

Научная статья
УДК 544.723.213; 546.824.36.28
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.071

ПОВЕДЕНИЕ ТИТАНОМАГНЕТИТА ПРИ ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С РАСТВОРОМ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

**Екатерина Сергеевна Щукина¹, Светлана Владимировна Виноградова²,
Дарья Владимировна Закурко³**

^{1–3}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия*

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

²*s.vinogradova@ksc.ru*

³*d.zakurko@ksc.ru*

Аннотация

Путём «мягкого» сернокислотного выщелачивания титаномagnetитового концентрата получен железосодержащий раствор, обладающий свойствами коагулянта. Определена оптимальная концентрация коагулянта, которая позволяет осадить значительную часть тонкодисперсной взвеси в осадок.

Ключевые слова:

титаномagnetит, сернокислотное выщелачивание, коагулянт, осаждение

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН № FMEZ-2020-0015.

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ-2020-0015.

Для цитирования:

Щукина Е. С., Виноградова С. В., Закурко Д. В. Поведение титаномagnetита при его взаимодействии с раствором серной кислоты // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 435–442. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.071.

Original article

BEHAVIOR OF TITANOMAGNETITE DURING ITS INTERACTION WITH SULFURIC ACID SOLUTION

Ekaterina S. Shchukina¹, Svetlana V. Vinogradova¹, Darya V. Zakurko³

^{1–3}*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of RAS, Apatity, Russia*

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

²*s.vinogradova@ksc.ru*

³*d.zakurko@ksc.ru*

Abstract

By "soft" sulfuric acid leaching of titanomagnetite concentrate, an iron-containing solution with coagulant properties was obtained. The optimum concentration of coagulant was determined, which allows to precipitate a significant part of fine suspended solids into sediment.

Keywords:

titanomagnetite, sulfuric acid leaching, coagulant, precipitation

Acknowledgements:

the article was supported by the federal budget on the topic of the state assignment of the I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of RAS No. FMEZ-2020-0015.

Funding:

state assignment on the topic of research No. FMEZ-2020-0015.

For citation:

Shchukina E. S., Vinogradova S. V., Zakurko D. V. Behavior of titanomagnetite during its interaction with sulfuric acid solution // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 435–442. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.071.

Введение

Минерал титаномagnetит входит в состав хибинской апатитонегелиновой руды в количестве 2,5–3 мас. %. При современных масштабах добычи руды объём сопровождаемого её титаномagnetита огромен, однако до сих пор нет предприятий по его переработке. В хвостохранилищах комбината накоплено 750 млн т, в отвалы ежегодно выводится свыше 300 тыс. т высокотитанистого титаномagnetита (15–17 % TiO_2) в виде техногенного сырья (содержание титаномagnetита более 1,5 % [1].

Описание существующих промышленных способов выделения титаномagnetитовых концентратов приведено в работе [2, 3]. Высокие магнитные свойства титаномagnetита упрощают его выделение из комплексных руд. К числу сильномагнитных минералов относится также magnetит и в меньшей степени — эгирин. Эти же минералы имеют и более высокий удельный вес, чем у основной массы нерудных минералов.

Сепарации минералов предшествует дробление руд до таких размеров, когда они освобождаются от сростков с нерудными минералами, чаще измельчают до класса 74 мкм. Измельчённый продукт подают на магнитные сепараторы со слабым полем, на которых в водной среде выделяют титаномagnetитовый концентрат [4].

Обогатительные фабрики, вырабатывающие титаномagnetит, работают по магнитно-гравитационно-флотационным (Норвегия, США) и магнитофлотационной (Финляндия) схемам. Введение операции флотации в магнитогравитационную схему переработки руд Кусинского месторождения упростило схему за счёт исключения большого числа концентрационных столов и увеличило извлечение титана в концентрат с 46 до 75 %.

Титаномagnetит — минерал из класса сложных окислов, промежуточный продукт изоморфной серии твёрдых растворов состава magnetит (FeFe_2O_4) — ульвошпинель (Fe_2TiO_4) [5]. Согласно литературным данным, собственно титаномagnetитом — $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{TiO}_2$ — можно считать и однофазный твёрдый раствор двуокиси титана в magnetите, и продукт прорастания magnetита ильменитом вследствие распада твёрдого раствора. Часто под титаномagnetитом подразумевают magnetит, содержащий относительно мелкие включения титановых минералов: ильменита, рутила, перовскита и др. Большей частью эти включения являются продуктами распада твёрдых растворов (FeTiO_3 или Fe_2TiO_4 в Fe_3O_4). По своим физическим свойствам титаномagnetит представляет собой чёрный, с металлическим блеском, сильномагнитный минерал с кристаллической структурой типа обращённой шпинели. Твёрдость magnetита по минералогической шкале — 5–5,5, плотность, в зависимости от химического состава, — 4800–5300 кг/м³.

Следует отметить, что вариации содержания двуокиси титана в хибинском титаномagnetите (ТМ) составляют 15–17 мас. %. Кроме того, он содержит 0,3–0,5 мас. % V_2O_5 и 1,3–1,5 мас. % марганца [6, 7], а также примеси кремния, алюминия, фосфора. Высококачественный ТМ из хвостов апатитовой флотации руд Хибинских месторождений может выделяться с использованием магнитно-гравитационных сепараторов, в частности сепараторов с различной мощностью магнитного поля, разработанных Горным институтом КНЦ АН СССР. Применение таких аппаратов позволяет получать по экологически чистой технологии ТМ с содержанием, мас. %: Fe — 56,5; TiO_2 — 15,5; P_2O_5 — 0,2; SiO_2 — 2,25; V_2O_5 — 0,47 [8].

В научных изданиях широко обсуждаются металлургические и химические способы переработки титаномagnetитового концентрата. Так, в ИХТРЭМС КНЦ РАН проработаны кислотные методы разложения титаномagnetита, основанные на селективном отделении железа на начальной стадии с получением титанового концентрата, либо по сернокислотной технологии ильменита с переводом в жидкую фазу и железа, и титана. Значительный интерес представляет пирометаллургическая

переработка титаномагнетита, позволяющая получать легкоперерабатываемые титановые шлаки (около 70 % TiO_2). Показано, что использование минеральных кислот (H_2SO_4 и HCl) для обработки титанового шлака при повышенном давлении позволяет увеличить содержание двуокиси титана до 85–95 % [9].

Цель настоящего исследования заключается в получении из титаномагнетитового концентрата железосодержащего раствора, который может быть использован для коагуляции взвесей твёрдых частиц.

Методика эксперимента

Эксперимент основан на выщелачивании железа (II, III) из концентрата при его взаимодействии с разбавленной серной кислотой при нагревании. Для исследований использовали титаномагнетитовый концентрат, полученный на АО «Апатит» в опытно-промышленных условиях. Компонентный состав исходного концентрата приведен в табл. 1.

Таблица 1

Состав исходного титаномагнетитового концентрата и его фракций после ситового анализа

Характеристика фракций	Содержание определяемого элемента, вещества, мас. %				
	FeO	Fe ₂ O ₃	Mn	V	TiO ₂
И — исходный титаномагнетит	34,32	44,2	1,42	0,34	16,9
1 — фракция > 0,160	36,52	42	1,21	0,27	15,2
2 — > 0,090	32,75	41	1,36	0,32	16,8
3 — > 0,063	33,82	44,2	1,46	0,35	17,7
4 — < 0,063	34,86	43,4	1,42	0,34	16,9

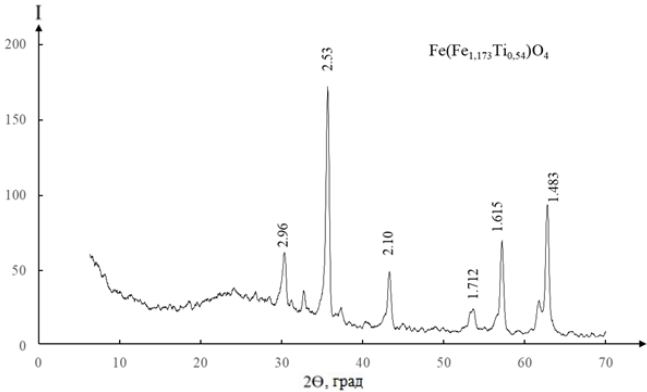


Рис. 1. Дифрактограмма титаномагнетита

Помимо титаномагнетита, в концентрате содержатся минералы эгирина, полевых шпатов, апатита и нефелина, их количество не превышает 10–12 %. Для экспериментов концентрат измельчали с помощью шаровой мельницы при массовом отношении концентрат : шары 1 к 5. Далее измельчённый продукт для разделения на фракции пропускали через систему сит. Содержание основных компонентов в анализируемых фракциях от исходного образца отличается незначительно.

Отмечено некоторое отклонение от общей тенденции для образца 1. Для проведения исследований использовали фракцию порошка с размером частиц менее 63 мкм (см. табл. 1).

Для сернокислотной обработки использовали фракцию с размером частиц менее 63 мкм. Эксперимент проводили следующим образом. Навеску измельчённого концентрата в количестве 30–50 г помещали в ёмкость и добавляли раствор серной кислоты с концентрацией 75, 100 и 150 г/л H_2SO_4 . Отношение $T:V_{\text{ж}}$ — 1 к 3,3–5. Полученную смесь нагревали до заданной температуры 40 и 100 °С и выдерживали при перемешивании в течение 3 ч. Затем проводили вакуумное фильтрование с разделением жидкой (фильтрат) и твёрдой фаз. Твёрдую фазу промывали на фильтре водой. Полученный осадок сушили при температуре 100 °С. В фильтрате с помощью АЭС-ИСП определяли содержание заданных компонентов. Состав осадков устанавливали химическим анализом. Фазовый состав устанавливали с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-60001 (рис. 1).

Способность полученных при сернокислотной обработке железосодержащих растворов коагулировать взвеси, состоящие из тонкодисперсных твёрдых частиц, устанавливали на модельных системах, приготовленных из воды и микронизированного кремнезёма.

Результаты и обсуждения

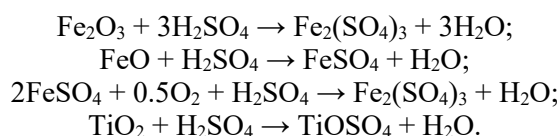
В табл. 2 приведены условия, при которых проводились эксперименты.

Таблица 2

Параметры проведения экспериментов

№ п/п	$T:V_{\text{ж}}$, г/мл	H_2SO_4 , г/л	Температура, °С	Время, ч	Объём фильтратов, мл
1	30:100	75	40	3	85
2	30:100	100	40	3	80
3	30:100	150	40	3	80
4	50:250	75	100	3	235
5	50:250	100	100	3	230
6	50:250	150	100	3	230

При сернокислотном разложении образуются TiOSO_4 и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ по реакциям:



Значительная часть железа в титаномagnetите присутствует в двухвалентной форме, но при взаимодействии с кислородом воздуха $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$.

В табл. 3 приведён состав осадков и фильтратов, образующихся при сульфатизации титаномagnetита. Содержание железа и титана пересчитано на оксиды.

Таблица 3

Состав осадков и фильтратов

№ п/п	Осадки, %					Фильтраты, г/л					
	FeO	Fe ₂ O ₃	Mn	V	TiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	Mn	V	TiO ₂	H ₂ SO ₄
1	34,11	43,4	1,41	0,36	17,3	4,58	9,56	0,165 ± 0,022	0,063 ± 0,004	1,62	88,3
2	32,44	45,7	1,42	0,36	17,3	6,13	10,1	0,206 ± 0,027	0,080 ± 0,006	2,01	114,8
3	32,82	44,9	1,42	0,36	17,3	7,03	12,0	0,214 ± 0,028	0,085 ± 0,006	2,12	167,7
4	32,91	41,9	1,41	0,34	19,2	12,05	17,4	0,380 ± 0,050	0,142 ± 0,010	0,47	105,9
5	32,88	40,4	1,46	0,33	20,7	18,39	23,9	0,510 ± 0,070	0,198 ± 0,014	0,80	150,1
6	31,74	40,1	1,56	0,32	23,2	28,20	39,3	0,700 ± 0,090	0,300 ± 0,021	1,73	203,0

При температуре 40 °С с повышением концентрации серной кислоты с 75 до 150 г/л концентрация железа в фильтрате повышается, аналогичная зависимость наблюдается и при температуре 100 °С. Степень извлечения железа в сернокислотную жидкую фазу тем выше, чем выше температура и кислотность среды. Титан (IV) выщелачивается значительно хуже, чем железо, что свидетельствует о его устойчивой структуре в составе титаномagnetита (рутил, перовскит). Марганец и ванадий выщелачивается на уровне выщелачивания железистых минералов, что говорит о его присутствии в них в виде изоморфных примесей (табл. 4).

Таблица 4

Извлечение компонентов из концентрата в сернокислотный фильтрат, %

№ п/п	FeO	Fe ₂ O ₃	Mn	V	TiO ₂	№ п/п	FeO	Fe ₂ O ₃	Mn	V	TiO ₂
1	6,54	5,60	3,30	5,0	2,70	4	5 10	18,9	12,5	19,4	1,30
2	8,80	6,15	3,75	6,0	3,17	5	14,9	25,3	16,9	26,4	2,17
3	10,1	7,40	4,00	7,0	3,33	6	22,9	41,5	22,5	40,6	4,70

Упариванием фильтратов при температуре 70–75 °С были выделены кристаллические осадки, фазовый состав которых устанавливали при анализе дифрактограмм (рис. 2).

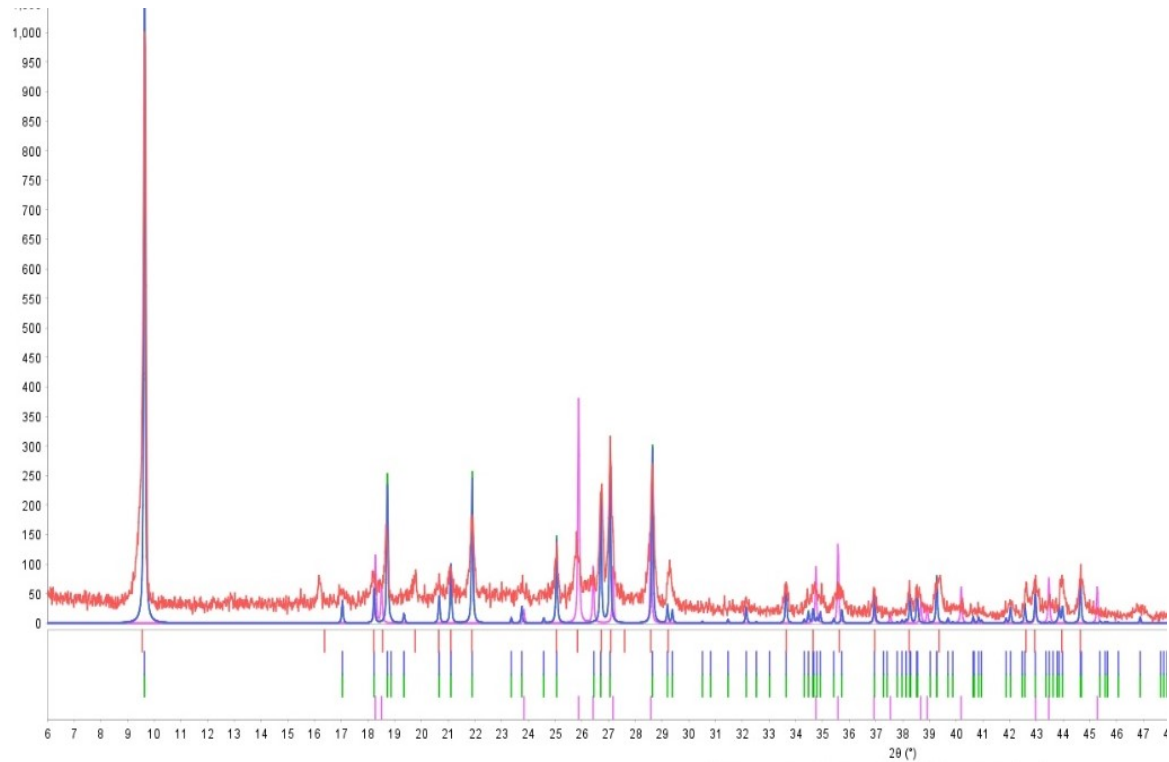


Рис. 2. Дифрактограммы осадков после упаривания сульфатного фильтрата

Дифрактограммы образцов, полученных из фильтратов оп. 4 — оп. 6, практически одинаковы, но интенсивность характерных пиков, идентифицирующих фазовый состав, снижается с повышением кислотности систем, из которых они получены. Основные фазы — $\text{HFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и в меньшем количестве — $(\text{H}_5\text{O}_2)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Судя по внешнему виду (грязно-салатовый цвет), при упаривании кристаллизуется кислая фаза гидратированного сульфата железа (II) с примесью сульфата железа (III).

Изучение возможности использования сульфатных железосодержащих растворов, полученных при кислотной обработке титаномагнетита, в качестве коагулянтов твердых частиц.

Сульфаты железа — синтетические коагулянты, используемые в водных системах с целью удаления взвешенных частиц и других загрязнений. Известно, что они легко растворяются в воде, обычно используются в концентрации от 5 до 40 %. Оптимальные для использования солей железа диапазоны pH лежат в интервалах 6,5 до 8,0–10, когда процесс идёт методом адсорбции. Гидроксид железа образует более плотный осадок с хорошей способностью к осаждению, что актуально при отделении твёрдой фазы методами отстаивания.

Использование сульфата железа в качестве коагулянта обусловлено хорошей эффективностью удаления загрязнений, дешевизной в сравнении с другими коагулянтами и устойчивостью к воздействию температуры и pH.

Для исследований использовали железосодержащий фильтрат, состав которого соответствует полученному в оп. 5 (см. табл. 3). Водную суспензию для проведения экспериментов по коагуляции взвеси готовили диспергированием кремнезёма марки БС-120 в дистиллированной воде (pH 6,8) при соотношении Т:Ж, равном 1:200. Для определения эффективности процесса использовали показатель мутности в единицах FTU, которую измеряли с помощью нефелометра (HANNA 93703), откалиброванного стандартной жидкостью при угле пропускания света 90° с показателем мутности 0 FTU. На рис. 3 показан процесс коагуляции взвеси, на рис. 4 изображена кинетика осаждения исследуемой взвеси.

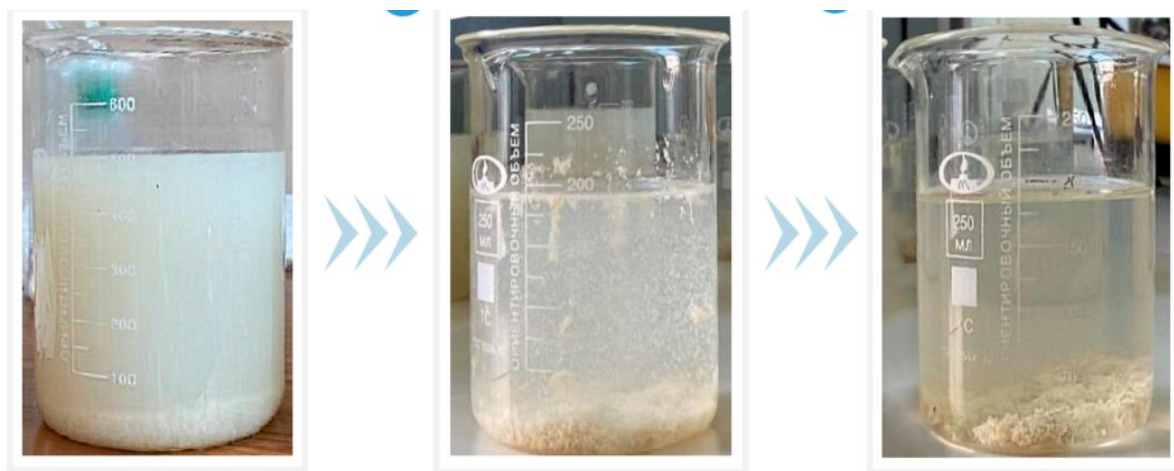


Рис. 3. Принцип коагулирующего воздействия исследуемого раствора сульфата железа, полученного при выщелачивании титаномagnetита раствором серной кислоты

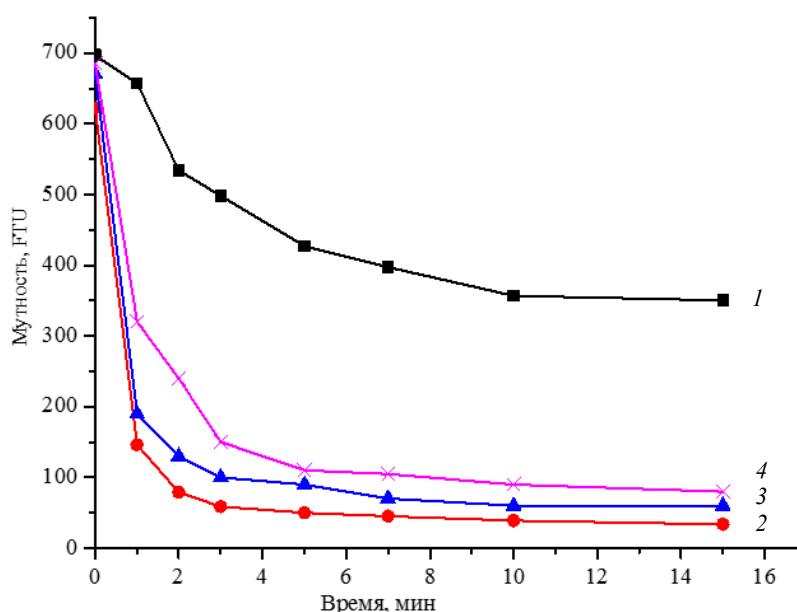


Рис. 4. Изменение показателя мутности от времени: 1 — без добавки коагулянта, коагулянт оп. 5 (табл. 3); 2 — добавка 0,8 мл/л; 3 — добавка 1,2 мл/л; коагулянт оп. 2 (табл. 3); 4 — добавка 1 мл/л

Выводы

В заключение следует отметить, что железосодержащий раствор, полученный при «мягком» сернокислотном выщелачивании титаномагнетита, может быть использован в качестве эффективного осадителя тонкодисперсных частиц из суспензий, например, в процессе сгущения минеральных концентратов. Малый расход коагулянта — примерно 0,8–1 мл/л практически не влияет на состав конечного продукта.

Список источников

1. Федоров С. Г. Акционерное общество «Апатит»: вчера, сегодня, завтра // Горн. журн. 1999. № 9. С. 4–8.
2. Калинин В. Т., Григорьев А. В. Комплексная переработка апатитнефелиновых руд: состояние и перспективы // Комплексная переработка хибинских апатитнефелиновых руд. Апатиты, 1999. С. 5–15.
3. Пешев Н. Г. Проблемы повышения эффективности апатитнефелиновых руд Кольского полуострова // Экономические проблемы развития и размещения производительных сил Мурманской области. Апатиты: КФАН СССР, 1978. С. 67–79.
4. Химическая переработка минеральных концентратов Кольского полуострова / С. Г. Федоров [и др.]. Апатиты, 2003. 198 с.
5. Минералогия Хибинского массива / Е. Е. Костылева-Лабунцова [и др.]. М.: Наука, 1978. 584 с.
6. Резниченко В. А., Садыхов Г. Б., Карязин И. А. Титаномагнетиты — сырьё для новой модели производства. // Металлы. 1997. № 6. С. 3–7.
7. Титан и его соединения: ресурсы, производство, рынки, перспективы / А. И. Николаев [и др.]. Апатиты: КНЦ РАН, 2011. 152 с.
8. Комплексное использование титаномагнетитов на новом этапе развития производства / В. А. Резниченко [и др.] // Металлы. 2000. № 6. С. 3–8.
9. Резниченко В. А., Шабалин Л. И. Титаномагнетиты. Месторождения, металлургия, химическая технология. М.: Наука, 1986. 125 с.

References

1. Fedorov S. G. Aktsionernoye obshchestvo “Apatit”: vchera, segodnya, zavtra. [Joint Stock Company “Apatit”: yesterday, today, tomorrow]. *Gornyy zhurnal* [Mining magazine], 1999, No. 9, pp. 4–8. (In Russ.).
2. Kalinnikov V. T., Grigor'yev A. V. Kompleksnaya pererabotka apatito-nefelinovykh rud: sostoyaniye i perspektivy [Complex processing of apatite-nepheline ores: status and prospects]. *Kompleksnaya pererabotka khibinskiykh apatito-nefelinovykh rud* [Complex processing of Khibiny apatite-nepheline ores.]. Apatity, 1999, pp. 5–15.
3. Peshev N. G. Problemy povysheniya effektivnosti apatito-nefelinovykh rud Kol'skogo poluostrova [Problems of increasing the efficiency of apatite-nepheline ores of the Kola Peninsula]. *Ekonomicheskiye problemy razvitiya i razmeshcheniya proizvoditel'nykh sil Murmanskoy oblasti* [Economic problems of development and placement of productive forces in the Murmansk region]. Apatity, Kola Branch of the USSR Academy of Sciences, 1978, pp. 67–79.
4. Fedorov S. G., Nikolayev A. I., Brylyakov Yu. Ye., Gerasimova L. G., Vasil'yeva N. Ya. *Khimicheskaya pererabotka mineral'nykh kontsentratsiy Kol'skogo poluostrova* [Chemical processing of mineral concentrates of the Kola Peninsula]. Apatity, 2003, 198 pp.
5. Kostyleva-Labuntsova Ye. Ye., Borutskiy B. Ye., Sokolova M. N., Shlyukova Z. V., Dorfman M. D., Dudkin O. B., Kozyreva L. V., Ikorskiy S. V. *Mineralogiya Khibinskogo massiva* [Mineralogy of the Khibiny massif]. Moscow, Nauka, 1978, Vol. 1, 584 p.
6. Reznichenko V. A., Sadykhov G. B., Karyazin I. A. Titanomagnetity — syr'ye dlya novoy modeli proizvodstva [Titanium magnetites — raw materials for a new production model]. *Metally* [Metals], 1997, No. 6, pp. 3–7. (In Russ.).

7. Nikolayev A. I., Larichkin F. D., Gerasimova L. G. Titan i yego soyedineniya: resursy, proizvodstvo, rynki, perspektivy [Titanium and its compounds: resources, production, markets, prospects]. Apatity, Publishing House of the KSC of RAS, 2011, 152 p.
8. Reznichenko V. A., Karyazin I. A., Morozov A. A., Sadykhov G. B. Kompleksnoye ispol'zovaniye titanomagnetitov na novom etape razvitiya proizvodstva [Complex use of titanomagnetites at a new stage of production development]. *Metally* [Metals], 2000, No. 6, pp. 3–8. (In Russ.).
9. Reznichenko V. A., Shabalin L. I. Titanomagnetity. Mestorozhdeniya, metallurgiya, khimicheskaya tekhnologiya [Titanomagnetites. Deposits, metallurgy, chemical technology]. Moscow, Nauka, 1986, 125 p.

Информация об авторах

Е. С. Щукина — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;

С. В. Виноградова — инженер;

Д. В. Закурко — инженер.

Information about the authors

E. S. Shchukina — PhD (Engineering), Senior Researcher;

S. V. Vinogradova — Engineer;

D. V. Zakurko — Engineer.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.