

УДК 66.081:549.731.14

ПЕРЕРАБОТКА ТИТАНОМАГНЕТитОВОГО КОНЦЕНТРАТА МЕТОДОМ СОРБЦИОННОЙ КОНВЕРСИИ

©2023 г. Э.П. Локшин, О.А. Тареева

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева — обособленного подразделения ФГБУН ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты
E-mail: Lokshin.ep@gmail.com*

*Поступила в редакцию 17 ноября 2022 г.
После доработки 30 марта 2023 г. принята к публикации 13 апреля 2023 г.*

Предложена и обоснована гидрометаллургическая технология переработки титаномagnetитового концентрата. Она включает разложение концентрата в низкоконцентрированном серно-кислом растворе в присутствии сульфокатионита в H^+ -форме с переводом основной части металлов титаномagnetитового концентрата в сорбент и получением обогащенного ильменитом остатка, десорбцию металлов из насыщенного сульфокатионита 5М раствором хлорида натрия, дробное гидролитическое осаждение и отделение гидроксида титана, обогащенного ванадием гидроксида железа, чистого гидроксида железа и смеси гидроксидов железа и марганца, регенерацию сульфокатионита. Определены оптимальные параметры проведения отдельных процессов. В технологии практически не расходуется серная кислота и не образуются жидкие отходы.

Ключевые слова: титаномagnetитовый концентрат; гидрометаллургическая переработка.

Титаномagnetиты — ценное сырье для получения титана и ванадия [1]. Для переработки титаномagnetитов с низким содержанием титана в промышленности используется пирометаллургическая технология. Для переработки титаномagnetитов с повышенным содержанием титана исследуются гидрометаллургические методы [2—5]. Предлагаемые подходы имеют общие недостатки — сложность и недостаточную эффективность разделения титана, ванадия и железа, значительный расход используемых для разложения титаномagnetита реагентов (серной или соляной кислот, фторида аммония и его смеси с фтористоводородной кислотой) и, как следствие, образование значительного коли-

чества требующих утилизации солевых растворов.

Задачей работы являлась разработка свободной от перечисленных недостатков эффективной гидрометаллургической комплексной технологии переработки титаномagnetитового концентрата.

Методика и материалы экспериментальной части. Методика исследований по кислотному разложению титаномagnetитового концентрата аналогична описанной ранее [6].

В настоящем исследовании использовали титаномagnetитовый концентрат опытного производства ОАО «Апатит-Фосагро» (состав приведен в табл. 1), сульфокатионит КУ-2-8чС (ГОСТ 20298—74) и реактивы квали-

Таблица 1

Содержание основных компонентов, мас.%, в титаномagnetитовом концентрате

Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	SrO	MnO	Al ₂ O ₃	FeO
0,55	0,49	0,23	1,68	0,009	1,19	0,61	40,5
Fe ₂ O ₃	Sc ₂ O ₃	ΣTr ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	ZrO ₂	HfO ₂	V ₂ O ₅
34,5	0,0019	0,083	1,48	15,0	0,007	0,00084	0,54
Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	CoO	NiO	CuO	ThO ₂	UO ₂	P ₂ O ₅
0,032	0,0035	0,022	0,0074	0,016	0,00174	0,00015	0,076

фикации х.ч.: серную кислоту (ГОСТ 4204—77), натрий хлористый (ГОСТ 4233—77), натрий азотнокислый (ГОСТ 4168—79). Растворы H_2SO_4 концентрацией 2—8 мас.% готовили разбавлением исходной кислоты дистиллированной водой.

Крупность частиц титаномагнетитового концентрата не превышала 0,07 мм. При допущении, что железо будет сорбироваться в виде катиона Fe^{3+} , а титан — в виде катиона TiO^{2+} , в 1000 г титаномагнетитового концентрата содержится 40 г-экв катионов.

Рентгенофазовым анализом (рентгеновский дифрактометр SmartLab Studio II RIGAKU, Япония) найдена одна фаза — $\text{Fe}(\text{Fe}_{1,173}\text{Ti}_{0,54})\text{O}_4$. Однако титаномагнетит Хибинского массива может содержать микрозерна ильменита FeTiO_3 , ульвошпинели Fe_2TiO_4 , дититаната железа FeTi_2O_5 [7].

Исследовавшийся для разложения концентрата метод сорбционной конверсии [8] предусматривает процесс в слабокислых растворах. В работе использовали растворы серной кислоты. При выборе интервала ее концентраций учитывали, что в растворах с концентрацией серной кислоты $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} < 0,5$ М доминируют катионные формы. Повышение $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ способствует образованию электронейтральных и анионных сульфатных комплексов на основе титанил-иона [9, 10].

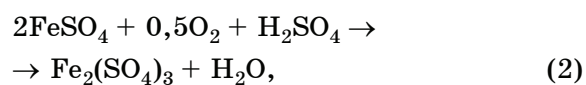
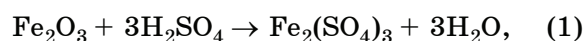
В слабокислых растворах переход титана в раствор может быть осложнен его гидролизом с осаждением на поверхности зерен титаномагнетита анатаза или рутила, затрудняющих доступ кислоты к кристаллам минерала. Повышение концентрации кислоты препятствует гидролизу и, как следствие, образованию таких отложений, но будет препятствовать сорбции катионов металлов сульфокатионитом.

Магнетит слаборастворим в низкоконтентрированных сернокислых растворах, но растворимость возрастает при повышении температуры. По данным [11] при температуре 30 °С в 0,26 М растворе H_2SO_4 (2,5 мас.%) за 1 ч концентрация железа в растворе достигала 0,3 г/л при 30 °С и 1 г/л при 50 °С. Для титаномагнетитов, характеризующихся разным содержанием TiO_2 , данных не найдено.

В работе [12] сообщалось, что термическое окисление при температуре 700 °С содержащегося в ильмените Fe^{2+} до Fe^{3+} облегчает селективное выщелачивание железа, причем образуются гематит и рутил, а при

температурах 900—1050 °С — псевдобрукит и рутил. По зависимости изменения массы от температуры термической обработки исследовавшегося концентрата найдено, что наиболее эффективно окисление проходит при температуре 700—800 °С. Однако прокаленный при этих температурах концентрат разлагался хуже, чем исходный. В дальнейшей работе использовали непрокаленные концентраты.

Теоретический расход α кислоты рассчитывали при допущении, что при сернокислотном разложении образуются $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и TiOSO_4 по реакциям:



Хотя в титаномагнетите значительная часть железа присутствует в двухвалентной форме, полагали, что при разложении в воздушной атмосфере будет проходить реакция (2). Поэтому теоретические расход сорбента β и степень заполнения его сорбционной обменной емкости (COE) γ рассчитывали при допущении, что сорбируются TiO^{2+} и Fe^{3+} , хотя титан мог сорбироваться и в виде катиона TiOOH^+ .

Использовавшееся отношение объема кислотного раствора к массе концентрата Ж:Т изменяли в пределах 30—40. Такой объем жидкой фазы гарантировал полное погружение сорбента в жидкую фазу.

Исследовали влияние условий проведения процесса сорбционной конверсии на его эффективность, которую оценивали по величине убыли массы Δm . Длительность процесса составляла 6 ч. Сравнение экспериментально определенных концентраций железа и титана в растворе с оцененными по величине Δm возможными концентрациями (табл. 2) подтверждает, что основная часть обоих элементов при всех исследованных условиях поглощалась сорбентом. Увеличение длительности процесса на результат не влияло. Из данных табл. 2 также следует, что повышение концентрации серной кислоты $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ от 2 до 4 мас.% интенсифицировало процесс разложения. При дальнейшем увеличении $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ до 8 мас.% эффективность разложения снижалась даже при увеличении расхо-

Таблица 2

**Зависимость эффективности разложения титаномагнетитового концентрата
от условий сорбционной конверсии**

Опыт	$C_{H_2SO_4}$, мас. %	Ж:Т	α , %	t , °С	β , %	Δm , %	γ , %	Концентрация в растворе, мг/л			
								эксперимент		расчет по Δm	
								Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
1	2	30	30	80	225	49,0	19,0	Н.а.*	Н.а.	12984	2446
2	2	40	40	80	270	52,8	17,1	80	41,5	10494	1977
3	3	30	45	80	225	57,6	22,4	Н.а.	Н.а.	15263	2875
4	3	40	60	80	270	54,0	17,5	64	50	10732	2022
5	3	30	45	100	135	66,3	43,8	Н.а.	Н.а.	17570	3311
6	4	30	60	50	225	13,5	5,3	Н.а.	Н.а.	3578	674
7	4	30	60	80	225	71,2	27,7	200	122	18868	3555
8	4	30	60	100	112	76,0	59,1	Н.а.	Н.а.	20140	3795
9	4	30	60	100	225	83,3	32,4	515	146	22088	4160
10	5	30	75	80	270	66,6	21,6	Н.а.	Н.а.	17648	3325
11	6	30	90	80	270	60,3	19,5	320	143	15980	3011
12	6	40	120	100	270	75,0	25,6	1110	408	14906	2809
13	8	40	160	100	225	52,0	16,8	Н.а.	Н.а.	10335	1947

*Н.а. — не анализировали.

дов β и α . Это объясняется тем, что увеличение $C_{H_2SO_4}$ затрудняет сорбцию катионов из раствора, а повышение их концентрации в растворе сверх определенного предела препятствует растворению титаномагнетита. Таким образом, в диапазоне $C_{H_2SO_4} = 2\text{—}4$ мас. % полнота процесса лимитировалась скоростью разложения титаномагнетита, а в диапазоне $C_{H_2SO_4} = 5\text{—}8$ мас. % — сорбцией. Увеличение расхода кислоты и сорбента при прочих равных условиях не приводило к увеличению степени разложения (сравни опыты 1 и 2, 3 и 4).

Повышение температуры усиливало разложение титаномагнетитового концентрата. Так, при 50 °С и прочих равных условиях убыль массы составила лишь 13,5% (опыт 6), а при 100 °С — 83,3% (опыт 9).

Разложение титаномагнетита не лимитировалось сорбцией или нехваткой кислоты, так как при увеличении расходов сорбента и кислоты в 2 раза степень разложения концентрата повышалась лишь незначительно (опыты 8 и 9).

В табл. 3 приведено распределение основных компонентов титаномагнетитового концентрата между полученными продуктами при его сорбционной конверсии в растворе 4 мас. % H_2SO_4 при температуре 100 °С, а в табл. 4 — состав полученных маточных растворов и твердых остатков.

При наиболее благоприятных условиях (опыт 9) извлечение в сорбент составило (отн. %): Fe 88, Ti 68,2, V 86,6, Co 87,8, Ni 96,5, РЗЭ 65. В полученных при 80 °С маточных растворах при увеличении $C_{H_2SO_4}$ с 4 до 6 мас. % концентрация железа и титана возрастала соответственно в 1,6—1,94 и 1,17—1,62 раза.

Максимальная степень нейтрализации серной кислоты содержащимися в маточных растворах катионами не превышала 0,2 отн. %. Так как концентрация кремнезема слишком мала, чтобы вызывать гелирование раствора, возможность многократного использования сернокислого раствора для разложения титаномагнетитового концентрата сомнений не вызывает.

Таблица 3

Извлечение в сорбент основных компонентов титаномагнетитового концентрата при сорбционной конверсии в сернокислом растворе опыта 9

Продукт	Степень извлечения, %							
	Fe	Ti	Mn	V	Co	Ni	Sc	ΣTr
Сорбент	88,0	68,2	63,1	86,6	87,8	63,0	87,7	65,0
Остаток	10,0	28,8	34,3	8,2	10,1	11,4	5,8	33,6
Раствор	1,9	2,9	2,6	5,2	2,1	25,6	6,5	1,4

Таблица 4

Содержание металлов (в пересчете на оксиды) в маточном растворе (мг/л) и остатке (мас.%) в опыте 9

Продукт	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	MnO	Al ₂ O ₃	Sc ₂ O ₃	ΣTr ₂ O ₃
Раствор	20	3,6	4,9	19,7	10,3	4,24	0,04	0,38
Остаток	1,57	0,17	0,52	3,12	2,45	1,23	0,00066	0,167
Продукт	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	V ₂ O ₅	CoO	ThO ₂	UO ₂	P ₂ O ₅
Раствор	515	216	146	9,35	0,16	0,02	0,0072	12,5
Остаток	47,7	Н.а.	25,9	0,27	0,013	0,00054	0,00108	0,66

При использовании растворов, содержащих 4—6 мас.% H₂SO₄, COE = 27,7—32,4%. При этом в 1 л сорбента содержалось 11,4—14,0 г Fe₂O₃ и 1,65—2,04 г TiO₂. Как видно из данных табл. 2, COE возросла с 32,4 до 59,1% при уменьшении расхода сорбента β в 2 раза, при этом степень разложения концентрата уменьшилась на 7,3% (см. опыты 8 и 9).

В остатках содержание составляло, мас.%: TiO₂ 19,3—25,9; MnO 1,71—2,45; Fe₂O₃ 72,2—47,7; V₂O₅ 0,49—0,27; CoO 0,014—0,012; Sc₂O₃ ≤ 0,001. По сравнению с исходным титаномагнетитом остатки обеднены железом и в меньшей степени ванадием, обогащены титаном и марганцем.

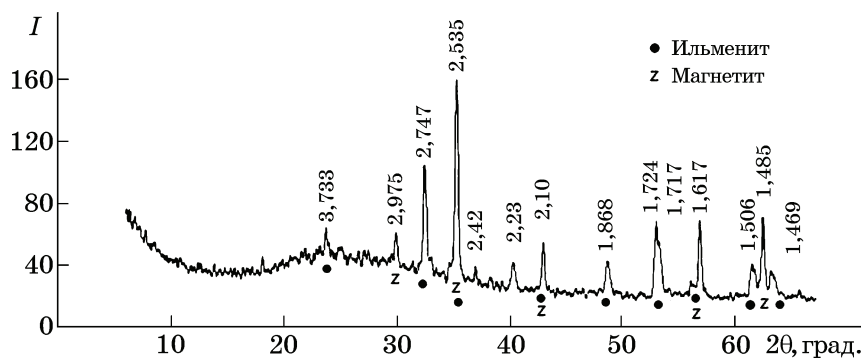
При повторной сернокислотной обработке обогащенные титаном остатки разлага-

лись значительно хуже, чем исходный концентрат. Так, при обработке в течение 6 ч (условия обработки: C_{H₂SO₄} = 3 мас.%, α = 45%, β = 225%, температура 100 °С) остатков опытов, в которых Δm = 70%, разложилось лишь 29% продукта. По данным рентгенофазового анализа остатки состояли из ильменита с примесью магнетита (фиг. 1).

В табл. 5 приведены коэффициенты распределения при сорбции K_d, рассчитанные по уравнению:

$$K_d = m_c V_p / m_p V_c, \quad (4)$$

где m_p, m_c — масса компонентов в равновесных жидкой фазе и сорбенте; V_p, V_c — объемы раствора и сорбента.



Фиг. 1. Рентгенограмма остатка сернокислотной сорбционной конверсии титаномагнетитового концентрата

Таблица 5

Коэффициенты распределения при сорбционной конверсии титаномagnetитового 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
7	4	80	4,5	33	10,6	11,9	34,4	39,1	41,0	13,6	20,3	51,5
9	4	100	1,9	21	4,4	7,0	12,1	15,4	22,7	11,7	8,4	21
11	6	80	2,2	15	3,9	8,2	13,6	2,8	18,8	5,7	12,4	26,8
12	6	100	0,62	0,30	2,55	0,67	21,6	8,5	10,3	4,6	11,3	17,7

*Номера опытов соответствуют номерам в табл. 2.

Из данных табл. 2 и 5 следует, что при увеличении кислотности и повышении температуры коэффициент распределения при сорбции K_d всех элементов снижался, но его величина для большинства элементов оставалась достаточно высокой.

Таким образом, принципиально возможно разложение титаномagnetитового концентрата низкоконцентрированными растворами в присутствии сульфокатионита. Лучшие результаты получены при температуре 100 °C и использовании раствора 4 мас.% H_2SO_4 . При этом сорбент поглощает основную часть железа и титана. Твердые остатки обедняются железом с 79,5 до 47,7 мас.% и обогащаются титаном с 15,0 до 25,9 мас.%. Судя по данным о составах исходного концентрата (см. табл. 1) и маточного раствора (см. табл. 4), остатки обогащаются также кремнеземом. В процессе серная кислота не расходуется, следовательно, не образуются требующие утилизации жидкие отходы.

Исследовали переработку насыщавшихся в процессе сорбционной конверсии сорбентов, которая должна включать десорбцию и последующее извлечение целевых компонентов из получающихся элюатов. В табл. 6 приведены данные о содержании металлов

в сорбентах, полученных при сорбционной конверсии титаномagnetитового концентрата в растворе 4 мас.% H_2SO_4 .

Из сульфокатионита Dowex AG-50WX8, насыщавшегося из сернокислого раствора, раствором 1 мас.% $H_2SO_4 + 0,1M NH_4F$ сначала десорбировался титан отдельно от железа и лишь затем железо [13]. Это объясняется тем, что в низкоконцентрированной сернокислой среде титан по сравнению с железом образует с фтором более прочный комплекс, поэтому и десорбируется в первую очередь. Такой метод целесообразен только для аналитического определения титана, но не пригоден для промышленного использования.

Исследовали десорбцию титана и железа 5M растворами NaCl или $NaNO_3$, перспективность которых для десорбции титана показана нами ранее в работе [14]. Порцию сорбента помещали в солевой раствор ($V_p : V_c = 4:1$), пульпу перемешивали 2 ч при заданной температуре. Раствор отделяли от сорбента и определяли в нем концентрации титана и железа. Сопоставляя количество десорбированного компонента в исходном сорбенте и полученном элюате, рассчитывали величину десорбции, а затем коэффициент распределения при десорбции $K_{дес}$ по уравнению:

Таблица 6

Содержание металлов, г/л, в сорбентах

Опыт*	Na_2O	K_2O	MgO	CaO	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3
7	0,084	0,097	0,028	0,284	0,112	1,65	11,62
9	0,046	0,090	0,026	0,22	0,078	2,04	13,99
Опыт	MnO	V_2O_5	CoO	NiO	ThO_2	UO_2	Всего
7	0,126	0,078	0,0031	0,001	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	14,08
9	0,150	0,094	0,0014	0,001	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	16,73

*Номера опытов соответствуют номерам в табл. 2.

Эффективность статической десорбции титана и железа из сорбентов, насыщавшихся в процессе сернокислотной конверсии титаномагнетитового концентрата

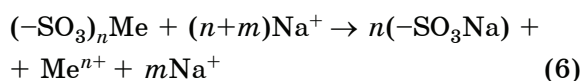
Опыт	Десорбент	$t, ^\circ\text{C}$	Десорбция, %			$K_{\text{дес}}$		
			Ti	Fe	V	Ti	Fe	V
1	5M NaCl	20	43,5	83,2	59,5	0,19	1,24	0,37
2	5M NaCl	90	44,6	67,7	Н.а.	0,20	0,52	Н.а.
3	5M NaNO ₃	20	44,6	66,8	42,6	0,20	0,50	0,19
4	5M NaNO ₃	90	7,6	48,4	42,2	0,02	0,24	0,18

$$K_{\text{дес}} = D_{\text{к}} V_{\text{с}} / (100 - D_{\text{к}}) V_{\text{р}}, \quad (5)$$

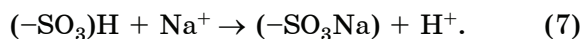
где $D_{\text{к}}$ — десорбция компонента, %.

Результаты опытов приведены в табл. 7.

Хотя для исходных десорбатов $\text{pH} \approx 7$, кислотность элюатов была значительно более высокой. Повышение кислотности элюатов определялось замещением в них части натрия катионами менее основных железа и титана по реакции:



и реакцией катиона натрия с незамещенными функциональными группами сорбента:



При низкой величине γ реакция (7) определяет значительное нецелесообразное увеличение кислотности элюата и, как следствие, повышенный расход соды на нейтрализацию при последующей регенерации сорбента.

Из табл. 7 видно, что десорбция железа больше десорбции титана. Из сорбентов, насыщавшихся в процессе сернокислотной конверсии титаномагнетитового концентрата, титан десорбировался намного лучше, чем из фосфорнокислых растворов, насыщавшихся при сорбционной конверсии апатитового концентрата [15]. Повышение температуры несколько снижало эффективность десорбции железа и титана 5M раствором NaNO₃, но она практически не менялась при использовании 5M раствора NaCl.

Исследовали возможность раздельного гидролитического осаждения титана, ванадия, железа и марганца из элюатов. Нейтрализацию проводили солевыми сплавами на основе нитрата или хлорида натрия, содержащими 11—15 мас.% Na₂CO₃, так как исполь-

зование таких сплавов повышает эффективность разделения компонентов [16]. Элюат нейтрализовали при заданной температуре до определенной величины pH, пульпу центрифугировали, отбирали пробу осветленного раствора и анализировали. Степень осаждения компонентов рассчитывали по изменению их концентрации в растворе. Результаты опытов при температуре 20 °C приведены в табл. 8.

По данным табл. 8 осаждение железа и титана начиналось при pH1,5, а осаждение ванадия — при pH2. Основная часть титана, железа и ванадия осаждалась лишь при pH2,5—3. Разделения титана и железа при нейтрализации практически не было.

При температуре 80 °C характер осаждения качественно изменился (табл. 9). Из элюата на основе 5M раствора NaNO₃ уже при pH0,6 в осадок перешла основная часть титана (86,7%), но железо количественно осталось в растворе. Еще более эффективно разделение компонентов проходило при нейтрализации элюата на основе 5M раствора NaCl. Здесь из нейтрализованного до pH0,6 раствора титан количественно выпал в осадок, а железо и ванадий остались в растворе. При pH1,7 начал осаждаться ванадий, а при pH2,0 осаждался остальной ванадий и меньшая часть железа (6,8%). В осадке содержание V₂O₅ относительно суммы Fe₂O₃ и V₂O₅ составило 7,4 мас.%.

Таким образом, 5M раствор NaCl по сравнению с 5M раствором NaNO₃ является более перспективным десорбентом, так как при нейтрализации элюата на основе 5M раствора NaCl возможно достаточно эффективное выделение титана и ванадиево-железного продукта. В интервале pH2,0—2,5 осаждался не содержащий титана и ванадия гидроксид железа, в который попадало 52,2% со-

Таблица 8

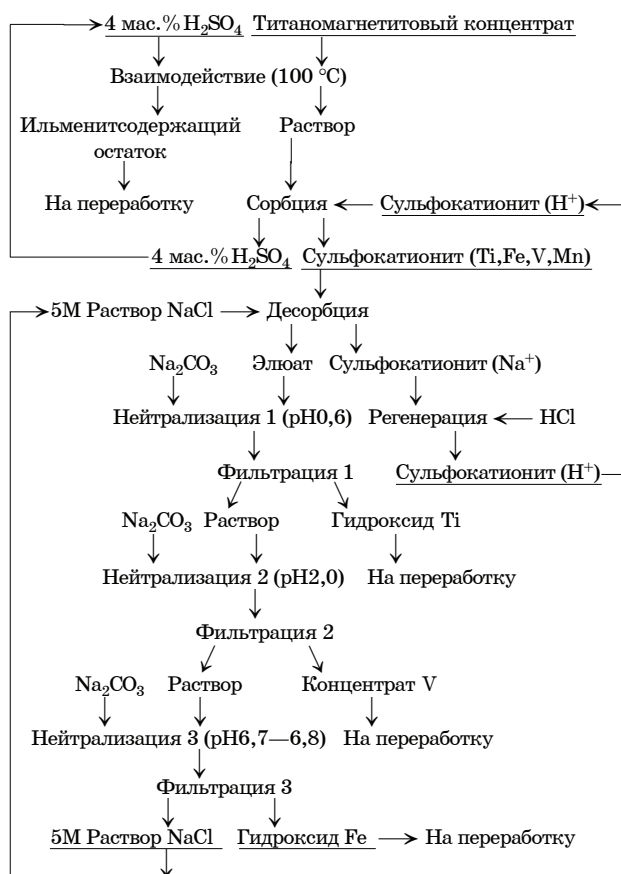
**Зависимость осаждения титана, ванадия и железа от величины pH при
нейтрализации элюатов при температуре 20 °С**

pH	Концентрация в растворе <i>C</i> , мг/л			Степень осаждения, %		
	TiO ₂	V ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	V ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃
Элюат на основе 5М раствора NaNO ₃						
0,01	111,2	16,1	2110	—	—	—
1,54	89,64	16,1	1571	19,4	0	25,5
2,00	46,5	8,9	829	58,2	44,7	60,7
3,00	≤0,002	≤0,002	≤0,002	100	100	100
Элюат на основе 5М раствора NaCl						
-0,21	166	12,5	2060	—	—	—
1,50	157,7	12,5	1914	5	0	7,1
2,00	149,4	10,7	1886	10	14,4	8,4
2,5	9,96	≤3,0	200	94	≥76	90,3
3,00	≤3,0	≤1,0	10	≥98	≥92	99,5

Таблица 9

**Зависимость осаждения титана, ванадия, железа и марганца от величины
pH при нейтрализации элюатов при температуре 80 °С**

pH	Концентрация в растворе <i>C</i> , мг/л				Степень осаждения, %			
	TiO ₂	V ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	V ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	MnO
Элюат на основе 5М раствора NaNO ₃								
0,26	87	17,4	2929	76	—	—	—	—
0,6	11,6	Н.а.	2929	Н.а.	86,7	Н.а.	0	Н.а.
1,2	8,03	0,874	1083	68	90,7	99,0	48,7	10,5
1,9	1,01	0,089	570	60	98,8	99,5	73,0	21,1
2,5	0,148	0,031	19	56	99,8	99,8	99,1	26,3
3,1	0,137	0,037	3	56	99,8	99,8	99,8	26,3
Элюат на основе 5М раствора NaCl								
-0,15	232,4	14,3	2650	33,56	—	—	—	—
0,55	25,56	14,3	2650	33,56	89,0	0	0	0
0,6	≤0,005	14,3	2650	33,56	100	0	0	0
1,5	≤0,005	14,3	2650	33,56	100	0	0	0
1,7	≤0,005	12,4	2638	33,56	100	13,3	0,38	0
2,0	≤0,005	≤0,1	2471	33,56	100	≥99,3	6,8	0
2,5	≤0,005	≤0,1	1086	33,56	100	≥99,3	59,0	0
2,7	—	—	1000	32,40	100	≥99,3	62,3	3,5
2,9	—	—	986	32,40	100	≥99,3	62,8	3,5



Фиг. 2. Принципиальная технологическая схема переработки титаномагнетитового концентрата методом сорбционной конверсии

державшегося в элюате железа. При дальнейшей нейтрализации с железом начал осаждаться марганец.

Проведенные исследования позволяют предложить представленную на фиг. 2 принципиальную технологическую схему переработки хибинского титаномагнетитового концентрата. По схеме предусмотрено разложение основной части титаномагнетитового концентрата раствором 4 мас.% H_2SO_4 при 100 °С с одновременной сорбцией перешедших в раствор титана, ванадия и железа сульфокатионитом, выделение из пульпы сначала насыщенного металлами сорбента, затем неразложившейся части титаномагнетитового концентрата, представляющей собой обогащенный ильменитом продукт.

Титан, ванадий и железо десорбируют из сульфокатионита 5М раствором NaCl. Элюат при температуре 80 °С последовательно нейтрализуют до pH0,6—1,5, pH2,0, pH2,5 (на фиг. 2 не показано) и, наконец, до pH3,5, отделяя образующиеся осадки гидроксида титана, ванадиево-железного концентрата, не

содержащего титан и ванадий гидроксида железа, а также содержащего оксид марганца гидроксида железа. При необходимости ванадий из ванадиево-железного продукта может быть извлечен экстракцией [17].

Раствор после выделения металлов нейтрализуют содой или гидроксидом натрия до pH 6,7—6,8, после чего он может использоваться для десорбции повторно. Поскольку в процессе десорбции получается сорбент в Na^+ -форме, для повторного использования его необходимо регенерировать в H^+ -форму кислотной обработкой [18].

Выводы. 1. Титаномagnetитовый концентрат опытного производства ОАО «Апатит-Фосагро», содержащий 15 мас.% TiO_2 и 0,54 мас.% V_2O_5 , при температуре 100 °С в присутствии сульфокатионита разлагается на 83,3% раствором 4 мас.% H_2SO_4 . В процессе разложения металлы преимущественно поглощаются сорбентом, и в качестве побочного продукта получается обогащенный ильменитом остаток.

2. Из сульфокатионита металлы могут быть десорбированы при комнатной температуре 5М растворами NaCl или NaNO_3 .

3. Исследовано гидролитическое осаждение титана, ванадия и железа нейтрализацией элюатов солевыми сплавами на основе нитрата или хлорида натрия, содержащими 11—15 мас. % Na_2CO_3 . Установлено, что при температуре 80 °С из элюата на основе 5М раствора NaCl количественно осаждается: гидроксид титана в интервале pH 0,55—1,5; обогащенный ванадием гидроксид железа в интервале pH 1,7—2,0; не содержащий титан, ванадий и марганец гидроксид железа в интервале pH 2,0—2,5; содержащий марганец гидроксид железа при pH > 2,5.

4. На основе проведенных исследований предложена принципиальная технологическая схема гидрометаллургической переработки титаномагнетитового концентрата, реализация которой может обеспечить эффективное выделение титана и ванадия, при этом исключается образование жидких отходов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Быковский, Л.З.* Минерально-сырьевая база и перспективы комплексного использования титаномагнетитовых и ильменитовых магматогенных месторождений России / Л.З. Быковский, Ф.П. Пахомов, М.А. Турлова // Информационно-аналитический электронный ресурс : <https://www.giab-online.ru/files/Data/2008/1/16/Bihovskiy8.pdf>.

2. Мотов, Д.Л. Физико-химия и сульфатная технология титан-редкометалльного сырья / Д.Л. Мотов. — Апатиты : Изд-во КНЦ РАН, 2002. Ч.1. 189 с.
3. Седнева, Т.А. Солянокислотное разложение титаномагнетитового концентрата / Т.А. Седнева, Э.П. Локшин, П.Б. Громов, Е.К. Копкова, Е.А. Щелокова // Химическая технология. 2010. №6. С.349—359.
4. Копкова, Е.К. Гидрохлоридная экстракционная переработка хибинского титаномагнетитового концентрата / Е.К. Копкова, Е.А. Щелокова, П.Б. Громов, Г.И. Кадырова, Г.В. Короткова, Ю.Н. Нерадовский // Химическая технология. 2013. №6. С.365—373.
5. Sachkov, V.I. Hydrometallurgical processing technology of titanomagnetite ores / V.I. Sachkov, R.A. Nefedov, V.V. Orlov, R.O. Medvedev, A.S. Sachkova // Minerals. 2018. V.8. №2. С.1—12. DOI :10.3390/min8010002.
6. Локшин, Э.П. Сорбционная конверсия эвдиалитового концентрата в азотнокислом растворе / Э.П. Локшин, О.А. Тареева // Металлы. 2020. №5. С.39—45. — (Lokshin E.P., Tareeva O.A. «Decomposition of an eudialyte concentrate with nitric acid by sorption conversion». Russian Metallurgy (Metally). 2020. №9. P.964—970. DOI : 10/1134/S0036029520090086.)
7. Костылева-Лабунцова, Е.Е. Минералогия Хибинского массива (минералы) / Е.Е. Костылева-Лабунцова, Б.Е. Боруцкий, М.Н. Соколова, З.В. Шлюкова, М.Д. Дорфман, О.Б. Дудкин, Л.В. Козырева. — М. : Наука, 1978. Т.2. 591 с.
8. Локшин, Э.П. Сорбционная конверсия — перспективный метод переработки редкоземельного сырья / Э.П. Локшин // Тр. Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. — Апатиты : Изд. КНЦ РАН, 2018. Вып.2. Ч.1. С.154—159. DOI : 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.154-159.
9. Набиванец, Б.И. Электромиграция ионов титана(IV) в среде азотной, соляной и серной кислот / Б.И. Набиванец // Журнал неорганической химии. 1962. Т.7. №2. С.412—416.
10. Набиванец, Б.И. Поглощение титана (IV) ионообменниками / Б.И. Набиванец // Журнал неорганической химии. 1962. Т.7. №2. С.417—421.
11. Salmimies, R. Acidic dissolution of magnetite in mixtures of oxalic and sulfuric acid / R. Salmimies, P. Vehmaanperä, A. Häkkinen // Hydrometallurgy. 2016. V.163. P.91—98.
12. Vasquez, R. Effects of thermal preoxidation on reductive leaching of ilmenite / R. Vasquez, A. Molina // Miner. Eng. : An Intern. J. Devoted to Innovation and Developments in Mineral Processing and Extractive Metallurgy. 2012. V.39. P.99—105.
13. Kenna, B.T. Separation of titanium by cation exchange and its spectrophotometric determination with disodium-1,2-dihydroxybenzene-3,5-disulfonate / B.T. Kenna, F.J. Conrad // Anal. Chem. 1963. V.35. №9. P.1255—1257.
14. Локшин, Э.П. Исследование сорбции титана сульфокатионитом из кислых растворов и его десорбции из сульфокатионита / Э.П. Локшин, О.А. Тареева // Химическая технология. 2021. Т.22. №5. С.197—204. DOI : 10.31044/1684-5811-2021-22-5-197-204.
15. Локшин, Э.П. Переработка сульфокатионита, насыщавшегося в процессе фосфорнокислотного разложения хибинского апатитового концентрата / Э.П. Локшин, О.А. Тареева, И.Р. Елизарова // Химическая технология. 2019. Т.20. №4. С.163—170. DOI : 10.31044/1684-5811-2019-20-4-163-170.
16. Локшин, Э.П. Гидролитическое осаждение редкоземельных металлов из растворов сложного состава / Э.П. Локшин, О.А. Тареева // Химическая технология. 2021. Т.22. №4. С.168—175. DOI : 10.31044/1684-5811-2021-22-4-168-175.
17. Li, W. Recovery of vanadium from direct acid leaching solutions of weathered crust vanadium-titanium magnetite via solvent extraction with N 235 / W. Li, R. Guo, Y. Li, Zh. Dong // Hydrometallurgy. 2022. V.213. Art.105913.
18. Локшин, Э.П. Переработка апатитового концентрата методом сорбционной конверсии / Э.П. Локшин, О.А. Тареева, Т.А. Седнева. — Апатиты : Изд. ФИЦ КНЦ РАН, 2018. 64 с. DOI : 10.25702/KSC.978-5-91137-372-6.