

УДК 549.655:622'15:66.081

DOI: 10.15372/KhUR2022394

EDN: VJEUYA

Очистка сфенового концентрата методом сорбционной конверсии

Э. П. ЛОКШИН, О. А. ТАРЕЕВА, С. В. ДРОГОБУЖСКАЯ

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты (Россия)**E-mail: lokshin.ep@gmail.com*

(Поступила 22.11.21; после доработки 22.01.22)

Аннотация

Разработан новый метод очистки черного сфенового концентрата от примеси фосфора, основанный на его обработке низкоконтрированными растворами ортофосфорной или серной кислот в присутствии сульфокатионита. Показано, что этот метод обеспечивает эффективную очистку сфенового концентрата и позволяет повысить эффективность технологии за счет значительного снижения расхода кислот, исключения получения жидких отходов, а также возможности использования алюминия, образующегося при разложении содержащегося в исходном концентрате нефелина.

Ключевые слова: сфеновый концентрат, химическая очистка

ВВЕДЕНИЕ

В мировой практике для производства соединений титана используют рутиловый и ильменитовый концентраты. В России небольшое количество титановой продукции получают из лопаритового концентрата, а основная часть потребности удовлетворяется за счет импорта ильменита [1].

В процессе обогащения апатито-нефелиновых руд обрабатываемых комбинатом “Фосагро-Апатит” хибинских месторождений из пенного продукта обратной нефелиновой флотации может быть получен сфеновый концентрат. Геохимически сфен содержит 40.8 мас. % TiO_2 и представляет интерес в качестве сырьевого источника титана. Этот интерес усиливается тем, что сфеновые концентраты, получаемые из руд хибинской группы апатитовых месторождений, могут содержать до 0.56 мас. % суммы оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ) и до 0.37 мас. % ($\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5$).

Полученный при обогащении апатито-нефелиновой руды черновой сфеновый концентрат содержал, мас. %: TiO_2 32.1, SiO_2 31.7, CaO 24.3, Al_2O_3 4.7, Fe_2O_3 4.5, P_2O_5 0.87 [2].

Одной из важных характеристик, определяющих качество сфенового концентрата, является содержание примеси фосфора, который вызывает потери титана в процессах гидрометаллургической переработки из-за образования малорастворимых фосфатов титана. Для некоторых областей применения, например компонента обмазки сварочных электродов, вредно также повышенное содержание серы.

Для очистки черного сфенового концентрата от фосфора предлагалось выщелачивать содержащийся в нем апатит различными минеральными кислотами: серной, азотной, соляной [2, 3].

В процессе очистки растворялась значительная часть черного концентрата, при этом образовывались растворы, содержавшие анионы использовавшейся кислоты, а также алюминий, кальций, фосфор и ряд других примесей.

На комбинате “Фосагро-Апатит” было организовано опытно-промышленное производство очищенного сфенового концентрата. В соответствии с ТУ 1715-069-00203938-2000 в нем содержится не менее 35.0 мас. % TiO_2 и не более 0.04 мас. % P_2O_5 , 0.1 мас. % S, 2.5 мас. % ($\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$). Его получали сернокислотной обработкой немагнитной фракции пенного продукта обратной нефелиновой флотации [4]. Производство составляло около 1500 т в год [5]. Имеется возможность многократного увеличения выпуска сфенового концентрата.

Расход кислоты, состав и методы утилизации получаемых сбросных растворов не сообщались [6]. При низкой производительности опытно-промышленной установки эти растворы “поглощались” хвостохранилищем комбината, не оказывая значительное влияние на состав используемой в оборотном водоснабжении воды. Однако, в случае производства значительных количеств сфенового концентрата такой подход может оказаться неприемлемым.

Целью работы была разработка метода получения очищенного сфенового концентрата, обеспечивающего резкое уменьшение количества образующихся кислотосодержащих стоков.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали возможность очистки сфенового концентрата методом сорбционной конверсии [7]. В качестве рабочих сред использовали низкоконцентрированные растворы ортофосфорной (ГОСТ 20298-74) и серной (ГОСТ 4204-77) кислот.

Исходным продуктом служил черновой концентрат, содержащий, мас. %: TiO_2 34.65, Al_2O_3 4.51, Fe_2O_3 2.28, Na_2O 2.36, K_2O 1.10 и P_2O_5 1.90. Кроме сфена в концентрате имеются легко разлагающиеся минеральными кислотами апатит и нефелин, практически не разлагающиеся эгирин и полевые шпаты.

Опыты проводили следующим образом. Навеску концентрата и заданное количество сульфокатионита КУ-2-8ЧС (ГОСТ 20298-74) помещали в раствор, приготовленный разбавлением используемой кислоты дистиллированной водой до заданной концентрации.

При постоянном перемешивании пульпу выдерживали определенное время при комнатной температуре. Затем на сетчатом фильтре отделяли сорбент от пульпы, состоявшей из твердого остатка и кислотного раствора, и фильтрова-

нием разделяли твердый остаток и раствор. Твердый остаток промывали водой на бумажном фильтре или репульпацией (дважды при $\text{Ж/Т} = 10$) и сушили при 80 °С.

Расход сорбента ($\beta = 210$ %) оценен в процентах от теоретически необходимого для сорбции катионов (Me^{n+}) щелочных металлов и алюминия, а также содержащегося в апатите кальция, переход которых в раствор возможен в процессе очистки сфенового концентрата. При этом пренебрегали тем, что часть алюминия может присутствовать в концентрате не в виде нефелина, а в виде нерастворимых в условиях процесса полевых шпатов. Выбранный расход сорбента гарантировал эффективную сорбцию переходивших в раствор катионов металлов.

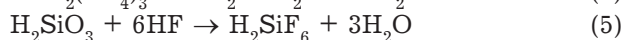
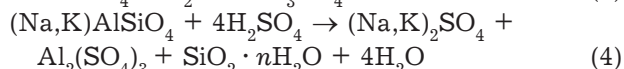
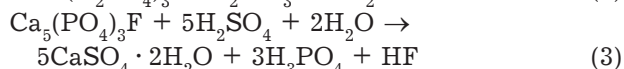
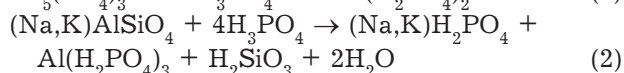
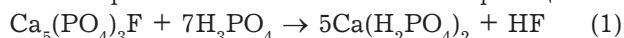
Для анализов продуктов использовали методы атомной адсорбции (металлы), спектрофотометрии (фосфор), потенциометрии (фтор).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Эффективность обработки оценивали по возрастанию концентрации титана, а также по остаточному содержанию в концентрате фосфора при использовании ортофосфорной кислоты или фосфора и серы при использовании серной кислоты.

Хотя горячими растворами 40–80 мас. % H_3PO_4 сфен заметно разлагается с переходом кальция в раствор и образованием фосфатов титана [8], при “мягких” условиях кислотной обработки (низкие температура и кислотность раствора) кальций из сфена практически не выщелачивается.

Разложение апатита и нефелина ортофосфорной и серной кислотами описывается реакциями:



При расчете количества переходивших в раствор катионов допускали, что алюминий входит только в состав нефелина, а источником переходящего в раствор кальция является фторапатит. Кроме того, в раствор при растворении нефелина будет переходить пропорциональное содержащемуся в нем алюминию количество натрия и калия. При этих допущениях суммарное количество попадавших в раствор катионов

при обработке 1 г концентрата оценено равным примерно 4.4 мг-экв.

Редкоземельные элементы (Tr) в апатите изоморфно замещают кальций и при разложении в фосфорнокислых растворах образуют малорастворимые соединения – $\text{Tr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, а в сернокислых растворах ограниченно растворимые – $\text{NaTr}(\text{SO}_4)_2$. Образование еще менее растворимых фторидов РЗЭ не происходит, так как высвобождающийся при разложении апатита фтор связывается во фторсиликатный комплекс.

Содержание суммы оксидов РЗЭ в хибинском апатите разрабатываемых месторождений составляет примерно 1 мас. %. В низкоконтрированных кислотных растворах фосфаты РЗЭ слаборастворимы. Не исключалось, что в таких растворах растворение апатита может быть затруднено, что приведет к повышению остаточного содержания фосфора в очищенном концентрате. Определили растворимость кальция и РЗЭ апатита в низкоконтрированных растворах фосфорной кислоты. Для этого 1 г хибинского апатитового концентрата (ГОСТ 22275-90) поместили в 50 мл раствора фосфорной кислоты ($\text{T}/\text{Ж} = 1 : 50$) заданной концентрации ($\text{C}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$), выдержали при периодическом перемешивании 14 сут. В табл. 1 приведены концентрации кальция и РЗЭ цериевой группы в полученных растворах.

Из данных табл. 1 следует, что с увеличением концентрации фосфорной кислоты растворимость фторапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ увеличилась и, судя по содержанию кальция, при 20 °С составила 1.44, 4.81 и 8.67 г/л при $\text{C}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$, равной 0.94, 3.15 и 5.03 мас. % соответственно.

В апатите доля оксидов РЗЭ в их сумме составляет примерно, мас. %: La_2O_3 29, Ce_2O_3 41, Pr_2O_3 4.4, Nd_2O_3 15 [9]. При найденной растворимости апатита в исследованных фосфорнокислых растворах концентрация РЗЭ должна составлять, мг/л: La_2O_3 4.1–24.0, Ce_2O_3 6.0–35.4, Pr_2O_3 0.6–3.6, Nd_2O_3 2.0–11.8. При $\text{C}_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 0.94$ мас. % РЗЭ цериевой группы, составляющие основную часть содержащихся в апатите РЗЭ, в раствор практически не попадали. При $\text{C}_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 3.15$ –5.03 мас. % количество лантана и церия в растворе также меньше, чем их количество в растворенном апатите. При этом празеодим и неодим практически в раствор не переходили, что определяется более низкой растворимостью в фосфорнокислых растворах их фосфатов по сравнению с фосфатами лантана и церия.

Таким образом, низкая растворимость фосфатов РЗЭ может затруднять очистку сфеново-

ТАБЛИЦА 1

Зависимость содержания кальция и РЗЭ цериевой группы от концентрации фосфорной кислоты ($\text{C}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$) при 20 °С

$\text{C}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$, мас. %	Содержание в растворе, мг/л				
	CaO	La_2O_3	Ce_2O_3	Pr_2O_3	Nd_2O_3
0.94	798	≤0.005	≤0.005	≤0.002	≤0.005
3.15	2674	14.1	16.4	≤0.002	≤0.005
5.03	4816	18.8	19.9	≤0.002	≤0.005

ТАБЛИЦА 2

Влияние условий проведения сорбционной конверсии черного сфенового концентрата в фосфорнокислых растворах на содержание титана и фосфора в полученных концентратах

$\text{C}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$, мас. %	Ж/Т	Время, ч	Содержание, мас. %	
			TiO_2	P_2O_5
0.5	40	2	Н. а.*	0.67
1	20	0.5	37.0	1.08
1	20	1	38.0	0.82
1	20	2	38.2	0.46
3	20	3	39.8	0.095

* Не анализировали.

го концентрата от примеси фосфора. Однако, поскольку сорбция РЗЭ из фосфорнокислых растворов при комнатной температуре проходит с высокой эффективностью (коэффициент распределения при сорбции из 5 мас. % H_3PO_4 достигает 714 [10]), полагали, что растворимость РЗЭ в низкоконтрированных растворах фосфорной кислоты будет достаточной для их эффективной сорбции и в процессе сорбционной конверсии необходимая полнота очистки от фосфора будет достигаться.

Зависимость содержания оксидов титана и фосфора в полученных концентратах от условий проведения сорбционной конверсии в фосфорнокислых растворах приведена в табл. 2.

Видно, что заметное растворение апатита наблюдалось при использовании раствора 0.5 мас. % H_3PO_4 . Но даже в растворе 1 мас. % H_3PO_4 за 2 ч содержание P_2O_5 в очищенном концентрате снижалось лишь до 0.46 мас. %. Высокий уровень очистки от примеси фосфора достигнут трехчасовой обработкой в растворе 3 мас. % H_3PO_4 . Очищенный концентрат, масса которого составляла примерно 85 % от массы исходного, содержал 0.68 мас. % Al_2O_3 , 0.43–0.55 мас. % Na_2O , 0.53 мас. % K_2O и не содержал серу.

Более эффективная очистка сфенового концентрата от примеси фосфора достигнута методом сорбционной конверсии в среде 2 мас. % H_2SO_4 . На рис. 1 приведены данные о влиянии

продолжительности обработки (комнатная температура, $J/T = 20$) на содержание фосфора и титана в очищенном концентрате. При выбранных режимах отмывки от маточного раствора содержание серы в очищенном концентрате составило 0.1 мас. %.

В процессе очистки убыль массы исходного концентрата составляла около 15 %. В отличие от известных методов химической очистки сфенового концентрата, при использовании метода сорбционной конверсии основная часть катионов растворявшихся минералов поглощается сорбентом. Анионы этих минералов накапливаются в кислотном растворе. Концентрация примесей в маточных растворах составляла, мг/л: $TiO_2 \leq 0.003$, $Al_2O_3 \leq 0.004$, Na_2O 67–102, K_2O 17–20, F 14–19. При $J/T = 20$ за цикл при условии полного разложения содержащегося в исходном концентрате апатита концентрация фосфорной

кислоты в маточных растворах возрастала на 0.13 мас. %. Концентрация наиболее трудно сорбирующихся щелочных металлов не превыша-

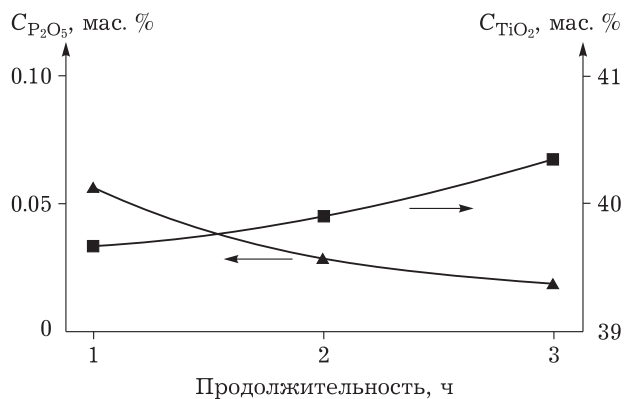


Рис. 1. Зависимость эффективности очистки сфенового концентрата от продолжительности обработки в растворе 2 мас. % H_2SO_4 .

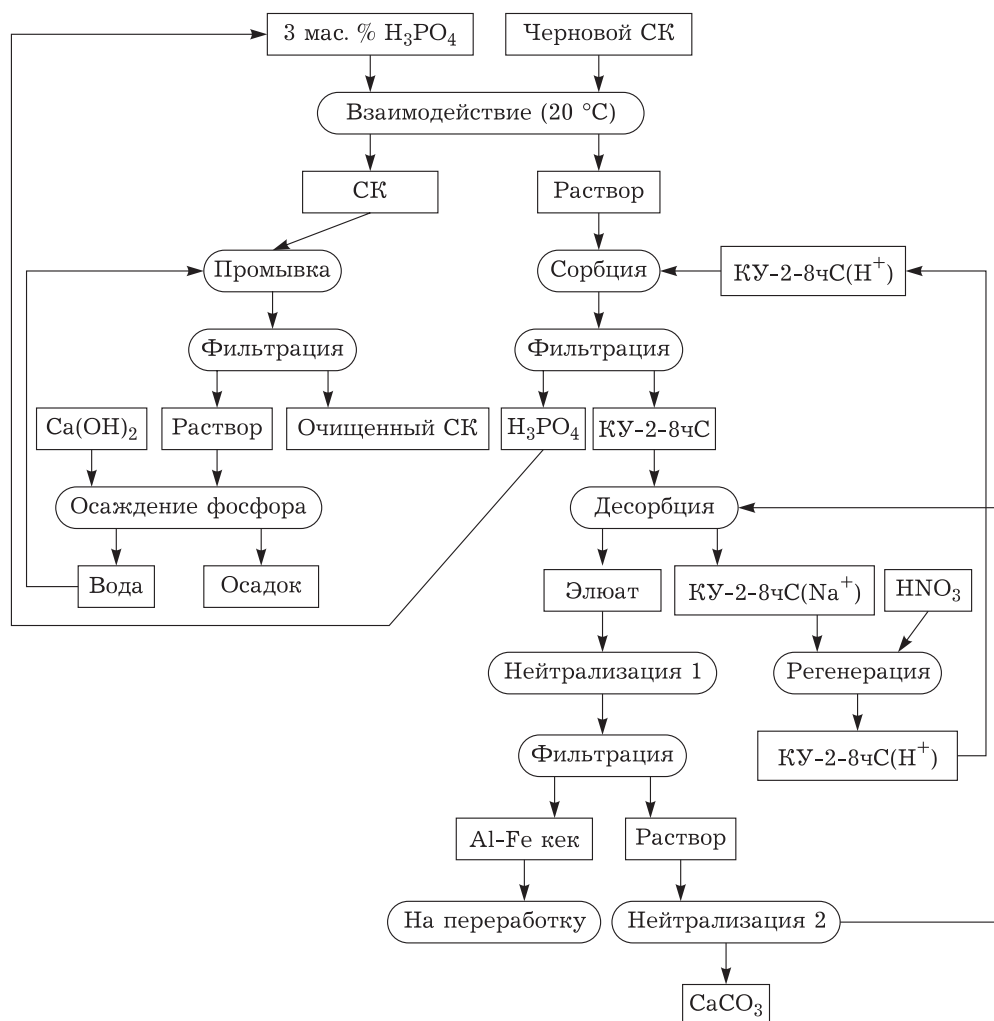


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема фосфорнокислотной очистки сфенового концентрата (СК).

ла 3.7 мг-экв/л, практически не снижая кислотность раствора. Это определяет возможность многократного использования кислотных растворов в обороте для обработки новых порций черного сфенового концентрата.

Ограничение количества циклов использования кислотного раствора в обороте может быть вызвано накоплением образующегося при разложении нефелина кремнезема. С учетом величин исходного и конечного содержания Al_2O_3 в сфеновом концентрате рассчитали, что с нефелином связано примерно 11 % массы исходного концентрата. Следовательно, из нефелина в раствор может перейти количество SiO_2 , равное 4.7 % массы исходного концентрата. При $Ж/Т = 20$ за цикл концентрация кремнезема в растворе в пересчете на SiO_2 составит 2.35 г/л. Как показывает опыт, кислотные растворы гелируются при повышении концентрации SiO_2 до 12–16 г/л, что не позволяет их использовать в обороте. Отсюда следует, что их можно использовать для проведения не менее 5 циклов очистки концентрата.

Таким образом, при проведении очистки сфенового концентрата методом сорбционной конверсии расход кислот может быть значительно снижен. Например, при проведении процесса с использованием 2 мас. % H_2SO_4 он составит менее 50 % от требуемого для растворения нефелина и апатита по реакциям (3) и (4) стехиометрического расхода.

Из сульфокатионита катионы алюминия и кальция десорбируются растворами солей натрия, затем сорбент переводится в H^+ -форму кислотной обработкой. Из элюата гидролитически осаждаются в отдельные продукты гидроксид алюминия и карбонаты щелочноземельных металлов, преимущественно кальция [10].

Гидроксид алюминия может быть использован для приготовления применяемых в качестве коагулянтов сульфата или хлорида алюминия.

Нейтрализация гидроксидом кальция обогащенного кремнеземом фосфорнокислого или серно-фосфорнокислого раствора позволяет использовать воду в обороте для приготовления кислотного раствора, исключив образование требующих утилизации жидких кислотных отходов. При этом возможна утилизация выделяемых из сорбента карбонатов щелочноземельных металлов.

Принципиальная технологическая схема фосфорнокислотной очистки черного сфенового концентрата представлена на рис. 2.

При сернокислотной очистке принципиальная схема практически не меняется, но получается серно-фосфорнокислый раствор и осаждается смесь гипса и фосфата кальция.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность эффективной очистки черного сфенового концентрата методом сорбционной конверсии с использованием растворов 3 мас. % H_3PO_4 или 2 мас. % H_2SO_4 . Это позволяет значительно снизить расход кислот и исключить получение жидких отходов, а также открывает возможность использования алюминия, образующегося при разложении одного из главных примесных минералов – нефелина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Огурцов С. В., Лозоватский В. М. Титан. Плазмохимическая, хлорная промышленная технология пигментного диоксида титана / Гиредмет – 70 лет в металлургии редких металлов и полупроводников: Юбил. сб. М.: ЦИНАО, 2001. С. 75–88.
- 2 Мотов Д. Л. Физико-химия и сульфатная технология титано-редкометалльного сырья. Ч. 1. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2002. 189 с.
- 3 Николаев А. И., Петров В. Б., Плешаков Ю. В., Бычкова Ю. Г., Кадырова Г. И. Очистка сфенового концентрата от примеси фосфора разбавленными минеральными кислотами // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80, № 6. С. 887–890.
- 4 Пат. RU 2273524 C2, 2006.
- 5 Брыляков Ю. Е. Перспективы комплексного использования апатито-нефелиновых руд хибинских месторождений // Обогащение руд. 2005. № 3. С. 28–31.
- 6 Плешаков Ю. В. Разработка технологии получения компонентов сварочных материалов из сырья Кольского полуострова: Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. Апатиты, 2006. 21 с.
- 7 Локшин Э. П. Сорбционная конверсия – перспективный метод переработки редкоземельного сырья // Труды Кольского научного центра РАН. 2018. Т. 9, № 2-1. С. 154–159.
- 8 Маслова М. В., Герасимова Л. Г., Охрименко Р. Ф., Беляевский А. Т., Шишкин С. П. Изучение условий разложения титанита фосфорной кислотой // Химическая технология. 2005. № 1. С. 37–40.
- 9 Локшин Э. П., Тареева О. А., Елизарова И. Р. Новый подход к переработке апатитового концентрата // Журнал прикладной химии. 2016. Т. 89, № 7. С. 887–893.
- 10 Локшин Э. П., Тареева О. А., Седнева Т. А. Переработка апатитового концентрата методом сорбционной конверсии. Препринт. Апатиты: ФИЦ КНЦ РАН, 2018. 64 с.