

Научная статья
УДК 66.081:549.731.14
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.025

НОВЫЙ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ МЕТОД РАЗЛОЖЕНИЯ ТИТАНОМАГНЕТИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Эфроим Пинхусович Локшин¹, Ольга Альбертовна Тареева²

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

¹*Lokshin.ep@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-0465-8021>*

²*o.tareeva@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8932-7581>*

Аннотация

Предложено содержащий повышенную концентрацию диоксида титана титаномagnetитовый концентрат обрабатывать 2–4 мас. % сернокислотным раствором в присутствии сульфокатионита. В оптимальных условиях разлагается 85–87 % концентрата и получаются остатки на основе ильменита с повышенным содержанием титана. Основная часть растворившихся железа, титана и ванадия поглощается сорбентом.

Ключевые слова:

титаномagnetитовые концентраты, гидрометаллургическая переработка, сорбционная конверсия

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-2022-5.

Государственное задание по теме научно-исследовательской работы № FMEZ-2022-5.

Для цитирования:

Локшин Э. П., Тареева О. А. Новый гидрометаллургический метод переработки титаномagnetитовых концентратов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 138–143. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.025

Original article

NEW HYDROMETALLURGICAL METHOD OF DECOMPOSITION OF TITANOMAGNETITE CONCENTRATES

Efroim P. Lokshin¹, Olga A. Tareeva²

^{1, 2}*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

¹*Lokshin.ep@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-0465-8021>*

²*o.tareeva@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8932-7581>*

Abstract

It is proposed to process a titanium magnetite concentrate containing an increased concentration of titanium dioxide by 2–4 wt. % sulfuric acid solution in the presence of sulfocationite. Under optimal conditions, 85–87 % of the concentrate decomposes and ilmenite-based residues with an increased titanium content are obtained. The main part of the dissolved iron, titanium and vanadium is absorbed by the sorbent.

Keywords:

titanium magnetite concentrates, hydrometallurgical processing, sorption conversion

Acknowledgments:

the work is carried out within the topic of I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences state assignment No. FMEZ-2022-5 and supported by the federal budget.

State assignment research topic No. FMEZ-2022-5.

For citation:

Lokshin E. P., Tareeva O. A. New hydrometallurgical method of decomposition of titanomagnetite concentrates // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 138–143. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.025

Введение

Состав титаномagnetитовых концентратов различных месторождений, являющихся важным сырьевым источником титана и ванадия, может существенно различаться [1]. Концентраты с низким

содержанием титана подвергаются восстановительной плавке с получением чугуна и титанованадиевых шлаков, из которых затем извлекают титан и ванадий. Переработка шлаков сложна, требует значительного расхода реагентов. В Китае пирометаллургически перерабатывают титаномагнетиты, содержащие до 12 мас. % TiO_2 [2]. В России такие технологии отсутствуют, и для переработки титаномагнетитов с повышенным содержанием титана исследуются гидрометаллургические методы. Появившиеся способы пока недостаточно эффективны.

Метод [3] показал высокую эффективность для переработки различного фосфатного и фторидного редкоземельного сырья [4, 5]. Представлялось целесообразным оценить возможность его применения для переработки титаносодержащего сырья, в частности титаномагнетитовых концентратов.

Целью работы являлось исследование сернокислотного разложения методом сорбционной конверсии титаномагнетитового концентрата с повышенным содержанием диоксида титана.

Использованы следующие обозначения: C — концентрация; $Ж : Т$ — отношение объёма жидкой фазы (см^3) к массе твёрдого (г); α — расход кислоты от стехиометрически необходимого (отн. %); β — расход сорбента от стехиометрически необходимого для сорбции катионов Me^{n+} , а титана в виде Ti^{2+} (отн. %); γ — степень заполнения сорбционной обменной емкости сульфокатионита КУ-2-8чС (ГОСТ 20298–74), составившей, по данным производителя, $1,8 \text{ г-экв}\cdot\text{л}^{-1}$; t — температура ($^{\circ}\text{C}$); $\Delta m = 100 \cdot (m - m_1) / m$ (%), где m и m_1 соответственно масса исходной загрузки и твёрдого остатка; коэффициенты распределения при сорбции $K_d = m_c \cdot V_p / m_p \cdot V_c$, где m_p и m_c — масса компонентов в равновесных жидкой фазе и сорбенте, V_p и V_c — объёмы раствора и сорбента.

Экспериментальная часть

Использовали титаномагнетитовый концентрат опытного производства ОАО «Апатит-Фосагро». Состав концентрата, определённый масс-спектрометрическим методом с индуктивно связанной плазмой (ICP-ES “Plasma 400”), приведен в табл. 1.

Таблица 1

Содержание основных компонентов в титаномагнетитовом концентрате

C, мас. %							
Na_2O	K_2O	MgO	CaO	SrO	MnO	Al_2O_3	FeO
0,55	0,49	0,23	1,68	0,009	1,19	0,61	40,5
Fe_2O_3	Sc_2O_3	$\Sigma \text{Tr}_2\text{O}_3$	SiO_2	TiO_2	ZrO_2	HfO_2	V_2O_5
34,5	0,0019	0,083	1,48	15,0	0,007	0,00084	0,54
Nb_2O_5	Ta_2O_5	CoO	NiO	CuO	ThO_2	UO_2	P_2O_5
0,032	0,0035	0,022	0,0074	0,016	0,00174	0,00015	0,076

Крупность частиц не превышала 0,1 мм. По данным рентгенофазового анализа (рентгеновский дифрактометр SmartLab Studio II RIGAKU, Япония) продукт представлял собой $\text{Fe}(\text{Fe}_{1,173}\text{Ti}_{0,54})\text{O}_4$.

Для разложения использовали водные растворы, содержавшие 2–8 мас. % серной кислоты (ГОСТ 4204–77), в часть которых добавлялся фтор в виде фторида натрия (ГОСТ 4463–76).

Реагенты (концентрат, гелевый сульфокатионит КУ-2-8чС (ГОСТ 20298–74), сернокислотный раствор) помещали в изготовленные из нержавеющей стали футерованные фторопластом герметичные емкости, что исключало испарение жидкой фазы в процессе. Используемая величина $Ж : Т = 30\text{--}40$ гарантировала полное погружение сорбента в жидкую фазу. Емкости закрепляли в помещённой в электропечь вращающей установке. Скорость вращения обеспечивала перемешивание реагентов, но измельчение сорбента при этом исключалось. При постоянном перемешивании пульпу выдерживали 6 ч при заданной температуре. Специальными опытами показано, что дальнейшее увеличение продолжительности процесса на результат не влияло. В остальном методика аналогична описанной ранее [6]. Определяли величину убыли массы, в отдельных опытах — содержание металлов в растворах и неразложившихся остатках.

Полученные экспериментальные результаты приведены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2

Влияние условий проведения сорбционной конверсии на эффективность сернокислотного разложения титаномagnetитовых концентратов

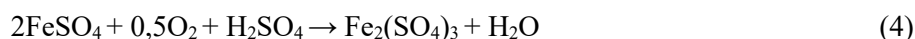
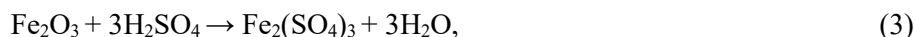
Опыт	Концентрат	$C_{H_2SO_4}$, мас. %	Ж : Т	α , отн. %	t , °C	β , отн. %	Δm , %	γ , %	С в растворе, мг·л ⁻¹	
									Fe ₂ O ₃	TiO ₂
1	1	2	30	30	80	225	49,0	19,0	Н. а.	Н. а.
2	1	2	40	40	80	270	52,8	17,1	80	41,5
3	1	3	30	45	80	225	57,6	22,4	Н. а.	Н. а.
4	1	3	40	60	80	270	54,0	17,5	64	50
5	1	3	30	45	100	135	66,3	43,8	Н. а.	Н. а.
6	1	4	30	60	50	225	13,5	5,3	Н. а.	Н. а.
7	1	4	30	60	80	225	71,2	27,7	200	122
8	1	4	30	60	100	112	76,0	59,1	Н. а.	Н. а.
9	1	5	30	75	80	270	66,6	21,6	Н. а.	Н. а.
10	1	6	30	90	80	270	60,3	19,5	320	143
11	1	8	40	160	100	225	52,0	16,8	Н. а.	Н. а.

Таблица 3

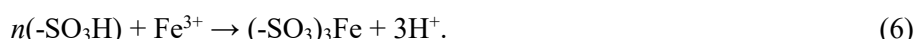
Влияние добавок фторида натрия на эффективность сернокислотного разложения титаномagnetитовых концентратов

Опыт	Концентрат	$C_{H_2SO_4}$, мас. %	Ж : Т	α , %	Мольное отношение F : TiO ₂	t , °C	β , %	Δm , %	γ , %	С в растворе, мг·л ⁻¹	
										Fe ₂ O ₃	TiO ₂
1	1	2	40	40	0	80	270	52,8	24,9	80	41,5
2	1	2	40	40	0,6	80	270	68,9	21,2	157	265
3	1	3	40	54	0,6	80	270	75,9	22,8	200	448
4	1	2	30	30	0,6	100	225	77,7	29,2	299	171
5	1	2	30	30	1,2	100	225	84,6	31,6	498	243
6	1	2	30	30	1,5	100	225	87,4	32,6	329	548
7	1	2	30	30	1,8	100	225	87,6	32,3	342	963
8	1	3	30	45	0,6	100	225	81,8	30,7	365	257
9	1	3	30	45	0,9	100	135	77,8	48,7	Н. а.	Н. а.
10	1	3	30	45	1,2	100	225	85,0	31,8	498	271
11	1	3	30	45	1,5	100	225	87,8	32,5	400	863
12	1	3	30	45	1,8	100	225	86,3	31,9	343	1053

Полагали, что при сернокислотном разложении образуются TiOSO₄ и Fe₂(SO₄)₃ по реакциям:



и катионы TiO²⁺ и Fe³⁺ поглощаются сорбентом с регенерацией серной кислоты:



Из данных табл. 2 видно, что методом сорбционной конверсии возможно достаточно эффективное разложение титаномagnetитового концентрата, содержавшего 15 мас. % TiO₂, сернокислыми растворами, при этом расход серной кислоты может быть значительно меньше требуемого для протекания реакций 1–3. При температуре 50 °C разложение проходило слабо (опыт 5). Приемлемая степень разложения достигалась лишь при температуре 80–100 °C. Повышение концентрации серной кислоты с 2 до 4 мас. % приводило к увеличению эффективности разложения, которая при $\alpha = 60\%$ и $t = 100\text{ °C}$ достигала 76 %.

При дальнейшем увеличении концентрации серной кислоты до 5–8 мас. % и её расхода до 75–160 %, несмотря на увеличение расхода сорбента до 270 %, разложение ухудшалось. При прочих равных условиях увеличение расхода кислоты и сорбента не приводило к увеличению степени разложения (сравни опыты 1 и 2, 3 и 4). С увеличением концентрации серной кислоты в маточных растворах закономерно увеличивались концентрации железа и титана. Однако основная часть перешедших в раствор металлов сорбировалась сульфокатионитом. В табл. 4 приведены рассчитанные по экспериментальным данным величины K_d . Видно, что K_d достаточно велики, но при увеличении концентрации серной кислоты с 4 до 6 мас. % K_d железа уменьшилось в 2,2, титана — в 2,77, ванадия — в 1,64 раза. Таким образом, уменьшение степени разложения при увеличении концентрации серной кислоты определялось затруднением сорбции катионов железа и титана и, как следствие, повышением их концентрации в кислотном растворе, что затрудняет растворение титаномагнетита.

Таблица 4

Коэффициенты распределения при сорбционной конверсии
титаномагнетитового концентрата в растворах 4–6 мас. % H_2SO_4

Опыт*	$C_{H_2SO_4}$, мас. %, %	t , °C	K_d									
			Na	K	Mg	Ca	Mn	Al	Fe	Ti	V	Co
8	4	80	4,5	33	10,6	11,9	34,4	39,1	41,0	13,6	20,3	51,5
11	6	80	2,2	15,0	3,9	8,2	13,6	2,8	18,8	5,7	12,4	26,8

* Номера опытов соответствуют номерам в табл. 2.

Твёрдые остатки обогащались титаном (до 25,9 мас. %) и марганцем (до 2,45 %), обеднялись железом (до 47,7 мас. %) и ванадием (до 0,27 мас. %). В растворы переходило от 21 до 44 % содержащегося в концентрате кремнезёма, следовательно, остатки обогащались также кремнезёмом. По данным рентгенофазового анализа (рис. 1), остатки состояли из магнетита и ильменита.

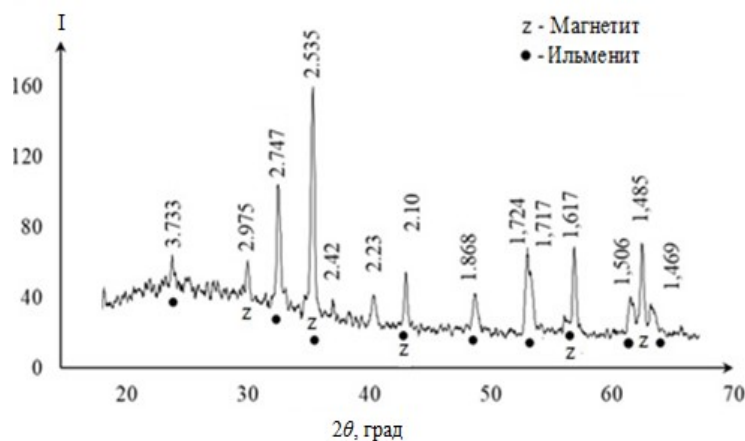


Рис. 1. Рентгенограмма прокаленного при 800 °С остатка сернокислотной сорбционной конверсии концентрата 1

При повторной обработке обогащенные титаном остатки разлагались значительно хуже, чем исходные концентраты. Так, при шестичасовой обработке (условия обработки: 3 мас. % раствор серной кислоты, $\alpha = 45$ %, $\beta = 225$ %, температура 100 °C) остатков опытов, в которых $\Delta m = 70$ %, разложилось лишь 29 % продукта.

Добавки в сернокислый раствор фтор-иона в виде NaF немного повышало степень разложения титаномагнетита (табл. 3). Введение в раствор 2 мас. % H_2SO_4 на 1 моль содержащегося в концентрате TiO_2 1,2 моль фтора или в раствор 3 мас. % H_2SO_4 0,6 моль фтора обеспечивало разложение концентрата на ≈ 87 %. При увеличении расхода фторсодержащего агента до мольного отношения $F : TiO_2$ 1,5–1,8 (опыты 11 и 12 в табл. 3) степень разложения и концентрация в растворах железа не менялись, а титана

возрастает, указывая на частичное образование титаном в растворе несорбируемых фторсодержащих комплексов. Хотя при увеличенных расходах фтора большая часть растворившегося титана всё же поглощалась сульфокатионитом (рис. 2), накопление титана в маточном растворе затруднит его повторное использование.

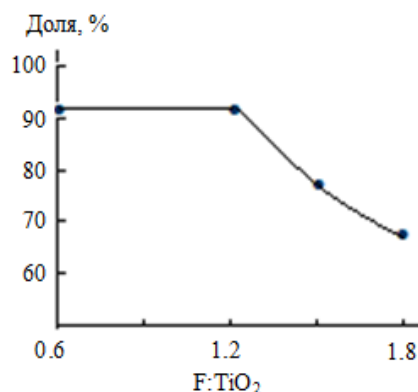


Рис. 2. Зависимость поглощения титана сорбентом от величины мольного отношения F : TiO₂

При исследованных расходах фтор-иона содержащийся в титаномагнетитовом концентрате ильменит не разлагался. Он разлагался раствором, содержащим 1 мас. % H₂SO₄ и 1 мас. % HF при 80 °С и Ж : Т = 30, что обеспечило разложение концентрата на 92,7 %. При этом количество H₂SO₄ равнялось лишь 20 % от необходимого для образования сульфата железа, но количество HF составило 115 % от необходимого для образования содержащимися в концентрате титаном, кремнием и алюминием комплексов TiF₆²⁻, SiF₆²⁻ и AlF₆³⁻.

При расходе сорбента β = 112–135 % степень заполнения сорбционной обменной емкости сульфокатионита составляла 48,7–59,1 % (смотри опыт 8 в табл. 2, опыт 9 в табл.3). Она может быть увеличена при проведении процесса разложения в противоточном режиме.

Выводы

1. Значительная часть титаномагнетитового концентрата, содержавшего 15 мас. % TiO₂, при температуре 80–100 °С разлагается растворами 2–4 мас. % H₂SO₄. Перешедшие в кислотный раствор железо, титан, ванадий поглощаются сорбентом. В маточном растворе содержание железа и титана мало, поэтому он может быть повторно использован для разложения концентрата.

2. Неразложившиеся остатки обогащены титаном и обеднены железом из-за присутствия в титаномагнетите включений неразлагающегося в условиях проведения процесса ильменита. Разложение ильменита требует увеличенного расхода фтора и, по-видимому, должно проводиться отдельно.

3. Введение в сернокислые растворы фтора в количестве, соответствующем мольному отношению $F : TiO_2 \leq 1,2$, способствует повышению степени разложения титаномагнетита, практически не снижая поглощение титана сорбентом. При увеличении мольного отношения F : TiO₂ до 1,5–1,8 эффективность разложения концентрата не меняется, но снижается сорбция титана, как следствие, титан распределяется между сорбентом и раствором, что затруднит получение титановых продуктов и повторное использование сернокислого раствора.

4. Из насыщавшегося из сернокислых растворов сульфокатионита десорбция металлов возможна, например, 5 М раствором NaCl при 20 °С. Поэтому проведенные исследования открывают возможности разработки комплексной гидрометаллургической технологии переработки титаномагнетитовых концентратов с повышенным содержанием диоксида титана, при которой может быть исключено образование содержащих серную кислоту жидких отходов.

Список источников

1. Быковский Л. З., Пахомов Ф. П., Турлова М. А. Минерально-сырьевая база и перспективы комплексного использования титаномагнетитовых и ильменитовых магматогенных месторождений России // Информационно-аналитический электронный ресурс: https://www.giab-online.ru/files/Data/2008/1/16_Bihovskiy8.pdf.

2. Алекторов Р. В. Исследование и разработка технологии переработки титаномагнетитовых руд Качканарского месторождения с повышенным содержанием диоксида титана: дис. ... канд. тех. наук / Институт металлургии УрО РАН, 2020. 133 с.
3. Локшин Э. П. Сорбционная конверсия — перспективный метод переработки редкоземельного сырья // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. Вып. 2. Ч. 1. 2018. № 1 (9). С. 154–159. doi:10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.154-159
4. Локшин Э. П., Тареева О. А. Извлечение редкоземельных элементов из фосфатного сырья // Труды Второй научно-практической конференции с международным участием «Минерально-сырьевая база металлов высоких технологий. Освоение, воспроизводство, использование». М.: ФГБУ «ВИМС», 2021. С. 206–223.
5. Локшин Э. П., Тареева О. А. Переработка фторсодержащего редкоземельного сырья методом сорбционной конверсии // Там же. С. 224–234.
6. Локшин Э. П., Тареева О. А. Сорбционная конверсия эвдиалитового концентрата в азотнокислом растворе // Металлы. 2020. № 5. С. 39–45.

References

1. Bykovsky L. Z., Pakhomov F. P., Turlova M. A. Mineral'no-syr'evaya baza i perspektivy kompleksnogo ispol'zovaniya titanomagnetitovyh i il'menitovyh magmatogennyh mestorozhdenij Rossii [Mineral resource base and prospects for the integrated use of titanomagnetite and ilmenite magmatogenic deposits in Russia]. *Informacionno-analiticheskij elektronnyj resurs* [Information and analytical electronic resource]. (In Russ.). Available at: https://www.giab-online.ru/files/Data/2008/1/16_Bihovskiy8.pdf.
2. Alektorov R. V. Issledovanie i razrabotka tekhnologii pererabotki titanomagnetitovyh rud Kachkanarskogo mestorozhdeniya s povyshennym soderzhaniem dioksida titana [Research and development of technology for processing titanomagnetite ores of the Kachkanar deposit with a high content of titanium dioxide]. Dissertation for the degree of Ph.D. Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2020, 133 p. (In Russ.).
3. Lokshin E. P. Sorbcionnaya konversiya — perspektivnyj metod pererabotki redkozemel'nogo syr'ya [Sorption conversion is a promising method for processing rare earth raw materials]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN. Himiya i materialovedenie* [Proceedings of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences. Chemistry and materials science], Issue 2, Part 1, 2018, No. 1 (9), pp. 154–159. (In Russ.). doi:10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.154-159
4. Lokshin E. P., Tareeva O. A. Izvlechenie redkozemel'nyh elementov iz fosfatnogo syr'ya [Extraction of rare earth elements from phosphate raw materials]. *Trudy Vtoroj nauchno-prakticheskoy konferencii s mezhdunarodnym uchastiem "Mineral'no-syr'evaya baza metallov vysokih tekhnologij. Osvoenie, vosproizvodstvo, ispol'zovanie"* [Proceedings of the Second scientific and practical conference with international participation "Mineral resource base of high-tech metals. Development, reproduction, use"]. Moscow, FGBU "VIMS", 2021, pp. 206–223. (In Russ.).
5. Lokshin E. P., Tareeva O. A. Pererabotka ftorsoderzhashchego redkozemel'nogo syr'ya metodom sorbcionnoj konversii [Processing of fluorine-containing rare earth raw materials by sorption conversion]. *Trudy Vtoroj nauchno-prakticheskoy konferencii s mezhdunarodnym uchastiem "Mineral'no-syr'evaya baza metallov vysokih tekhnologij. Osvoenie, vosproizvodstvo, ispol'zovanie"* [Proceedings of the Second scientific and practical conference with international participation "Mineral resource base of high-tech metals. Development, reproduction, use"]. Moscow, FGBU "VIMS", 2021, pp. 224–234. (In Russ.).
6. Lokshin E. P., Tareeva O. A. Sorbtionnaya konversiya evdialitovogo kontsentrata v azotnokislom rastvore [Decomposition of a Eudialyte Concentrate with Nitric Acid by Sorption Conversion]. *Metally* [Metals], 2020, no. 5, pp. 39–45. (In Russ.).

Информация об авторах

Э. П. Локшин — доктор технических наук, главный научный сотрудник;
О. А. Тареева — кандидат технических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

E. P. Lokshin — Dr. Sc. (Engineering), Chief Researcher;
O. A. Tareeva — PhD (Engineering), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 05.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 05.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.