

Фазовый анализ показал, что преобладающим соединением в осадке является сульфат бария. Гидроксид бария не был обнаружен. Совместно с очисткой от сульфат-ионов происходит осаждение карбонат-ионов и арсенат-ионов (табл. 3).

Предварительная экономическая оценка показала, что эффект от замены сульфида натрия на раствор серы в гидроксиде натрия (на 1 т сурьмы) составит более 80 тыс. руб. (в ценах 2020 г.). Как с технологической, так и с экономической точек зрения замена кристаллического сульфида натрия на раствор серы в гидроксиде натрия при производстве сурьмы из сурьмянистого шлака рафинирования свинца возможна. При этом достигается концентрация сурьмы в электролите более 60 г/дм³, при извлечении сурьмы более 70 %, что удовлетворяет требованиям электроэкстракции.

Использование на стадии выщелачивания гидроксида бария для регенерации производственных растворов с параллельным осаждением балластных примесей: сульфат-ионов, карбонат-ионов, арсенат-ионов представляется перспективным.

Библиографический список

1. *Мухамадеев Ф. Ф.* О сульфидно-щелочном выщелачивании сурьмы из шлаков свинцового производства / Ф. Ф. Мухамадеев, К. Л. Тимофеев, В. А. Шунин // *Металлургия цветных металлов : сборник материалов IV международ. научно-техн. конф., посвященной 100-летию со дня рожд. С. И. Кузнецова.* Екатеринбург, 30 ноября–01 дек. 2018 г. / Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, УРФУ. – Екатеринбург : Урал. федер. ун-т им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, 2018. – С. 163–167.
2. *Шляхтер Р. А.* Синтетический каучук / Р. А. Шляхтер, Ф. Б. Новоселок ; под ред. И. В. Гармонова. – 2 изд. – Ленинград, 1983.
3. *Чубаров А. В.* Поведение сульфидов сурьмы (III, V) в щелочных сульфидсодержащих растворах / А. В. Чубаров, Н. В. Белоусова, А. С. Казаченко // *Журнал Сибирского федерального университета.* – 2009. – Т. 2. – № 2. – С. 165–172. – Серия: Химия.

УДК 669.053.2/4

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ СФЕНОВОГО КОНЦЕТРАТА

Кузин Е. Н., Любушкин Т. Г., Носова Т. И.

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
г. Москва, Россия

Аннотация. Россия занимает лидирующие позиции по запасам титанового сырья, трудности в переработке которого, исключают возможность его комплексного освоения. Между тем, альтернативой трудноперерабатываемым титановым

минералам (например, кварц-лейкоксену) может стать сфеновый концентрат. К основным преимуществам сфена стоит отнести простоту реализации процесса вскрытия и высокую эффективность сернокислотного выщелачивания, а также его значительные запасы. К сожалению, гидрометаллургический способ переработки сфенового концентрата серной кислотой до сих пор не получил широкого распространения в промышленности из-за недостаточного количества данных по процессу сульфатизации и сложности реализации процесса отделения непрореагировавшего осадка. В рамках исследований проведена оценка влияния концентрации серной кислоты и соотношения сфеновый концентрат: серная кислота на степень извлечения соединений титана в раствор. Установлено, что оптимальными параметрами процесса являются концентрация серной кислоты 70 % масс., соотношение сфен:кислота 1 : 12 и время процесса 90 минут. Развитие технологии сернокислотного выщелачивания сфенового концентрата позволит снизить объемы складированных минеральных «отходов». Полученные сернокислые титансодержащие растворы могут быть использованы для получения высокоэффективных комплексных титансодержащих коагулянтов.

Ключевые слова: сфен, гидрометаллургия, сернокислотное выщелачивание, соединения титана

Введение

Развитие титановой промышленности сегодня способствует формированию высокого уровня научно-технологического и экономического развития страны. Особые свойства титана и его соединений выступают в качестве основных факторов его высокой востребованности в полимерной, лакокрасочной, авиакосмической, военной промышленности и иных отраслях производства. На сегодняшний день, на территории Российской Федерации имеется более 20 месторождений титановых руд, обеспечивающих стране лидирующее место по объему сырьевых запасов данного металла [1]. Тем не менее, относительно невысокое качество руд Российской Федерации и отсутствие рентабельных и высокоэффективных способов ее переработки приводят к практически полной зависимости отечественных производителей титана от зарубежных компаний-экспортеров минерального сырья [2].

В свою очередь, альтернативой трудноперерабатываемым титановым минералам может стать апатит-нефелиновый шлак – отход Хибинского горнодобывающего производства [3], представляющий по своему химическому составу титан-кальциевый силикат – сфен (CaTiSiO_5). Высокий потенциал переработки сфенового концентрата с целью выделения соединений титана, обусловлен в первую очередь возможностью проводить процесс выщелачивания по традиционному сульфатному методу. Преимущества которого заключаются в доступности исходных реагентов с относительно простой организацией производственного процесса [4].

К сожалению, гидрометаллургический способ обогащения сфенового концентрата серной кислотой на данный момент не получил широкого распространения в промышленности. Главными причинами, препятствующими

крупномасштабному внедрению данной технологии в производство, выступают несоответствие свойств получаемого продукта основным целям потребителей и недостаточная проработка процесса [5].

Между тем, ежегодный рост спроса на титан и его соединения совместно с внушительным сырьевым потенциалом России определяют высокую потребность страны в проведении дополнительных исследований в этой области и обуславливают высокую актуальность работы.

С учетом вышесказанного основной целью данной работы является изучение особенностей гидрометаллургической переработки (сернокислотное вскрытие) сфенового концентрата.

Материалы и методы исследования

Сульфатизация сфенового концентрата протекает по уравнению реакции (1), и приводит к извлечению титана в раствор (чаще всего в виде оксисульфата титана (IV)), а также образованию в системе труднорастворимого кальций-силикатного осадка [4].



В большинстве случаев, условия реализации процесса сернокислотного выщелачивания (вскрытия) должны соответствовать максимальной степени выделения ценного компонента (титана) в раствор. Оптимизировать процесс выщелачивания возможно путем варьирования таких параметров как: степень измельчения частиц сфена, концентрация серной кислоты и соотношение твердой и жидкой фаз ($T:V_{\text{ж}}$). Варьирование соотношения $T:V_{\text{ж}}$ на стадии вскрытия также позволяет интенсифицировать процессы фильтрации нерастворимых остатков.

В качестве объекта исследования был выбран измельченный сфеновый концентрат обогащения апатит-нефелиновой руды (Хибинское месторождение, Кольский полуостров).

Определение содержания титана в растворах проводили атомно-эмиссионным методом (АЭС МП «Спектроскай» г. Королев).

Результаты и их обсуждение

С целью определения оптимальных условий процесса сульфатизации сфенового концентрата были исследованы растворы серной кислоты с концентрациями 50–80 % масс. соответственно. Температура проведения процесса совпадала с температурой кипения H_2SO_4 (124–210 °С). Соотношение сфена и кислоты в исходной смеси соответствовало $T:V_{\text{ж}} = 1:6$. Данное соотношение выбрано на основании предварительных экспериментов и позволяла легко отделять непрореагировавшую (нерастворимую) фазу. Полученные в ходе эксперимента данные представлены на графике (рис. 1).

Исследуя данные по степени извлечения титана в раствор (рис. 1) позволяют сделать вывод о том, что гидрометаллургическое разложение

сфена в серной кислоте с концентрацией 50 % масс. характеризуется сравнительно высокой длительностью проведения процесса, но с другой стороны, обеспечивает хорошую стабильность солей титана (IV) в растворе. Увеличение концентрации H_2SO_4 позволяет существенно сократить время выщелачивания, вплоть до концентрации кислоты 80 % масс.

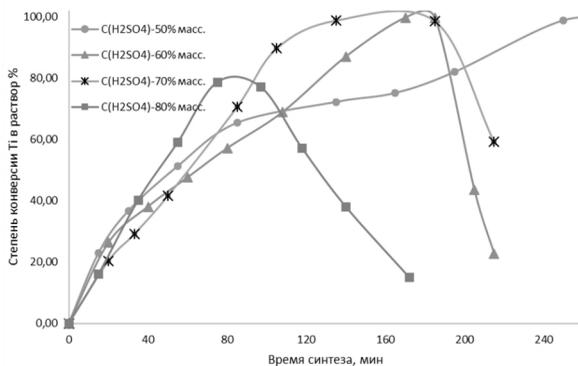


Рис. 1. Изменение содержания титана (IV) в растворе при концентрации H_2SO_4 50–80 % масс.

Применение серной кислоты 80 %-ной концентрации приводит к резкому снижению степени выщелачивания титана в раствор, что может быть обусловлено досрочным началом процесса термогидролиза сульфатов титана (IV) и последующим образованием осадка [6]. Так относительно хорошую стабильность раствора $Ti(IV)$ одновременно с высокой степенью вскрытия сфенового концентрата удастся достигнуть при концентрации серной кислоты 70 % масс.

На следующем этапе исследований было изучено влияние повышения соотношения жидкой и твердой фаз в системе ($T:V_{ж}$) на условия и полноту серноокислотного выщелачивания. В качестве оптимальных исходных параметров была выбрана H_2SO_4 с концентрацией 70 % масс. Вскрытие проводили при температуре кипения раствора серной кислоты. Результаты экспериментов представлены на графике рис. 2.

Из представленных данных (рис. 2) видно, что увеличение расхода серной кислоты положительно влияет на скорость извлечения титана в раствор, а также позволяет облегчить разделение фаз. Также можно заметить, что увеличение соотношения $T:V_{ж}$ приводит к небольшому снижению эффективности выщелачивания.

В результате проведенных исследований можно предполагать, что оптимальными параметрами гидрометаллургической переработки сфенового концентрата являются: концентрация серной кислоты 70 % масс. время процесса 90 минут и соотношение твердой и жидкой фаз равное 1 : 12.

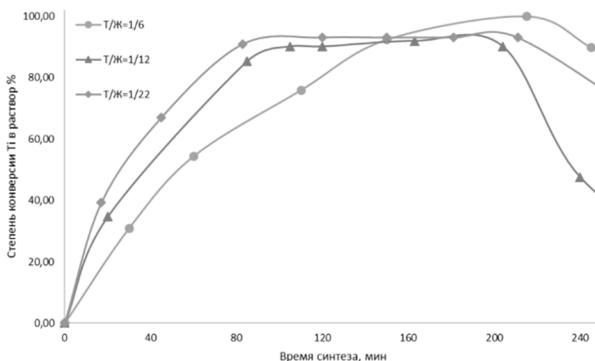


Рис. 2. Кривые процесса сернокислотного выщелачивания сфенового концентрата при варьировании $T:V_{ж}$ 1:6–1:22

В процессе проведения экспериментов было отмечено, что снижение $T:V_{ж}$ негативно сказывается на условиях выщелачивания. Так при значениях $T:V_{ж} < 1:6$ происходит затвердевание реакционной массы, в результате образования труднорастворимого осадка сульфата кальция (гипс) и диоксида кремния. Данное явление может негативно повлиять на технологическое оформление процесса и привести к сокращению срока службы оборудования за счет образований нерастворимых отложений.

Заключение

В рамках проведенных исследований, доказана возможность эффективного извлечения титана из сфенового концентрата – побочного продукта процесса обогащения апатит-нефелиновой руды Хибинского месторождения с получением сернокислых титаносодержащих растворов. Установлена высокая степень извлечения соединений титана из руды в результате гидрометаллургической переработки сфенового концентрата (степень извлечения титана для 70 %-ной серной кислоты в течение 90 минут составила ~ 98 %).

Полученные растворы могут быть использованы для получения широкого спектра соединений титана (сульфат, оксид, и пр.), а также для производства высокоэффективных комплексных титаносодержащих коагулянтов [7, 8].

Реализация предлагаемой технологии позволит существенно снизить объем образуемых «отходов», направляемых в хвостохранилища.

Библиографический список

1. *Архипова Ю. А.* Современное состояние рынка титаносодержащего сырья в мире и России / Ю. А. Архипова // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2007. – Т. 10. – № 12.

2. Принципы пиро-гидрометаллургической переработки кварц-лейкоксенового концентрата с формированием фазы псевдобрукита / Е. Н. Кузин, Н. Е. Кручина, А. Б. Фадеев, Т. И. Носова // Обогащение руд. – 2021. – № 3. – С. 33–38.

3. *Маслова М. В.* Физико-химическое основание и разработка технологии титаносодержащих сорбентов из сфенового концентрата : дис. ... канд. техн. наук / Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН. – Апатиты, 2015. – 404 с.

4. *Хазин Л. Г.* Двуокись титана / Л. Г. Хазин. – 2-е изд., испр. и доп. – Ленинград : Химия. Ленингр. отд-ние, 1970. – 176 с.

5. Патент № 2356837 С1 Российская Федерация, МПК C01G 23/00, C09C 1/36. Способ получения титаносодержащего продукта из сфенового концентрата : № 2007139744/15 : заявл. 26.10.2007 : опубл. 27.05.2009 / Л. Г. Герасимова, А. И. Николаев, Е. С. Щукина ; заявитель Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук.

6. Химия и технология редких и рассеянных элементов : учеб. пособие для студентов хим.-технол. спец. вузов / под ред. чл.-корр. АН СССР К. А. Большакова. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва : Высш. школа, 1976. – 319 с.

7. Очистка кислотнo-щелочных сточных вод гальванического производства с использованием инновационных реагентов / Е. Н. Кузин, А. Б. Фадеев [и др.] // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2020. – Т. 28. – № 3. – С. 37–44.

8. *Носова Т. И.* Исследование влияния добавки соединений титана на процесс коагуляционной очистки сточных вод гальванического производства / Т. И. Носова, Т. Г. Любушкин, Е. Н. Кузин // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. – Т. 35. – № 12 (247). – С. 108–110.

УДК 669.712:669.053.4:669.871

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕКТРОЭКСТРАКЦИИ ГАЛЛИЯ ИЗ ОБОРОТНЫХ РАСТВОРОВ ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Скачков В. М., Пасечник Л. А., Медянкина И. С., Сабирзянов Н. А.

Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН,
г. Екатеринбург, Россия

Аннотация. Методами электролиза предварительно очищенных алюминатных растворов глиноземного производства получен галлий высокой чистоты. Разработана усовершенствованная конструкция электролизера повышенной производительности для электроэкстракции галлия. Показана технологическая последовательность операций извлечения металлического галлия из алюминатных оборотных растворов.

Ключевые слова: галлий, электролиз, алюминатный раствор, очистка раствора, глиноземное производство, межэлектродное расстояние.