кислотой концентрации 45–60 % H_2SO_4 . Выбор указанной концентрации серной кислоты для проведения экспериментов обоснован известными данными, полученными авторами [3] при изучении фазообразования в системах $\text{TiO}_2(\text{Nb}_2\text{O}_5, \text{Ta}_2\text{O}_5)\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Расход кислоты соответствовал отношению Т:Вж = 1:5–7. Автоклав помещали в печь и нагревали в течение 45–50 мин до 140 °С. При заданной температуре реакционную массу выдерживали 5 ч (давление в процессе выдержки изменялось в пределах 6,5–8,0 атм). Далее обогрев отключали и после охлаждения проводили фильтрование суспензии на воронке Бюхнера

(под вакуумом). В жидкой фазе (фильтрат) с помощью химического анализа определяли содержание титана (в расчете на TiO_2) и серной кислоты. Осадок после отделения фильтрата промывали раствором 5 % H_2SO_4 , а далее дистиллированной водой. Фазовый состав твердого осадка устанавливали с помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-60001.

Таблица 1

Химический состав ПК. Содержание компонентов, мас. %

TiO_2	Nb_2O_5	Ta_2O_5	TR_2O_3	$\text{Fe}_{\text{общ}}$	CaO	ThO_2	P_2O_5	SiO_2
48,75	0,89	0,045	3,3	3,01	37,26	0,090	0,12	6,27

Таблица 2

Минеральный состав ПК

Минерал	Содержание, %	Минерал	Содержание, %
Перовскит	82,54	Канкринит	0,22
Ильменит	0,83	Фторapatит	0,54
Титанит	0,93	Клиногумит	0,50
Ti-магнетит	0,43	Кальцит	0,39
Гематит	0,28	Цеолиты	0,40
Пироксены	4,21	Полевые шпаты	0,67
Амфиболы	3,74	Сульфиды	1,00
Слюды	1,40	Канкринит	0,22
Хлориты	0,59	Итого 100	
Нефелин	0,39		

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 приведена зависимость влияния концентрации серной кислоты на степень перехода титана в сернокислотную жидкую фазу в автоклаве.

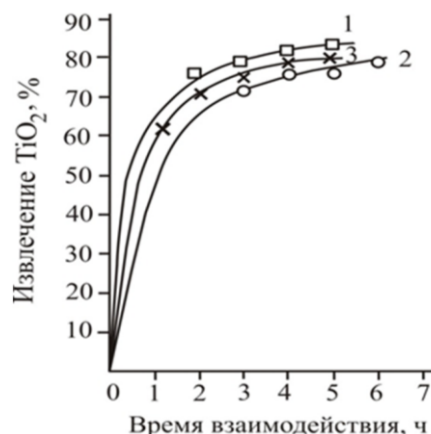


Рис. 1. Извлечение титана(IV) в жидкую фазу из ПК в автоклаве. $T = 140^\circ\text{C}$, концентрация H_2SO_4 , %: 1 — 45; 2 — 50; 3 — 55

Судя по ходу кривых, наиболее устойчивы титановые системы при исходной концентрации H_2SO_4 45–55 %. Повышение кислотности снижает устойчивость титана(IV) в сернокислотной жидкой фазе и приводит к выделению осадка после двух часов в автоклавном режиме при температуре 140°C (табл. 3). Степень извлечения титана(IV) в жидкую фазу при взаимодействии ПК с серной кислотой концентрации 45–55 % достигает 80–84 % (табл. 3).

Таблица 3

Содержание TiO_2 в жидкой фазе суспензии при сульфатизации ПК в автоклаве

№ п/п	T, °C	Время, ч	$\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ в растворе, г/л	C_{TiO_2} в навеске ПК, г	C_{TiO_2} в растворе, г/л	Выход* TiO_2 , %
45 % H_2SO_4 , $V_{\text{ж}} = 35$ мл, ПК = 5 г						
1	140	2	550,0	2,69	58,7	76,4
2	140	3	542,4	2,69	61,4	79,9
3	140	4	542,4	2,69	62,8	81,7
4	140	5	542,4	2,69	64,8	84,3
50 % H_2SO_4 , $V_{\text{ж}} = 34$ мл, ПК = 6 г						
5	140	3	526,8	3,23	66,9	71,5
6	140	4	526,8	3,23	71,0	75,9
7	140	5	534,6	3,23	71,2	76,0
8	140	6	526,8	3,23	75,1	80,5
55 % H_2SO_4 , $V_{\text{ж}} = 35$ мл, ПК = 7 г						
9	140	1	635,3	3,77	68,2	66,7
10	140	2	643,1	3,77	75,1	73,5
11	140	3	635,3	3,77	80,5	78,8
12	140	4	650,1	3,77	84,6	82,8
60 % H_2SO_4 , $V_{\text{ж}} = 36$ мл, ПК = 9 г						
13	140	1	774,8	4,84	92,8	73,1
14	140	2	697,3	4,84	98,3	77,5
15	140	3	488,1	4,84	56,0	44,1
16	140	4	712,8	4,84	38,2	30,1

* Выход посчитан без учета потери маточника и, соответственно, титана в составе осадка.

Из данных табл. 3 выбраны наиболее благоприятные условия, обеспечивающие достаточно высокие показатели по степени извлечения компонентов (судя по титану) из ПК. Полученные растворы (оп. 11 и 12) подвергались термическому гидролизу. Предварительно проводилось снижение концентрации в них серной кислоты — примерно до 300 г/л H_2SO_4 [4]. Разбавленный раствор сливали в стакан автоклава и нагревали до 115–120 °C (давление 3,5–4 атм). Продолжительность гидролиза 4–5 ч. После охлаждения проводили фильтрование суспензии, промывку осадка и его прокаливание. На рис. 2 приведен внешний вид ПК и титаносодержащих порошков до и после прокаливания.

С помощью РФА определяли фазовый состав прокаленного осадка (рис. 3).

Химический состав, полученного при гидролизе осадка (прокаленного), определяли с помощью спектроскана МАКС-GV, мас. %: TiO_2 — 91,6; Nb_2O_5 — 1,34; Ta_2O_5 — 0,015; Fe_2O_3 — 1,0.



Рис. 2. Изображение исходного и полученного продуктов:
Перовскит (исх) → гидратированный продукт → прокаленный продукт

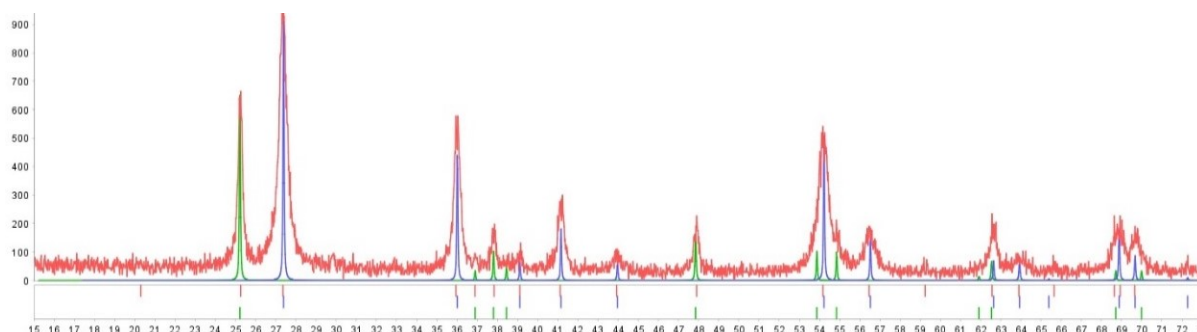


Рис. 3. Дифрактограмма прокаленного продукта. Основные фазы: рутил 60 %, анатаз 37,5 %

Разработаны условия взаимодействия перовскитового концентрата с серной кислотой (CH_2SO_4 50–55 %) в автоклаве, при которых титан, ниобий, тантал более чем на 80 % переходят в сернокислотную жидкую фазу, устойчивую к образованию соответствующих сульфатных соединений. Это позволяет значительно упростить процесс разделения компонентов в комплексной технологической схеме переработки перовскитового концентрата. При термическом гидролизе раствора получен титановый продукт, содержащий, помимо диоксида титана, примеси ниобия, тантала и железа.

Список источников

1. Герасимова Л. Г., Артеменков А. Г., Николаев А. И., Щукина Е. С. Титано-редкометалльные концентраты из сырья Кольского региона и возможность их совместной переработки с получением дефицитной продукции // *Арктика: экология и экономика*. 2024. Т. 14, № 2. С. 217–225.
2. Артеменков А. Г., Бычenea Ю. Г., Герасимова Л. Г., Николаев А. И. Сернокислотное разложение перовскита в присутствии добавок, повышающих устойчивость титана (IV) в жидкой фазе // *Труды КНЦ РАН. Химия и материаловедение*. 2018. Т. 9, вып. 2–1. С. 121–124.
3. Герасимова Л. Г., Маслова М. В., Щукина Е. С. Получение титансодержащих материалов при переработке сфена и перовскита // *Химическая технология*. 2009. № 11. С. 674–680.
4. Николаев А. И. Переработка нетрадиционного титансодержащего сырья Кольского полуострова. Апатиты: КНЦ АН СССР, 1991. 116 с.

References

1. Gerasimova L. G., Artemenkov A. G., Nikolaev A. I., Shchukina E. S. Titano-redkometall'nyye kontsentraty iz syr'ya Kol'skogo regiona i vozmozhnost' ikh sovmestnoy pererabotki s polucheniyem defitsitnoy produktsii [Titanium-redmetal concentrates from raw materials of the Kola region and the possibility of their co-processing to obtain scarce products]. *Arktika: ekologiya i ekonomika* [Arctic: ecology and economy], 2024, Vol. 14, no. 2, pp. 217–225. (In Russ.).
2. Artemenkov A. G., Bychenya Yu. G., Gerasimova L. G., Nikolaev A. I. Sernokislotnoye razlozheniye perovskita v prisutstvii dobavok, povyshayushchikh ustoychivost' titana (IV) v zhidkoy faze [Sulfuric acid decomposition of perovskite in the presence of additives increasing the stability of titanium(IV) in the liquid phase]. *Trudy KNTS RAN. Khimiya i materialovedeniye* [Works of KSC RAS. Chemistry and Materials Science], 2018, Vol. 9, Is. 2–1, pp. 121–124. (In Russ.).
3. Gerasimova L. G., Maslova M. V., Shchukina E. C. Polucheniye titansoderzhashchikh materialov pri pererabotke sfena i perovskita [Obtaining titanium-containing materials in the processing of sphene and perovskite]. *Khimicheskaya tekhnologiya* [Chemical Technology], 2009, no. 11, pp. 674–680. (In Russ.).
4. Nikolaev A. I. *Pererabotka netraditsionnogo titansoderzhashchego syr'ya Kol'skogo poluostrova* [The processing of non-traditional titanium-containing raw materials of the Kola Peninsula]. Apatity, KSC AS USSR, 1991, 116 p. (In Russ.).

Информация об авторах

Е. С. Щукина — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
Л. Г. Герасимова — доктор технических наук, главный научный сотрудник;
А. Г. Артеменков — кандидат технических наук, инженер.

Information about the authors

E. S. Shchukina — PhD (Engineering), Senior Researcher;
L. G. Gerasimova — DSc (Engineering), Principal Researcher;
A. G. Artemenkov — PhD (Engineering), Engineer.

Статья поступила в редакцию 27.05.2025; одобрена после рецензирования 17.06.2025; принята к публикации 01.07.2025.
The article was submitted 27.05.2025; approved after reviewing 17.06.2025; accepted for publication 01.07.2025.