

УДК 667.622.1

## Изменение состава титансодержащей полиминеральной смеси при её кислотной обработке

Е.С. Щукина<sup>1</sup>, Л.Г. Герасимова<sup>2</sup>, Р.Ф. Охрименко<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН*

<sup>2</sup> *Апатитский филиал МГТУ, кафедра химии и строительного материаловедения*

**Аннотация.** Найден условия очистки полиминеральной титансодержащей смеси, полученной из отходов обогащения апатито-нефелиновых руд без использования метода флотации и с пониженным расходом реагентов. Реализация разработанного способа обеспечивает получение сфенового концентрата, пригодного для химической переработки на сорбенты, дубители, наполнители функционального назначения.

**Abstract.** The treatment conditions of the polymineral titanium containing mixture obtained from cleaning rejects of apatite-nepheline ores without the flotation method and with reduced expense of the reagents have been found. The realization of the developed method guarantees to receive the sphene concentrate which could be used for chemical processing sorbents, tanning agents, stuff for functional purposes.

**Ключевые слова:** сфеновый концентрат, нефелин, апатит, химическая очистка, переработка

**Key words:** sphene concentrate, nepheline, apatite, chemical treatment, processing

### 1. Введение

Объектом исследования служила полиминеральная смесь, так называемый некондиционный сфеновый концентрат, который получается из отходов (хвостов) переработки хибинских апатито-нефелиновых руд на ОАО "Апатит" с использованием обогащительных методов (гидроциклонирование, грохочение, сепарация в сильном и слабом магнитном поле). Такой концентрат содержит минералы, мас. %: титанит – 60-65, нефелин – 23-28, апатит – 5-7, эгирин – 10-15, а также небольшое количество полевого шпата, перовскита и титаномагнетита.

Ранее проведенные работы, в которых исследовалась очистка флотационного сфенового концентрата (содержание минерала титанита – до 75 %), доказали, что при кислотной обработке (серная, соляная, азотная, смеси кислот) достигается высокая степень удаления из него алюминия, щелочных элементов и фосфора (Мотов, Максимова, 1972; Артеменков и др., 1980; Николаев и др., 2001). Очищенный флотационный концентрат, содержащий до 90 % титанита, использовался в производстве сварочных электродов (Брыляков и др., 2009; Федоров и др., 2003). Однако большие потери титанита при его флотации и сложная схема очистки, состоящая из многостадийной обработки концентрата кислотами, необходимость тщательной его промывки и сушки, значительно снижали экономические показатели процесса получения очищенного концентрата. Кроме того, возникали экологические проблемы, связанные с образованием неостребованных в основной схеме слабокислотных стоков. Авторы исследовали минеральную смесь, выделенную из отходов обогащительного передела апатито-нефелиновой руды без использования флотации. Проводилось химическое обогащение минеральной смеси кислотными методами для повышения в ней целевого компонента.

### 2. Методика экспериментов

Обработка исследуемой смеси проводится в термостойком химическом стакане, в который предварительно заливается кислота заданной концентрации, продолжительность процесса 2-3 ч при температуре 20-50 °С. Обработанные осадки промываются водой и сушатся при 100 °С.

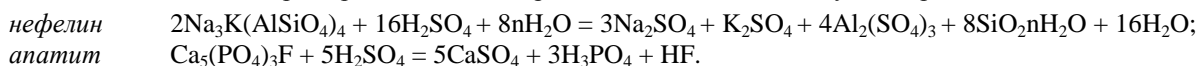
Для проведения двухстадийной обработки исследуемая смесь загружается вначале в 12%-ную серную кислоту. Расход кислоты соответствует её стехиометрически необходимому количеству для связывания кислоторастворимых нефелиновых компонентов – алюминия, натрия и калия. Суспензия перемешивается 10-15 мин, после чего декантацией сливается жидкая фаза (фильтрат). Полученный осадок переводится в суспензию с помощью раствора концентрации 20%-ной серной кислотой, расход которой берется из расчета связывания "апатитового" кальция в сульфат. Процесс протекает при температуре 75-78 °С в течение 3 ч. Осадок промывается 5%-ной серной кислотой и далее водой и сушится при 100 °С.

Фазовый состав полученных после обработки осадков устанавливается с помощью дифрактометра Дрон-2 с CuK $\alpha$ -излучением. Содержание компонентов в осадках в пересчете на оксиды

находится с помощью рентгено-флуоресцентного анализа на спектро스코пе МАКС-GV. По ВЕТ-методу, основанному на адсорбции-десорбции азота, определяется удельная поверхность частиц исходного и конечных продуктов.

### 3. Обсуждение результатов

При кислотной обработке в исследуемых нами условиях не растворяются титанит, эгирин и полевые шпаты, а нефелин и апатит растворяются с различной скоростью, зависящей от концентрации кислоты. В частности, при сернокислотной обработке имеют место следующие реакции:



Растворение нефелина сопровождается переводом алюминия, кремния и щелочных элементов в жидкую фазу. Выбор концентрационных параметров кислотной обработки осуществляется с учетом растворимости элементов и агрегативной устойчивости полученной при этом жидкой фазы (Айлер, 1982; Лайнер, 1982). При растворении апатита в жидкую фазу переходит фосфор с образованием фосфорной кислоты. Удаление фосфора необходимо для устранения потери титана в процессе последующей химической переработки сфенового концентрата (Мотов, Максимова, 1972; Федоров и др., 2003).

На рис. 1 показано изменение содержания титана (по  $\text{TiO}_2$ ), кремния (по  $\text{SiO}_2$ ) и кальция (по  $\text{CaO}$ ) в исследуемой минеральной смеси в зависимости от концентрации серной кислоты, используемой для обработки. Содержание примесных компонентов в обработанных пробах приведено в табл. 1.

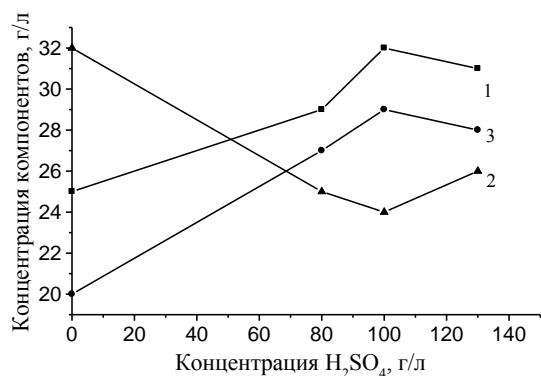


Рис. 1. Влияние концентрации кислоты на извлечение компонентов в смеси:  
1 —  $\text{TiO}_2$ ; 2 —  $\text{SiO}_2$ ; 3 —  $\text{CaO}$

Таблица 1. Вещественный состав концентрата до и после его кислотной обработки, мас. %

Компонент	Содержание $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ , г/л				Компонент	Содержание $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ , г/л			
	0	80	100	130		0	80	100	130
$\text{Na}_2\text{O}$	1,63	1,27	0,98	0,23	$\text{K}_2\text{O}$	1,36	0,64	0,56	0,57
$\text{MgO}$	0,59	1,11	0,46	0,58	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	7,58	6,64	6,92	6,96
$\text{Al}_2\text{O}_3$	6,47	1,92	1,45	2,25	$\text{MnO}$	0,24	0,20	0,25	0,28
$\text{P}_2\text{O}_5$	2,41	1,12	0,64	0,51	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	0,34	0,36	0,26	0,25
S	0,05	0,68	0,87	1,70	$\text{CeO}_2$	0,45	0,23	0,42	0,40

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что с повышением концентрации серной кислоты в исследуемой смеси постепенно снижается концентрация щелочных компонентов и алюминия, присутствующих в нефелине. Содержание серы (в виде сульфатного иона) в осадках при этом повышается, что свидетельствует о взаимодействии серной кислоты с апатитом с образованием сульфата кальция. При концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  130 г/л реакция протекает интенсивнее, чем в более разбавленных растворах. Содержание железа практически не изменяется, что свидетельствует об устойчивости эгирина к действию кислоты.

При использовании для обработки исследуемой смеси раствора 10 % соляной кислоты в течение 2 ч без нагревания происходит интенсивное разложение нефелина с переходом кислоторастворимых соединений в жидкую фазу и с осаждением кремния в виде гидрогеля. Его количество в обработанном концентрате составляет 38 % по  $\text{SiO}_2$ . Степени выщелачивания алюминия и фосфора составляют соответственно 70 и 66 % (табл. 2). При двухстадийной обработке исследуемой смеси серной кислотой происходит практически 100%-ная очистка от натрия, изменение концентрации калия и алюминия незначительное. По-видимому, они остаются в осадке в виде малорастворимых сульфатов и фосфатов. Повышение содержания серы в обработанном осадке свидетельствует о присутствии в нем сульфатной кальциевой фазы. Содержание титана низкое, 24–28 % по  $\text{TiO}_2$  из-за присутствия в осадках, образовавшихся в процессе кислотного взаимодействия новообразований.

Таблица 2. Состав смеси после обработки соляной и серной кислотами, мас.%

Компонент	Содержание, мас.%	
	HCl – 10 %	1 ст. – H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 12 %; 2 ст. – H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 20 %
Na <sub>2</sub> O	2,66	0,01
K <sub>2</sub> O	0,64	1,58
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,96	8,94
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,81	1,33
TiO <sub>2</sub>	27,76	23,92
SiO <sub>2</sub>	38,10	29,70
CaO	10,89	23,96
S	–	2,89

Взаимодействие с кислотами сопровождается изменением морфологии поверхностного слоя частиц титанита, практически не взаимодействующего с кислотой, а также за счет поверхностно активных новообразований, например гидратированного кремнезема. Подтверждением тому служат показатели удельной поверхности, которые устанавливали по данным адсорбции-десорбции азота, а также данные, полученные с помощью электронного микроскопа. Результаты представлены в виде гистограммы (рис. 2) и SEM-изображения образцов (рис. 3).

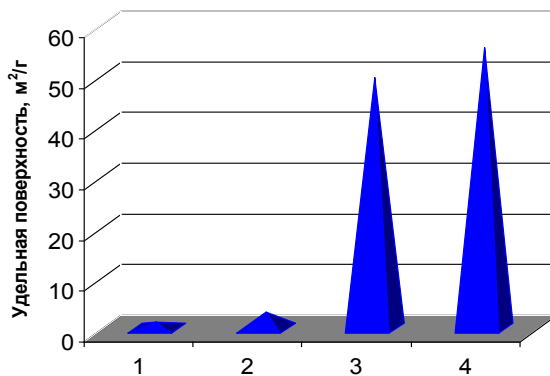


Рис. 2. Изменение удельной поверхности смеси при её кислотной обработке:  
 1 – исходная; 2 – обработана раствором серной кислоты концентрации 100 г/л;  
 3 – последовательно обработана растворами 12%-ной и 20%-ной серной кислоты;  
 4 – обработана раствором 10%-ной соляной кислоты

Данные по удельной поверхности коррелируются с результатами рентгенофазового анализа (рис. 4). Так, после одностадийной обработки полиминеральной смеси раствором серной кислоты (80-100 г/л) в смеси остаются сфеновый и эгириновый концентраты. При обработке смеси раствором соляной кислоты заметны отличия от смеси, обработанной раствором серной кислоты, связанные с отсутствием пылевидной фракции и мелких кристаллических новообразований. При обработке раствором соляной кислоты происходит полное растворение апатита, а образование твердых фосфатов кальция не происходит из-за их более высокой растворимости в исследуемых условиях. Зерна апатита при обработке соляной кислотой разлагаются с образованием растворимых хлоридов и фосфатов кальция, и в твердой фазе отсутствуют сульфат и фосфаты кальция (Николаев и др., 2011). При разложении апатита раствором серной кислоты образуются кристаллы сульфата кальция, которые и покрывают частицы сфена.

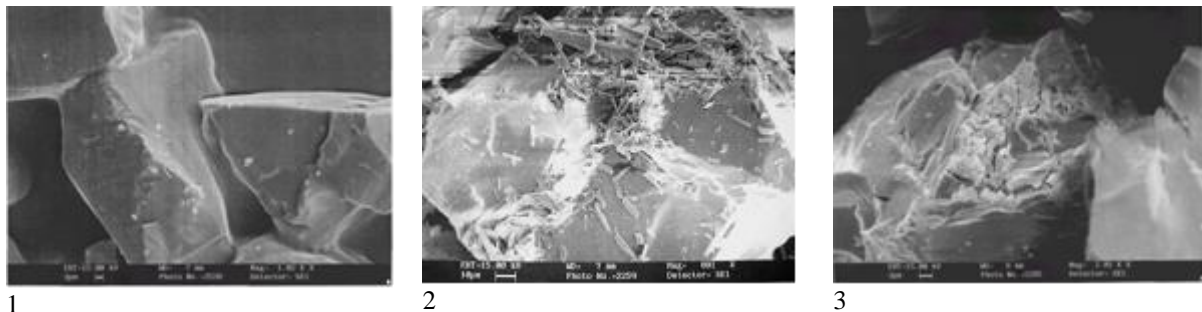


Рис. 3. SEM-изображения образцов:  
 1 – исходная смесь; 2 – обработана H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 100 г/л; 3 – обработана 10 % HCl

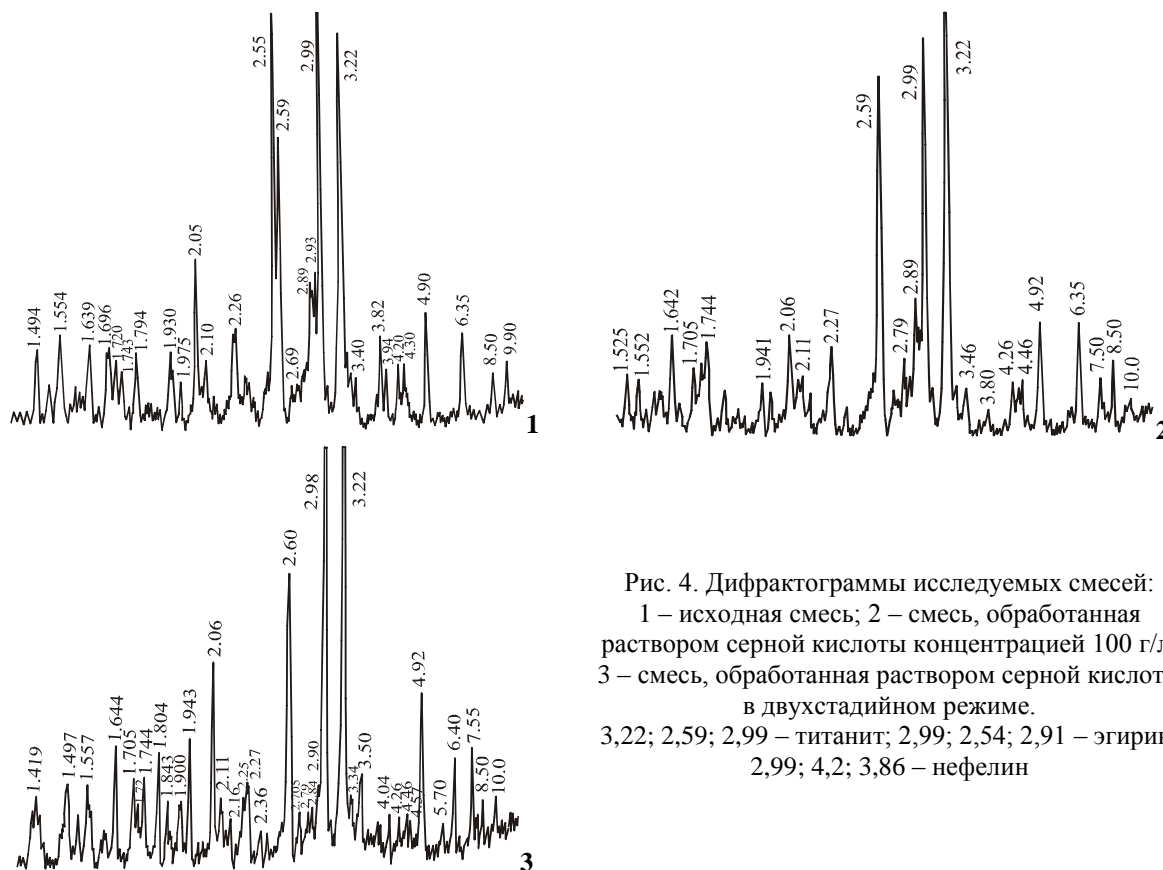


Рис. 4. Дифрактограммы исследуемых смесей:  
 1 – исходная смесь; 2 – смесь, обработанная раствором серной кислоты концентрацией 100 г/л; 3 – смесь, обработанная раствором серной кислоты в двухстадийном режиме.  
 3,22; 2,59; 2,99 – титанит; 2,99; 2,54; 2,91 – эгирин; 2,99; 4,2; 3,86 – нефелин

#### 4. Заключение

В результате проведенных исследований были разработаны условия химической очистки некондиционного сфенового концентрата, полученного из отходов обогащения апатито-нефелиновой руды. Процесс рекомендуется проводить без нагревания в режиме перемешивания при отношении  $T:V_{H_2SO_4} = 1:3$ . Концентрация серной кислоты – не более 100 г/л. Соблюдение указанных условий обеспечивает получение сфенового концентрата, содержащего более 90 % минерала титанита ( $TiO_2 - 30\%$ ), который может успешно использоваться при синтезе функциональных титансодержащих материалов.

#### Литература

- Айлер Р. Химия кремнезема. Ч. 1. М., Мир, 416 с., 1982.
- Артеменков А.Г., Мотов Д.Л., Максимова Г.К. Кислотная очистка сфенового концентрата от примеси фосфора. Сб. тр. I науч. конф. молодых ученых Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья. М., с.11, 1980.
- Брыляков Ю.Е., Николаев А.И., Герасимова Л.Г. Перспективные направления в технологии переработки концентратов комплексного обогащения апатито-нефелиновых руд. Горный журнал, № 9, с.62-65, 2009.
- Лайнер Ю.А. Комплексная переработка алюминийсодержащего сырья кислотными методами. М., Наука, 207 с., 1982.
- Мотов Д.Л., Максимова Г.К. Химическая очистка сфенового концентрата от примесей фосфора. Сб. Химическая технология переработки редкометалльного сырья Кольского полуострова. Л., Наука, с.71-73, 1972.
- Николаев А.И., Ларичкин Ф.Д., Герасимова Л.Г., Глущенко Ю.Г., Новосельцева В.Д., Маслова М.В., Николаева О.А. Титан и его соединения: ресурсы, производство, рынки, перспективы. Апатиты, КНЦ РАН, 152 с., 2011.
- Николаев А.И., Петров В.Б., Васильева Н.Я. Получение компонентов электродных покрытий и флюсов при химической очистке природных и технических продуктов от примесей серы и фосфора. II междунар. конф. по сварочным материалам стран СНГ. Дуговая сварка. Материалы и качество на рубеже века. Сб. докладов. Орел, с.172-174, 2001.
- Федоров С.Г., Николаев А.И., Брыляков Ю.Е., Герасимова Л.Г., Васильева Н.Я. Химическая переработка минеральных концентратов Кольского полуострова. Апатиты, КНЦ РАН, 198 с., 2003.