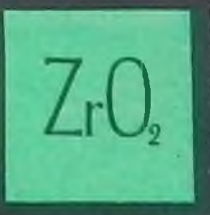
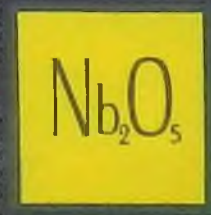
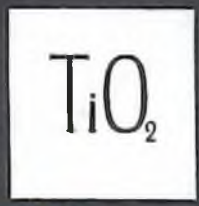
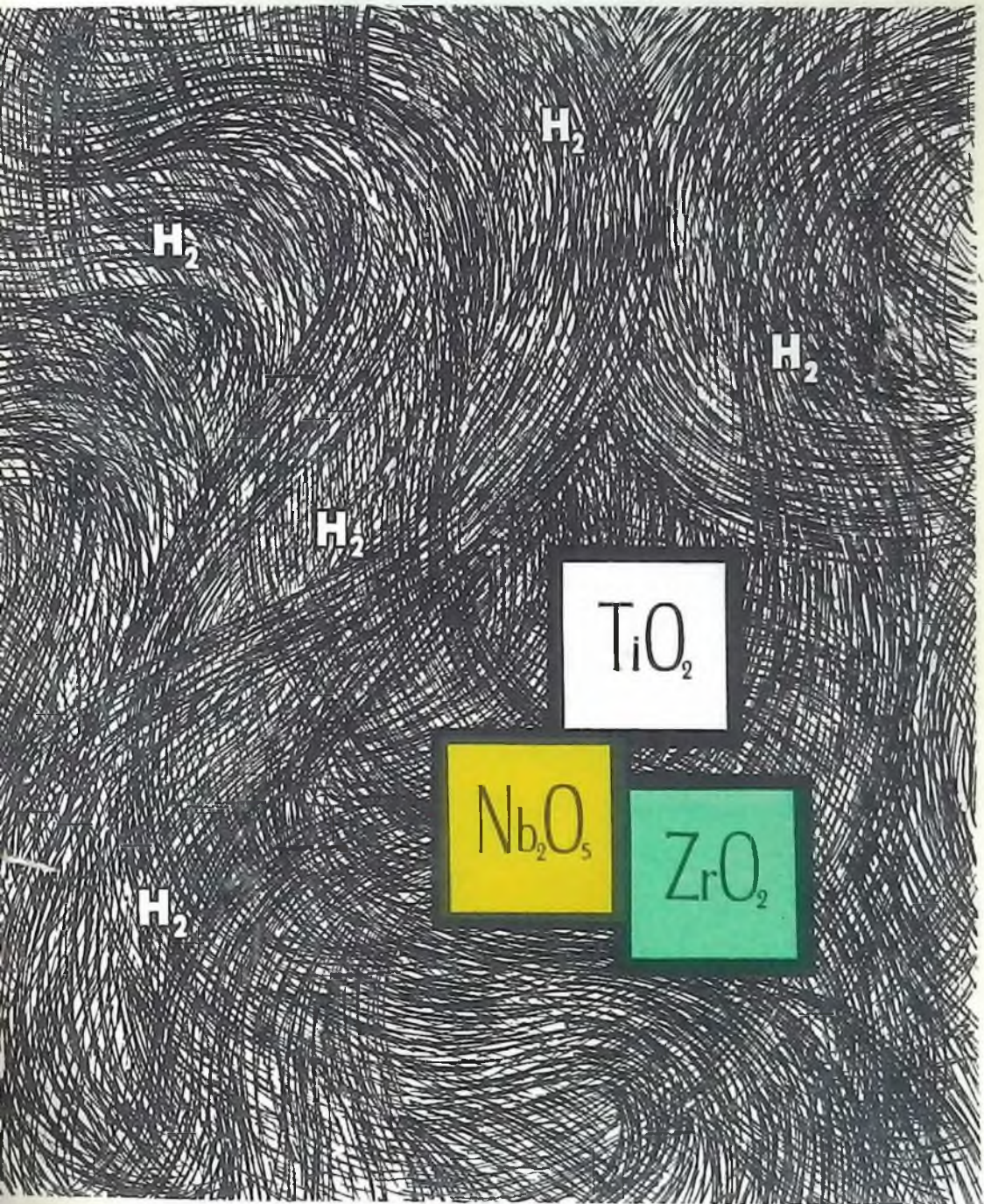


622.7  
П27

# ПЕРЕРАБОТКА РУД РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ



2005

622.7  
1727

ПЕРЕРАБОТКА РУД  
РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

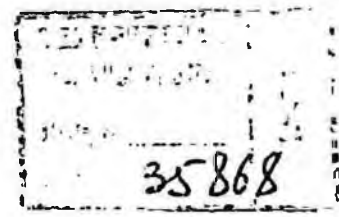
622.7	35868
1727	
Переработка руд редких металлов.	
	0-41

Книга должна быть возвращена не  
позже указанного здесь срока

Количество предыдущих выданных \_\_\_\_\_

24   VI - 425	
---------------	--

63-1071



Москва, «Недра», 1977

Переработка руд редких металлов. М., «Недра», 1977. 120 с.  
Авт.: О. К. Комаров, Л. Б. Чистов, Н. А. Доронин, Е. К. Сафронов.

В книге обобщены результаты исследований в области химического обогащения руд редких металлов. Охарактеризованы минералого-технологические свойства главных промышленных типов редкометалльных руд. Обоснованы основные критерии эффективной применимости химических методов в схемах переработки руд редких металлов. Приведены экспериментальные результаты, полученные при использовании термохимических и гидрометаллургических методов при обогащении тантало-ниобиевых, титановых, циркониевых и других руд и концентратов.

Книга предназначена для инженерно-технических работников обогатительных фабрик, научно-исследовательских и проектных организаций, а также студентов горно-металлургических и горных вузов.

Табл. 29, ил. 36, список лит. — 141 назв.

Решениями XXV съезда КПСС предусмотрено значительное увеличение продукции цветной металлургии и в том числе производства редких элементов. Это связано с дальнейшим расширением их сырьевой базы, совершенствованием систем обработки месторождений и технологии обогащения руд, их комплексным использованием.

Поэтому одной из основных задач научных разработок в области редкометаллического производства является создание совершенных технологических схем обогащения для разнообразных по своему вещественному составу руд редких элементов, схем, основанных на использовании эффективных процессов и предусматривающих как высокие технологические показатели, так и полноту извлечения всех ценных компонентов.

Комплексность и сложность вещественного состава руд редких металлов, тесное взаимопрорастание минералов, близость физико-химических свойств многих разделяемых минералов, их повышенная способность к шламованию, как правило, низкие содержания полезных компонентов и, наконец, необходимость получения высококачественных концентратов — все это обуславливает необходимость применения сложных многостадийных и комбинированных технологических схем обогащения. Схемы, основанные на применении только традиционных методов обогащения (гравитации, флотации, магнитной и электрической сепараций и др.), не всегда позволяют добиться высоких технологических показателей и наиболее полно использовать рудное сырье.

Применение химического обогащения несколько не умаляет значения других, в том числе традиционных методов механического обогащения. Напротив, дальнейшее совершенствование технологии обогащения руд редких металлов возможно только в случае гармоничного развития и применения комбинированных методов. Особенно справедливо это по отношению к сложным рудам, комплексное использование которых стало одним из основных требований разведки и переработки полезных ископаемых в нашей стране.

Применение любого метода обогащения обуславливается технико-экономическими показателями. Поэтому необходимо отметить двойственный характер химических методов обогащения. В одних случаях они способны заменить мокрые процессы обогащения, связанные с большим водопотреблением и стоками. В других случаях они связаны, наоборот, с большим потреблением воды и химических реагентов и, следовательно, не могут быть использованы без эффективных схем регенерации отходов.

С чисто экономической точки зрения высокие цены на редкие металлы и их соединения ставят химические методы обогащения в более благоприятные условия, чем, например, при обогащении руд черных металлов.

Запасы полезных ископаемых не безграничны. Количество месторождений с невысоким содержанием полезных компонентов, вовлекаемых в промышленную эксплуатацию, неуклонно увеличивается. В решении проблемы эффективной отработки бедных месторождений, очевидно, все большую роль будут играть химические методы обогащения.

Кроме того, химическими методами обогащения из рудного сырья получают искусственные заменители дефицитных минеральных концентратов, например искусственный рутил (сырье для получения металлического титана и высококачественной пигментной двуокиси титана) или техническая двуокись циркония, получаемая из природного бадделейта.

Большой вклад в развитие методов химического обогащения руд редких металлов внесли советские ученые — академик Н. П. Сажин, член-корреспондент АН СССР И. Н. Плаксин и академик Б. Н. Ласкорин.

В 1965 г. выпущена книга А. И. Черняка «Химическое обогащение руд», в которой обобщены работы по химическому обогащению руд. В ней также сформулированы основные задачи и цели химического обогащения, освещены принципиальные вопросы химического обогащения на примере карбонатно-фосфатных, вольфрамовых, железных, алюминиевых и некоторых редкометалльных руд.

За последние годы накоплен научный и практический материал в области химического обогащения руд редких металлов, обобщение и анализ которого, как нам кажется, будет иметь интерес для обогатителей.

В книге рассмотрены вопросы химического обогащения применительно к некоторым промышленным типам редкометалльного и титанового сырья. Материалом для обобщения послужили как результаты работ, выполненных авторами, так и данные, опубликованные в литературе. В частности, в книге освещены методы химического обогащения ильменитовых, циркононовых и бадделейтовых концентратов, а также руд, содержащих тантал и ниобий.

## ОСОБЕННОСТИ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА И ТЕХНОЛОГИИ ОБОГАЩЕНИЯ РУД РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

Месторождения редких элементов отличаются разнообразием генетических и промышленных типов [1, 2, 4, 8]. Промышленные месторождения установлены среди всех главных генетических групп, которые подразделяются на собственно магматические, пегматитовые, пневматолито-гидротермальные, гидротермальные, экзогенные и метаморфогенные.

Вещественный состав руд редких металлов в сравнении с рудами цветных и черных металлов обладает целым рядом особенностей, которые оказывают существенное влияние на их технологические свойства. Ниже рассмотрены главные из этих особенностей.

1. Редкометалльные руды, как правило, являются комплексными. В частности, в них в промышленных концентрациях могут присутствовать полезные компоненты в следующих комбинациях: Ta—Nb—TR—Ti, Ta—Nb—Sn—Be, Ta—Nb—Zr, Ta—Nb—Cs—Li—Be, Nb—Fe—P—TR, TR—Pb—Mo—Sn, Ti—Zr—TR и др.

Помимо редких металлов немаловажное практическое значение имеют многие нерудные минералы, которые могут извлекаться попутно в самостоятельные концентраты (полевые шпаты, слюда, апатит и др.). При комплексном использовании редкометалльных руд для получения высоких технико-экономических показателей их переработки технологические схемы обогащения этих руд должны предусматривать достаточно полное извлечение всех ценных компонентов в соответствующие концентраты, требования к качеству которых весьма высоки. Поэтому схемы обогащения руд редких металлов сложны.

2. Редкометалльные руды обычно отличаются относительно низким содержанием полезных компонентов, %: Ta—0,01—0,02, Nb—0,1—0,5, ΣTR—0,5—2,0, Zr—0,1—0,2, Cs—0,2—0,5, Be—0,1—0,5. Исключения составляют лишь отдельные редкометалльные месторождения, которые можно отнести к числу уникальных. Руды таких месторождений характеризуются высокой концентрацией редких элементов. Например, руды месторождений содержат, %: «Берник-Лейк» (Канада) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—0,25 и Cs<sub>2</sub>O—20, «Аракса» (Бразилия) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—до 5 и «Маунтин-Пасс» (США) ΣTR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—7.

Низкие концентрации редких элементов в рудах приводят к тому, что степень обогащения полезных минералов при их переработке достигает высоких значений. В частности, для

тантало-ниобиевых руд типа апогранитов или гранитных пегматитов степень обогащения танталовых минералов составит 200—250, для ниобиевых руд щелочных пегматитов — 40—50, для редкометалльных карбонатитов и нефелиновых сиенитов — 20—30.

Необходимость высокой концентрации редкометалльных минералов приводит к усложнению технологических схем обогащения и к невозможности в ряде случаев извлечения преобладающего количества концентрируемых минералов в кондиционные концентраты с получением приемлемых показателей обогащения. Поэтому при обогащении редкометалльных руд иногда более целесообразно получать концентраты с относительно невысокими содержаниями полезных компонентов (но при высоком извлечении), которые в дальнейшем могут эффективно перерабатываться с использованием химических методов.

3. Минеральный состав редкометалльных руд весьма сложен. Например, такие промышленные типы руд, как нефелиновые сиениты, апограниты, гранитные и щелочные пегматиты, карбонатиты и камафориты, руды коры выветривания карбонатитов и другие руды содержат до 30—60 минералов. Причем в рудах обычно совместно присутствуют минералы, относимые к различным классам: силикаты, карбонаты, простые и сложные окислы, сульфиды, фториды. Полезные компоненты в большинстве промышленных типов руд сконцентрированы в нескольких минералах, часто обладающих резко различными физическими и химическими свойствами. Танталито-колумбит, микролит, вудженит и иксиолит являются носителями тантала и ниобия в пегматитах, а в карбонатитах — пироксид, гатчетолит, циркелит, колумбит, луешит, ферсмит; редкоземельные элементы в гидротермальных месторождениях связаны с фторкарбонатами, монацитом, ксенотимом, флюоцеритом, иттрофлюоритом.

Сложность минерального состава руд, присутствие нескольких минералов — концентраторов одного и того же редкого элемента, их принадлежность к тем же классам, что и породообразующие минералы, в значительной степени усложняют разделение полезных и нерудных минералов и в первую очередь при применении флотационных способов [21].

4. Размер преобладающей вкрапленности полезных минералов редкометалльных руд обычно не превышает 1 мм, а для многих промышленных типов руд составляет не более 0,2 мм. Поэтому вскрытие минеральных зерен возможно лишь при весьма тонком измельчении руды, при котором происходит переизмельчение части полезных минералов и потеря с неподдающимися обогащению тонкими шламами (—20 мкм).

5. Многие редкометалльные минералы обладают по сравнению с породообразующими небольшой твердостью и повышенной хрупкостью (пироксид, гатчетолит, карбонаты TR и др.). Они могут в значительных количествах переизмельчаться и без-

возвратно теряться при обогащении с гравитационными хвостами и сливами. Поэтому необходимо указать на большое значение установления оптимальных способов и режимов дробления и измельчения руды. Кроме того, значительные потери редких элементов с материалом тонких шламов, иногда достигающие 50% и более (например, потери тантала в рудах коры выветривания карбонатитов), требуют скорейшего решения вопроса о переработке этих продуктов.

6. Редкометалльным рудам свойственно изоморфное вхождение редких элементов в кристаллические решетки нерудных и рудных нередкометалльных минералов. Это приводит к рассеянию редких элементов и их неизбежным потерям при обогащении. Величина этих потерь может быть значительна (до 20 отн. %). В редкометалльных рудах помимо изоморфной примеси в нерудных минералах содержатся неизвлекаемые микровключения редкометалльных минералов размером 1—20 мкм, что также снижает степень извлечения полезных компонентов. В некоторых типах руд преобладающие количества тантала и ниобия связаны с микровключениями тантало-ниобатов и поэтому не представляется возможности, несмотря на промышленные концентрации редких элементов, получить удовлетворительные показатели обогащения, т. е. руды относятся к категории небогатых. Примером могут служить редкометалльные альбититы щелочно-ультраосновных массивов, содержащих карбонатиты [22].

Сложность вещественного состава редкометалльных руд приводит к необходимости применять многостадийные технологические схемы, предусматривающие рациональное сочетание различных методов обогащения [21, 23, 24].

В табл. 1 перечислены существующие способы переработки важнейших промышленных типов руд редких металлов с указанием методов их первичного обогащения, доводки, возможности применения химического обогащения, методов переработки получаемых концентратов и конечной товарной продукции.

Основным методом первичного обогащения для большинства редкометалльных руд является гравитационное обогащение. В схемах гравитационного обогащения обычно предусматривают многостадийное обогащение руды после ее дробления и измельчения до крупности, при которой не менее 20% рудного минерала представлено свободными зернами. В случае присутствия в рудах минералов лития и бериллия, которые по плотности близки к породообразующим минералам, необходимо предусматривать их селективную флотацию.

При гравитационном обогащении тонковкрапленных руд происходят большие потери полезных компонентов с мелкими (шламовыми) фракциями хвостов, достигающие 50% и более, обусловленные низкой эффективностью гравитационного обогащения тонких классов руды. В этом случае флотация более эф-



## Методы переработки руд редких металлов

Промышленные руды	Первичное обогащение	Доводка черновых концентратов	Применяемые и возможные методы химического обогащения	Получаемые концентраты	Переработка редкометаллических концентратов	Конечные продукты переработки [28]
Коренные ильменитовые и титаномагнетитовые [1]	Магнитная сепарация, гравитационный метод	Магнитная сепарация, флотация	Гидрометаллургическая переработка с целью получения ванадиевого концентрата	Ильменитовый  Титаномагнетитовый	Сернокислотное разложение Переплавка на шлак и хлорирование Пирогидрометаллургическая переработка Переплавка на шлак и хлорирование	Пигментная двуокись титана Титановая губка, пигментная двуокись титана Искусственный рутил, хлорное железо Титановая губка, пигментная двуокись титана, чугун
Лопаритовые [3]	Гравитационный метод, флотация	Флотогравитация, магнитная и электрическая сепарация	—	Лопаритовый	Хлорирование  Разложение серной кислотой	Плав хлоридов редкоземельных элементов, тетрахлориды тантала, ниобия, титана Двойные сульфаты ниобия, тантала, титана и редкоземельных металлов
Колумбитовые граниты [4, 5]	Гравитационный метод	Магнитная и электрическая сепарация, гравитационный метод	Гидрометаллургическая обработка для удаления гидроксидов железа	Колумбитовый	Сплавление со щелочами  Разложение плавиковой кислотой	Оксиды ниобия и тантала  Фтористые комплексные соли тантала и ниобия
Танталосодержащие апограниты [4]	То же	Гравитационный метод, флотация, магнитная сепарация	Гидрометаллургическая переработка или селективное хлорирование бедных концентратов	Микролитово-танталовый	Сплавление со щелочами Разложение плавиковой кислотой	Оксиды ниобия и тантала Фтористые комплексные соли тантала и ниобия
Микроклиноальбитовые пегматиты [6, 7, 9]	—	Гравитационный метод, флотация, магнитная и электрическая сепарация, флотогравитация	То же	Танталовый  Оловянный Литиевый	Сплавление со щелочами Разложение плавиковой кислотой  — —	Оксиды ниобия и тантала Фтористые комплексные соли тантала и ниобия  — —
Нефелино-полевошпатовые пегматиты [1, 4]	Гравитационный метод	Магнитная и электрическая сепарация, флотогравитация, флотация	Гидрометаллургическая переработка или селективное хлорирование бедных концентратов	Пироклоровый Полевошпатовый	Выплавка ферро-ниобия  —	Феррониобий  —
Редкометаллические карбонаты [6, 10, 27]	Радиометрическая сепарация, гравитационный метод, флотация	Магнитная и электрическая сепарация, флотация	Селективное выщелачивание карбонатов, обжиг карбонатов, восстановительный обжиг пироксенов	Пироклоровый Апатитовый	Выплавка ферро-ниобия  —	Феррониобий  —
Редкометаллические камафориты [11]	Радиометрическая и магнитная сепарация, флотация, гравитационный метод	Флотация, гравитационный метод, магнитная сепарация	Окислительный обжиг для изменения магнитной восприимчивости и флотационных свойств	Редкометаллический Бадделитовый Апатитовый Магнетитовый	Гидрометаллургическое вскрытие Обжигмагнитный метод  — —	Тантало-ниобиевый концентрат Техническая двуокись циркония  — —

Промышленные руды	Первичное обогащение	Доводка черновых концентратов	Применяемые и возможные методы химического обогащения	Получаемые концентраты	Переработка редкометаллических концентратов	Конечные продукты переработки [28]
Сульфидно-редкоземельные [12—14]	Флотация	Флотация	—	Редкоземельный Молибденитовый	Гидрометаллургическое вскрытие	Оксиды редких металлов
Коры выветривания карбонатов [10, 15]	Гравитационный метод, флотация	Гравитационный метод, флотация, магнитная и электрическая сепарации	Пирометаллургическая переработка шламов, кислотная обработка для удаления гидроокислов железа, гидрометаллургическая переработка продуктов	Пирохлоровый Пирохлор-колумбитовый Апатитовый	Выплавка феррониобия То же	Феррониобий То же
Тантало-ниобиевые россыпи [15]	Гравитационный метод	Гравитационный метод, флотация, магнитная и электрическая сепарации	—	Колумбито-танталитовый	Сплавление со щелочами Разложение плавиковой кислотой	Оксиды тантала и ниобия Фтористые комплексные соли тантала и ниобия
Ильменитовые россыпи [16]	Гравитационный метод	Магнитная и электрическая сепарации	Гидрометаллургические методы очистки от вредных примесей	Ильменитовый	Разложение серной кислотой Переplавка на шлак и хлорирование Пирогидрометаллургическая переработка	Пигментная двуокись титана Титановая губка  Искусственный рутил
Комплексные ильменито-рутило-цирконовые россыпи [17—19]	Гравитационный метод	Гравитационный метод, электрическая и магнитная сепарации	Обжигмагнитная очистка от вредных примесей	Ильменитовый  Цирконовый  Рутиловый Дистен-силлиманитовый Кварцевый песок	Разложение серной кислотой Переplавка на шлак и хлорирование Пирогидрометаллургическая переработка Хлорирование Шихтовка и плавление  Шихтовка и специальная обработка	Пигментная двуокись титана Титановая губка  Искусственный рутил Тетрахлорид циркония Плавленные огнеупоры, эмали, глазури, абразивы и др. Сварочные электроды
Метаморфизованная лейкоксовая россыпь	Флотация	Флотация	Обжигмагнитный, гидрометаллургические и пирогидрометаллургические методы получения высокотитанистого концентрата	Лейкоксеновый	Хлорирование Разложение серной кислотой	Тетрахлорид титана Пигментная двуокись титана
Осадочные целестиновые руды [1, 20]	Гравитационный метод	Гравитационный метод, флотация	Термохимические методы для удаления карбонатов	Целестиновый	Гидрометаллургическое вскрытие	Соли стронция

фективна (редкометалльные камафориты, сульфидно-редкоземельные руды).

Флотационный метод первичного обогащения применим также для нефтесодержащих титановых песчаников, поскольку флотация лейкоксена осуществляется с использованием остаточной нефти в качестве собирателя.

Для редкометалльных руд, содержащих радиоактивные элементы и обладающих высокой контрастностью (редкометалльные карбонатиты и камафориты), можно успешно применять предварительную радиометрическую сортировку и радиометрическую сепарацию [25]. Радиометрическое обогащение позволяет сортировать руды по величине отношения Ta/Nb и выделять отвальные хвосты.

Для руд, содержащих в качестве главного породообразующего минерала магнетит (коренные ильменитовые руды, камафориты), первичной операцией обогащения является магнитная сепарация. Получаемая при этом немагнитная фракция обогащается затем гравитационным или флотационным методом для выделения редкометалльных минералов.

Целью доводки черновых концентратов является получение мономинеральных высококачественных продуктов, отвечающих требованиям стандартов.

Редкометалльные черновые концентраты отличаются относительно невысоким содержанием полезных минералов — часто от долей процента до 10—20% и присутствием значительных количеств различных породообразующих и рудных нередкометалльных минералов, обладающих самыми разнообразными физическими и химическими свойствами. Поэтому их доводка характеризуется значительной сложностью, большим разнообразием используемых методов и часто принципиальной невозможностью получения товарных концентратов без широкого применения методов химического обогащения.

При доводке черновых концентратов применяют магнитную и электрическую сепарации, флотацию и гравитационный метод. Выбор наиболее эффективных методов и установление их рационального сочетания проводят исходя из минерального состава концентрата, особенностей химического состава и физических свойств минералов.

Для доводки коллективных концентратов, содержащих сильномагнитные минералы (магнетит, ильменит, пирротин, хромит, гематит, эгирин и др.), в начале процесса применяют магнитную сепарацию. Примером могут служить черновые концентраты, полученные из коренных ильменитовых руд, ильменитовых россыпей, лопаритовых руд, карбонатитов и руд коры выветривания карбонатитов. При значительных содержаниях в концентрате непроводниковых минералов (циркон, монацит, ставролит, апатит, гранат, силлиманит, кварц, турмалин и др.) целесообразно применять в голове доводки электрическую сепарацию с

последующим магнитным обогащением проводящей фракции.

Гравитационные методы обычно используют при доводке немагнитных и непроводящих продуктов, полученных в результате магнитной и электрической сепараций, а также при перечистке конечных концентратов.

Флотация является основным методом доводки черновых флотационных концентратов. Редкометалльные минералы, как правило, флотируются катионными или анионными собирателями типа жирных кислот [26]. Часто коллективные концентраты перед флотацией обрабатывают растворами кислот, щелочей или других реагентов для очистки поверхности минеральных зерен. Флотацию широко применяют и при доводке черновых гравитационных концентратов. При этом достигается:

выделение в пенный продукт наиболее легко флотируемых нередкометалльных минералов, присутствующих в черновых концентратах (сульфиды железа, слюды, апатит, карбонаты и др.);  
получение конечного товарного концентрата из отдельных продуктов доводки черного концентрата, выделенных другими методами обогащения (например, гатчеттолитового концентрата из немагнитной фракции черного концентрата карбонатитовых руд);

доводка мелкозернистых фракций черновых гравитационных концентратов. Это направление доводки может быть эффективно применено для различных типов редкометалльных руд, поскольку магнитное, электрическое и гравитационное обогащение мелких классов черновых концентратов ( $-0,1$  мм) дает относительно невысокие показатели по сравнению с более крупнозернистым материалом.

Методы химического обогащения могут широко использоваться при переработке редкометалльных руд (см. табл. 1) для:  
получения черновых концентратов из карбонатсодержащих руд путем термического разложения карбонатов, их последующего гашения водой и отмывки гидроокислов кальция и магния (карбонатиты, целестиновые руды);

доводки упорных промпродуктов и некондиционных концентратов, которые не могут быть эффективно доведены методами механического обогащения;

очистки поверхности минеральных зерен и разрушения сростков избирательным растворением части минералов, входящих в состав черновых концентратов (гидроокислы железа и марганца, карбонаты, апатит и др.);

отделения некоторых ценных компонентов, присутствующих в концентрате в форме легкорастворимых минералов;

изменения магнитных и электрических свойств порообразующих и рудных минералов;

селективного растворения вредных примесей, присутствующих в концентратах и минералах (обесфосфоривание, обезжелезнение, обескремнивание) и др.

## ГЛАВА II.

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ

---

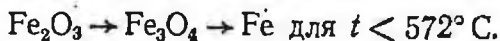
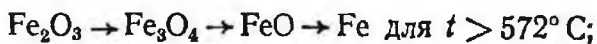
### 1. ИЗМЕНЕНИЕ МАГНИТНЫХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МИНЕРАЛОВ

Искусственное изменение магнитных свойств железосодержащих минералов широко используется при обогащении руд. Обжигмагнитный метод обогащения железных руд, представленных окислами, гидроокислами и карбонатами, нашел промышленное применение во многих странах [29] и обобщен в работах В. И. Кармазина [30, 31].

Увеличить магнитные свойства железосодержащих минералов можно путем перевода соединений железа в сильномагнитные формы: маггемит  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ , магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и металлическое железо. Многие минералы редких элементов содержат в том или ином количестве железо, изменение химических форм которого позволяет в значительных пределах изменять магнитные свойства этих минералов.

В большинстве случаев изменение магнитных свойств минералов достигается пирометаллургическим методом. В зависимости от условий обжига и охлаждения обожженного материала можно получить ту или иную модификацию соединения железа [32, 33, 34]. Например, сидериты при осторожном окислительном обжиге переходят в сильномагнитную окись железа  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Перевод окиси железа в закись-окись (магнетит) осуществляется при восстановительном обжиге и охлаждении материала без доступа воздуха. При охлаждении с доступом воздуха при температурах 200—500°С может образоваться магнитная окись железа. При нагревании на воздухе до 330°С магнетит образует сильномагнитную смесь  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . В более жестких условиях можно восстановить соединения железа до металла.

Все превращения окислов железа происходят в соответствии с принципом последовательности превращений, сформулированным А. А. Байковым:



Процесс восстановления идет ступенчато. Высший окисел переходит в такой низший (а впоследствии в металл), с которым он может находиться в равновесии согласно диаграмме Fe—O [35].

При восстановлении окислов железа газообразными продуктами происходит взаимодействие по схеме:

твердое<sub>1</sub> + газ<sub>1</sub> = твердое<sub>2</sub> + газ<sub>2</sub>.

Процесс может быть подразделен на следующие стадии:

подвод восстановителя через ламинарную пленку газа к зерну окисла;

диффузия восстановителя через трещины и поры слоя твердых продуктов реакции;

кристаллохимические превращения одного окисла в другой (или металл);

диффузия газообразного продукта реакции через слой твердых веществ и ламинарную пленку;

диффузия ионов железа и кислорода внутри зерен твердых продуктов реакций. При этом наибольшее диффузионное сопротивление оказывает не пленка газа, а слой твердого продукта реакции.

В зависимости от условий проведения процесса могут осуществляться три режима восстановления: кинетический, диффузионный и промежуточный.

На основании уравнения С. Т. Ростовцева [37] и опытных данных В. И. Кармазин [31] рекомендует упрощенное уравнение для определения длительности процесса восстановления:

$$\tau = \frac{c}{pK} (D' + tr),$$

где  $\tau$  — длительность восстановления, мин;  $c$ ,  $b$  — коэффициенты, зависящие от свойств руды;  $K$  — константа скорости;  $p$  — парциальное давление восстановителя в газе, кгс/см<sup>2</sup>;  $D'$  — коэффициент, зависящий от скорости газа (для печей кипящего слоя  $D'=0$ , для вращающихся трубчатых печей  $D'=6-10$ );  $r$  — радиус зерна, мм.

С повышением температуры скорость восстановления увеличивается главным образом из-за быстрого роста константы скорости реакции, изменяющейся по закону Аррениуса:

$$K = K_0 e^{-\frac{E}{RT}},$$

где  $K_0$  — предэкспоненциальный множитель;  $e$  — основание натурального логарифма;  $E$  — энергия активации, кал/моль;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура, К.

Величины  $K_0$  и  $E$  определяются опытным путем.

Из газов, применяемых в качестве восстановителей, практическое значение имеют водород, окись углерода, а также их смеси с азотом, водяным паром и углекислотой (газы металлургических печей, природные газы). Установлено, что при температуре ниже 400°С окись углерода восстанавливает Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> значительно быстрее, чем водород. С повышением температуры картина изменяется и при 550°С водород восстанавливает быстрее, чем окись углерода [31].

Объяснение различной восстановительной способности окисла углерода и водорода дали Г. И. Чуфаров и Е. П. Татиевский [38]. Ими установлено сильное замедляющее и неодинаковое влияние водяного пара и угольной кислоты на скорость восстановления, что связано с различием их адсорбционной способности на реакционной поверхности окислов металлов. С повышением температуры адсорбция водорода и окиси углерода увеличивается, а адсорбция воды и угольной кислоты уменьшается. Следовательно с повышением температуры тормозящий эффект, вызванный адсорбцией газообразных продуктов реакции на реакционной поверхности, уменьшается.

Увеличение скорости потока газа-восстановителя уменьшает толщину ламинарной пленки газа и ускоряет диффузию, следовательно и скорость восстановления. При этом установлено, что скорость газового потока оказывает существенное влияние лишь в начальный период восстановления. При высокой степени восстановления (относительной) влияние скорости газа резко понижается [39].

Скорость восстановления окислов уменьшается с увеличением диаметра кусков [40]. Характер восстановления определяется критерием хода процесса  $S$  [37]:

$$S = r \sqrt{\frac{k}{D}},$$

где  $k$ ,  $D$  — температурные коэффициенты скорости химического и диффузионного процессов;  $r$  — размер зерен (кусков) руды.

Как следует из уравнения, с увеличением размера кусков руды повышается критерий хода процесса, способствуя переходу процесса из смешанной (или кинетической) области в диффузионную и восстановлению окислов на наружной поверхности куска руды.

Влияние температуры на скорость процесса усиливается с уменьшением размера зерен (кусков). Это указывает на переход процесса из диффузионной области в смешанную. Восстановление в данном случае идет по всему объему куска руды, что способствует более эффективной магнетизации руды.

В реакциях восстановления, как и при окислении, происходит диффузия не только в газовой фазе, но и в твердой. Установлено, что в диффузии участвуют в основном ионы железа [39].

Механизм превращения  $Fe_2O_3$  в  $Fe_3O_4$  в процессе магнетизирующего обжига представляется В. И. Кармазиным [30] следующим образом: отнятие кислорода от наружной поверхности частицы  $\alpha Fe_2O_3$  вызывает локальные искажения в кристаллической решетке окисла. Но благодаря связи ее с соседними участками во всем слое частицы сохраняется еще решетка гематита. При дальнейшем отнятии кислорода начинается перестройка наружного слоя  $\alpha Fe_2O_3$  (тригональная сингония) в

$\gamma Fe_2O_3$  (псевдокубическая сингония) с определенным количеством дырок — вакантных узлов железа. Продолжающееся отнятие кислорода создает избыток ионов железа, которые заполняют эти вакантные узлы. В результате образуется магнетит, имеющий кубическую кристаллическую решетку, как и  $\gamma Fe_2O_3$ . При скорости диффузии большей, чем скорость химической реакции, избыток ионов железа не достигает уровня, при котором могло бы произойти образование  $FeO$  (вюстита). Таким образом, процесс протекает до полного исчезновения гематита в центре частицы (ступенчатый ход процесса восстановления). Когда же скорость диффузии меньше скорости химической реакции, процесс протекает зонально, т. е. на поверхности частицы образуется низший окисел (или даже металл), хотя в центре частицы не весь высший окисел успевает восстановиться до следующего за ним низшего окисла. Чем выше температура обжига, больше размер зерен руды и ниже скорость газового потока, тем сильнее диффузионное торможение, обуславливающее зональность процесса, что ухудшает магнетизацию руды.

Магнетизация минералов редких металлов обжигом имеет много общего с магнетизацией железных руд. Однако процесс восстановления (или окисления) сложных химических соединений, к которым относится большинство минералов редких металлов, имеет свои характерные особенности, отличные от восстановления простых окислов железа. Необходимо учитывать, как это показано в работе А. С. Тумарева [41], что наряду с реакциями взаимодействия газа с твердыми веществами возможно взаимодействие между твердыми фазами с образованием химических соединений или твердых растворов. Эти соединения или твердые растворы могут существенно влиять на магнитные свойства продуктов обжига, что необходимо учитывать при определении его параметров. Применительно к ильмениту эти выводы подтверждаются работой Т. Нагата [36], в которой приводится фазовая диаграмма тройной системы окислов  $FeO - Fe_2O_3 - TiO_2$ , из которых в большинстве случаев состоят ферромагнитные минералы в горных породах.

Точки  $D$ ,  $E$ ,  $F$ ,  $G$  на фазовой диаграмме (рис. 1) соответствуют стабильным соединениям, наряду с которыми возможно образование твердых растворов переменного состава:

По  $CC'$  — от  $Fe_2O_3$  до  $2Fe_2O_3 \cdot TiFeO_3$ ;

По  $DD'$  — от  $TiFeO_3$  (ильменит) до  $2TiFeO_3 \cdot Fe_2O_3$ ;

По  $EG$  — от  $Fe_3O_4$  до  $TiFe_2O_4$  (титаномагнетиты).

Существование такого многообразия соединений и твердых растворов на базе рассмотренных окислов предопределяет и значительное различие в их магнитных свойствах.

Магнетизирующий обжиг ильменита отличен от обжига железных руд кинетикой, механизмом, многофазностью получае-

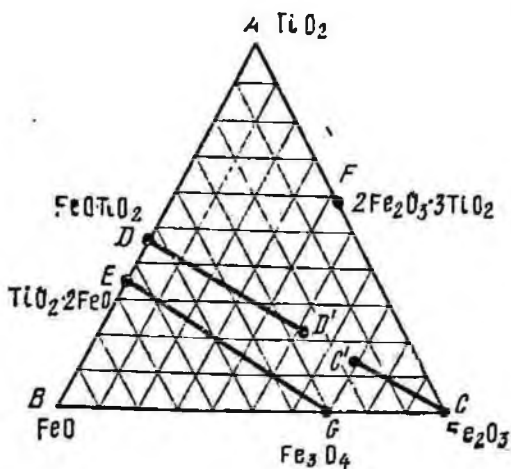


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы FeO—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—TiO<sub>2</sub> при обычной температуре

мых продуктов обжига, что в конечном счете влияет на эффективность магнетизации.

Известно [36], что некоторые твердые вещества обладают особыми магнитными свойствами (антиферромагнетизм). Такие вещества не могут быть отнесены ни к ферромагнетикам, ни к парамагнетикам. Для них характерно достижение максимальной магнитной восприимчивости без изменения химического состава только при определенной температуре (точка Кюри).

При температуре, превышающей точку Кюри, эти вещества ведут себя как парамагнетики (аналогично ферромагнетикам), а до этой точки обладают довольно низкой магнитной восприимчивостью ( $n \cdot 10^{-5}$  см<sup>3</sup>/г). К ним относятся, например, окислы: FeO (198 К), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (320 К), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (950 К), FeS (593 К), MnO (116 К). Поэтому магнитная сепарация при различных температурах в принципе может быть эффективной для разделения смеси минералов с учетом этих свойств. Правда, при этом должны приниматься во внимание технически приемлемые интервалы температур.

Для осуществления электрической сепарации минералов необходимо наличие электрического поля и заряженных частиц. Способы зарядки определяются электрическими свойствами частиц сепарируемых минералов: электропроводностью, диэлектрической проницаемостью, трибоэлектрическим эффектом, пироэлектрическим эффектом, контактным потенциалом и др. [42].

На электрическую сепарацию оказывают влияние следующие основные факторы: контактное сопротивление между частицей и заземленным электродом, проводимость разделяемых частиц, поверхностная обработка частиц, температура, влажность, гигроскопичность, кондиционирование воздуха, облучение, напряженность электрического поля и его неравномерность и др.

Контактное сопротивление можно изменять химической обработкой поверхностей частиц и осадительного электрода. Сопротивление минеральной частицы можно регулировать изменением температуры.

Электропроводность кристаллов зависит от многих факторов и в том числе, от присутствия изоморфных примесей и включе-



ний других минералов. С помощью реагентов-активаторов можно увеличить разницу в электрических свойствах поверхностей разделяемых минералов путем их активной химической обработки, поверхностного травления, нанесения на них других веществ и т. п. Например, поверхностная проводимость зерна рутила увеличивается после покрытия его графитом.

На электропроводность некоторых минералов иногда существенно влияет и температура. Так, электропроводность гематита возрастает более чем в два раза с повышением температуры от 0 до 100°С. У металлов, за небольшим исключением, с повышением температуры удельное сопротивление возрастает.

Существенное влияние в отдельных случаях на электрические свойства минералов оказывает обжиг, изменяющий химический состав минералов, их поверхностные свойства (смачиваемость), кристаллическую структуру и др. Например, в ряде случаев без предварительного обжига невозможно эффективно разделить электрической сепарацией смесь рутила с цирконом.

## 2. ИЗМЕНЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ МИНЕРАЛОВ

Минеральное сырье редко содержит извлекаемое вещество в водорастворимой форме. Для растворения какого-либо минерала или отдельных входящих в его состав компонентов, применяют различные химические реагенты неорганического и органического происхождения [43]. Обычно для этой цели используют минеральные кислоты, щелочи и различные соли.

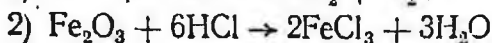
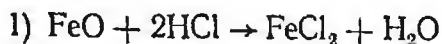
Для всех реакций выщелачивания можно установить вероятность их протекания по изменению изобарно-изотермического потенциала системы при заданных температуре, давлении и концентрациях реагирующих веществ:

$$\Delta G = \Delta H^0 - T\Delta S^0,$$

где  $\Delta G$  — изобарно-изотермический потенциал;  $\Delta H^0$  — разница энтальпий продуктов реакции и исходных веществ в стандартном состоянии;  $\Delta S^0$  — разница энтропий продуктов реакции и исходных веществ в стандартном состоянии.

При положительном значении  $\Delta G$  течение реакции невозможно слева направо при заданных условиях, а при отрицательном значении  $\Delta G$  она может протекать слева направо. Правда, для определения вероятности протекания реакции в реальном процессе знание термодинамического потенциала еще недостаточно. Необходимо иметь также опытные данные о кинетике реакции, так как только относительно быстро текущие реакции могут служить основой промышленной технологии. Тем не менее, определение изобарно-изотермического потенциала является первым и необходимым условием при оценке возможности протекания той или иной реакции.

Рассмотрим реакции взаимодействия окислов железа с соляной кислотой:



Для первой реакции изменение изобарно-изотермического потенциала имеет отрицательное значение, для второй — положительное (рис. 2) [44]. Соответственно ведут себя эти окислы при выщелачивании. Закись железа значительно легче растворяется в кислотах, чем окись.

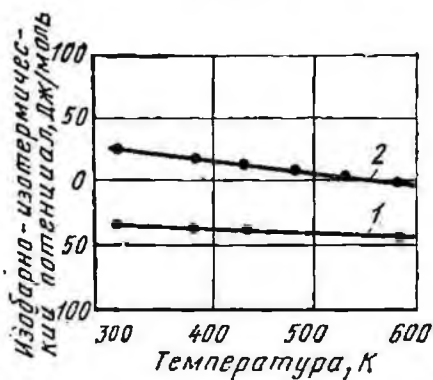


Рис. 2. Изменения изобарно-изотермических потенциалов реакций растворения окислов железа в зависимости от температуры:  
 1 —  $\text{FeO} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ; 2 —  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

Как видно будет из дальнейшего изложения, реакции, приведенные выше, имеют принципиальное значение при получении искусственного руттила из ильменитовых концентратов.

Однако уравнение реакции и ее термодинамическая характеристика описывают равновесное состояние системы. Они не отражают действительного механизма реакции и не содержат данных о скорости реакции. Очень часто реакции с большими отрицательными  $\Delta G$  практически не протекают.

В общем виде скорость реакции можно определить из

уравнения химической кинетики [45]

$$\frac{dg}{dt} = KF(C_1C_2 \dots),$$

где  $g$  — количество образовавшегося вещества;  $t$  — время;  $C_1C_2$  — концентрация реагирующих веществ;  $F(C_1C_2)$  — функция, характеризующая порядок реакции;  $K$  — константа скорости реакции.

Реакции выщелачивания (растворение твердой фазы в каком-либо реагенте) состоят в первом приближении из трех последовательных стадий: диффузии активного реагента к поверхности твердой фазы, гетерогенной реакции образования растворимого соединения из твердой фазы и реагента и диффузии образовавшегося соединения от поверхности раздела фаз в массу раствора. Если скорость гетерогенной реакции значительно меньше, чем скорость диффузионных стадий реакции, то реакция протекает в кинетической области, если наоборот, то в диффузионной области.

Для кинетической области течения реакции характерны сильное увеличение скорости реакции с повышением температуры  $[(v_T+10)/v_T=2-4]$ , большие величины кажущейся энергии активации ( $E > 17000$  кал/моль) и малое возрастание скорости реакции от перемешивания пульпы. Для диффузионной области течения реакции характерны небольшое влияние температуры на скорость реакции  $[(v_T+10)/v_T=1,1-1,3]$  и малые величины кажущейся энергии активации (1800—5300 кал/моль).

Реакции промышленных процессов выщелачивания проходят, как правило, в диффузионной области. Поэтому промышленные аппараты должны обеспечивать высокую интенсивность перемешивания пульпы для ускорения процесса.

Реакции, протекающие в кинетической области, очень медленны. Но при повышении температуры скорость стадии гетерогенной реакции выщелачивания увеличивается гораздо быстрее, чем скорость стадии диффузионных процессов. Поэтому повышение температуры постепенно переводит процесс выщелачивания из кинетической области в диффузионную. Таким образом, кинетические особенности процесса могут оказаться такими, что, несмотря на большой отрицательный изобарно-изотермический потенциал, реакция выщелачивания может практически не протекать или протекать очень медленно.

Значительную роль в кинетике выщелачивания минерального сырья играет скорость подвода реагента в глубь зерна. Эта скорость определяется эффективностью массопередачи растворенного компонента из пор зерна в общий объем раствора. Она зависит от физических свойств рудного сырья, подвергающегося выщелачиванию (крупности зерен, состояния поверхности, величины и количества пор и капилляров, смачиваемости минеральных зерен и др.).

Подвод растворителя в центр зерен осуществляется по трещинам и порам различной величины. Поэтому рудные зерна выщелачиваются неравномерно. Пористость зерен при выщелачивании не остается постоянной. Она увеличивается по мере выщелачивания растворимого компонента. Имеются различные методы определения пористости и скорости проникновения реагента внутрь рудной частицы.

Крупность выщелачиваемого материала является одним из важнейших факторов, определяющих кинетику реакции [46]. Определение необходимой крупности измельчения сырья, обеспечивающей оптимальные показатели выщелачивания, осуществляется экспериментально. При этом при различной крупности помола учитываются извлечение компонента из руды, расход реагента, время выщелачивания и затраты на измельчение, а из сопоставления всех указанных факторов выбирается наиболее экономичный вариант.

В промышленных процессах крупность выщелачиваемого материала колеблется от сотен миллиметров до долей микрона. В последнее время выделилась специальная наука — механохимия, изучающая взаимодействие твердых веществ, изменение их физических, физико-химических и химических свойств в процессе диспергирования, в том числе и реакционную способность [47, 48, 49].

При изучении процессов селективного выщелачивания минерального сырья имеет большое значение понятие об энергии кристаллической решетки минералов, определяющей ее прочность вообще и химическую устойчивость минералов в частности.

Энергия кристаллической решетки зависит от типа решетки, размера составляющих ее частиц, химической связи между ними, поляризующей способности ионов, входящих в решетку, от их валентности, а также от совершенства структуры кристаллов, формы нахождения примесей в минерале и др.

Величину энергии кристаллической решетки можно рассчитать с достаточной точностью по формуле А. Е. Ферсмана<sup>1</sup> [51]

$$U = 256,1 (a\mathcal{E}K_k + t\mathcal{E}K_a),$$

где  $U$  — энергия кристаллической решетки (ккал/моль);  $a$  и  $b$  — число катионов и анионов в молекуле;  $\mathcal{E}K_k$  и  $\mathcal{E}K_a$  — энергетические константы катиона и аниона; 256,1 — коэффициент Капустинского.

Для сложных по составу веществ приблизительный расчет можно сделать, разбивая формулу на более нейтральные группы и суммируя энергии кристаллических решеток этих групп.

Зависимость химической устойчивости минералов от энергии их кристаллических решеток экспериментально доказана на примере многих силикатных минералов. Установлено, что чем больше энергия кристаллической решетки минерала, тем ниже их растворимость в серной кислоте [52].

Следует иметь в виду, что различия в условиях минералообразования могут обусловить изменения физических и химических свойств одного и того же минерала.

Поэтому изучение влияния типоморфных особенностей минералов на их технологические свойства является одной из важных научных и практических задач. Можно указать на существенные колебания в величинах магнитной восприимчивости для магнетита, ильменита, пирротина, танталито-колумбита, вольфрамита. Установлены значительные колебания в электропроводности рутила, касситерита, различия в растворимости для уранинита, касситерита, некоторых редкоземельных ми-

<sup>1</sup> Существуют более точные формулы и методы определения энергии кристаллической решетки веществ [50], но пользование ими затруднено.

нералов. Замечено, что с понижением температуры образования касситерита увеличивается его диэлектрическая проницаемость. Причинами такой изменчивости свойств одних и тех же минералов являются различия в их составе и строении его кристалла [53, 54, 55].

Еще более существенное влияние на физические и химические свойства минералов оказывают процессы их гипергенного изменения. Например, удельная магнитная восприимчивость в различной степени измененных ильменитов колеблется от  $50 \cdot 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/г до  $382 \cdot 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/г, что учитывается при разработке схем их обогащения [56]. В практике производства пигментной двуокиси титана серноокислотным методом установлено, что чем в большей степени изменен (лейкоксенизирован) ильменит, тем слабее его реакционная способность и значительно снижено выщелачивание титана серноокислым раствором [57].

Иногда решающее влияние на химическую устойчивость минералов оказывают особенности их кристаллической структуры. Например, энергия кристаллической решетки ильменита  $\text{FeTiO}_3$ , подсчитанная по формуле Ферсмана, равна 3886 ккал/моль, а энергия кристаллической решетки рутила  $\text{TiO}_2$  — 2945 ккал/моль. Но реакционная способность рутила значительно ниже ильменита. Это объясняется более плотной упаковкой атомов в кристаллической решетке рутила: объем элементарной ячейки рутила равен  $62,16 \text{ \AA}^3$ , а ильменита —  $326,0 \text{ \AA}^3$ .

Прямым выщелачиванием рудного сырья не всегда удается добиться желаемых результатов. В этих случаях прибегают к процессам, переводящим нерастворимые минералы в соединения, растворимые в воде или химических реагентах. К таким процессам относятся различные виды пирометаллургической обработки минерального сырья — спекание и сплавление с различными добавками, обжиг (окислительный, восстановительный, нейтральный, сульфатизирующий, хлорирующий и т. п.), плазменная обработка и др. С общетеоретической точки зрения цель этих операций сводится, с одной стороны, к разрушению или ослаблению исходных кристаллических структур с образованием новых с более низкой энергией кристаллической решетки, с другой — к образованию новых химических веществ, способных в данных условиях вступать в химическую реакцию с конкретным реагентом с большей вероятностью.

Рассмотрим выщелачивание железа из сильнолейкоксенизированного ильменита  $m\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{TiO}_2$ , практически представляющего смесь гематита и рутила, 20%-ной соляной кислотой при температуре 100°С. В этих условиях реакция взаимодействия окиси железа с соляной кислотой термодинамически запрещена ( $\Delta G_T > 0$ ) (см. рис. 2) Взаимодействие закиси железа возможно. Этот вывод подтверждается и значениями энергии кристал-

лических решеток этих соединений:  $U_{\text{FeO}} = 941$  ккал/моль,  $U_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 3830$  ккал/моль.

Предварительное восстановление окиси железа в ильмените до закиси или до металла дает возможность эффективно перевести в раствор железо в заданных условиях, тогда как без восстановления для заметного растворения железа требуются гораздо более жесткие условия [44]. Однако возможны противоречивые на первый взгляд ситуации, если не учитывать другие факторы, влияющие на выщелачивание. Если подвергнуть лейкоксенизированный ильменит частичному восстановлению, реакционная способность его повышается, хотя энергия его кристаллической решетки выше, чем у рутила [58]. Это повышение объяснено упрочнению структуры ильменита (или точнее, образованию искусственного ильменита). В данном случае определяющее значение имеют особенности кристаллической структуры рутила и ильменита.

Таким образом, к рассмотрению процессов выщелачивания с точки зрения управления растворимостью тех или иных компонентов рудного сырья необходимо подходить конкретно в каждом отдельном случае на базе общих теоретических предпосылок.

# ГЛАВА III.

## ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В СХЕМАХ ОБОГАЩЕНИЯ РУД И ДОВОДКИ КОНЦЕНТРАТОВ

### 1. МАГНЕТИЗИРУЮЩИЙ ОБЖИГ ТАНТАЛО-НИОБИЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Для доводки черновых тантало-ниобиевых концентратов преимущественно используется магнитная сепарация. Этот метод наиболее эффективен при наличии в концентратах минералов с различной удельной магнитной восприимчивостью. Но в черновых тантало-ниобиевых концентратах, как правило, присутствуют минералы и с близкими магнитными свойствами, которые разделить в магнитном поле невозможно. Для увеличения различия в магнитных свойствах минералов часто применяют магнетизирующий обжиг.

Ю. Ф. Соколов, В. В. Косыгин [59] изучили влияние обжига на доводку пирохлоро-колумбитового концентрата, полученного из карбонатитовых руд и имеющего следующий состав, %: пирохлор и колумбит — 10, гетит — 56, апатит — 12, амфиболы — 5, ильменит — 5.

Магнитное фракционирование необоженного концентрата (рис. 3, а) показало, что гетит, колумбит и ильменит преиму-

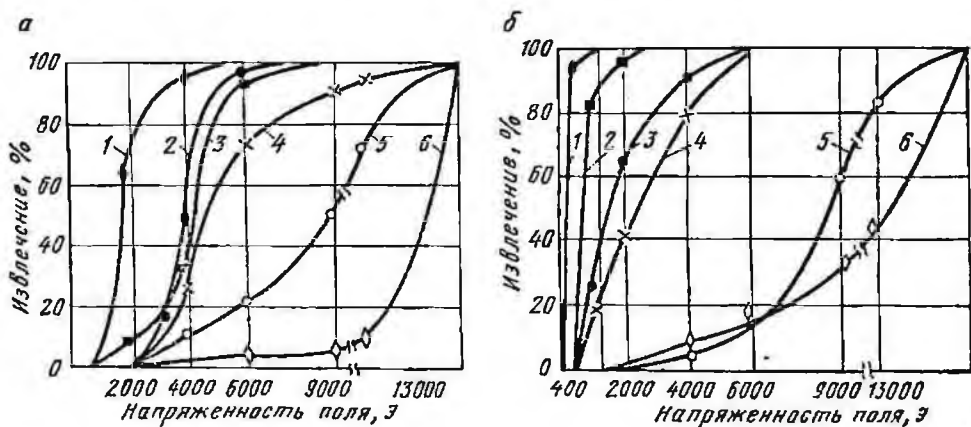


Рис. 3. Распределение минералов черного концентрата в магнитном поле без предварительной обработки (а) и после восстановительного обжига (б):

1 — гетит; 2 — колумбит; 3 — ильменит; 4 — амфиболы; 5 — пирохлор; 6 — апатит

щественно концентрируются каждый в какой-либо определенной фракции. Пирохлор же и амфиболы распределяются по всем фракциям. Механизм такого поведения минералов в маг-

нитном поле авторы объясняют различным содержанием в них элементов-магнитофоров, из которых главнейшим является железо. Существенное влияние на магнитные свойства парамагнитных минералов оказывают элементы-магнитофоры:  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ , а также  $Dy^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$  [60]. В табл. 2 дано содержание

Таблица 2

Содержание некоторых элементов-магнитофоров в минералах черного концентрата, %

Минерал	$Fe_2O_3$	FeO	MnO	$\Sigma TR$	$UO_2$
Колумбит	5,0	15,9	1,1	—	0,1
Пирохлор	0,49	—	0,1	0,7	0,1
Гетит	89,9	—	—	—	—
Ильменит	1,2	47,3	0,2	—	—
Амфиболы	4,0—25,6	1,0—10,3	0,2	—	—
Апатит	0,1	—	0,03	0,75	—

жание основных элементов-магнитофоров в минералах черного концентрата, которое согласуется с результатами магнитного фракционирования.

Распределение амфиболов по всем фракциям можно объяснить различным их химическим составом, обусловленным широким пределом изоморфизма элементов. Распределение пирохлора в магнитном поле зависит от степени его колумбитизации, следствием чего является изменение содержания железа и марганца в зернах минерала. Минералогический анализ показал, что в немагнитной фракции сосредоточен собственно пирохлор, содержащий 0,5%  $Fe_2O_3$  и 0,1% MnO. В магнитную фракцию (2000—6000 Э) выделяется колумбитизированный пирохлор, содержащий значительные количества  $Fe_2O_3$  и MnO, а в магнитную фракцию (6000—9000 Э) — переходные разности пирохлора.

Парамагнетизм некоторой части апатита объясняется наличием примесей железа, марганца и редкоземельных элементов. Гетит, содержащий большое количество окиси железа, в силу незначительной доли металлической связи является менее магнитным, чем ильменит и колумбит, которые содержат меньше железа, но обладают большей долей металлической связи. Большой выход гетита в первые магнитные фракции по сравнению с ильменитом и колумбитом авторы объясняют вкраплениями в гетит магнетита.

Для повышения селективности разделения минералов при магнитной сепарации применили восстановительный обжиг. Обжиг проводили в атмосфере водорода в течение 2 ч при температуре 650° С. Значительно повысились магнитные восприм-



чивости гетита, ильменита, колумбита и амфиболов (рис. 3, б). Последние, распределяясь до обжига по всем фракциям, после обжига сконцентрировались на 80% в магнитной фракции (4000 Э). Обжиг практически не повлиял на магнитные свойства пирохлора. Увеличилась магнитная восприимчивость апатита.

Увеличение магнитных свойств гетита объясняется восстановлением его до магнетита, что подтверждено химическим анализом. Магнитное фракционирование концентрата после обжига показало, что при напряженности магнитного поля в 6000 Э в магнитную фракцию выделяются колумбит, ильменит и амфиболы, в немагнитную — апатит и пирохлор. Результаты этих исследований послужили основой для разработки схемы доводки черновых ниобиевых концентратов (рис. 4).

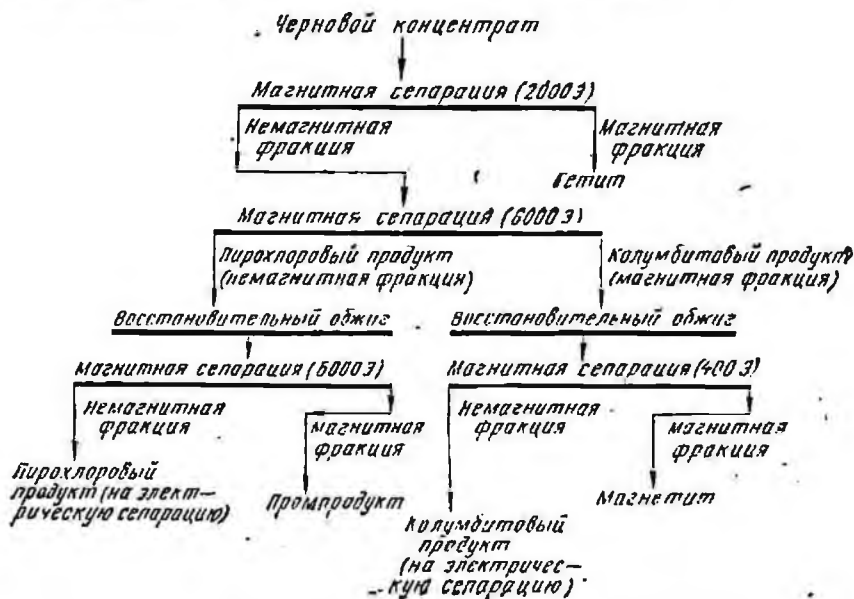


Рис. 4. Схема доводки черновых ниобиевых концентратов

По этой схеме удалось получить пирохлоровый и колумбитовый концентраты, содержащие 28,4%  $Nb_2O_5$  (в исходном черновом концентрате содержание  $Nb_2O_5$  7,5%) при извлечении 84,3%. Последующая доводка этих концентратов до товарных ( $Nb_2O_5 \geq 37\%$ ) может быть осуществлена электрической сепарацией или флотацией. В целом один из вариантов флотационно-гравитационной схемы обогащения ниобиевых руд с применением восстановительного обжига представлен на рис. 5 [61]. По этой схеме получен кондиционный ниобиевый концентрат, содержащий 40,6%  $Nb_2O_5$  при извлечении 41,2% от исходной руды, и апатитовый концентрат, содержащий 37,1%  $P_2O_5$  при извлечении 81,7%. Получен также магнетито-гетитовый кон-

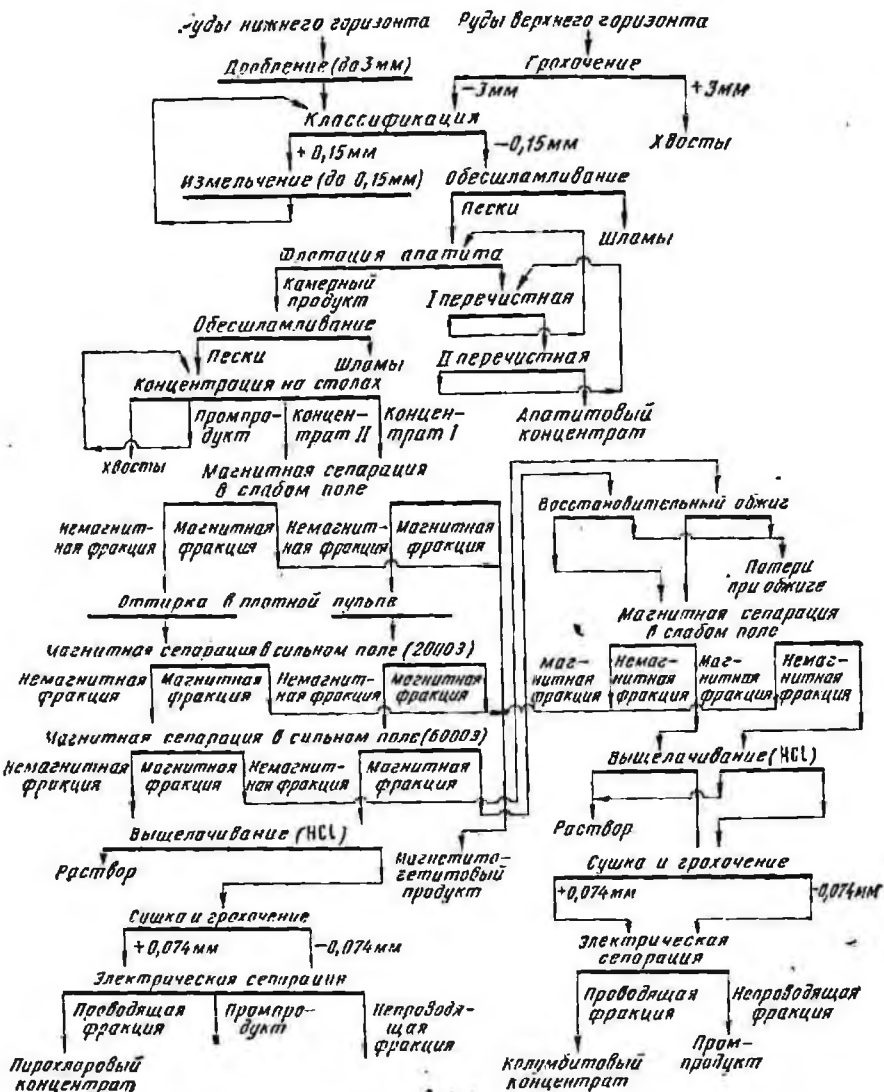


Рис. 5. Флотационно-гравитационная схема обогащения ниобиевых руд с повышенным содержанием апатита

центрат и ниобиевый промпродукт с содержанием 11,7%  $Nb_2O_5$  при извлечении 15,1% от исходной руды. Этот промпродукт авторы рекомендуют направлять на переработку методом хлорирования, что позволяет получить продукт, содержащий 85—90%  $Nb_2O_5$  при извлечении 95%. Общее извлечение  $Nb_2O_5$  с учетом этого передела достигает 55%. Приведенная на рис. 5 схема обогащения наглядно показывает, насколько труднообогатимы тантало-ниобиевые руды. Несмотря на использование разнообразных методов для их обогащения, получаемые технологические показатели невысоки.

Влияние окислительного и восстановительного обжига на последующую магнитную сепарацию колумбито-эгиринового концентрата описано в работе [59]. Исследуемый концентрат представлен, %: колумбитом — 20, эгирином — 64, гематитом — 10, альбитом — 5. В колумбит, эгирин и гематит практически не входит марганец, но они отличаются значительным содержанием двухвалентного и трехвалентного железа. В колумбите преобладает двухвалентное железо. В эгирине отношение  $\text{FeO}:\text{Fe}_2\text{O}_3=1$ . Гематит на 90% состоит из окиси железа. Общее содержание железа в альбите не превышает десятих долей процента. При этом преобладает трехвалентное железо.

При разделении колумбито-эгиринового концентрата указанного состава в магнитном поле получается практически одинаковое извлечение основных минералов во все фракции.

Для улучшения разделения минералов для авторов представил интерес обжиг. Окислительный обжиг способствует переходу железа, содержащегося в колумбите и эгирине, в трехвалентную форму и изменению их магнитных свойств. При восстановительном обжиге возможно резкое повышение магнитной восприимчивости гематита.

Окислительный обжиг осуществлялся в муфельной печи при температуре  $600^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. Восстановительный обжиг проводили в токе водорода в трубчатой печи при той же температуре в течение 2 ч. Как после восстановительного, так и после окислительного обжига наблюдается значительное повышение суммарного выхода магнитных фракций при напряженности 1000—2300 Э по сравнению с необожженным концентратом. При этом отмечается существенное увеличение содержания  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  в немагнитных фракциях с 10,2 до 17,2%.

Т. Б. Тарасова применила восстановительный обжиг для доводки черного концентрата карбонатитовых руд. Минеральный состав черного концентрата, %: пироксид — 16,8; апатит — 31,7; ильменит — 1,5; гематит и гидроокислы железа — 32,1; карбонаты и полевые шпаты — 10,2; амфиболы — 4,7; циркон, монацит, слюды — 2,7. В гранулометрическом составе концентрата преобладает материал крупностью 65% —  $0,25 + 0,074$  мм. Исследования по доводке черного концентрата осуществляли по схеме, изображенной на рис. 6. Электрическую сепарацию проводили на лабораторном сепараторе ЭКС-2 при следующих параметрах: расстояние между коронпрующим и осадительным электродами 34 мм; расстояние между отклоняющими и осадительными электродами 36 мм; напряжение на электродах 18—20 кВ; частота вращения осадительного электрода 75, 150, 250, 350 об/мин (принимается в соответствии с крупностью сепарируемого материала). Непроводниковые фракции подвергали перемешиванию.

Восстановительный обжиг применяли для повышения магнитной восприимчивости гематита и лимонита. В качестве вос-

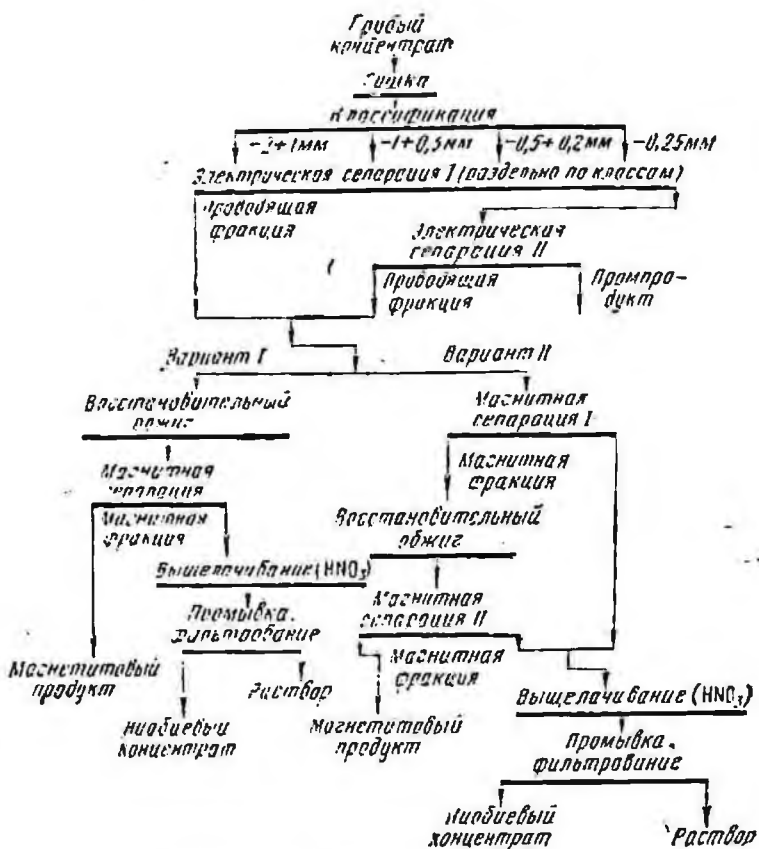


Рис. 6. Схема доводки черного концентрата

становителя использовали уголь. Температура обжига 540—580° С. При температуре выше 600° С возможен переобжиг гематита и лимонита до слабомагнитного вюститита. Оптимальный расход угля составил 60—70 кг/т. Продолжительность обжига 20—25 мин.

Доводка черного концентрата по I варианту схемы обеспечила получение ниобиевого концентрата с содержанием 55,5%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и извлечением 88,9%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  от исходного.

Удельная магнитная восприимчивость пирохлора данной пробы находится в пределах от  $51 \cdot 10^{-6}$  до  $84 \cdot 10^{-6}$   $\text{см}^3/\text{г}$ , гематита от  $70 \cdot 10^{-6}$  до  $280 \cdot 10^{-6}$   $\text{см}^3/\text{г}$ . Подбором напряженности магнитного поля удалось выделить при 2000 Э из проводниковой фракции часть гематита и лимонита, 97,7%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  сконцентрировалось в немагнитной фракции. В результате по II варианту схемы количество материала, поступающего на восстановительный обжиг, сократилось в 5,8 раза. Извлечение пятиоксида ниобия в товарный концентрат, содержащий 41,2%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , составило 89,5%.

По обоим вариантам схемы для снижения содержания фосфора ниобиевый концентрат подвергали выщелачиванию в азот-

ной кислоте. Основные потери ниобия (до 10,2%) по рассмотренной схеме доводки черного концентрата приходятся на непереводниковые фракции электрической сепарации, которые следует рассматривать в качестве промпродукта для доизвлечения ниобия. Отмечено, что в непереводниковых фракциях пироклор представлен преимущественно светлыми разновидностями, обладающими низкой электропроводностью, что подтверждает выводы других авторов [63].

## 2. ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЕ ТЕРМИЧЕСКОЕ ОБОГАЩЕНИЕ КАРБОНАТИТОВЫХ РУД

Руды или концентраты, содержащие в виде пустой породы значительное количество карбонатов (кальцит, магнезит, сидерит и др.), эффективно обогащаются после обжига. Термическое разложение карбонатов протекает по реакции



Последующее гашение и отмучивание продукта обжига позволяет во многих случаях практически полностью удалить карбонаты.

Исследования [64] проведены на карбонатитовых рудах, содержащих в качестве ценных минералов пироклор и апатит. Содержание кальцита в рудах составляло 74—80%, анкерита 8—12%. Установлено, что для этих руд оптимальная температура обжига 1000°С. Последующее извлечение окиси кальция в водную суспензию составило 90—95%. Обжиг при более высокой температуре приводит к побочным процессам взаимодействия карбоната кальция с другими компонентами руды и поэтому не рекомендуется. Продолжительность обжига 2—4 ч при начальной крупности руды 30—10 мм. При этом установлено, что каких-либо глубоких изменений полезных минералов (пироклора, апатита) не происходит.

По данным укрупненных опытов извлечение ниобия в грубый концентрат составило 93—96%, фосфора 91—96%. Окись кальция удалялась на 91—96%. Степень концентрации ниобия составила 4,1—5,0, фосфора 3,8—4,3. Полученные грубые концентраты подвергали обогащению традиционными методами (гравитацией, магнитной и электрической сепарациями, флотацией). В результате получили концентраты пироклоровый (51% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) и апатитовый (38,4% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

Извлечение пироклора в конечный концентрат с использованием предварительного обжига для разложения карбонатов на 5—8% выше, чем по другим известным схемам, включая и схему с химической переработкой промпродуктов. Кроме того, при обжиге карбонатных руд получают побочные продукты (известь, углекислота), которые могут быть использованы для

изготовления плотных силикатных бетонов, ячеистых бетонов, известковых растворов и вяжущих материалов.

Предварительный обжиг для разложения карбонатов может быть применен также при обогащении стронциевых, редкоземельных и других руд редких металлов.

### 3. МЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ДОВОДКА БЕДНОГО ПИРОХЛОРСОДЕРЖАЩЕГО ПРОДУКТА

Для доизвлечения ниобия из бедных шламовых концентратов, полученных при обогащении пирохлорсодержащей руды, применена металлургическая переработка их [65].

В качестве известкового флюса использовали карбонатитовую руду. Восстановителем служил чистый графит. В восстановительную плавку для получения ниобийсодержащего чугуна шихта, составленная из концентрата и карбонатитовой руды, подавалась из расчета  $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1,5 : 1$ . Расход восстановителя составил 25% массы шламового концентрата. Шламовый концентрат содержал, %:  $\text{SiO}_2$  — 26,2,  $\text{CaO}$  — 5,94,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 4,6,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 29,3,  $\text{MgO}$  — 5,4,  $\text{P}_2\text{O}_5$  — 2,14,  $\text{TiO}_2$  — 2,15,  $\text{K}_2\text{O}$  — 0,044,  $\text{Na}_2\text{O}$  — 0,58,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  — 2,5,  $\text{MnO}$  — 4,8.

Шихту нагревали до температуры 1500°С в графитовом тигле 35—40 мин. Расплав в течение 2 ч выдерживали при температуре 1500—1550°С, затем охлаждали и измельчали до крупности —0,5 мм. Измельченный плав подвергали магнитной сепарации при напряженности магнитного поля 800 и 2000 Э.

В результате в магнитную фракцию выделен чугун, содержащий 6,7%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Немагнитная фракция представляла собой шлак, содержащий 0,16%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , при извлечении 5,4%. В промпродукт выделена слабомагнитная фракция, содержащая 4,9%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  при извлечении 21,8%.

Для дальнейшего концентрирования ниобия с целью получения богатого продукта проводилась окислительная плавка чугуна. В качестве окислителя использовали кислород воздуха. За шесть циклов обдувки в шлак, содержащий от 13 до 64%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , переходит 97,3%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Химический состав шлака показал, что наряду с ниобием в нем имеются титан, марганец и кремний. Превышает допустимые нормы и содержание фосфора. Поэтому для получения товарного продукта шлаки, богатые ниобием, необходимо обесфосфоривать.

### 4. МАГНЕТИЗИРУЮЩИЙ ОБЖИГ ИЛЬМЕНИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Магнетизирующий обжиг позволяет резко увеличить удельную магнитную восприимчивость ильменита, что дает возможность значительно интенсифицировать магнитную сепарацию,

повысить ее эффективность и качество ильменитового концентрата.

Удельная магнитная восприимчивость ильменитов зависит от химического состава, характеризующего степень измененности ильменита (табл. 3).

Таблица 3

Зависимость удельной магнитной восприимчивости от химического состава ильменитов

Место-рождение	Содержание, %					FeO/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Удельная магнитная восприимчивость, $\times 10^{-6}$ см <sup>3</sup> /г
	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>общ</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> расч		
I	53	27,6	17,3	20,3	29,4	0,85	382
II	50	32,8	24,9	19,2	27,8	1,30	320
III	50	26,1	6,2	31,0	20,0	0,20	292
IV	58	24,3	5,2	28,8	16,7	0,18	274
V	59	24,0	1,1	33,4	3,5	0,03	55
VI	61	20,0	0,8	28,3	2,6	0,02	50

Видно, что по мере увеличения степени измененности ильменита, связанной с окислением закисного железа до окисного, уменьшением общего содержания железа и увеличением содержания двуокиси титана, удельная магнитная восприимчивость ильменита падает. Кроме того, она пропорциональна содержанию Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, рассчитанному по соотношению закисного и окисного железа в ильмените (рис. 7).

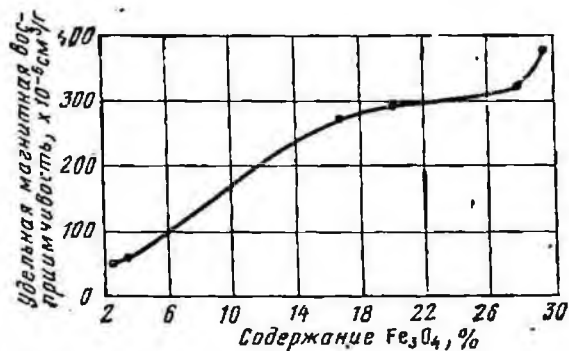


Рис. 7. Зависимость удельной магнитной восприимчивости ильменита от содержания в нем Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Эмпирическая зависимость удельной магнитной восприимчивости от содержания магнетита для исследованных ильменитов может быть выражена уравнением

$$\chi = (2,2 - 1,3) C_m \cdot 10^{-5},$$

где  $\chi$  — удельная магнитная восприимчивость ильменита, см<sup>3</sup>/г;  $C_m$  — содержание магнетита, %.

Изменяя соотношение закисного и окисного железа в ильмените, можно увеличить или уменьшить концентрацию в нем

магнетита. Соответственно должна изменяться и его удельная магнитная восприимчивость. Магнитные свойства сильноизмененных ильменитов, в которых  $(\text{FeO} : \text{Fe}_2\text{O}_3) < 0,45$ , можно повысить восстановительным обжигом, малоизмененных, в которых  $(\text{FeO} : \text{Fe}_2\text{O}_3) > 0,45-0,45$ , — окислительным.

Таблица 4

Результаты магнетизирующего обжига сильноизмененного ильменита в генераторном газе<sup>1</sup> (Состав газа, %:  $\text{CO}-25$ ,  $\text{CO}_2-5$ ,  $\text{N}_2-70$  и др.)

Время, мин	Содержание FeO, %	Степень восстановления, %	Скорость восстановления, %/мин	Удельная магнитная восприимчивость, $10^{-8}$ см <sup>3</sup> /г
Скорость газа в слое 0,18 м/с				
0,5	2,7	4,7	9,4	57
2,0	7,3	9,4	3,1	900
3,0	10,2	11,8	2,4	998
4,0	13,8	17,7	5,9	666
5,0	17,0	22,4	4,7	311
6,0	18,5	23,6	1,2	135
8,0	19,8	25,9	1,1	90
Скорость газа в слое 0,44 м/с				
0,5	4,5	5,9	11,8	374
1,0	8,5	10,6	9,4	895
1,5	9,7	11,8	2,4	1074
2,0	12,3	16,5	9,4	640
3,0	15,7	20,0	3,5	251
5,0	21,6	28,2	4,1	75
Скорость газа в слое 0,59 м/с				
0,5	5,3	7,0	14,0	554
0,7	7,9	9,4	9,6	778
1,0	8,7	10,6	4,8	1000
1,5	9,7	11,7	2,2	874
2,0	13,6	17,6	11,8	339
3,0	17,0	21,2	3,6	251

<sup>1</sup> Степень восстановления рассчитана как отношение количества кислорода, отнятого в результате восстановления, к содержанию кислорода, связанного с  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  до восстановления. Скорость восстановления выражена в степени восстановления за 1 мин.

В табл. 4 приведены результаты магнетизирующего обжига сильноизмененного ильменита в генераторном газе при различных скоростях газа в слое [67].

Восстановительный обжиг проводили в кварцевом реакторе в кипящем слое. Охлаждение концентрата и промывку реактора осуществляли азотом. Кривые кинетики процесса восстановления показаны на рис. 8, а. Восстановление окиси железа в ильмените протекает ступенчато. На кривых наблюдаются ярко выраженные минимумы, довольно близкие к моменту завершения



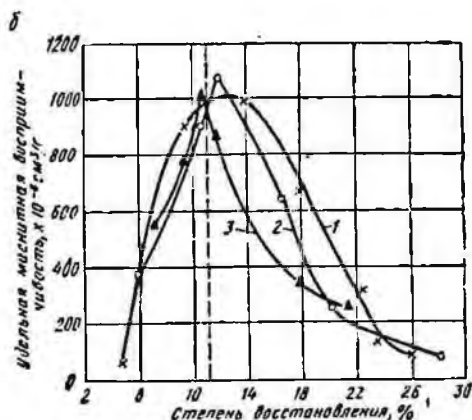
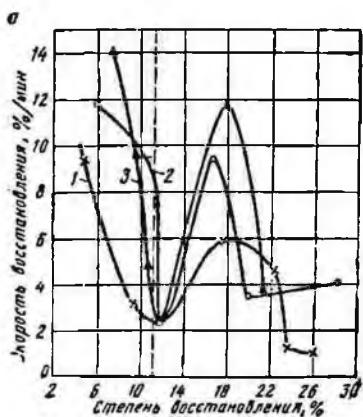
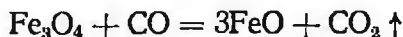


Рис. 8. Влияние степени восстановления сильноизмененного ильменита на скорость восстановления (а) и удельную магнитную восприимчивость (б) при температуре 800°С и различных скоростях газового потока:

1 — 0,18 м/с; 2 — 0,44 м/с; 3 — 0,59 м/с

первого этапа восстановления — окончанию превращения  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . По истечении первого этапа восстановления скорость реакции резко возрастает и соответствует второму этапу восстановления. При этом наблюдается четкая картина автокаталитического протекания процесса, что находится в соответствии с закономерностями, установленными Г. И. Чуфаровым [68] для реакции



Согласно полученным кинетическим кривым, изменяется удельная магнитная восприимчивость ильменита (рис. 8, б). Максимальным ее значениям отвечает окончание первого этапа восстановления, т. е. завершение превращения слабомагнитной окиси железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в сильномагнитную закись-окись  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Началу автокаталитической реакции (переходу  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в  $\text{FeO}$ ) соответствует резкое снижение удельной магнитной восприимчивости ильменита.

Кинетика восстановления окислов железа зависит от природы газа-восстановителя, его концентрации и температуры обжига (табл. 5). Кинетические кривые в этих случаях отражают с самого начала автокаталитический характер процесса восстановления, свидетельствующий об отсутствии первого этапа (рис. 9). Восстановление протекает зонально. Поэтому отсутствует стройная зависимость между удельной магнитной восприимчивостью ильменита и степенью восстановления. Повышение магнитных свойств ильменита происходит неэффективно.

Изменение удельной магнитной восприимчивости ильменита после восстановительного обжига при различных температурах показано на рис. 10. Обжиг осуществляли в токе смеси газов,

## Результаты магнетизирующего обжига ильменита при пониженных температурах

Время, мин	Содержание FeO, %	Содержание Fe <sub>мет.</sub> , %	Степень восстановления, %	Скорость восстановления, %/мин	Удельная магнитная восприимчивость, $\times 10^{-6}$ см <sup>3</sup> /г
В токе водорода (600°C)					
1	2,7	0,11	2,4	2,4	50
2	8,6	0,22	10,6	8,2	120
3	15,9	0,43	21,2	10,6	100
4	17,5	—	22,4	1,2	70
5	19,4	0,56	24,7	2,3	650
В токе генераторного газа (500°C)					
7	1,6	Следы	1,2	0,17	50
10	4,7	»	4,7	1,17	70
15	7,5	»	9,4	0,94	150
20	11,6	»	14,1	0,94	250
30	14,4	»	18,8	0,47	400
40	15,8	»	21,2	0,24	300
60	17,7	»	23,6	0,12	220

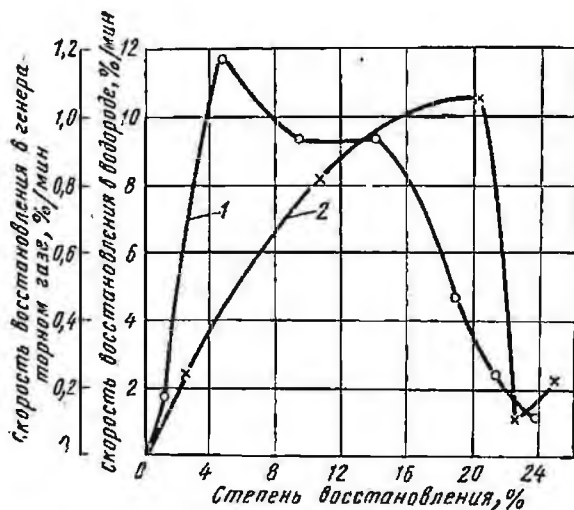


Рис. 9. Кинетические кривые восстановления сильноизмененного ильменита в генераторном газе (1) и водороде (2)

содержащей 10% CO и 90% CO<sub>2</sub>, полученной по реакции Белля-Будуара [69]. Эти кривые показывают, что эффективность повышения магнитных свойств ильменита после обжига при 800°C значительно выше, чем при температурах 600 и 700°C при любой степени восстановления (в исследуемом интервале). Макси-

мумы значений удельной магнитной восприимчивости ильменита при температурах 600 и 700°С сдвинуты от теоретической точки, соответствующей составу магнетита (11,1%), что говорит о заметном нарушении ступенчатого хода процесса восстановления. Этот факт можно объяснить замедляющим влиянием углекислоты на скорость восстановления, которое снижается с повышением температуры.

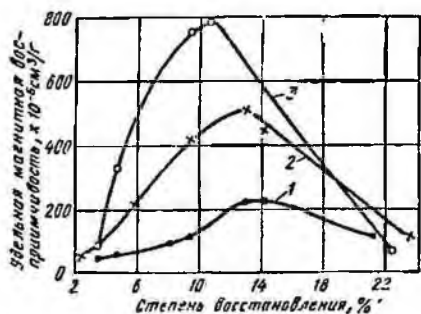


Рис. 10. Зависимость изменения удельной магнитной восприимчивости сильноизмененного ильменита от степени восстановления при различных температурах: 1 — 600°С; 2 — 700°С; 3 — 800°С

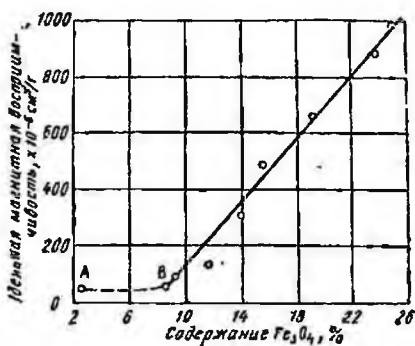


Рис. 11. Зависимость удельной магнитной восприимчивости восстановленного ильменита от содержания в нем Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Температура влияет не только на кинетику и механизм химических превращений при восстановительном обжиге ильменита, но и на стабилизацию кристалликов новой фазы, что также в значительной степени отражается на магнитных свойствах продукта обжига, повышая их. Так, восстановленный при температуре 600°С ильменит с удельной магнитной восприимчивостью  $150 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$  был подвергнут термической выдержке в течение 8 мин при температуре 800°С в атмосфере гелия. После такой обработки его удельная магнитная восприимчивость возросла до  $1700 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ .

На рис. 11 показана зависимость удельной магнитной восприимчивости восстановленного с различной степенью ильменита от расчетного содержания в нем магнетита при различном соотношении закисного и окисного железа. Участок кривой АВ соответствует индукционному периоду процесса восстановления, характерному для всякого автокаталитического процесса. Эмпирическая зависимость удельной магнитной восприимчивости восстановленного ильменита от концентрации в нем магнетита может быть выражена уравнением прямой

$$\chi = \chi_0 + (C_m - C_{m_0})k \cdot 10^{-6},$$

где  $\chi$  — удельная магнитная восприимчивость восстановленного

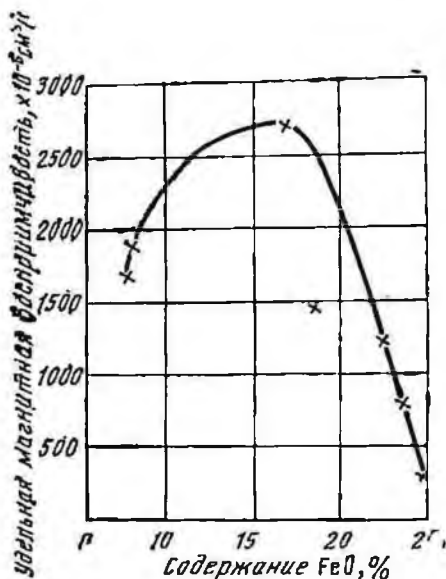
ильменита,  $\text{см}^3/\text{г}$ ;  $\chi_0$  — удельная магнитная восприимчивость природного ильменита до восстановления,  $\text{см}^3/\text{г}$ ;  $C_M$  — концентрация магнетита в восстановленном ильмените, %;  $C_{M_0}$  — концентрация магнетита в восстановленном ильмените в конце индукционного периода, %;  $k$  — постоянная величина.

Результаты изменения магнитных свойств малоруделизованного ильменита в процессе окислительного обжига приведены на рис. 12.

Обжиг проводили в токе воздуха в кипящем слое при температуре  $800^\circ\text{C}$ .

Данные рис. 12 показывают, что удельная магнитная восприимчивость малоизмененного ильменита после окислительного обжига также пропорциональна концентрации в нем магнетита. Однако в данном случае прямая зависимость между удельной магнитной восприимчивостью и расчетным содержанием магнетита в ильмените сохраняется не на всем протяжении их значений. Это можно объяснить тем, что дальнейшее окисление образовавшегося из закиси

Рис. 12. Изменение магнитных свойств ильменита от степени окисления



железа магнетита идет не ступенчато и, кроме того, может получиться сильномагнитный маггемит.

Магнитный анализ ильменитов после магнетизирующего обжига показал, что они относятся к типичным ферромагнетикам с жесткими ферромагнитными свойствами (рис. 13) [56]. Это свидетельствует о мелкодисперсности вновь образованной фазы магнетита [53, 70].

При охлаждении восстановленного ильменита на воздухе происходит также его существенное намагничивание.

В результате восстановительного обжига ильменита в токе смеси газов ( $3\% \text{CO} + 97\% \text{CO}_2$ ) при температуре  $700^\circ\text{C}$ , охлаждения его до температуры  $500^\circ\text{C}$  в токе углекислоты и далее — на воздухе удельная магнитная восприимчивость ильменита возрастает до  $600 \cdot 10^{-6} \text{см}^3/\text{г}$ , а содержание FeO составляет  $3,7\%$ . Выход магнитной фракции при напряженности магнитного поля  $4000 \text{Э}$  достигает  $68,9\%$ .

Если предположить, что магнитная восприимчивость ильменита обусловлена магнетитом, образованным за счет всего закисного железа, то при этом его удельная магнитная восприим-

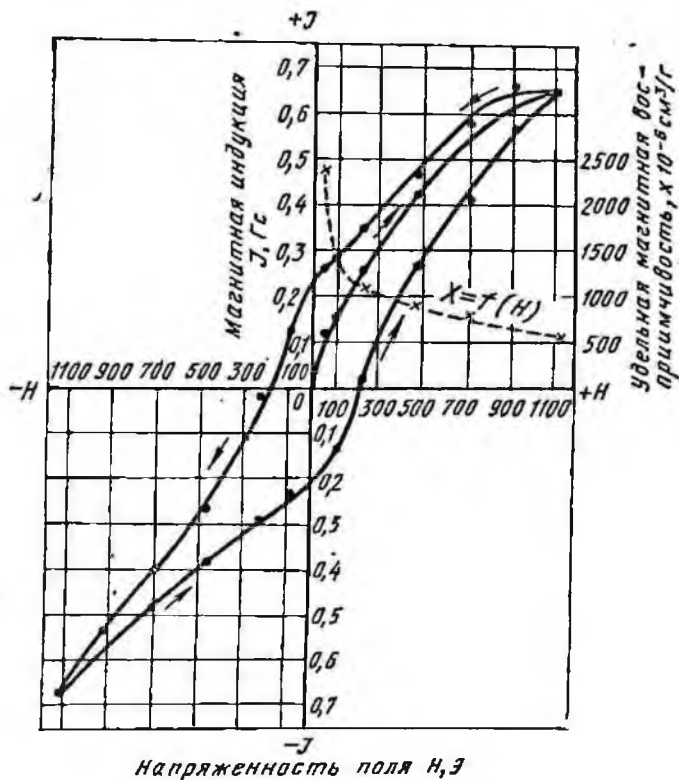


Рис. 13. Гистерезисные кривые ильменита после магнетизирующего обжига

чивость должна находиться на уровне  $300 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ , а выход магнитной фракции составлять 50%. В данном случае эти показатели значительно выше и с точки зрения образования магнетита не могут быть объяснены. Возможно, при охлаждении на воздухе произошла магнетизация ильменита за счет образования маггемита.

Таблица 6

Результаты восстановительного обжига ильменита в токе водорода

Температура, °C	Время, мин	Содержание $\text{Fe}_{\text{мет}}$ , %	Степень восстановления $\text{Fe}_{\text{мет}}/\text{Fe}_{\text{общ}}$ , %	Удельная магнитная восприимчивость, $\times 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$
1100	1	1,4	7,0	980
1100	3	2,9	14,2	1500
1100	4	3,3	16,2	2800
1100	7	7,7	38,0	4000
1000	5	4,3	21,0	3000
1000	15	14,6	72,0	6000

В табл. 6 приведены данные по повышению магнитных свойств ильменита в процессе восстановительного обжига с образованием металлического железа. Обжиг и охлаждение осуществляли в токе водорода.

С. А. Сысолятиным и М. Г. Исаковым [71] при более жестких условиях обжига: температуре  $1000^{\circ}\text{C}$  в течение 4 ч в токе водорода достигнуты большие значения удельной магнитной восприимчивости. Так, для ильменита одного из коренных месторождений Урала удельная магнитная восприимчивость до обжига составляла  $150 \cdot 10^{-6}$ , после обжига  $50\,000 \cdot 10^{-6}$   $\text{см}^3/\text{г}$ ; для ильменита россыпного месторождения Урала  $223 \cdot 10^{-6}$  и  $18\,900 \cdot 10^{-6}$   $\text{см}^3/\text{г}$  соответственно; для ильменита россыпного месторождения Украины  $112 \cdot 10^{-6}$  и  $8700 \cdot 10^{-6}$   $\text{см}^3/\text{г}$  соответственно.

Следует заметить, что при магнетизирующем обжиге ильменита до образования металлического железа наряду со значительным повышением магнитных свойств ильменита наблюдаются существенные фазовые превращения. Происходит глубокая вторичная рутилизация ильменита, когда основными фазами в нем становятся рутил и железо металлическое [58].

Значительное повышение магнитной восприимчивости ильменита при магнетизирующем обжиге можно использовать при обогащении для интенсификации магнитной сепарации и для улучшения качества товарных концентратов.

## 5. ОБЕСХРОМЛИВАНИЕ ИЛЬМЕНитОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

В производстве пигментной двуокиси титана сернокислотным способом жестко лимитируется содержание хрома в ильменитовом сырье, так как окись хрома является сильным зеленым пигментом. В большинстве случаев хром в ильменитовых концентратах содержится в виде индивидуализированных минералов группы хромшпинелидов, которые состоят из двух разновидностей, резко отличающихся по магнитным свойствам. При этом магнитная разность близка к хромпикотиту, а электромагнитная — к хромгерциниту [72]. Сильномагнитная разность, составляющая 4%, имеет удельную магнитную восприимчивость  $10\,000 \cdot 10^{-6}$   $\text{см}^3/\text{г}$ , средняя разность, составляющая 72%,  $105 \cdot 10^{-6}$   $\text{см}^3/\text{г}$ , немагнитная разность, составляющая 24%,  $30-50 \cdot 10^{-6}$   $\text{см}^3/\text{г}$  [73].

Магнитное фракционирование смеси ильменита и хромшпинелидов показало, что отделить основную массу хромшпинелидов от ильменита, имеющего удельную магнитную восприимчивость  $60 \cdot 10^{-6}$   $\text{см}^3/\text{г}$ , простой магнитной сепарацией невозможно.

При восстановительном магнетизирующем обжиге ильменитового концентрата происходит селективное увеличение магнитных свойств ильменита. При этом удельная магнитная восприимчивость основной массы хромшпинелидов уменьшается при-

мерно втрое. Значительно понижается удельная магнитная восприимчивость магнитной разности (с  $10\,000 \cdot 10^{-6}$  до  $3700 \times 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/г). При окислительном обжиге удельная магнитная восприимчивость основной массы хромшпинелидов несколько повышается (с  $105 \cdot 10^{-6}$  до  $150 \cdot 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/г). При глубоком восстановительном обжиге до образования металлического железа в ильмените и хромшпинелидах их магнитная восприимчивость резко возрастает, но у хромшпинелидов она все-таки отстает.

С помощью окислительного обжига может быть обесхромлен концентрат, содержащий 84,3% ильменита (50% TiO<sub>2</sub>) и 8,1% хромшпинелидов (2,4% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [74]. Концентрат состоит в основном из слабоизмененных разностей ильменита. Встречаются и сильнолейкоксенизированные зерна светлой окраски. Гранулометрический состав концентрата следующий: класс 15+0,063 мм составляет 84%; класс —0,063 мм составляет 16%.

Окислительный обжиг осуществляли в кипящем слое при температуре 800°С в течение 4 мин при скорости воздуха в слое 0,2 м/с. На обжиг поступала немагнитная фракция после предварительной магнитной сепарации концентрата при напряженности магнитного поля 3000 Э, проводившейся для выделения сильномагнитной разности хромшпинелидов. В результате сепарации удалось удалить 14,6% минералов хрома.

Удельная магнитная восприимчивость концентрата (немагнитная фракция предварительной сепарации) после обжига увеличилась с  $300 \cdot 10^{-6}$  до  $2270 \cdot 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/г. В результате последующей магнитной сепарации при напряженности магнитного поля 1500 Э получен очищенный ильменитовый концентрат, содержащий 99,55% ильменита и 0,45% хромшпинелидов (0,2% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [72]. Аналогичные результаты достигнуты при очистке ильменитового концентрата, полученного из песков подводных морских россыпей.

В табл. 7 представлены результаты обесхромливания ильменитовых концентратов после высокотемпературного восстановительного магнетизирующего обжига [75].

Обжиг осуществляли в лабораторной трубчатой электрической печи. В качестве восстановителя использовали газообразный водород. При обжиге в интервале температур 500—700°С магнитная восприимчивость ильменитового концентрата увеличилась примерно вдвое. При температуре 1000°С и продолжительности обжига 4 ч магнитная восприимчивость концентрата повысилась в несколько десятков раз, что позволило осуществить его дальнейшую магнитную сепарацию в слабом магнитном поле при напряженности 600—800 Э.

Эта схема очистки ильменитовых концентратов проверена авторами в промышленном масштабе на Красноярской обогатительной фабрике (рис. 14). Восстановительный обжиг проводили в трубчатой вращающейся печи длиной 30 м, диаметром 2,2 м, с частотой вращения 0,33 об/мин. Производительность

Результаты магнитной сепарации концентратов после восстановительного обжига

Место- рождение	Продукт	Выход, %	Содержание, %				Извлечение, %			
			TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>мет</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>мет</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
А	Титановый концентрат I (магнитная фракция)	73,00	53,40	42,22	0,025	0,70	86,00	82,60	13,60	44,30
	Титановый концентрат II (немагнитная фракция)	17,34	40,44	37,20	0,77	13,10	14,00	17,40	86,40	55,70
	Потери при обжиге	9,66	—	—	—	—	—	—	—	—
	Исходный концентрат	100,00	46,00	37,25	0,134	2,78	100,00	100,00	100,00	100,00
Б	Титановый концентрат I (магнитная фракция)	81,50	54,00	38,59	0,075	0,53	94,70	94,70	0,28	40,65
	Титановый концентрат II (немагнитная фракция)	10,10	24,45	17,52	25,35	3,22	5,30	5,30	99,72	59,35
	Потери при обжиге	8,40	—	—	—	—	—	—	—	—
	Исходный концентрат	100,00	46,47	33,19	2,62	1,06	100,00	100,00	100,00	100,00
В	Титановый концентрат I (магнитная фракция)	54,00	68,50	—	1,16	1,32	66,50	—	9,80	15,80
	Титановый концентрат II (немагнитная фракция)	36,00	52,10	—	16,00	10,60	33,50	—	90,20	84,20
	Потери при обжиге	10,00	—	—	—	—	—	—	—	—
	Исходный концентрат	100,00	55,74	20,64	6,40	4,52	100,00	100,00	100,00	100,00



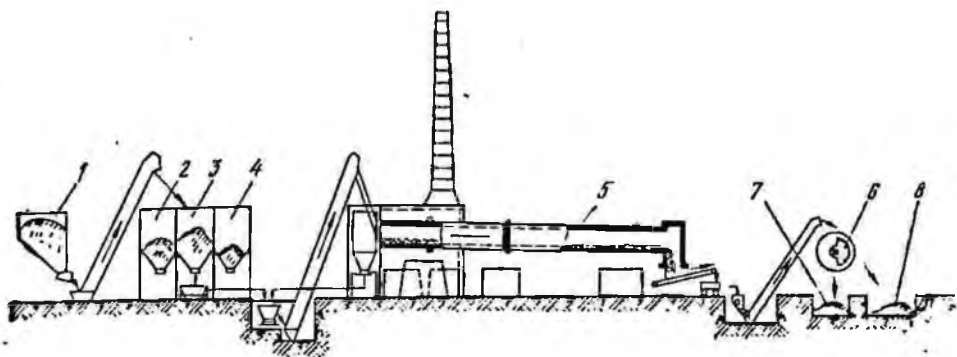


Рис. 14. Схема цепи аппаратов для очистки титановых концентратов от вредных примесей:

1, 3 — бункера для черного титанового концентрата; 2, 4 — бункера соответственно для горячего и возврата; 5 — обжигательная печь; 6 — магнитный сепаратор; 7, 8 — приемники для продуктов магнитной сепарации

печи составляла 1,5 т/ч. Температура обжига  $1050^{\circ}\text{C}$  обеспечивалась сжиганием генераторного газа в центральной горелке печи при расходе  $1320\text{ м}^3/\text{ч}$ . В качестве восстановителя использовали жирный уголь при 30%-ном расходе от массы обжигаемого материала. Продолжительность обжига 6 ч. Авторы работы [75] утверждают, что проверенный обжиг-магнитный метод очистки является эффективным также для отделения кремнезема, фосфора и хрома.

Аналогичные результаты получены при промышленных испытаниях по обесхромливанью ильменитового концентрата россыпного месторождения с применением в качестве восстановителя неконверсированного природного газа. Обжиг осуществляли в кипящем слое до образования металлического железа [76].

В. И. Кармазин и др. [77] для увеличения разницы в магнитной восприимчивости разделяемых минералов магнитную сепарацию коллективного концентрата осуществляли при различной температуре. Ими установлено, что с повышением температуры сепарируемой смеси при постоянной напряженности магнитного поля 4 тыс. Э выделение ильменита и ставролита в магнитную фракцию уменьшается. Извлечение же хромита практически остается неизменным и в связи с этим содержание хромита в магнитной фракции увеличивается. Двукратная пересортировка немагнитной фракции, подогретой до  $300^{\circ}\text{C}$ , позволила выделить в магнитную фракцию до 90% хромита, 5—7% ильменита, 2—3% ставролита. Исследования показали, что, применяя предварительный нагрев, можно разделить близкие по магнитным свойствам минералы — ильменит и хромит, которые при обычных условиях не разделяются магнитной сепарацией. Магнитная сепарация подогретого до  $300\text{—}320^{\circ}\text{C}$  ильменитового концентрата, содержащего 4—6% хромита, позволила снизить содержание его в немагнитной фракции до 0,2—0,3%.

## 6. ОБОГАЩЕНИЕ ЛЕЙКОКСЕНОВЫХ РУД С ПРИМЕНЕНИЕМ ОБЖИГА И МАГНИТНОЙ СЕПАРАЦИИ

Исследуемые руды состоят из кварца, слюдистых сланцев, слюдистых кварцитов и лейкоксена [78]. Зерна лейкоксена представляют собой мелкозернистый агрегат рутила и кварца. При образовании песчаников их основной рудной составляющей являлся ильменит, который затем в результате выщелачивания обеднялся железом. Освободившиеся в ильмените поры постепенно заполнялись кварцем, что объясняет его тонкое прорастание в зернах лейкоксена. В конечном итоге фаза ильменита как самостоятельная исчезла, а образовалась новая фаза — рутил. Крупность зерен руды составляет 0,43—0,2 мм.

В процессе разработки схемы обогащения были использованы методы флотации и гравитация на концентрационном столе. Ни один из указанных методов не позволил получить приемлемых результатов как по качеству концентратов, так и по извлечению титана.

На основании исследований рекомендована, как наиболее эффективная, обжигмагнитная схема обогащения лейкоксеносодержащих руд (рис. 15). Восстановительный обжиг осуществляли при температуре 1150°С в течение 1,5 ч. Восстановителем служил нефтяной кокс. В результате последующей сухой магнитной сепарации при напряженности 2000 Э получили концентрат состава, %:  $TiO_2$ —42,3,  $Fe_2O_3$ —14,4,  $SiO_2$ —34,2,  $Al_2O_3$ —9. Извлечение  $TiO_2$  при этом составило 80%. Без восстановительного обжига таких результатов обогащения полу-

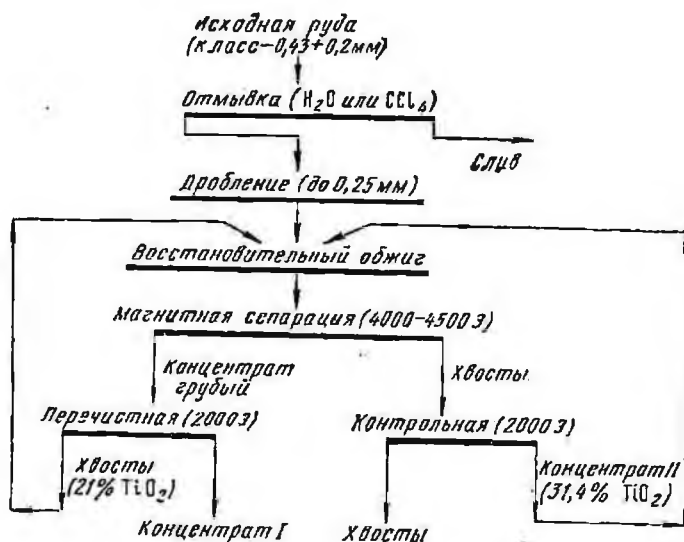


Рис. 15. Схема обогащения лейкоксеносодержащей руды

чить не удалось даже в поле более высокой напряженности. В дальнейшем высокотемпературный обжиг в этой схеме был заменен низкотемпературным ( $600^{\circ}\text{C}$ ) окислительно-восстановительным обжигом. Содержащаяся в руде закись железа, относительно трудно восстанавливаемая до металла, вначале окислялась до окиси железа. Затем окись железа восстанавливалась до сильномагнитного магнетита. Продолжительность обжига удалось снизить до 10 мин.

С. А. Сысолятин [79] подверг исследованию лейкоксен-сидеритовые песчаники. Лейкоксен содержит тонкие включения кварца, не превышающие 2—3 мкм, что весьма затрудняет очистку от кремнезема лейкоксенового концентрата методами механического обогащения. Обогащаемость песчаников исследовали различными методами. Наиболее эффективной оказалась флотация в щелочной среде с применением эмульсии керосина с олеиновой кислотой в качестве собирателя. При этом выделили коллективный лейкоксен-сидеритовый концентрат, содержащий 34—38%  $\text{TiO}_2$  при извлечении 85%. Для разделения железных и титановых минералов коллективный концентрат подвергли селективной флотации (прямой или обратной). Однако получить приемлемых результатов при флотационной доводке коллективного концентрата не удалось из-за недостаточного (60%) извлечения титана из него в конечный концентрат и получения некондиционных железосодержащих продуктов.

Лучшие результаты по доводке коллективного концентрата получены обжигмагнитным методом. При восстановительном обжиге сидерит легко превращается в магнетит. Его магнитная восприимчивость при этом увеличивается в 2000 раз. При последующей магнитной сепарации получен товарный железный концентрат, содержащий 48% Fe при извлечении 70%. Немagnetный продукт представляет титановый концентрат, содержащий 50%  $\text{TiO}_2$  при извлечении 82%. Обжиг облегчает последующее обескремнивание концентрата выщелачиванием, так как способствует растрескиванию силикатного цемента.

Известны работы [80] по магнетизирующему обжигу титаносодержащих продуктов в индукционной печи без восстановителя. По-видимому, в данном случае магнетизация продукта обжига происходит только в результате изменения кристаллической структуры минерала без химических превращений. Так, если после восстановительного магнетизирующего обжига и последующей магнитной сепарации рутило-цирконового концентрата получен рутиловый концентрат с содержанием  $\text{TiO}_2$  79,5% и  $\text{ZrO}_2$  0,5%, то после индукционного нагрева с последующей сепарацией содержание  $\text{TiO}_2$  в концентрате повысилось до 90%, а содержание  $\text{ZrO}_2$  снизилось до 0,2%. Аналогичная эффективность индукционного нагрева получена при доводке лейкоксенсодержащих песчаников.

## 7. ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА МИНЕРАЛОВ ПЕРЕД ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СЕПАРАЦИЕЙ

Электропроводность некоторых минералов-полупроводников можно изменять в широких пределах нагреванием.

Т. Б. Тарасова [81, 82] изучала возможность селекции рутила, лейкоксена, а также касситерита и золота электрической сепарацией с применением предварительной термической обработки. Эти минералы в естественном состоянии имеют близкие значения электропроводности (касситерит  $10^{-7}$ , рутил и лейкоксен  $10^{-10}$  Ом $^{-1}$ .см $^{-1}$ ) и электрической сепарацией не разделяются.

Термическую обработку минералов крупностью  $-0,25 + 0,15$  мм с влажностью 0,2—0,3% проводили при температуре 100—800°С продолжительностью от 15 мин до 4 ч. Электрическую сепарацию осуществляли на лабораторном сепараторе ПС-1 в комбинированном электрическом поле и в поле коронного разряда. Термическая обработка в указанных условиях практически не влияет на поведение касситерита при электрической сепарации и он полностью выделяется в проводниковую фракцию. Поведение рутила и лейкоксена при электрической сепарации существенно зависит от условий термической обработки. Сравнительные опыты, проведенные при оптимальной для этих минералов частоте вращения осадительного электрода 140 об/мин и силе коронного тока 40—60 мА, показали, что с повышением температуры минералов до 400°С уменьшается их выход в проводниковую фракцию. При температуре выше 600°С увеличивается выход рутила и лейкоксена в проводники. Температурная зависимость выхода рутила и лейкоксена в проводниковую фракцию установлена как в комбинированном электрическом поле, так и в поле коронного разряда при различной полярности электродов.

Наиболее существенное изменение поведения рутила и лейкоксена характерно для прокаленных и неохлажденных минералов. На основании этого автором разработан способ отделения рутила и лейкоксена от касситерита в комбинированном электрическом поле при температуре 200°С.

Опыты показали, что 95% касситерита переходят в проводниковую фракцию (при содержании в ней до 92% касситерита), а лейкоксен и рутил до 92,8—94,9% — в непроводниковую фракцию (при содержании в ней лейкоксена и рутила до 96—97%). Увеличение электропроводности минералов при температурах выше 400°С обусловлено, по-видимому, увеличением числа и подвижности свободных электронов в минералах. Отличие же поведения прокаленных минералов от непрокаленных при электрической сепарации можно объяснить изменениями в поверхностных слоях минералов (окисление, удаление капиллярной и кристаллизационной воды).

Коллективный концентрат, полученный при обогащении титано-цирконовых песков одного из месторождений, доводили известными методами обогащения (гравитацией, электрической и магнитной сепарациями). Относительно легко был выделен ильменитовый концентрат. Разделить цирконо-рутиловый продукт на качественные концентраты не удалось, так как значительная часть циркона уходила в проводники, а рутила — в непроводники.

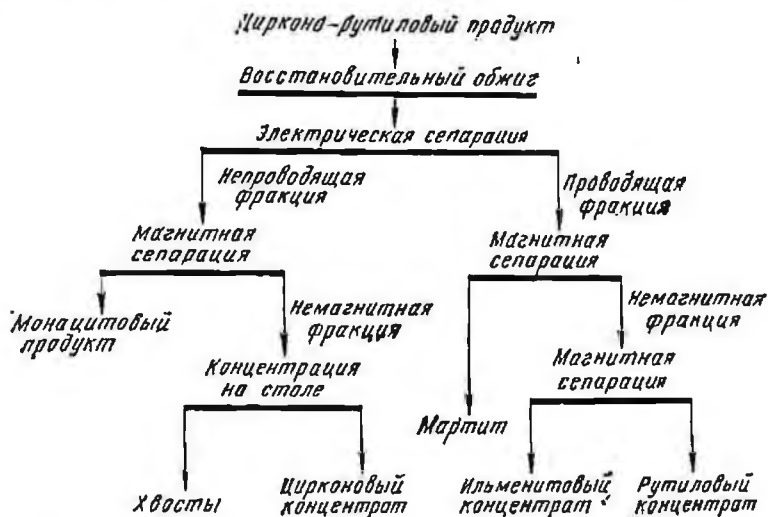


Рис. 16. Схема разделения цирконо-рутилового продукта

В результате предварительных исследований был рекомендован восстановительный обжиг цирконо-рутилового продукта перед электрической сепарацией. Обжиг осуществляли в кипящем слое при температуре  $900^{\circ}\text{C}$  в течение 20 мин в среде генераторного газа. Затем, применяя те же методы доводки, удалось получить кондиционные цирконовый и рутиловый концентраты (рис. 16). При этом извлечение циркона в концентрат, содержащий 94,5% циркона, составило 88,3%, извлечение рутила в концентрат, содержащий 97% рутила, — 72,3%. Установлено, что окислительный обжиг при последующем разделении приемлемых результатов не обеспечивал.

## 8. ОБЖИГМАГНИТНЫЙ МЕТОД ДОВОДКИ ЦИРКОНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Циркон — главный промышленный минерал циркония добывается преимущественно из прибрежно-морских россыпей, в которых он концентрируется совместно с минералами титана — рутилом и ильменитом.

Коллективные черновые концентраты, получаемые при обогащении комплексных титано-циркониевых песков по развернутым гравитационным схемам, обладают, как правило, сложным минеральным составом и доводятся методами магнитной, элект-

рической, трибоэлектрической сепарации, гравитации, флотации и др. [66].

Наряду с перечисленными методами для улучшения последующего разделения мелкозернистых циркона и рутила может быть эффективно использован обжигмагнитный способ, предложенный С. А. Сысолятиным [83]. Предпосылкой для применения этого метода является присутствие в рутиле окислов железа  $Fe_2O_3$ , связанных с микровключениями гидроокислов железа и гематита. Их содержание в рутиле достигает 1,39—2,13%, тогда как в цирконе оно не превышает 0,05%. При восстановительном обжиге концентрата, проводимом в трубчатых печах в токе водорода при температуре  $900^\circ C$ , в течение 2 ч, удельная магнитная восприимчивость рутила возросла с  $4,35 \cdot 10^{-6}$  до  $130 \times 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ , у циркона она сохранила почти прежнее значение —  $1,90—2,15 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ . Такое увеличение магнитной восприимчивости рутила связано с превращением при обжиге немагнитных окислов железа в магнитные модификации — магнетит или металлическое железо.

Магнитная сепарация обожженных грубых цирконовых и рутиловых концентратов, проведенная на индукционно-роликовом сепараторе при напряженности магнитного поля 8000 Э, позволила получить результаты, приведенные в табл. 8.

Таблица 8

Результаты перемешки грубых цирконового и рутилового концентратов после восстановительного обжига

Концентрат	Выход, %	Содержание, %			Извлечение, %		Удельная магнитная восприимчивость, $\times 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$
		TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Fe	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	
Рутиловый	5,0	75,0	0,82	2,13	87,5	0,1	50
Цирконовый	95,0	0,57	64,0	0,04	12,5	99,9	3
Грубый цирконовый	100,0	4,29	60,84	0,14	100,0	100,0	5,35
I рутиловый	70	75,12	0,40	2,40	70,06	7,9	50
II рутиловый	25,0	89,40	0,40	2,10	29,90	2,9	20
Цирконовый	5,0	0,60	63,5	0,04	0,04	89,2	3,6
Грубый рутиловый	100,0	74,93	3,55	2,20	100,0	100,0	40

Таким образом, применение этого метода позволяет достаточно эффективно разделить циркон и рутил.

В ряде случаев потребители цирконовых концентратов предъявляют весьма жесткие требования к содержанию в них вредных примесей. В частности для производства электроплавящихся огнеупоров типа «бакор» требуются особо чистые цирконовые концентраты с содержанием суммы окислов титана и железа не более 0,1% (примеси снижают в 3—4 раза срок

службы стекловаренных печей и ухудшают качество получаемого стекла).

Обычными методами обогащения пока не удалось достичь такого качества цирконового концентрата, особенно по содержанию титана, которое в лучшем случае составляет 0,25—0,3%. Для получения сверхчистых цирконовых концентратов применили обжигмагнитный метод.

Исследования [84], проведенные на одной из проб цирконового концентрата, показали, что в нем помимо циркона содержится в небольшом количестве другие минералы-примеси, %: циркона — 93,6, малакона — 4,0, рутила — 0,5, лейкоксена — 0,6, монацита — 0,2, дистена — 1,0, прочих (шпинель, ставролит, турмалин) — 0,1. Химический состав концентрата, %:  $ZrO_2$  — 63,3,  $Fe_2O_3$  — 0,2,  $TiO_2$  — 0,65,  $Al_2O_3$  — 0,6;  $SiO_2$  — 35,0.

Титан в концентрате на 95% связан со свободными зернами рутила и лейкоксена, остальная же часть рассеяна в других минералах. Железо входит в состав минералов-примесей: рутила, лейкоксена, ильменита, магнетита, ставролита, турмалина, шпинели. До 75% железа находится в свободных зернах перечисленных выше минералов. До 30% железа от общего количества, содержащегося в концентрате, связано с микровключениями в цирконе и дистене таких минералов, как магнетит, ильменит, рутил.

Поскольку подавляющее количество титана и железа в цирконовом концентрате связано с примесями обособленных минералов, применяя обжигмагнитный метод очистки, можно получить высококачественный цирконовый концентрат (табл. 9).

В лабораторных условиях обжиг осуществляли на установке, состоящей из трубчатого нагревателя сопротивления, в который помещали кварцевый реактор кипящего слоя диаметром 30 мм. Газораспределителем служила пористая кварцевая перегородка, под которую подавали природный газ. Количество его регулировали расходомером (1—1,5 л/мин). Скорость газа в слое составляла 0,2 м/с, продолжительность обжига 20 мин.

Концентрат после обжига охлаждали сначала в токе природного газа до температуры 200°С (во избежание окисления), потом на воздухе. Охлажденный концентрат подвергали магнитной сепарации на индукционно-роликовом сепараторе при напряженности 11 тыс. Э. В табл. 10 приведены результаты очистки цирконового концентрата в зависимости от температуры обжига.

Из приведенных в табл. 10 данных следует, что восстановительный обжиг при температуре 1000°С и последующая магнитная сепарация обеспечивают необходимую степень очистки концентрата от титана. Железо эффективно удаляется и после обжига при более низких температурах (825—850°С).

Материал после восстановительного обжига при температуре 800—825°С имеет серо-черный, при температуре 850—

Таблица 9

Содержание железа и удельная магнитная восприимчивость минералов [84]

Минерал и продукт	Содержание, %		Удельная магнитная восприимчивость, $\times 10^{-8}$ см <sup>3</sup> /г	
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	до обжига	после обжига
Ильменит	28,8	0,72	70,0	3340
Рутил	0,8—1,3	0,35	1,7	47,0
Лейкоксен	2,7	0,70	40,0	Не определено
Хромшпинелиды	40,0	Не обнаружено	105,0	2200
Монацит	0,6—4,5	То же	9,7	17,3
Дистен	До 1,0	»	0,0	7,5
Ставролит	До 15,0	»	24,0	820
Цирконовый концентрат	0,2	»	2,9	74,5
Магнитная фракция	1,3	»	—	112
Немагнитная фракция (циркон)	0,04	»	—	1,5

Таблица 10

Результаты очистки цирконового концентрата

Температура, °С	Выход, %	Содержание в немагнитной фракции, %	
		TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>общ</sub> в пересчете на Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
800	94,9	0,25	0,06
825	96,5	0,25	0,04
850	95,8	0,20	0,04
900	94,6	0,11	0,04
950	89,4	0,10	Не определено
1000	88,0	0,06	0,04

1000°С — жирно-черный цвет и содержит от 1,0 до 1,5% сажи вследствие термической диссоциации метана, которая начинается при температуре 683°С [85]. Сажистый углерод повышает магнетизацию концентрата за счет прямого восстановления железа в примесях. Поэтому реакция разложения части метана на атомарный углерод и водород является желательной. Для удаления сажи немагнитную фракцию (очищенный концентрат) прокаливали при температуре 800—900°С в течение 20—30 мин при доступе воздуха. В результате получили цирконовый концентрат необходимого качества по примесям и окраске. Природный циркон (концентрат) имеет преимущественно розоватую окраску, которая считается некоторыми потребителями нежелательной. После прокаливания розоватый оттенок



циркона исчезает и концентрат приобретает белый цвет. Вероятно, при указанной температуре прокаливания происходит разрушение в кристаллах циркона парамагнитных центров, обуславливающих окраску [86]. Очищенный цирконовый концентрат состоит практически из двух минералов — циркона и дистена. Извлечение  $ZrO_2$  составило 86%.

Магнитная фракция после сепарации обожженного цирконового концентрата содержала, %: циркона (преимущественно с включениями железа и титана) до 64, малакона — 16, рутила — 5, лейкоксена — 5, дистена — 5, ставролита — 1,5, монацита — 3,5. Потери  $ZrO_2$  с этой фракцией составили до 14%, поэтому доизвлечение циркона из нее представляет практический интерес. В табл. 11 представлены результаты доизвлечения циркона

Таблица 11

Результаты доводки магнитной фракции электрической сепарацией

Продукт	Выход, %	Содержание, %			Извлечение, %		
		$ZrO_2$	$TiO_2$	$Fe_{общ}$	$ZrO_2$	$TiO_2$	$Fe_{общ}$
Проводники	17,7	31,7	42,0	2,5	10,0	88,4	73,0
Непроводники	82,3	61,5	1,2	0,2	90,0	11,6	27,0
Исходный	100,0	56,10	8,43	0,61	100,0	100,0	100,0

из магнитной фракции электрической сепарацией при условии: напряжение 30 кВ, частота вращения осадительного электрода 400 об/мин, температура 200°С.

Таким образом, из магнитной фракции удалось получить цирконовый концентрат с извлечением 13% от исходного. Аналогичные результаты дает доводка магнитной фракции магнитной сепарацией.

Следует отметить, что в очищенном по обжигмагнитной схеме цирконовом концентрате снижается радиоактивность (на 0,02 экв. % Th) вследствие удаления монацита и малакона и наполовину — содержание алюминия из-за удаления дистена [87].

На рис. 17 приведена принципиальная технологическая схема очистки цирконового концентрата. Эта схема (за исключением доводки магнитной фракции) проверена в опытно-промышленном масштабе. На рис. 18 представлен общий вид опытно-промышленной установки обжига. Реактор кипящего слоя представляет собой реторту, отлитую из специальной стали с внутренним диаметром 1000 мм и высотой 3200 мм. Газораспределительная решетка беспровального типа, колпачковая. Загрузка исходного концентрата из бункера осуществлялась самотеком по трубе, дозировка питания — пробковым краном.

Обожженный концентрат разгружали через сливную трубу на высоте 2000 мм. Охлаждение концентрата осуществлялось в

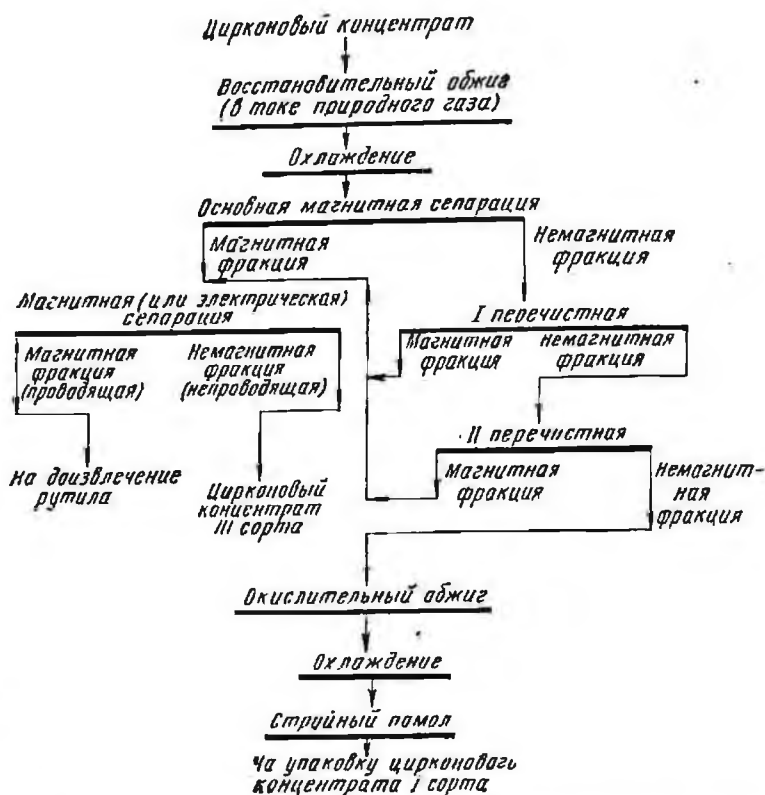


Рис. 17. Технологическая схема очистки цирконового концентрата

водотрубном холодильнике. Природный газ для восстановления и создания кипящего слоя подавали в реактор автономно снизу под газораспределительную решетку. Отработанный газ поступал вместе с концентратом в холодильник, далее — в циклоны для очистки и направлялся на дожигание в топку котла (ДВК-10-13), в предтопок которого помещена реторта реактора.

#### Условия обжига

Температура, °С:	
концентрата в слое . . . . .	930—950
в предтопке котла . . . . .	1240—1250
охлажденного концентрата . . . . .	100
Производительность установки, т/ч . . . . .	1
Расход газа на восстановление, м <sup>3</sup> /ч . . . . .	100
Давление газа:	
под решеткой (избыточное), кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	0,5
над слоем, мм вод. ст. . . . .	130
Содержание сажи в восстановленном концентрате, % . . . . .	1
Время пребывания концентрата в реакторе, ч . . . . .	3

Такая конструкция узла обжига позволяет полностью утилизировать отработанный при восстановлении природный газ. Охлажденный концентрат при помощи шнека и скреперной

тележки транспортировался в бункер обожженного концентрата.

Магнитную сепарацию обожженного концентрата можно осуществлять на стандартном оборудовании (сепараторы ЭРС-6 или 159-СЭ), прокалывание — во вращающихся барабанных печах. Результаты опытно-промышленной проверки подтвердили данные лабораторных исследований. Очищенная опытная партия цирконового концентрата получила положительную оценку потребителей.

### 9. МЕТОДЫ ДОВОДКИ - БАДДЕЛЕИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ДО ТЕХНИЧЕСКОЙ ДВУОКСИ ЦИРКОНИЯ

В настоящее время сырьем для производства циркония, его солей и двуокиси циркония является в основном циркон, в котором содержится 65%  $ZrO_2$ . Правда, за рубежом (Бразилия) известно цирконо-бадделееитовое месторождение, из руд которого несложными приемами обогащения получают так называемый цирконитовый концентрат, представляющий собой смесь циркона и бадделейта, с содержанием 83%  $ZrO_2$  [21]. Этот концентрат в дальнейшем перерабатывается так же, как и цирконитовый.

Двуокись циркония, обладая весьма высокой температурой плавления (2700—2900° С), представляет собой незаменимый компонент для производства огнеупоров и электрокерамики [88]. Производство двуокиси циркония из цирконовых концентратов осуществляется по сложным технологическим схемам. Наиболее эффективным является способ хлорирования цирконового концентрата, включающий следующие операции: измельчение кон-

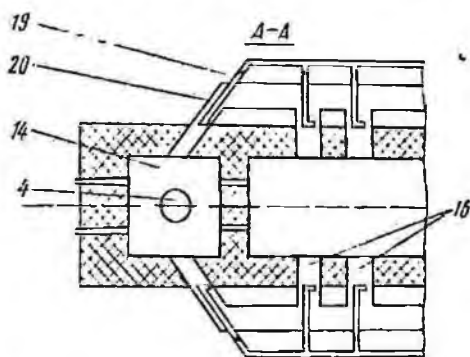
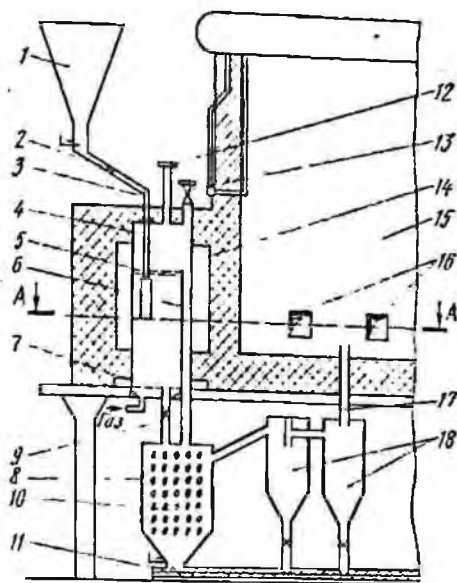


Рис. 18. Опытно-промышленная установка для обжига в кипящем слое: 1 — бункер; 2 — питатель; 3 — загрузочная труба; 4 — реактор; 5 — уровень слоя; 6 — сливная труба; 7 — газораспределительная решетка; 8 — водяная рубашка; 9 — аварийная выгрузка; 10 — холодильник; 11 — шток; 12 — проботборник; 13 — смотровое окно; 14 — предтопок котла; 15 — топка; 16 — окно для форсунок; 17 — сброс газов в топку; 18 — циклоны; 19 — газопровод; 20 — воздухопровод

центра, его брикетирование с восстановителем, хлорирование при температуре 900—1000°С с получением тетрахлоридов циркония и кремния, гидролиз  $ZrCl_4$  с выделением в осадок гидроокиси циркония и ее прокаливании [28].

Природная двуокись циркония — бадделит по сравнению с цирконом несомненно представляет собой более качественное сырье. Практическая ценность его повысилась бы в еще большей степени, если бы удалось получить методами обогащения бадделитовый концентрат, аналогичный по своему химическому составу технической двуокиси циркония.

Для оценки принципиальной возможности использования в промышленности непосредственно бадделита взамен двуокиси циркония было проведено детальное исследование физических свойств и химического состава минерала [89—91]. В бадделитах всех изученных месторождений содержатся примеси, %:  $SiO_2$  до 1,28,  $TiO_2$  до 1,65,  $Al_2O_3$  — 0,10—0,43,  $Fe_2O_3$  — 0,08—2,1,  $CaO$  до 0,8. Некоторые авторы считают, что кальций и кремний присутствуют в кристаллической решетке бадделита и включают их в кристаллохимическую формулу [90]. Таким образом, если основываться на литературных материалах и учесть к тому же неполноту имеющихся анализов бадделитов (в частности, нет данных по содержанию таких примесей, как S,  $P_2O_5$ , U, Th), то следует полагать принципиально невозможным получение методами химического обогащения концентратов, отвечающих требованиям технических условий на техническую двуокись циркония.

Однако проведенные минералогические исследования по выделению максимально чистых монофракций бадделита и их химический анализ (табл. 12) показали, что все пробы минерала из главных разновидностей железных руд месторождения по химическому составу близки между собой и характеризуются весьма незначительными содержаниями магния, кальция, алюминия, железа, титана и фосфора, которые не превышают допустимых содержаний, определяемых техническими условиями на двуокись циркония. Согласно ЦМТУ 05-190-69 количество примесей для двуокиси циркония второго сорта ЦРО-2 не должно превышать следующих предельных значений, %:  $TiO_2$  — 0,1;  $Fe_2O_3$  — 0,1;  $MgO$  — 0,1,  $CaO$  — 0,1,  $SiO_2$  — 0,3,  $P_2O_5$  — 0,2,  $SO_3$  — 0,2; п. п. п. — 0,5. В случае использования  $ZrO_2$  для производства плавяных огнеупоров содержания  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$  не лимитируются.

Из данных табл. 12 видно, что разнообразные примеси, содержащиеся в бадделитовых концентратах, связаны преимущественно с сопутствующими минералами, а сам бадделит отличается чистотой химического состава. Это указывает на возможность получения технической двуокиси циркония из бадделитовых концентратов, не прибегая к вскрытию минерала, а применяя методы химического обогащения.

Таблица 12  
Химический состав разновидностей бадделента, %

Компонент	Апатито-форстерито-магнетитовая руда	Кальцито-магнетитовая руда	Форстерито-магнетитовая руда	Апатито-форстеритовая порода с магнетитом	Концентрат
MgO	0,01	0,02	0,08	0,04	0,05
CaO	0,02	0,02	0,04	0,04	0,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,04	0,03	0,20	0,05	0,03
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05	0,06	0,10	0,06	0,09
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03	0,05	0,03	0,03	0,06
SiO <sub>2</sub>	0,88	0,88	1,50	0,33	0,35
ZrO <sub>2</sub>	96,93	96,59	95,97	97,22	97,34
HfO <sub>2</sub>	1,41	1,42	1,44	1,62	1,50
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,20	0,36	0,25	0,22	0,20
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,03	0,12	0,10	0,09	0,08
K <sub>2</sub> O	0,04	0,04	0,05	0,03	0,04
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01
S	0,14	0,12	0,08	0,08	0,05
U	Не определено	Не определено	Не определено	Не определено	0,02
Th	То же	То же	То же	То же	0,007
П. п. п.	0,10	0,25	0,12	0,15	0,15

<sup>1</sup> Содержание ZrO<sub>2</sub> определено по разнице между 100% и суммой остальных окислов.

Обогащение железных руд, содержащих в среднем 0,18% ZrO<sub>2</sub>, осуществляли по технологической схеме, описанной в работах [21, 92]. Выделение магнетита проводили магнитной сепарацией. При этом с концентратом теряется от 4 до 13% ZrO<sub>2</sub>, а ее преобладающее количество выделяется в немагнитные хвосты, имеющие следующий химический состав, %: ZrO<sub>2</sub> — 0,3, CaO — 28,14, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — 12,22, SiO<sub>2</sub> — 12,96, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 4,2, FeO — 3,04, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 1,73, TiO<sub>2</sub> — 0,22, K<sub>2</sub>O — 0,7, Na<sub>2</sub>O — 0,1, S — 0,49, CO<sub>2</sub> — 15,45.

Хвосты доизмельчают до 0,3 мм для освобождения от сростков апатита и бадделента и обогащают на винтовых сепараторах. Черновые концентраты винтовых сепараторов перечищают на концентрационных столах. Концентраты столов подвергаются магнитной сепарации для выделения оставшихся сильномагнитных минералов. Далее их подвергают трехкратной перечистке на концентрационных столах и получают продукт, содержащий 68—72% ZrO<sub>2</sub> при извлечении 50—65%. Его дальнейшую доводку осуществляли магнитной сепарацией в сильном поле при напряженности 10—12 тыс. Э.

В конечном бадделентовом концентрате, согласно данным химического и количественного минералогического анализов

Химический состав бадделитового концентрата

Компонент	Содержание, %	Компонент	Содержание, %
ZrO <sub>2</sub>	92,10	Na <sub>2</sub> O	0,01
HfO <sub>2</sub>	1,50	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,18
SiO <sub>2</sub>	1,07	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,07
TiO <sub>2</sub>	0,44	Cu	0,03
MgO	1,00	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,28
CaO	0,34	S	0,50
MnO	0,07	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0,02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,10	ThO <sub>2</sub>	0,007
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,85	H <sub>2</sub> O	0,19
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,06		
K <sub>2</sub> O	0,10		
		Сумма	99,93

(табл. 13 и 14), преобладает двуокись циркония и содержатся значительные количества примесей, присутствие которых не дает возможности применять его без дополнительной переработки в качестве технической двуокиси циркония.

Предложены три технологические схемы дальнейшей переработки бадделитового концентрата для получения технической двуокиси циркония, основанные на хлорировании, гидрометаллургическом и обжигмагнитном способах.

Хлорирование бадделитового концентрата производится так же, как и хлорирование цирконового концентрата [93]. В результате получают техническую двуокись циркония, при этом возможно извлечение скандия, ниобия и тантала. Недостатками этого способа являются высокая себестоимость конечных продуктов и наличие вредных для окружающей среды отходов.

#### ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕХНИЧЕСКОЙ ДВУОКСИ ЦИРКОНИЯ ИЗ БАДДЕЛИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ [94, 95]

Способ основан на выщелачивании целого ряда кислоторастворимых минералов (апатит, сульфиды, ильменит, форстерит), с которыми связаны вредные примеси.

Выщелачивание исходного концентрата, содержащего, %: ZrO<sub>2</sub> — 83,28, CaO — 6,75, MgO — 4,60, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 1,43, TiO<sub>2</sub> — 0,75 и SiO<sub>2</sub> — 2,8, растворами соляной и азотной кислот концентрацией от 5 до 20% показало, что соляная кислота выщелачивает примеси несколько лучше, чем азотная. Однако получить двуокись циркония удовлетворительного качества этим способом не удалось. Минимальное содержание Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в остатках после выщелачивания 20%-ной HCl в течение 2 ч при температуре 95°С составило 0,6—0,7%, что в 4 раза больше, чем требуется

Таблица 14  
Количественный минеральный состав бадделитового концентрата

Минералы	Кристаллохимическая формула	Содержание, %	Удельная магнитная восприимчивость, $\times 10^{-6}$ см <sup>3</sup> /г	
Редкометалльные	Бадделит	ZrO <sub>2</sub>	93,21	
	Циркон	ZrSiO <sub>4</sub>	1,23	
	Пироклор	(Na, Ca, TR) <sub>2</sub> (Nb, Ta) <sub>2</sub> O <sub>n</sub> (OH, F)	Единичные зерна	4,2 1,5 2,2
	Гатчеттолит	(Na, Ca, U, Th) <sub>2-x</sub> (Nb, Ta, Ti) <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (OH, F)	0,02	7,0
Циркелит	(Zr, Ca, Ti, Nb, Ta, U, Fe) <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	Единичные зерна	Не определено	
Рудные	Ильменит	FeTiO <sub>3</sub>	0,25	50—399
	Магнетит	FeO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,12	80 000
	Гидроокислы железа	Fe(OH) <sub>3</sub>	2,14	82
	Пирротин	FeS	2,14	5400
	Пирит	FeS <sub>2</sub>	0,20	7,5
	Халькопирит	CuFeS <sub>2</sub>	0,05	6,4
Нерудные	Кальцит	CaCO <sub>3</sub>	0,26 0,34 1,59 0,09	0,9 1,0 17,9
	Доломит	CaMg [CO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>		
	Апатит	Ca <sub>5</sub> [PO <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> (OH, F)		
	Форстерит	Mg <sub>2</sub> [SiO <sub>4</sub> ]		
	Прочие			
Концентрат в целом	—	100,0	12,3	

по техническим условиям.

Исследования по выщелачиванию бадделитового концентрата, измельченного до крупности 100% — 0,06 мм, также не позволили получить технической двуокиси циркония. Содержание Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в нерастворимом остатке после выщелачивания 20%-ной HCl в течение 4 ч при температуре 95°С и отношении T : Ж = 1 : 4 снизилось лишь до 0,58%.

Для предварительного частичного отделения минералов-примесей, имеющих несколько большую, чем бадделит, величину удельной магнитной восприимчивости, предложена сепарация в сильном магнитном поле [94]. Результаты магнитного обогащения концентрата показывают, что с увеличением напряженности магнитного поля растет степень очистки концентрата от примесей. Минимальное содержание примесей достигнуто при напряженности магнитного поля в 12 тыс. Э. Полученная це-

магнитная фракция имела следующий состав, %:  $ZrO_2$ —92,5,  $TiO_2$ —0,1,  $Fe_2O_3$ —0,23,  $CaO$ —4,1,  $MgO$ —1,25,  $SiO_2$ —0,8.

Попытки получить техническую двуокись солянокислотной обработкой немагнитной фракции концентрата без дополнительного измельчения не увенчались успехом, что объясняется недостаточно развитым контактом поверхностей жидкой и твердой фаз. Поэтому немагнитную фракцию измельчали до крупности 95% —0,06 мм и обрабатывали растворами соляной кислоты концентрацией от 1 до 20%. Выщелачивание проводили в течение 0,5—2 ч при температуре 95°С и отношении Т:Ж=1:4. Установлено, что для получения нерастворимых остатков, соответствующих по своему химическому составу технической двуокиси циркония, достаточно проводить выщелачивание немагнитной фракции 5%-ным раствором соляной кислоты в течение 1 ч. Дальнейшее увеличение концентрации кислоты и продолжительности выщелачивания не оказывает влияния на глубину очистки.

Конечный продукт содержал, %:  $ZrO_2$ —98,  $Fe_2O_3$ —0,1,  $TiO_2$ —0,08,  $SiO_2$ —0,4,  $MgO$ —0,1,  $CaO$ —0,1, т. е. по своему качеству полностью отвечал требованиям, предъявляемым к технической двуокиси циркония.

#### ОБЖИГМАГНИТНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДВУОКИСИ ЦИРКОНИЯ ИЗ БАДДЕЛЕИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ [96, 97]

Часть минералов-примесей, присутствующих в бадделитовом концентрате, обладает большей, чем бадделит, величиной магнитной восприимчивости (магнетит-мартит, пирротин, ильменит, гидроокислы железа, гранат, диопсид) и поэтому могут быть в значительной мере отделены от бадделита обычной магнитной сепарацией без предварительной обработки концентрата. В то же время такие минералы, как форстерит, пирит, халькопирит, лейкоксенизированный ильменит, апатит, циркон, обладают соизмеримой с бадделитом магнитной восприимчивостью и при магнитной сепарации концентрата в сильном магнитном поле (напряженностью до 12—15 тыс. Э) накапливаются совместно с бадделитом в немагнитной фракции. Кроме того, в зернах немагнитных минералов — бадделите, цирконе, апатите — часто присутствуют микровключения мартита, пирротина, гидроокислов железа, ильменита, что приводит к выделению части бадделита в магнитную фракцию и к невозможности полной очистки концентрата от магнитных минералов.

Следовательно, для получения чистого бадделитового концентрата, соответствующего по химическому составу технической двуокиси циркония, необходимо максимально удалить примеси других минералов и бадделит, содержащий включения магнитных минералов.



Проведенными исследованиями установлено, что магнитная восприимчивость большинства сопутствующих бадделенту минералов может быть значительно повышена окислительным обжигом.

Под воздействием высокой температуры и кислорода в процессе окислительного обжига в пирите и халькопирите происходят выгорание серы и образование оксидов железа, а также в случае неполного выноса серы — пирротина, обладающих высокой удельной магнитной восприимчивостью. В пльмените возникает магнетитовая фаза, резко повышающая магнитные свойства минерала.

Изученный форстерит ( $Mg, Fe$ )<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>] содержит, %: MgO — 52—53,5, FeO — 3,6—4,9, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 0,16—2,1 [96, 98]. После окислительного обжига бесцветные прозрачные зерна минерала приобретают красно-бурую окраску, вызванную тонкодисперсными выделениями новообразованного минерала. Данные термического анализа форстерита показывают наличие плавного экзотермического поднятия в области температур 650—900°С, связанного с окислением двухвалентного железа. На дебаеграммах прокаленного минерала, согласно данным [99], отмечены линии гематита.

Проведенное авторами рентгеноструктурное изучение форстерита до и после обжига при температуре 1000°С показало, что никаких существенных изменений в структуре минерала не происходит. Обожженный образец характеризуется большей интенсивностью линии дебаеграммы. Форстерит, обожженный в печи кипящего слоя при температуре 900°С в течение 30 мин, содержит 3,8% FeO и 3,4% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, его удельная магнитная восприимчивость составляет  $59,8—62,5 \cdot 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/г, т. е. возрастает по сравнению с неизмененным форстеритом более чем в 3 раза. Эти данные свидетельствуют, что при таком режиме окислительного обжига происходят частичное окисление FeO, перегруппировка атомов двух- и трехвалентного железа, приводящая к образованию сильномагнитной магнетитовой фазы (FeO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Удаление железа из кристаллической решетки форстерита совершенствует его структуру. Более длительный обжиг минерала вызывает полное окисление FeO и образование гематитовой фазы. В результате происходит снижение его магнитности. Для такого форстерита также наблюдается резкое изменение флотационных свойств, которые становятся аналогичными флотационным свойствам гематита.

Апатит и циркон при обжиге, по-видимому, не могут существенно изменять свои магнитные свойства, хотя магнитная восприимчивость зерен, содержащих включения сульфидов и форстерита, после обжига повышается.

Таким образом, окислительный магнетизирующий обжиг, повышающий магнитные свойства многих минералов-примесей, с помощью последующей магнитной сепарации дает возмож-

ность получить природную техническую двуокись циркония. Эти предпосылки послужили основой для разработки технологии доводки бадделитового концентрата.

Обжиг концентрата осуществляли на лабораторной установке в реакторе кипящего слоя с беспровальной газораспределительной решеткой в течение 40 мин. В качестве псевдоожижителя и окислителя использовали воздух. Скорость газа в слое поддерживали равной 0,2—0,4 м/с. Последующую магнитную сепарацию проводили на лабораторном индукционно-роликовом сепараторе (138-БСЭ) с нижней подачей материала при напряженности 10 тыс. Э.

Оптимальную температуру обжига выбирали на основании температуры эффективного выгорания серы, которая составляет 850—900° С, и температуры окисления закисного железа в феррите, составляющей 650—900° С. Влияние температуры обжига на степень очистки бадделитового концентрата последующей магнитной сепарацией показано в табл. 15.

На основании данных табл. 15 температура обжига принята равной 850—900° С.

Оптимальное время обжига устанавливали по изменению общей магнитной восприимчивости концентрата и выходу магнитной фракции (рис. 19).

При дальнейшем увеличении продолжительности обжига происходит окисление FeO в новообразованном магнетите, его превращение в гематит и соответственно последовательное уменьшение удельной магнитной восприимчивости концентрата и снижение выхода магнитной фракции.

На основании проведенных лабораторных исследований рекомендована технологическая схема опытно-промышленных испытаний, предусматривающая получение технической двуокиси циркония из фабричного бадделитового концентрата.

Таблица 15  
Влияние температуры обжига на степень очистки концентрата

Температура, °С	Содержание примесей, %							
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S	MgO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Немагнитная фракция								
700	0,18	0,06	0,27	0,07	0,12	0,35	0,70	0,02
800	0,16	0,04	0,27	0,07	0,10	0,35	0,60	0,02
900	0,11	0,03	0,27	0,06	0,07	0,29	0,44	0,02
Исходный концентрат								
0	2,05	0,49	0,28	0,50	1,00	0,45	1,30	0,20

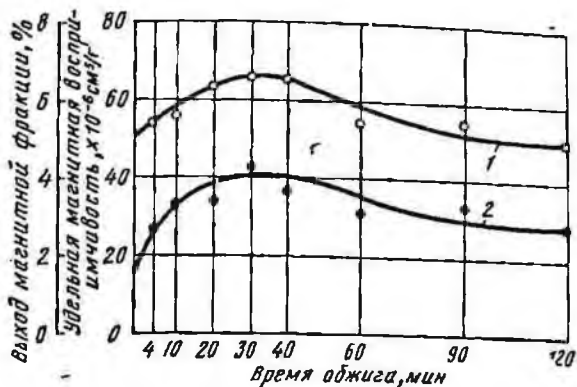


рис. 19. Влияние продолжительности обжига на удельную магнитную восприимчивость и выход магнитной фракции бадделитового концентрата: 1 — выход магнитной фракции; 2 — удельная магнитная восприимчивость

Схема включает окислительный обжиг бадделитового концентрата при температуре 850—900°С в течение 40 мин, основную магнитную сепарацию обожженного продукта в сильном магнитном поле напряженностью до 17 тыс. Э и трехкратную перечистку немагнитных фракций в том же режиме. Результаты лабораторной доводки средней пробы бадделитового концентрата по этой схеме приведены в табл. 16.

В процессе обжига происходит выгорание 58% серы; 33% серы, связанной с недообожженными сульфидами, обладающими магнитными свойствами в результате образования оксидов железа, выделяется в магнитную фракцию. Лишь 9% серы остается в готовом продукте. Основная часть железа, титана, магния, кремния и алюминия концентрируется в магнитных фракциях, что подтверждает эффективность разработанного способа очистки концентрата.

Содержание фосфора в готовом продукте остается таким же, как и в исходном концентрате, так как обжиг не оказывает никакого воздействия на апатит. Поэтому важным требованием рассматриваемого способа получения двуокиси циркония является невысокое содержание фосфора в исходном концентрате — оно не должно превышать 0,3%. В случае получения богатых по фосфору бадделитовых концентратов необходимо предусматривать их предварительную очистку от апатита, например, флотогравитацией. Метод такой очистки редкометалльных концентратов хорошо известен и, в частности, с успехом применяется при доводке лопаритовых концентратов.

С магнитными фракциями (хвостами), с которыми удаляется основное количество вредных примесей, связано 5,7%  $ZrO_2$ . Дополнительной магнитной или электрической доводкой этого продукта можно получить бадделитовый концентрат, аналогич-

Таблица 16

Результаты очистки бадделитового концентрата обжигмагнитным способом

Продукт	Выход, %	Содержание и извлечение компонентов, %				
		ZrO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Немагнитная фракция (техническая двуокись циркония)	89,61	98,16*	0,40	0,06	0,13	0,04
		94,30	33,50	12,1	6,3	27,9
Магнитная фракция (хвосты)	9,69	57,10	7,40	0,40	17,3	0,10
		5,70	66,5	87,9	93,7	72,1
Летучие	0,70	—	—	—	—	—
Исходный бадделитовый концентрат	100,00	93,60	1,07	0,44	1,85	0,13
		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Продолжение табл. 16

Продукт	Выход, %	Содержание и извлечение компонентов, %			
		CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S
Немагнитная фракция (техническая двуокись циркония)	89,61	0,25	0,08	0,28	0,05
		65,7	6,8	89,6	9,0
Магнитная фракция (хвосты)	9,69	1,20	9,40	0,30	1,7
		3,3	93,2	10,4	33,0
Летучие	0,70	—	—	—	41,5
Исходный бадделитовый концентрат	100,00	0,34	1,00	0,28	0,50
		100,00	100,00	100,00	100,00

\* В числителе указано содержание компонента, в знаменателе — извлечение.

ный по содержанию примесей исходному гравитационному концентрату, с извлечением 1—2% ZrO<sub>2</sub>. Этот концентрат может быть направлен в голову обжигмагнитного процесса. Оставшаяся магнитная фракция состоит в основном из минералов железа, форстерита и бадделита, содержащего магнитные включения. Поэтому доизвлечение бадделита методами механического обогащения не представляется пока возможным.

Изучалось также применение восстановительного обжига бадделитового концентрата взамен окислительного, так как при этом можно восстановить окислы железа, содержащиеся в минералах-примесях, до металлического состояния, что должно в значительной степени повысить их магнитную восприим-

чивость. Схема доводки бадделитового концентрата с использованием восстановительного обжига аналогична схеме с использованием окислительного обжига. Обжиг осуществляли в токе генераторного газа, заменившего воздух, применяемый при окислительном обжиге. Величина удельной магнитной восприимчивости обожженного концентрата составила  $74,3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ , т. е. оказалась выше, чем при окислительном —  $41,7 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ .

После магнитной сепарации восстановленного концентрата получен готовый продукт, отвечающий по своему составу требованиям на техническую двуокись циркония. Но восстановительный обжиг не дает заметных преимуществ, а его промышленное осуществление является более сложным и дорогим по сравнению с окислительным обжигом. Поэтому для проектирования рекомендована схема с окислительным обжигом.

Опытно-промышленные испытания обжигмагнитной схемы получения технической двуокиси циркония проведены на опытной фабрике (рис. 20). Материалом для испытаний послужили шесть партий бадделитового концентрата массой 450 кг каждая, содержащие 91,7—92,0%  $\text{ZrO}_2$ .

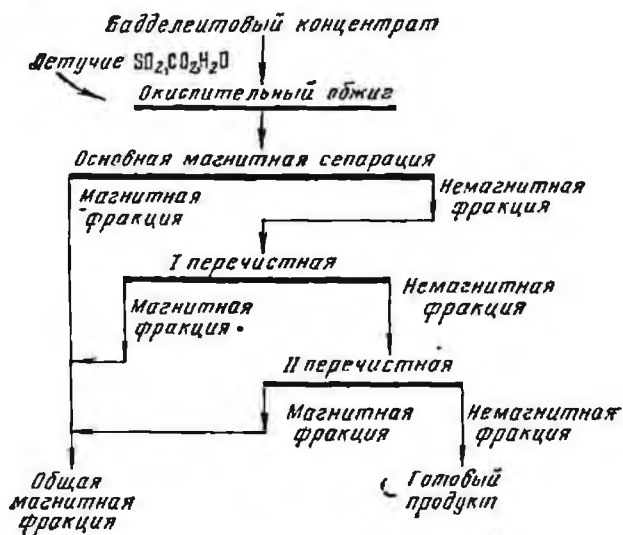


Рис. 20. Технологическая схема опытно-промышленного получения технической двуокиси циркония из бадделитового концентрата

Окислительный обжиг концентратов осуществляли во вращающейся барабанной электрической печи СБЗ-4-40/9С при температуре  $850^\circ \text{C}$  в течение 40 мин. Длина барабана печи 6 м, его внутренний диаметр 376 мм, частота вращения печи 1 об/мин, производительность 110 кг/ч.

Охлажденный после обжига огарок подвергали магнитной сепарации на сепараторе 229-СЭ конструкции Механобра при напряженности магнитного поля 16—17 тыс. Э.

Проведенные испытания подтвердили эффективность обжигмагнитного способа доводки бадделитового концентрата, рекомендованного для промышленного внедрения.

## ГЛАВА IV

# ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ДОВОДКИ КОНЦЕНТРАТОВ

---

Гидрометаллургические методы применяют при доводке некондиционных богатых концентратов для растворения содержащихся в них вредных примесей или пустой породы; для селективного растворения одного или нескольких компонентов, составляющих минерал, с целью значительного повышения содержания в продуктах выщелачивания интересующего редкого элемента; при переработке труднообогатимых промпродуктов и бедных концентратов, выводимых из цикла обогащения.

При гидрометаллургической доводке богатые концентраты незначительно изменяют свой состав: растворяется лишь небольшое количество вредных примесей. Расход реагентов в этом случае, как правило, бывает небольшим, а применяемые схемы обогащения очень просты.

При гидрометаллургической переработке все ценные элементы, значительная часть примесей и пустой породы переводятся в раствор. В этом случае применяемые схемы более сложны, требуется значительно большее количество и ассортимент реагентов, а также регенерация маточных растворов [100].

При доводке бедных некондиционных тантало-ниобиевых концентратов и промпродуктов. В частности, следует указать на сульфатно-пероксидный, солянокислотный и аммонийный способы, достаточно подробно рассмотренные в специальной литературе [64, 101—105].

### I. ОБЕСФОСФОРИВАНИЕ ТИТАНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

К титансодержащим концентратам, используемым в производстве пигментной двуокиси титана сернокислотным способом, а также в производстве ферротитана, предъявляются жесткие требования по содержанию фосфора. Повышенное содержание фосфора (более 0,1%  $P_2O_5$ ) отрицательно влияет на технологический процесс переработки концентратов и, что самое важное, резко ухудшает качество конечной продукции.

В работе [106] описана химическая очистка от фосфора сфенового концентрата, содержащего после обогащения до 5,8%  $P_2O_5$ . Обычными методами обогащения снизить содержание  $P_2O_5$  в таком концентрате удастся только до 1—2%.

Измельченный до —0,07 мм исходный концентрат подвергали сернокислотному выщелачиванию при различных соотношениях

T : Ж, температуре, продолжительности и концентрации серной кислоты.

Исследования показали, что повышение температуры пульпы до 60° С способствует увеличению извлечения фосфора. При условии длительной (более 4 ч) обработки концентрата степень обесфосфоривания снижается, как предполагают авторы, из-за побочного процесса осаждения фосфатных соединений титана. При отношении T : Ж = 1 : 5 ÷ 7 титан в растворе не накапливается до таких концентраций, при которых становится возможным осаждение фосфата титана. Концентрация кислоты при выщелачивании играет существенную роль тогда, когда она превышает 50 г/л.

Таблица 17

Баланс по P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при крупнолабораторной проверке обесфосфоривания сфенового концентрата

Приход P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> исходного концентрата		Расход P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>								Содержание P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> в концентрате после выщелачивания, %
		очищенный концентрат		фильтрат		промывочная вода		сумма		
г	%	г	%	г	%	г	%	г	%	
31,6	100	2,5	7,9	26,5	83,8	2,4	7,5	31,4	99,2	0,136
31,6	00	2,5	7,9	27,0	85,4	2,0	6,3	31,5	99,6	0,130
31,6	100	1,8	5,7	27,4	86,7	2,4	7,5	31,6	99,9	0,090

В табл. 17 приведены балансовые результаты обесфосфоривания сфенового концентрата, содержащего, %: TiO<sub>2</sub> — 30,58 и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — 1,58. Условия очистки: концентрация H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — 70 г/л, отношение T : Ж = 1 : 3,5, температура пульпы 20° С, продолжительность выщелачивания 4 ч.

Разработана и проверена в полупромышленных условиях сернокислотная схема обесфосфоривания ильменитового концентрата, содержащего 0,31% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [107]. Фосфор в этом концентрате находится в виде тонкодисперсного коллофана Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, образующего примазки и пленки на поверхности, в трещинах и микропорах зерен ильменита. Попытки удаления коллофана механическими методами — обдиркой и обработкой ультразвуком — не дали желаемых результатов.

Поисковые опыты показали, что, используя соляную и азотную кислоты, можно снизить содержание пентоксида фосфора в концентрате только до 0,14%, серную — до 0,1—0,07%. В результате исследований рекомендованы следующие условия выщелачивания: концентрация H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 50%, отношение T : Ж = 1 : 0,5, температура пульпы 70—80° С, время выщелачивания при перемешивании 2 ч.

Полупромышленные испытания проведены на опытной партии концентрата массой 50 т. Получен ильменитовый концентрат с содержанием 58,1%  $TiO_2$  и 0,096%  $P_2O_5$ .

Обесфосфоренный по этой схеме ильменитовый концентрат был переработан на пигментную двуокись титана. По заключению Государственного института минеральных пигментов лакокрасочной промышленности он отвечает требованиям, предъявляемым к ильменитовым концентратам для производства пигментной двуокиси титана рутильной формы.

Однако кислотный метод обесфосфоривания не является универсальным. Изучение проб товарных ильменитовых концентратов двух месторождений показало, что носителями фосфора в них являются апатит, монацит и ильменит. Подавляющая же часть фосфора (70—100%) связана с ильменитом. Установлено, что чем более изменен ильменит (измененность

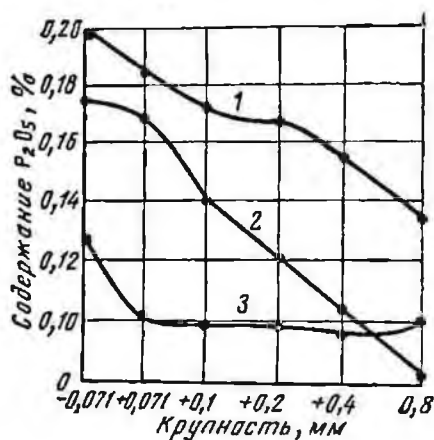


Рис. 21. Зависимость между содержанием  $P_2O_5$  и размером зерен ильменита:

1—3 — пробы

увеличивается с уменьшением крупности зерен ильменита), тем больше в нем содержание фосфора (рис. 21).

Опыты по выщелачиванию фосфора из ильменитового концентрата, содержащего 0,15%  $P_2O_5$ , растворами серной, соляной и азотной кислот, не дали положительных результатов. Содержание  $P_2O_5$  в концентрате после выщелачивания оставалось в пределах 0,10—0,15%.

Выщелачивание фосфора раствором едкого натрия оказалось весьма эффективным (табл. 18). Условия очистки: концентрация  $NaOH$  10%, отношение  $T:Ж=1:1$ , темпе-

Таблица 18

Данные щелочной обработки ильменита в оптимальном режиме

Месторождение	Содержание $P_2O_5$ , %	
	до выщелачивания	после выщелачивания
I	0,19	0,09
	0,32	0,05
	0,56	0,07
II	0,14	0,04
	0,15	0,09
	0,12	0,08



ратура пульпы 90° С, продолжительность выщелачивания 2 ч, крупность зерен — природная.

Зависимость содержания фосфора от степени измененности ильменита и его избирательная растворимость в щелочи при отсутствии каких-либо индивидуализированных минералов фосфора свидетельствуют о том, что фосфор в ильмените находится, по-видимому, в сорбированном виде в форме органических соединений.

## 2. ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ ТИТАНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Непрерывное развитие производства четыреххлористого титана, необходимого для получения металлического титана, пигментной двуокиси титана и полимерных материалов, связано с потребностью в специальном сырье, каким может служить техническая двуокись титана [108]. Четыреххлористый титан пока преимущественно получают из природного рутила и высокотитанового шлака. В связи с ограниченными запасами рутила и относительно низким содержанием двуокиси титана в шлаках техническая двуокись титана как сырье для производства четыреххлористого титана приобретает особый интерес. Ее могут получать в неограниченных количествах из различных видов титанового сырья в виде стандартного продукта с минимальным и регламентированным содержанием вредных примесей. Это позволит унифицировать технологию и аппаратуру производства четыреххлористого титана, существенно снизить расход хлора (на 15—20%) и электроэнергию (на 4—10 тыс. кВт·ч на тонну металла), упростить технологию очистки четыреххлористого титана от примесей, уменьшить в 10—15 раз выход побочных хлоридов. Кроме того, может оказаться возможным извлечение ниобия, тантала и скандия, содержащихся в титановых рудах, что практически исключается при переработке шлаков. В конечном итоге все это должно существенно снизить себестоимость четыреххлористого титана и повысить его качество.

Перспективным сырьем для производства технической двуокиси титана являются измененный ильменит, перовскит и лейкоксен. Концентраты измененного ильменита, содержащие до 63%  $TiO_2$ , рациональнее перерабатывать на техническую двуокись титана, чем на шлак, в котором содержание двуокиси титана повышается только на 25%.

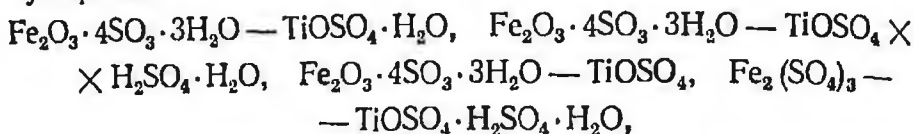
Известны три способа переработки ильменитовых концентратов на техническую двуокись титана — сернокислотный, солянокислотный и сплавление с солями и щелочами. Так как хлориды титана в водном растворе легко гидролизуются, солянокислотный метод не нашел практического применения и не считается перспективным. При сплавлении ильменита с солями и щелочами получается большое количество солевых растворов, утили-

лизация которых связана с определенными трудностями. Поэтому и этот способ пока не имеет практического применения. Наиболее перспективным считается сернокислотный способ, основанный на тех же химических процессах, что и получение пигментной двуокиси титана [57].

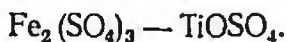
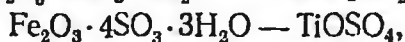
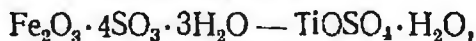
### РАЗЛОЖЕНИЕ ИЛЬМЕНИТА СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ [108]

Взаимодействие измененного ильменита с серной кислотой рассматривается как процесс, протекающий в системе  $\text{TiO}_2\text{—Fe}_2\text{O}_3\text{—SO}_3\text{—H}_2\text{O}$ . Измененный ильменит хорошо реагирует с серной кислотой при температуре  $180\text{—}220^\circ\text{C}$ .

В интервале температур  $150\text{—}190^\circ\text{C}$  в указанной системе могут существовать в качестве равновесных фаз следующие сульфаты:



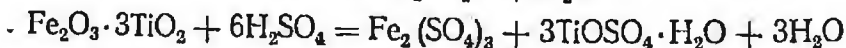
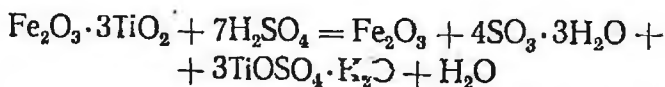
При обработке ильменита 92—93%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  возможно существование трех равновесных пар солей:



При этом образуется одна неравновесная пара сульфатов:  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . При температуре выше  $190^\circ\text{C}$  в качестве равновесных фаз могут образоваться только две соли:  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{TiOSO}_4$ .

Безводный титанилсульфат нерастворим в воде и разбавленной серной кислоте, поэтому образование его при разложении ильменита нежелательно.

Для эффективного вскрытия ильменита желательны две реакции:



Первая реакция протекает при температуре ниже  $190^\circ\text{C}$ , вторая — как метастабильный процесс — выше  $190^\circ\text{C}$ . Одноводный титанилсульфат, получаемый по этой реакции в виде метастабильной фазы, со временем превращается в безводный титанилсульфат. Таким образом, хорошо растворимый сульфат титанила  $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в качестве равновесной фазы можно получить

только при температуре ниже 180—170°С, когда реакция разложения измененного ильменита протекает медленно. В благоприятных же температурных условиях (190—220°С) разложения ильменита появляется опасность снижения перевода титана в раствор при выщелачивании за счет перехода одноводного титанилсульфата в безводный. Поэтому для улучшения вскрытия измененного ильменита серной кислотой добавляют сульфат аммония, который в небольших количествах способствует образованию легкорастворимых одноводного титанилсульфата и среднего сульфата железа (табл. 19).

Таблица 19

Разложение измененного ильменитового концентрата серной кислотой с добавлением сульфата аммония при 200°С в среднем за 1—3 ч [108]

Концентрация серной кислоты, %	Расход весовых частей на 1 весовую часть концентрата		Степень разложения ильменита, %		Извлечение TiO <sub>2</sub> , %	Переход TiO <sub>2</sub> в безводный титанилсульфат, %
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	по TiO <sub>2</sub>	по Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
85	2,0	0,5	66,7	74,6	50,8	15,9
85	2,2	0,5	57,2	71,4	52,3	4,9
88	2,0	0,5	91,5	93,9	88,4	3,1
88	2,2	0,5	94,9	87,4	90,9	4,0
88	2,4	0,5	77,8	74,8	70,0	7,8
88	2,0	0,75	62,2	69,0	40,8	21,4
88	2,2	0,75	42,8	67,8	38,2	4,6
93	2,0	0,5	89,7	83,0	86,3	3,4
93	2,2	0,5	88,4	85,1	85,3	3,1
93	2,4	0,5	83,3	83,5	76,7	6,6
93	2,0	0,75	75,7	70,4	61,5	14,2
93	2,2	0,75	78,9	72,0	68,5	10,4
93	2,4	0,75	76,2	73,0	70,8	5,4

Ильменитовый концентрат, подвергавшийся разложению, имел следующий химический состав, %: TiO<sub>2</sub>—64,5, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—23,9, FeO—4,5, SiO<sub>2</sub>—1,5, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—1,3, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—1,7, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—0,19, MnO—1,25, MgO—0,21, CaO—0,22. В результате лабораторных исследований приняты оптимальные условия разложения измененного ильменита: температура 200°С, концентрация серной кислоты 88%, расход серной кислоты 2,2 т на 1 т концентрата, расход сульфата аммония 0,5—0,6 т на 1 т ильменита, продолжительность нагревания 1—3 ч. При этом степень разложения ильменита составила 95%, а извлечение титана при выщелачивании спека 90—91%.

Выщелачивание образовавшихся спеков проводили при температуре 60—70°С. При этих температурах не происходит гидролиз сульфатов титана в водных растворах. Концентрация дву-

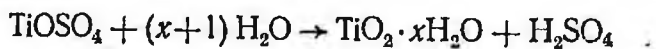
окиси титана в растворе от выщелачивания спека является одним из основных технологических показателей. Она зависит от состава спека и расхода воды на его выщелачивание. Установлено, что в зависимости от расхода воды при выщелачивании получают растворы, содержащие до 140 г/л  $\text{TiO}_2$ . Однако при хранении растворов, содержащих 130 г/л  $\text{TiO}_2$  и более, из них кристаллизуется двойной сульфат титанила и аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}_2(\text{SO}_4)_2$ . Поэтому выщелачивание спеков рекомендуется проводить при расходе воды из расчета получения растворов с концентрацией  $\text{TiO}_2$  около 120 г/л. Большая часть титана (80%) переходит в раствор в течение первого часа выщелачивания. Для полного же его перехода время выщелачивания составляет около 5 ч.

Были проведены опыты по непрерывному разложению ильменитового концентрата на укрупненной лабораторной установке кольцевого типа. Опыты показали, что сульфатизация измененного ильменита может быть успешно решена в аппаратах непрерывного действия без перемешивания реагирующей массы. Эти аппараты просты по конструкции и могут дать большую производительность (2,16 т/м<sup>2</sup> в сутки). Степень разложения концентрата в аппарате кольцевого типа составила 97—99%, извлечение титана при выщелачивании спека 94—98%. При этом в безводный титанилсульфат переходит не более 1% титана.

#### ГИДРОЛИЗ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ ТИТАНА [109]

Растворы сульфатов титана, полученные при переработке измененного ильменита, отличаются высоким кислотным фактором<sup>1</sup> и содержат примесь сульфата аммония. Поэтому переработка их на двуокись титана связана с определенными трудностями.

Гидролиз сульфата титана в общем виде выражается уравнением реакции:



Механизм этого процесса довольно сложен и изучен далеко не достаточно. Титан в растворах его солей может находиться в форме простых, комплексных ионов и в коллоидно-дисперсном состоянии. Добавление титановых зародышей перед гидролизом облегчает образование твердой фазы. Как правило, при гидролизе сульфатов титана в состав образующегося осадка гидроокиси титана  $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  входят примеси, содержащиеся в растворе, загрязняя продукт. При производстве, например, пигментной двуокиси титана для предотвращения загрязнения ее железом раствор перед гидролизом очищают от железа специ-

<sup>1</sup> Отношение концентрации свободной и связанной с титаном серной кислоты к концентрации двуокиси титана (г/л).

альными методами. В этих же целях подвергают специальной обработке и продукт гидролиза [57]. К технической же двуокиси титана не предъявляются столь жесткие требования по содержанию примеси железа. Поэтому при ее производстве отпадает необходимость в ряде очистных операций, что значительно упрощает и удешевляет производство.

Скорость гидролиза сульфатных растворов титана зависит от кислотного фактора и примесей, содержащихся в растворе. Например, примесь сульфата двухвалентного железа ускоряет гидролиз сульфатов титана. Небольшие добавки сульфата аммония вначале ускоряют гидролиз сульфата титана, значительные же его количества замедляют гидролиз. В некоторых случаях в раствор специально добавляют присадки ( $\text{CaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaSO}_4$  и др.) для ускорения гидролиза.

Зародышевые растворы, применяемые для стимулирования гидролиза сульфатных растворов титана при производстве пигментной двуокиси титана, получают нейтрализацией сернокислотных титансодержащих растворов щелочами. Авторы разработали метод получения титановых зародышей нейтрализацией сернокислых растворов аммиаком. По их мнению, это исключает использование дорогого едкого натрия — с одной стороны и с другой — одновременно обеспечивает получение сульфата аммония, необходимого для разложения ильменита. Как показали дальнейшие исследования, титановые зародыши, полученные нейтрализацией аммиаком, не уступают по эффективности зародышам, осажденным едким натрием. Добавка 2—3% таких титановых зародышей обеспечивает за 4—5 ч высокую степень гидролиза сульфатных растворов титана (94—95%). Основной примесью в осадке гидроокиси титана является трехвалентное железо, извлеченное в осадок вследствие адсорбции его на поверхности  $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , которая имеет повышенные адсорбционные свойства.

Промывка гидроокиси титана водой или разбавленными минеральными кислотами обеспечивает приемлемое содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в прокаленном продукте. Химический состав технической двуокиси титана, полученной из измененного ильменитового концентрата, следующий, %:  $\text{TiO}_2$  — 97,12,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 2,32,  $\text{MnO}$  — 0,014,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  — 0,008,  $\text{V}_2\text{O}_5$  — 0,008. Таким образом, получен высококачественный титановый продукт.

#### РЕГЕНЕРАЦИЯ ГИДРОЛИЗНОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ И УТИЛИЗАЦИЯ ЖЕЛЕЗА

Производство технической двуокиси титана сернокислотным методом связано со значительными количествами гидролизной серной кислоты, утилизация которой является неотъемлемым условием практической значимости данного метода.

Гидролизная серная кислота имеет состав, г/л:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — 240—300,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  — 90—115,  $\text{TiO}_2$  — 3,5,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 25—35,

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  — 0,3—1,0,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 0,3—0,8,  $\text{MnO}$  — 1—2,  $\text{MgO}$  — 2—8,  
 $\text{V}_2\text{O}_5$  — 0,1—0,2.

Известно несколько методов утилизации гидролизной серной кислоты, получаемой при производстве пигментной двуокиси титана. Некоторые из них нашли промышленное применение [57].

Гидролизные же растворы, получаемые при производстве технической двуокиси титана, отличаются содержанием в них трехвалентного железа и сульфата аммония.

Одним из путей регенерации серной кислоты из таких растворов может явиться упаривание их и выделение железа в виде железоаммониевых квасцов [108]. Двойной сульфат железа и аммония с примесями хрома, марганца, ванадия и алюминия может найти применение как железоазотное удобрение и средство химической мелiorации почв. Кроме того, двойной сульфат железа и аммония можно перерабатывать термическим разложением с получением серной кислоты. При этом рекомендована схема двухступенчатого упаривания, обусловленная тем, что основная масса железа из гидролизной кислоты выделяется при температуре ниже  $120^\circ\text{C}$ . По этой схеме гидролизный раствор упаривается до температуры кипения  $120^\circ\text{C}$ . Осадок безводных железоаммониевых квасцов промывается и отделяется фильтрованием. Фильтрат, объединенный с промывными водами, упаривается вторично до температуры кипения  $225^\circ\text{C}$ . После отделения осадка солей, выделенных во второй стадии упаривания, регенерированная серная кислота может направляться в голову процесса на разложение ильменита.

В результате лабораторных исследований установлено, что по этой схеме регенерируется практически вся свободная серная кислота и до 77% сульфата аммония. Содержание железа в регенерированной серной кислоте после первой стадии упаривания снижается примерно в 3 раза. Примеси (хром, марганец), не выделенные при первой стадии упаривания, кристаллизуются после второй.

Железоаммониевые квасцы могут быть подвергнуты термическому разложению с выделением сернистого газа и последующим получением из него серной кислоты. Железоаммониевые квасцы разлагаются в две стадии: при температуре  $500^\circ\text{C}$  отщепляется сульфат аммония, а при  $500$ — $700^\circ\text{C}$  сульфат железа разлагается с образованием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Состав получаемых при разложении продуктов в газовой фазе определяется режимом нагревания.

При очень быстром или медленном нагревании сера переходит в газовую фазу в основном в виде  $\text{SO}_2$ . При умеренной скорости нагревания сера выделяется в виде  $\text{SO}_3$ . Ион аммония при термическом разложении сульфата аммония в значительной степени окисляется. Только 12—16% его выделяется в виде аммиака.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПОЛУЧЕНИЯ  
ТЕХНИЧЕСКОЙ ДВУОКИСИ ТИТАНА  
СЕРНОКИСЛОТНЫМ МЕТОДОМ (рис. 22)

Измененный пльменитовый концентрат измельчается в шаро-  
вой мельнице (остаток на сите 3—4% крупностью +0,05 мм) и  
кислотой в аппарате непрерывного действия в течение 1,5 ч серной  
вом. При этом протекают реакции:

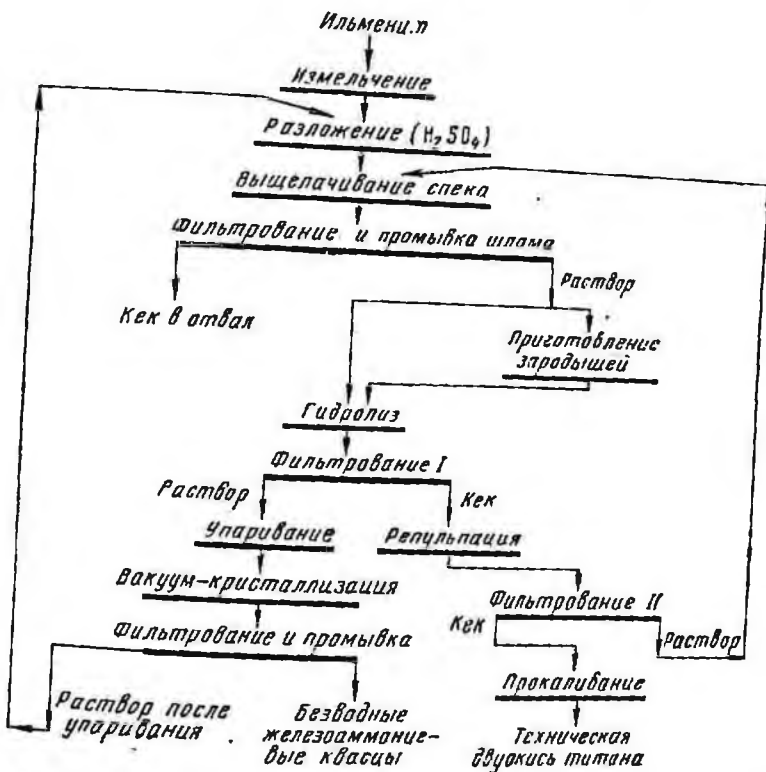
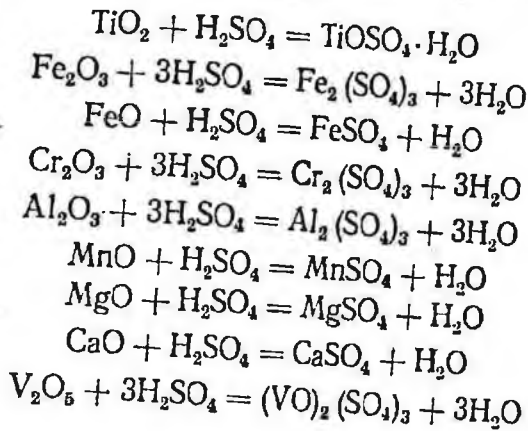


Рис. 22. Серноокислотная схема получения технической дву-  
окси титана из измененного ильменитового концентрата

Для предотвращения образования титансульфата  $\text{TiOSO}_4$  к серной кислоте добавляется сульфат аммония в количестве 0,5 т на 1 т концентрата. Концентрация серной кислоты при разложении составляет 88—93%, расход ее 2,2 т на 1 т концентрата. При этом степень сульфатизации равна 94—96%. Выход спека 7,5 т<sup>1</sup>. Спек выщелачивается обратными промывными водами и водами газоочистки из расчета обеспечения концентрации 85 г/л по  $\text{TiO}_2$ .

Продолжительность выщелачивания составила 5 ч, температура пульпы 60—70° С, расход воды 9,4 м<sup>3</sup>. Пульпа от выщелачивания спека в количестве 13,4 м<sup>3</sup> фильтруется на барабанных фильтрах с намывным слоем. Нерастворимый осадок направляется в отвал, а промывные воды — на выщелачивание спека. Расход воды на промывку шлака составил 1 м<sup>3</sup>. Выход влажного шлака 0,4 т. Выход фильтрата (раствора) 12,9 м<sup>3</sup>. Состав фильтрата, г/л:  $\text{TiO}_2$  — 85,0,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 25—35,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  — 0,3—1,0,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 0,3—0,8,  $\text{MnO}$  — 1,0—2,0,  $\text{MgO}$  — 2,0—8,0,  $\text{V}_2\text{O}_5$  — 0,1—0,2,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  — 90—115,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (активной) — 240—310. Шлак содержал, %:  $\text{TiO}_2$  — 37,5,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 10,0,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  — 0,6,  $\text{SiO}_2$  — 4,0,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 0,1,  $\text{MnO}$  — 0,3,  $\text{CaO}$  — 4,1,  $\text{MgO}$  — 0,9,  $\text{V}_2\text{O}_5$  — 0,05,  $\text{P}_2\text{O}_5$  — 0,6,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  — 0,9,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (связанной) — 27,51,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (активной) — 13. Для получения титановых зародышей используются 3% фильтрата, а основная его масса направляется на гидролиз. Фильтрат для получения зародышей разбавляется водой в отношении 1 : 2, и после добавления серной кислоты нейтрализуется 20%-ным аммиаком до рН 2,85—3,0 при температуре 40—45° С. Затем раствор нагревается до 65—70° С, выдерживается при этой температуре в течение 1,5 ч и охлаждается до 17—18° С. При этом образуется золь гидроокиси титана с концентрацией 25 г/л  $\text{TiO}_2$ .

Гидролиз осуществляется в обогреваемом глухим паром реакторе с мешалкой. Предварительно в реактор подается газообразный аммиак для частичной нейтрализации серной кислоты. Затем добавляется зародышевый раствор, и смесь нагревается до кипения (104—105° С), выдерживается при этой температуре в течение 3 ч. За это время титанилсульфат гидролизует на 94—95%.

Выделенная гидроокись  $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  обезвоживается фильтрованием на барабанных вакуум-фильтрах с намывным слоем и промывается водой. Расход воды на первой промывке составил 1,3 м<sup>3</sup>. Затем осадок  $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  репульпируется с водой пылегазоочистки (расход 5 м<sup>3</sup>) и поступает на второе фильтрование, где осадок после обезвоживания также промывается водой (1 м<sup>3</sup>) и далее прокаливается в барабанной печи в течение 3—4 ч при температуре 850—950° С. Полученная техническая

<sup>1</sup> Все расходные коэффициенты здесь и далее приведены в расчете на 1 т товарной двуокиси титана.



двуокись титана содержит, %:  $\text{TiO}_2$  — 97,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 0,4—2,5. Примесей ванадия, хрома, марганца и алюминия содержатся сотые доли процента. Выделение  $\text{TiO}_2$  в техническую двуокись титана составляет 81,3% [108].

Газы из трубчатой печи после пылегазоочистки поступают на сброс в атмосферу. Уловленная в виде пыли двуокись титана вместе с водами газоочистки возвращается в процесс (на репульпацию). Половина объединенных фильтрата и промывных вод второго фильтрования поступает на выщелачивание спека. Вторая половина объединяется с фильтратом и промывными водами первого фильтрования и представляет собой раствор гидролизной кислоты с выходом 11,9 м<sup>3</sup>. Он упаривается до 120°С, смешивается с осадком солей после второй выпарки, охлаждается до 40°С в вакуумкристаллизаторе. При этом выделившийся осадок двойных солей отфильтровывается и промывается.

На промывку осадка расходуется 2 м<sup>3</sup> воды. Фильтрат после отделения железоаммониевых солей направляется на вторую упарку при температуре 225°С и после отделения выпавших солей поступает в оборот на разложение ильменита. Упаривание гидролизой серной кислоты рекомендуется проводить в аппаратах с погружной горелкой [57].

Для получения 1 т технической двуокиси титана по рассмотренной схеме требуется: 1,94 т ильменитового концентрата с содержанием 62,4%  $\text{TiO}_2$ , 1,93 т технической серной кислоты (в пересчете на моногидрат), 0,176 т аммиака (100%).

Относительно небольшой расход серной кислоты обусловлен невысоким содержанием железа и других примесей в измененном ильмените, а также организацией возврата регенерированной серной кислоты. Железо в предлагаемой схеме концентрируется в железоаммониевой соли, которая может быть использована для химической мелиорации солончаков. Железоаммониевые квасцы являются также и удобрением, так как содержат азот, марганец и ванадий.

Таким образом, гидрометаллургические методы позволяют в ряде случаев эффективно довести некондиционные тантало-ниобиевые концентраты до товарной продукции, повысить качество ильменитовых концентратов, получить новое высокотитановое сырье. Большинство этих методов можно осуществить с полной утилизацией отработанных растворов при благоприятных технико-экономических показателях.

Безусловно, область применения гидрометаллургических методов не ограничивается рассмотренными примерами. В частности, эти методы широко используются при переработке уранового и молибдено-вольфрамового сырья, они нашли применение при обогащении руд черных металлов и перудного сырья. Эти методы перспективны также для обесфосфоривания тантало-ниобиевых концентратов, при обогащении многих типов редкоземельных руд и др.

## ПИРОГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ДОВОДКА ИЛЬМЕНИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ ИСКУССТВЕННОГО РУТИЛА

---

Интерес к искусственному рутилу со стороны производителей пигментной двуокиси титана объясняется тем, что ильменитовые концентраты многих месторождений представляют не всегда качественное сырье для получения пигментной двуокиси титана сернокислотным методом из-за повышенного содержания в них хрома и лейкоксенизации. Сульфатный способ производства пигментной двуокиси титана также связан с более значительным количеством отходов, чем хлорный. Все это привело к изысканию новых месторождений природного рутила и разработке процессов его искусственного получения из ильменита, мировые запасы которого практически неисчерпаемы.

Разработкой методов химического обогащения ильменита с целью получения искусственного рутила занимаются в СССР, Австралии, Канаде, ФРГ, Индии, АРЕ, Англии, США, Японии и др. [110—121].

Известно несколько направлений в технологии получения искусственного рутила, основным из которых является селективное выщелачивание ильменитового концентрата минеральными кислотами и солями без предварительной и с предварительной термической обработкой концентрата (окислительный и восстановительный обжиг).

### 1. ОБЕЗЖЕЛЕЗНЕНИЕ ИЛЬМЕНИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА СЕЛЕКТИВНЫМ ХЛОРИРОВАНИЕМ

При хлорировании ильменитового концентрата железо в виде хлорного  $\text{FeCl}_3$  начинает выделяться в окислительной атмосфере при температуре  $350^\circ\text{C}$ , а при  $900^\circ\text{C}$  в восстановительной атмосфере — в виде хлористого  $\text{FeCl}_2$ . Двуокись титана не взаимодействует с хлором без восстановителя до температуры  $1000^\circ\text{C}$ .

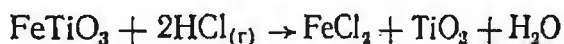
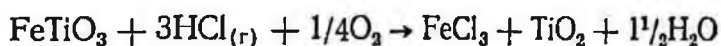
Для обеспечения хлорирования железа в ильмените при низкой температуре иногда применяют предварительный окислительный обжиг концентрата при  $800$ — $1100^\circ\text{C}$ , в результате которого закисное железо переходит в окисное [44]. Например, по способу, описанному в работе [122], ильменит подвергают окислительному обжигу в потоке воздуха в течение 1 ч при температуре  $1000^\circ\text{C}$ . В процессе обжига 99,5% железа пере-

ходит в окисное состояние. Окисленный продукт хлорируют без восстановителя при температуре 800°С. Степень хлорирования достигает 99,5%. Газообразные продукты реакции обеспыливают и охлаждают до температуры 500°С. При этом FeCl<sub>3</sub> и кислород воздуха взаимодействуют с образованием Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Cl<sub>2</sub>. Чистую окись железа отделяют, а газы, обогащенные хлором, конденсируют при температуре 305°С. Остатки непрореагировавшего FeCl<sub>3</sub> возвращают на окисление.

Окислительный обжиг лежит в основе технологии селективного хлорирования ильменита по патенту США [123]. В данном случае указывается на возможность использования в качестве окислителя хлора. При этом титансодержащий концентрат обрабатывают смесью хлора и тетрахлорида титана.

Так как хлор дефицитен, большой практический интерес представляют методы селективного хлорирования ильменита хлористым водородом или смесью хлористого водорода с водородом и хлором [44].

Подробные исследования селективного хлорирования железа в ильмените хлористым водородом проведены в Институте общей и неорганической химии АН УССР [44]. Хлорирование железа в неизмененном ильмените хлористым водородом может протекать по реакциям:



Установлено, что при невысоких температурах первая реакция является наиболее вероятной. К тому же температура кипения хлорного железа (319°С) значительно ниже температуры кипения хлористого железа, что усиливает преимущество процесса хлорирования с образованием хлорного железа.

Извлечение железа значительно увеличивается при возрастании концентрации хлористого водорода. Максимальное извлечение достигается при содержании хлористого водорода в газовой фазе 95 об. %. Взаимодействие железа, содержащегося в ильменитовом концентрате, с хлористым водородом начинается при температуре 200—220°С, но протекает с незначительной скоростью. Наиболее полное извлечение железа достигается при температуре 650—800°С. При дальнейшем повышении температуры извлечение железа уменьшается из-за спекания концентрата. В результате лабораторных исследований найдены оптимальные условия селективного хлорирования ильменита хлористым водородом и рекомендована технологическая схема (рис. 23). Максимальное удаление железа происходит при хлорировании ильменитового концентрата сухим хлористым водородом, содержащим 5 об. % воздуха, при температуре 700—750°С и давлении газовой смеси 760 мм рт. ст. Хлорируется

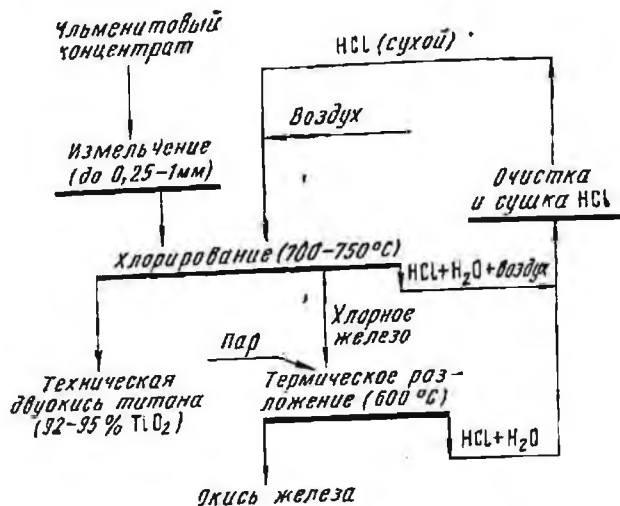


Рис. 23. Технологическая схема получения искусственного рутила селективным хлорированием неизмененного ильменитового концентрата хлористым водородом

и возгоняется 99% железа. Время полного хлорирования составляет 7—8 ч. Получаемый остаток от хлорирования ильменита содержит, %:  $\text{TiO}_2$ —92,05,  $\text{SiO}_2$ —3,38,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ —1,26,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ —0,57,  $\text{MnO}$ —0,22,  $\text{CaO}$ —0,43.

По рекомендуемой схеме хлорное железо после конденсации подвергается термическому гидролизу. При 600° С в присутствии паров воды и воздуха образуется чистая окись железа и хлористый водород. После очистки и сушки хлористый водород поступает на хлорирование ильменита. При использовании регенерированного хлористого водорода расход его только на 20% превышает теоретически необходимый. Рекомендуется хлорирование осуществлять во взвешенном слое. При благоприятных экономических условиях схема может быть осуществлена в промышленных масштабах.

## 2. ОБЕЗЖЕЛЕЗНЕНИЕ ИЛЬМЕНитОВОГО КОНЦЕНТРАТА СЕЛЕКТИВНЫМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕМ

Довольно обширные литературные источники свидетельствуют о том, что селективному выщелачиванию в разработке технологии получения искусственного рутила из титансодержащего сырья (в особенности из ильменита) пока отдается предпочтение. Это, по-видимому, объясняется тем, что при селективном хлорировании неизбежно хлорируются кроме железа и другие примеси, а также титан, что влечет за собой повышенный расход хлорирующего агента, регенерация которого в данном случае затруднена. Кроме того, селективное хлорирование — вы-

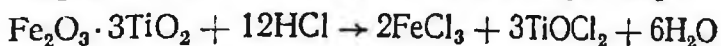
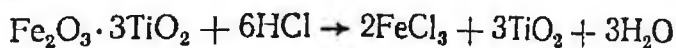
сокотемпературный процесс, требующий применения соответствующего оборудования и системы конденсации.

Наибольшее предпочтение в качестве селективного растворителя железа отдается соляной и серной кислотам, первая из которых считается более перспективной, так как освоен новый способ ее регенерации.

### СЕЛЕКТИВНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ИЛЬМЕНИТА БЕЗ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ЕГО ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Исследования проводили на измененном ильмените, характерном для многих россыпных месторождений [44].

Взаимодействие ильменита с соляной кислотой протекает по реакциям:



Образовавшийся оксихлорид титана  $\text{TiOCl}_2$  при уменьшении кислотности раствора гидролизуеться с образованием гидроокиси титана [124]. Поэтому можно подобрать условия, при которых титан практически не будет переходить в раствор. При атмосферном давлении железо измененного ильменита растворяется в солянокислых растворах незначительно, так как оно находится в форме  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . При температуре  $110^\circ\text{C}$  в 20%-ный солянокислый раствор переходит за 14 ч всего 11% железа. И лишь выше температуры  $140^\circ\text{C}$  скорость растворения гематита становится заметной. При температуре растворения  $150\text{--}250^\circ\text{C}$  количество растворенного титана не превышает 3%. При  $250^\circ\text{C}$  в течение 5 мин в раствор переходит до 80% железа и менее 0,5% титана. Скорость растворения железа повышается с увеличением избытка соляной кислоты против стехиометрического расхода. Считается, что трехкратный избыток кислоты является минимальным для обеспечения эффективного растворения железа.

На основании лабораторных исследований предложена технологическая схема получения искусственного рутила (рис. 24) [44]. Условия разложения ильменитового концентрата: концентрация  $\text{HCl}$  20—24%, отношение Т:Ж=1:4, температура пульпы  $200^\circ\text{C}$ , давление 15 кгс/см<sup>2</sup>, крупность концентрата —0,07 мм (остаток на сите 3%), расход соляной кислоты при условии ее регенерации 1,3 т (36%-ной) на 1 т искусственного рутила.

Количество необходимой кислоты берется с учетом взаимодействия ее не только с  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , но и с другими растворимыми примесями, присутствующими в концентрате ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ). При указанных условиях разложения в раствор переходит, %: Fe—96—98, Cr—80, Al—50. Полностью

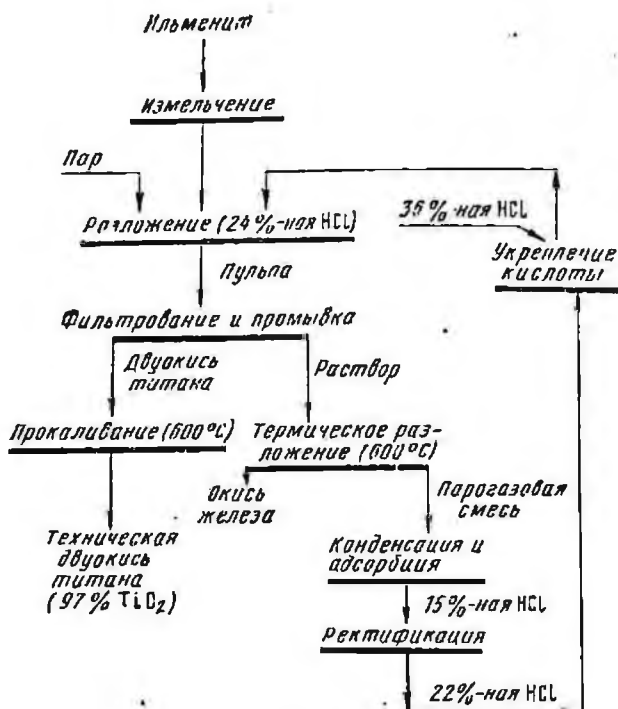


Рис. 24. Технологическая схема производства искусственного рутила из измененного ильменитового концентрата по солянокислотному методу

растворяются ванадий и марганец, частично — кальций и магний. Искусственный рутил после прокаливания содержит, %:  $\text{TiO}_2$  — 97,  $\text{SiO}_2$  — 1,3,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 0,6,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 0,7,  $\text{CaO}$  — 0,2,  $\text{MgO}$  — 0,2. Извлечение двуокиси титана составляет 97%.

Фильтрат, содержащий 42 г/л Fe и 194 г/л остаточной HCl, подвергается термическому гидролизу в реакторе кипящего слоя при температуре  $600^\circ\text{C}$ . В результате гидролиза образуются оксид железа и хлористый водород, который после пылеочистки и охлаждения поглощается в абсорбере. Получаемая в абсорбере 15%-ная HCl укрепляется в ректификационной колонне до азеотропной концентрации (20,2%) и направляется в оборот. Кроме того, авторами рассматриваемой работы принципиально разработан вопрос электролитического извлечения железа из солянокислых растворов, а также выделения из них железованадиевого концентрата, содержащего 12%  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Таким образом, переработка солянокислых растворов более рациональна по схеме: отгонка избыточной соляной кислоты — кристаллизация хлорного железа и последующий его термический гидролиз — осаждение из маточного раствора железованадиевого концентрата.

Выщелачивание ильменитового концентрата рекомендуется проводить в стальном автоклаве, плакированном свинцом и

кислотоупорной керамикой. Возможно также применение автоклавов, покрытых специальной эмалью, что подтверждено лабораторными испытаниями.

Предварительный технико-экономический анализ описанной схемы получения искусственного рутила с учетом регенерации соляной кислоты и использования получаемой при этом окиси железа показал, что себестоимость 1 т искусственного рутила (97%  $TiO_2$ ) примерно на 30% выше себестоимости 1 т титанового шлака (80%  $TiO_2$ ) в пересчете на  $TiO_2$ . Однако экономические преимущества использования искусственного рутила проявляются на стадии его хлорирования при получении четыреххлористого титана. Удельные капитальные вложения при хлорировании искусственного рутила на 20% ниже, чем при хлорировании шлака. Суммарные же удельные капитальные вложения при получении четыреххлористого титана из искусственного рутила на 20% выше, чем при получении его из шлака, но это компенсируется меньшей себестоимостью четыреххлористого титана (на 10%), получаемого из искусственного рутила [44].

#### СЕЛЕКТИВНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ИЛЬМЕНИТА С ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ЕГО ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКОЙ

Предварительную термическую обработку ильменитовых концентратов вводят с целью повышения реакционной способности железа, входящего в структуру ильменита, и улучшения кинетики селективного его растворения. Подавляющая часть железа в измененном ильмените окислена до окиси железа  $Fe_2O_3$ , практически не растворяющейся при обычных условиях. В этом случае вынуждены применять выщелачивание под давлением, используя специальную автоклавную аппаратуру. Кроме того, даже малоизмененный ильменит, представляющий собой сложный окисел с определенной кристаллической структурой, выщелачивается далеко не просто. В неизменном ильмените железо находится в более растворимой форме  $FeO$ , но этот ильменит имеет и более совершенную кристаллическую структуру, что в данном случае является причиной также плохого его выщелачивания. При восстановительном обжиге ильменита до образования металлического железа разрушается кристаллическая структура ильменита и переводится окись (или закись) железа в чрезвычайно реакционное состояние. Образовавшееся металлическое железо буквально за несколько минут растворяется в кислоте при обычных условиях.

Авторы [111] ильменит крупностью 0,15 мм, содержащий, %:  $TiO_2$  — 44,7,  $Fe_2O_3$  — 24,9,  $FeO$  — 22,8,  $Cr_2O_3$  — 0,5,  $SiO_2$  — 1,8,  $MnO$  — 1,2,  $MgO$  — 0,8,  $Al_2O_3$  — 0,8,  $ZrO_2$  — 0,3,  $CaO$  — 0,3,  $V_2O_5$  — 0,1, восстанавливали водородом. Восстановление вели

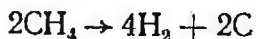
до образования металлического железа. Установлено, что максимальная степень восстановления железа (около 85%) достигается через 15 ч при температуре 700°С, которая считается оптимальной. Уменьшение крупности исходного ильменитового концентрата до 0,1 мм повышает степень восстановления примерно на 10%.

Выявлено, что на процесс выщелачивания влияют избыток кислоты против стехиометрического, температура пульпы, концентрация кислоты и продолжительность выщелачивания.

Выщелачивание восстановленного концентрата проводили соляной кислотой. Оптимальная концентрация соляной кислоты 25%, температура пульпы 105°С, начальное отношение фактически заданного количества кислоты к стехиометрическому — 2.

Проверка этой схемы на опытно-промышленной установке подтвердила возможность получения искусственного рутила с содержанием 85% двуокиси титана.

В качестве восстановителя может быть использован неконверсированный природный газ. Так, сильноизмененный ильменит (аризонит) с общей формулой  $(\text{FeCr})_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  восстанавливали природным газом Шебелинского месторождения, содержащим 93,2% метана [125]. Основная цель восстановления — превращение окислов железа в металлическое, легко растворимое в кислотах. Восстановление ильменита осуществляли при температуре 900—1000°С в кипящем слое. В результате восстановления основная часть железа в зернах ильменита превратилась в тонковкрапленное металлическое железо. Окислы же железа в хромпикотите, ставролите, неизменном ильмените восстанавливались до металла частично. Степень восстановления железа в концентрате достигала 90—95%. При этом процесс восстановления сопровождался значительным выделением сажистого углерода в результате термического разложения метана по реакции



Количество сажистого углерода при повышении температуры и увеличении продолжительности обжига достигает 18—20%. Углерод, обладая высокой реакционной способностью и проникая в микропоры и трещины зерен ильменита, ускорял процесс восстановления (табл. 20) [126]. В этом большое преимущество природного газа как восстановителя по сравнению с водородом. Восстановительный обжиг природным газом проверен на опытной установке. Расход газа на восстановление составил 222 м<sup>3</sup> на 1 т исходного концентрата.

Микроскопическое и рентгенографическое изучение восстановленного концентрата подтвердило, что в процессе его восстановления низших окислов титана не образуется.

Кислотному выщелачиванию подвергали восстановленный концентрат, содержащий, %:  $\text{TiO}_2$  — 68,5,  $\text{Fe}_{\text{общ}}$  — 19,8,  $\text{Fe}_{\text{мет}}$  —



Таблица 20

Результаты опытов по восстановлению концентрата природным газом при температуре 800—1100°С

Продолжительность восстановления, ч	Содержание в продукте восстановления, %							
	800°С		900°С		1000°С		1100°С	
	Fe <sub>мет</sub>	С	Fe <sub>мет</sub>	С	Fe <sub>мет</sub>	С	Fe <sub>мет</sub>	С
0,5	3,51	2,2	11,4	3,0	18,3	9,9	17,1	13,5
1	4,10	1,6	12,4	1,6	16,7	11,4	14,7	14,7
2	15,5	2,7	20,5	13,7	16,3	20,3	16,4	18,6
3	17,5	5,0	18,1	19,9	15,6	18,1	17,1	19,0

17,0, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—3,21, SiO<sub>2</sub>—2,18, CaO—0,22, MgO—0,76, MnO—1,38, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—1,27, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—0,10.

Выщелачивание восстановленного концентрата 5—10%-ной соляной кислотой и 3—5%-ной серной кислотой при температуре пульпы 50—80°С, продолжительности выщелачивания 1—3ч и отношении Т:Ж=1:5—7,5 обеспечивает получение искусственного рутила с содержанием 87--89% TiO<sub>2</sub>.

Достоинством данной технологии (кроме применения природного газа) является использование при выщелачивании разбавленных кислот. Однако этот факт является и недостатком схемы, так как получаемые разбавленные маточные растворы с низким содержанием железа представляют проблему для утилизации.

Японская фирма «Ishihara Sangyo Kaisha LTD» освоила промышленное производство искусственного рутила сернокислотным выщелачиванием восстановленного ильменитового концентрата [112, 119, 127]. По этой технологии ильменит восстанавливают коксом или углем во вращающейся печи при температуре 800—950°С в течение 1 ч. Концентрат после восстановления, охлаждения и отделения от него непрореагировавшего кокса подвергают сернокислотному выщелачиванию при нагревании. Пульпу после выщелачивания сгущают и фильтруют. Кек промывают и прокачивают при температуре 800°С. Из фильтрата кристаллизуют сульфат железа, который направляют или в отвал, или на переработку, а сернокислый раствор после кристаллизации сульфата железа — в голову схемы на выщелачивание. Получающийся по этой схеме искусственный рутил содержит, %: TiO<sub>2</sub>—96,72, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—1,07, MnO—0,1, MgO—0,04, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—0,51, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—0,14, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—0,21, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—0,19, SiO<sub>2</sub>—0,57, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—0,36, ZrO<sub>2</sub>—0,24.

Серная кислота для выщелачивания используется также на установке австралийской компании «Western Titanium» производительностью до 15 тыс. т в год по искусственному рутилу. На этой установке ильменитовый концентрат вначале подвергают окислительному обжигу в течение 3 ч во вращающейся барабанной печи при температуре  $1000^{\circ}\text{C}$ , затем восстановительному обжигу при температуре  $1200^{\circ}\text{C}$  с добавкой древесного угля. После охлаждения концентрат поступает на грохот для отделения остатков угля и далее — на магнитную сепарацию для выделения основной массы металлического железа. Оставшееся в ильмените железо выщелачивают раствором серной кислоты с воздушной аэрацией пульпы. Искусственный рутил после прокаливания содержит 93—96%  $\text{TiO}_2$  и является исходным сырьем для получения пигментной двуокиси титана как сернокислотным, так и хлорным методами [121].

Выщелачивание ильменита серной кислотой имеет существенный недостаток: вместе с железом частично выщелачивается и титан (особенно при повышенных концентрациях серной кислоты). Для предотвращения этого явления требуется тонкое ведение процесса и даже специальные присадки. Поэтому солянокислотное выщелачивание привлекает все большее внимание. А с учетом преимуществ утилизации солянокислотных маточников этот метод выщелачивания более перспективен.

В Австралии фирмой «Migrhuoges Inc LTD» разработана и испытана схема получения искусственного рутила солянокислотным выщелачиванием (рис. 25). По этой схеме измельченный ильменитовый концентрат подвергают окислительному обжигу в кипящем слое при температуре  $900^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч. Далее при этой же температуре его восстанавливают водородом также в кипящем слое в течение 30 мин до образования металлического железа. Восстановленный концентрат выщелачивают 22%-ной  $\text{HCl}$  в течение 4 ч при температуре  $105^{\circ}\text{C}$ . После сушки, прокаливания и магнитной сепарации для удаления минералов хрома получают искусственный рутил, содержащий 95—97%  $\text{TiO}_2$ . Схема предусматривает регенерацию соляной кислоты и утилизацию железа из маточных растворов, а также использование для восстановления ильменита водорода, выделяющегося при растворении металлического железа в соляной кислоте [110]. Окислительный обжиг необходим для предварительного окисления закисного железа в ильмените до окисного [115, 117]. В этом случае дальнейшее восстановление ильменита до образования металлического железа протекает значительно быстрее и полнее, чем исходного неокисленного концентрата.

Целью окислительного обжига является разрушение кристаллохимических связей между атомами железа и титана в структуре ильменита, в результате перехода  $\text{FeO}$  в  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , что резко облегчает последующее восстановление концентрата.

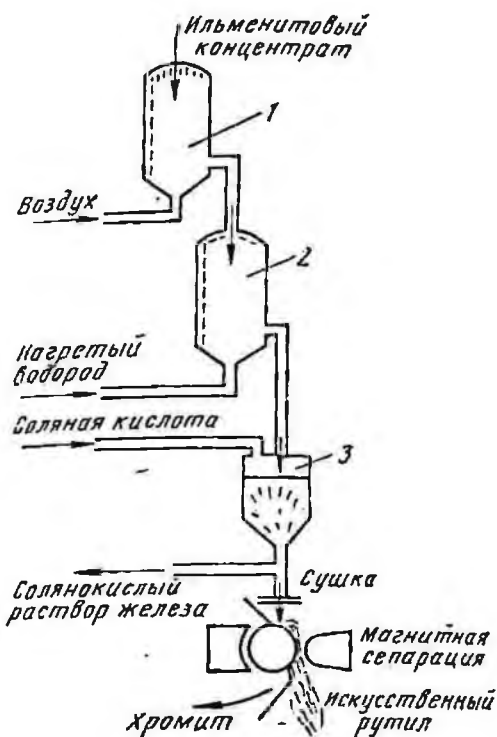


Рис. 25. Схема установки для получения искусственного рутила солянокислотным выщелачиванием:

1 — реактор кипящего слоя для окислительного обжига; 2 — реактор кипящего слоя для восстановительного обжига; 3 — реактор для выщелачивания

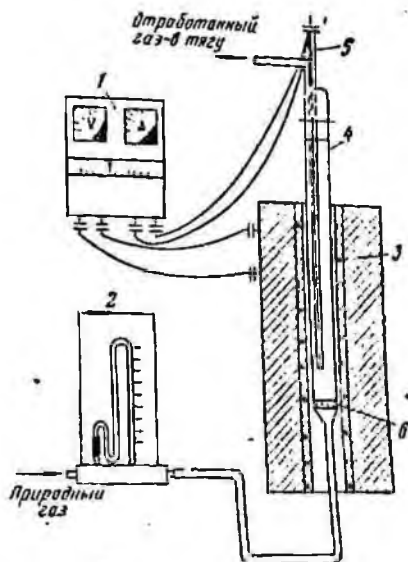


Рис. 26. Лабораторная установка для восстановительного обжига ильменита:

1 — автоматический регулятор температуры; 2 — расходомер газа; 3 — электрическая печь; 4 — кварцевый реактор; 5 — термометр; 6 — пористая кварцевая перегородка

### 3. КОМБИНИРОВАННАЯ СХЕМА ПОЛУЧЕНИЯ ИСКУССТВЕННОГО РУТИЛА

Несмотря на то что перевод железа в ильмените в металлическое состояние при восстановительном обжиге создает идеальные условия для его последующего селективного растворения, все же этот метод имеет ряд существенных недостатков. Во-первых, требуются повышенные температуры ( $1000^{\circ}\text{C}$  и выше), значительный расход восстановителя более продолжительное время обжига. И, во-вторых, при растворении металлического железа в кислотах образуется значительное количество водорода (35,7 кг на 1 т металлического железа), присутствие которого усложняет аппаратное оформление процесса в связи с требованиями техники безопасности. Возможная утилизация

водорода с использованием его при восстановлении не снимает эту проблему.

В результате исследований была установлена возможность эффективного избирательного удаления железа, восстановленного только до образования закисного железа, выщелачиванием ильменитового концентрата [128]. В этом случае отпадает необходимость в предварительном окислении ильменита. Для восстановления достаточны умеренные температуры (800°С). В качестве восстановителя можно использовать более широкий ассортимент твердых и газообразных продуктов, в том числе разбавленные восстановительные среды — генераторный газ, продукты неполного сгорания природного газа и др. При этом восстановление и выщелачивание протекают с достаточной полнотой и при весьма благоприятных кинетических условиях без измельчения ильменита, на зернах природной крупности.

Исследования проводили с ильменитовыми концентратами нескольких отечественных и зарубежных месторождений, характерный минеральный состав двух из них приведен в табл. 21.

Таблица 21

Минеральный состав ильменитовых концентратов месторождений I и II, %

Минерал	I	II
Ильменит <sup>1</sup>	87,1	94,4
Рутил	1,0	0,6
Лейкоксен	—	0,2
Циркон	0,7	—
Хромит	3,7	1,1
Ставролит	6,2	—
Турмалин	Единичные зерна	—
Дистен	То же	—
Прочие	—	3,7
Сумма	100,0	100,0
	Количество определяющего класса крупности, %	
	98,6 (—0,2 + +0,1 мм)	80,0 (—0,071 + +0,044 мм)

\* В том числе лейкоксенизированный (измененный).

В лабораторных условиях восстановительный обжиг осуществляли в кварцевом реакторе кипящего слоя диаметром 30 мм (рис. 26). В качестве восстановителя использовали природный газ, пропан, генераторный газ. Оптимальная температу-

ра обжига 800—900° С. Продолжительность обжига (в случае применения генераторного газа) 30—60 мин. Скорость газа в слое 0,2 м/с. Восстановленный концентрат охлаждали в токе рабочего газа до температуры 200° С во избежание окисления, далее на воздухе.

Из приведенных данных (табл. 22) видно, что более полно

Таблица 22

Химический состав ильменитовых концентратов месторождений I и II, %

Компонент	I		II	
	исходный концентрат	после обжига	исходный концентрат	после обжига
TiO <sub>2</sub>	61,0	64,1	46,0	47,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,6	2,9	29,7	7,1
FeO	0,5	23,0	21,2	41,4
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,09	0,1	0,11	Не обнаружено
SiO <sub>2</sub>	4,6	4,8	1,3	То же
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,6	1,69	0,5	»
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,5	3,7	1,25	»
ZrO <sub>2</sub>	0,5	0,52	0,25	»
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,15	0,16	0,11	»

восстанавливается окись железа до закиси в ильмените месторождения I (продолжительность обжига 30 мин, степень восстановления 95,3%)<sup>1</sup>. Степень восстановления для ильменита месторождения II составляет 86,8% при продолжительности обжига 60 мин. В целом же степень восстановления для обоих концентратов достаточно высока.

Содержание металлического железа при восстановлении ильменитовых концентратов в лабораторных условиях не превышало 1,43%.

Выщелачивание восстановленного концентрата осуществляли 20%-ной HCl при отношении Т:Ж=1:2, температуре 103—105° С, при перемешивании (частота вращения мешалки 150 об/мин) и с обратным холодильником. Оптимальное время выщелачивания 2,5—3 ч. При этом необходимо подчеркнуть, что выщелачивание восстановленного концентрата проводили (как и восстановление) без его измельчения. Кинетика выщелачивания железа характеризуется кривыми, представленными на рис. 27.

После выщелачивания пульпу фильтровали, твердый остаток отмывали водой, сушили и прокалывали при температуре 800° С. В том случае, когда исходный ильменитовый концентрат

<sup>1</sup> Степень восстановления выражается отношением количества железа, связанного с FeO и Fe<sub>мет</sub>, к общему содержанию железа в концентрате.

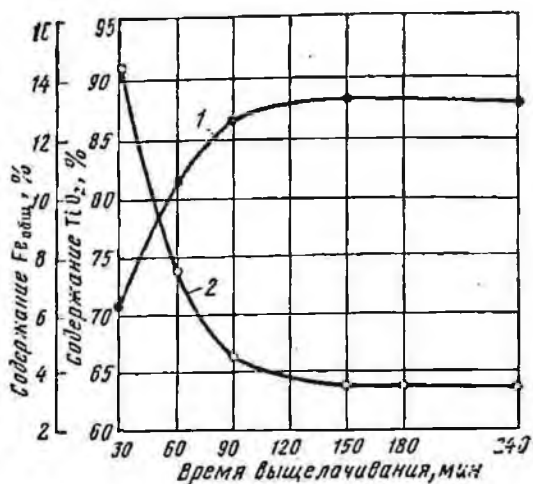


Рис. 27. Кинетика выщелачивания восстановленного ильменита 20%-ной соляной кислотой при 103—105° С:

1 —  $TiO_2$ ; 2 —  $Fe_{общ}$

содержал значительное количество примесей (месторождение I) — хромит, ставролит и др., материал после прокаливания подвергали магнитной сепарации для их отделения при напряженности магнитного поля 4 тыс. Э (табл. 23).

Практический интерес представляют условия охлаждения восстановленного концентрата, которые могут влиять на качество конечного продукта, а также на выбор оборудования узла охлаждения.

Опыты по охлаждению восстановленного концентрата перед выщелачиванием в токе газа, в воде, в растворе кислоты (т. е. совмещение процесса охлаждения и начала выщелачивания) показали, что во всех этих случаях выщелачивание протекает одинаково эффективно. Охлаждение восстановленного концентрата в растворе кислоты заслуживает практического внимания тем, что отпадает необходимость в специальном холодильнике и используется значительная часть тепла концентрата после обжига.

Зависимость содержания двуокси титана в прокаленном продукте выщелачивания от температуры его прокаливания характеризуется кривой, показанной на рис. 28. Оптимальная температура прокаливания 800—900° С. Состав летучих и механизм их удаления до конца еще не изучен, но данные термического анализа продукта выщелачивания, прокаленного при различных температурах (вплоть до 800° С), показывают наличие эндотермического эффекта при температуре около 100° С, связанного с удалением воды. Величина этого эффекта и соответственно потеря массы образца последовательно умень-

Результаты получения искусственного рутила

Продукт и его состояние	Выход, %/	Содержание, %								Излуче- ние Т.О. <sub>2</sub> , %/		
		TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>общ</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Исходный ильменитовый концентрат	100,0	61,0	19,0	0,5	26,6	1,6	3,3	4,6	0,5	0,09	0,15	100,0
Восстановительный обжиг												
Восстановленный ильменитовый концентрат <sup>1</sup>	95,3	64,1	20,0	23,0	2,9	1,08	3,7	4,8	0,52	0,10	0,16	100,0
Выщелачивание <sup>2</sup>												
Твердое после сушки-прокаливании	70,5	85,4	2,09	—	—	1,64	5,37	3,65	0,57	Не обна- ружено	Не обна- ружено	93,7
Немагнитная фракция (искусственный рутил)	62,3	96,2	0,75	—	—	0,05	1,3	1,6	0,6	0,05	0,07	98,2

<sup>1</sup> Потери при восстановительном обжиге 4,7%.

<sup>2</sup> При выщелачивании содержание в растворе TiO<sub>2</sub> 2 г/л при наплечении 0,5%. При этом извлечения было 0,7%.

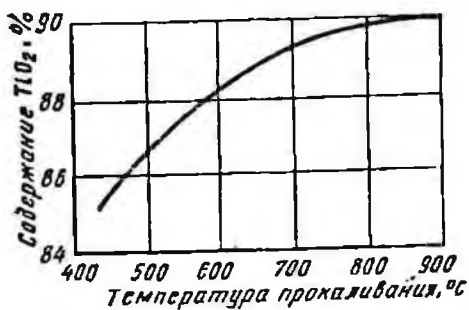


Рис. 28. Зависимость содержания  $TiO_2$  от температуры прокаливания продукта выщелачивания

вания образцов при температуре  $800^\circ C$  это свойство исчезает. Можно предположить, что свойство поглощать воду связано с присутствием в продукте выщелачивания соединений, обладающих гигроскопичностью и разлагающихся при температуре  $800^\circ C$ . Состав маточного раствора после одностадийного выщелачивания восстановленного ильменитового концентрата месторождения I следующий, г/л:  $TiO_2$  — 2,0,  $FeCl_2$  — 220,0,  $FeCl_3$  — 16,0,  $Cl_{своб}$  — 88,0.

Для повышения концентрации хлоридов железа и снижения количества непрореагировавшей соляной кислоты (свободной) в маточном растворе можно осуществлять двухстадийное противоточное выщелачивание. При такой схеме твердый продукт после первой ( $T:Ж=1:1$ , продолжительность выщелачивания 2 ч) стадии выщелачивания (с содержанием 75%  $TiO_2$ ) направляют на вторую стадию ( $T:Ж=1:2$ , продолжительность — 1 ч), а маточник выводят на регенерацию. После второй стадии маточный раствор возвращают на первую стадию, а твердый остаток промывают и подают на сушку — прокаливание и, если необходимо, на магнитную сепарацию. Свежий раствор 20%-ной  $HCl$  в сбалансированном количестве ( $T:Ж$ ) подается на вторую стадию. При такой схеме выщелачивания маточный раствор, предназначенный для регенерации, содержит, г/л:  $TiO_2$  — 0,3,  $FeCl_2$  — 365,0,  $FeCl_3$  — 6,4,  $Cl_{своб}$  — 24,8,  $SiO_2$  меньше 0,05. Обратный раствор содержит, г/л:  $TiO_2$  — 0,8,  $FeCl_2$  — 71,4,  $FeCl_3$  — 28,4,  $Cl_{своб}$  — 141,4.

В табл. 24 представлен химический состав искусственного рутила, полученного авторами по описанным выше схемам в сравнении с зарубежными образцами, природным рутилом и другими высокотитановыми продуктами.

Сравнительные данные табл. 24 показывают, что искусственный рутил, полученный из ильменитовых концентратов отечественных месторождений по солянокислотной схеме с предварительным частичным их восстановлением, находится на уровне

шаются с возрастанием температуры прокаливания. Кроме того, потеря массы отмечается при температурах  $350$  и  $700$ — $800^\circ C$ .

Образцы, прокаленные при температуре  $800$ — $900^\circ C$ , характеризуются отсутствием термических эффектов — они термонертны. Наличие воды у образцов, предварительно прокаленных при температурах до  $700^\circ C$ , указывает на их гигроскопичность. После прокали-



Химический состав искусственного рутила, % Таблица 24

Компонент	Искусственный рутил месторождений		Природный рутил месторождения <sup>1</sup>	Искусственный рутил			Титановый шлак [129]	Техническая двуокись титана [103]
	I	II		Япония [119]	Арабская Республика Египет [111]	Австралия [110]		
TiO <sub>2</sub>	96,0	95,0	94,0	96,72	90,0	96,0 90,6	82,8—88,0	97,15
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> общ	0,7	1,6	2,1	0,75	—	—	7,55—4,2	1,62
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,05	0,04	0,03	0,19	—	—	—	—
SiO <sub>2</sub>	1,6	1,8	1,6	0,57	—	0,26	0,96—0,82	—
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05	0,4	—	0,14	—	—	2,25—1,54	0,008
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,3	1,6	1,0	0,51	—	0,1	3,77—4,93	—
ZrO <sub>2</sub>	0,6	—	1,0	0,24	—	—	—	—
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,07	0,03	—	—	—	0,12	0,14—0,23	0,008
MnO	—	—	—	0,01	—	0,47	1,23—1,10	0,014

<sup>1</sup> Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

зарубежных образцов, полученных по более сложным схемам. Этот искусственный рутил по качеству превосходит природный, а также титановый шлак, но несколько уступает (как и зарубежные образцы) технической двуокиси титана, так как последняя получается гидролизом титана, предварительно полностью переведенного в раствор.

#### ПОЛУПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ СХЕМЫ<sup>1</sup>

Испытания проводили на товарном ильменитовом концентрате следующего химического и минералогического составов: TiO<sub>2</sub>—64,4, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—26,2, FeO—0,8, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—1,31, SiO<sub>2</sub>—1,1, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—1,5, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—0,07, ильменита—94,66, рутила—1,80, коксена—0,36, ставролита—0,32, хромита—2,76.

Испытываемая схема включала (рис. 29): частичный восстановительный обжиг ильменитового концентрата, одностадийное солянокислотное выщелачивание восстановленного концентрата, промывку и обезвоживание продукта выщелачивания, сухую прокалку отмытого твердого остатка, сухую магнитную сепарацию прокаленного продукта.

<sup>1</sup> В полупромышленных испытаниях участвовали сотрудники предприятия: Куприянов А. Б., Гуркин К. И., Тищенко А. Г., Герусов В. М., Евразин В. В., Спевак Н. Д., Задорожный В. Г., Пергунов Б. Т., Горбузов М. Н., Харламов И. Г., Ковалевский В. П., Захарченко Б. П. и др.

Восстановительный обжиг осуществляли на опытно-промышленной установке кипящего слоя (внутренний диаметр реторты печи 0,47 м, высота сливной трубы 2 м) аналогичной конструкции, приведенной на рис. 18. В качестве теплоносителя, восстановителя и псевдоожижителя использовали неконверсированный природный газ Шебеллинского месторождения.

При указанной производительности время пребывания концентрата в реакторе (время обжига), подсчитанное по формуле [130]

$$\tau = \frac{F_p H_0 \gamma_n}{B}$$

где  $\tau$  — время обжига, ч;  
 $F_p$  — площадь решетки, м<sup>2</sup>;  $H_0$  — высота насыпного слоя, м;  
 $\gamma_n$  — насыпная плотность концентрата, т/м<sup>3</sup> ( $\gamma_n$  ильменитового концентрата — 2,2);  $B$  — производительность печи, т/ч, составляет 39 мин (при раздвижении слоя в 1,7 раза).



Рис. 29. Технологическая схема получения промышленных испытаний

#### Условия обжига

Температура, °С:	
в слое . . . . .	810
охлажденного концентрата . . . . .	300—500
Производительность по питанию, кг/ч . . . . .	700
Расход газа, м <sup>3</sup> /ч:	
на восстановление и псевдоожижение . . . . .	65
на нагрев . . . . .	50
Давление газа:	
под решеткой (избыточное), кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	0,5
над слоем, мм вод. ст. . . . .	400

Концентрат после обжига содержал FeO 21,3%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4,4%. Степень восстановления составила 84,5%. Пониженная степень восстановления (по сравнению с лабораторными данными) объясняется, по мнению авторов, частичным окислением закиси железа в ильмените при выгрузке из холодильника. При данной производительности печи холодильник не обеспечивал охлаждение ильменита до необходимой температуры.

Выщелачивание восстановленного концентрата осуществляли периодически в стальном реакторе объемом 1 м<sup>3</sup>, футерован-

ном антигмитовой плиткой, при перемешивании. Лопастная мешалка и крышка реактора гуммированы и покрыты слоем арзомитовой замазки. Нагревание пульпы в реакторе осуществляли графитовыми электродами.

Выщелачивание проводили 20—26%-ной HCl при отношении T:Ж=1:2÷1:2,3, температуре пульпы 105°С в течение 3 ч. Единовременная загрузка реактора составляла 250—300 кг. Пульпу после выщелачивания фильтровали на вакуум-фильтре. Твердый остаток на этом же фильтре промывали холодной водой, подавали далее на сушку-прокаливание в барабанную печь при температуре 800°С и после — на магнитную сепарацию.

Сепарацию осуществляли на магнитном сепараторе 2ВК-5 при напряженности 2—4 тыс. Э по схеме: основная сепарация, одна перечистная немагнитной фракции. Магнитные фракции объединяли. Производительность на основной сепарации 1 т/ч, на перечистой 2 т/ч. Сила намагничивающего тока на основной сепарации 6 А, на перечистой 8 А. Зазор между валком и ярмом сепаратора 8 мм.

В этих условиях переработано 20 т ильменитового концентрата, содержащего 64,4% TiO<sub>2</sub>. Полученный искусственный рутил содержал 93% TiO<sub>2</sub> при извлечении двуокиси титана от исходного концентрата 94,27% (табл. 25, 26). Хром практически

Таблица 25

Результаты магнитной сепарации прокаленного продукта выщелачивания

Продукт	Выход, %	Содержание, %					
		TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Магнитная фракция	11,4	37,1	0,22	23,5	11,2	2,33	20,3
Немагнитная фракция (искусственный рутил)	88,6	93,0	1,49	2,4	0,45	2,0	0,13
Исходное питание	100,0	86,6	1,47	4,78	1,66	2,04	2,41

Продолжение табл. 25

Продукт	Выход, %	Извлечение, %					
		TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Магнитная фракция	11,4	4,88	5,55	55,47	76,0	12,9	95,22
Немагнитная фракция (искусственный рутил)	88,6	95,12	94,45	44,53	24,0	87,1	4,78
Исходное питание	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Распределение двуокиси титана при получении искусственного рутила

Продукт	Выход, %	Содержание $\text{TiO}_2$ , %	Извлечение, $\text{TiO}_2$ , %
Восстановленный ильменитовый концентрат <sup>1</sup>	95,44	67,5	100,0
Растворенное вещество (в пересчете на твердое)	2,74	2,64	0,89
Нерастворимый остаток:			
магнитная фракция	8,40	37,10	4,84
немагнитная фракция (искусственный рутил)	65,30	93,00	94,27

<sup>1</sup> Потери при восстановительном обжиге составляют 4,56%.

ски не переходит в раствор и на 95% выделяется в магнитную фракцию. До 71% ванадия переходит в раствор при выщелачивании.

Таким образом, полупромышленные испытания подтвердили высокую эффективность разработанного способа получения искусственного рутила.

#### ПРЕВРАЩЕНИЯ ИЗМЕНЕННОГО ИЛЬМЕНИТА В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗ НЕГО ИСКУССТВЕННОГО РУТИЛА

Рентгеноструктурное изучение восстановленного измененного ильменита показало, что при восстановительном обжиге в нем происходит не просто превращение  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в  $\text{FeO}$ , а оно сопровождается перегруппировкой атомов с образованием кристаллической структуры ильменита [58, 110].

Дебаеграмма искусственного ильменита характеризуется (в сравнении со стандартным) меньшим числом отражений и их небольшой интенсивностью, что свидетельствует о несовершенстве его кристаллической структуры. Это можно объяснить тем, что исходный измененный ильменит характеризуется пониженным содержанием железа, которое в значительной степени было выщелочено в природных условиях. Поэтому в кристаллической решетке искусственного ильменита имеется много пустот — до 50% вакантных мест оказываются незанятыми (в эталонном ильмените 47%  $\text{FeO}$ , а в искусственном всего 23%  $\text{FeO}$ ). Это обстоятельство вызывает резкое ослабление кристаллохимических связей между атомами, делает структуру «рыхлой», легко разрушаемой воздействием внешних факторов. Следствием неустойчивости кристаллической структуры искусственного ильме-

нита являются относительно низкая температура, при которой происходит ее разрушение (400—600°С вместо 800—900°С у эталонного), и способность относительно легко растворяться при дальнейшей кислотной его обработке.

Рентгеноструктурный и термический анализы искусственного рутила, прокаленного при различных температурах, показали, что все образцы имеют структуру рутила. По мере повышения температуры прокаливания рутила на дебаеграммах возрастает число отражений и их интенсивность. Особенно отчетливо повышение кристаллообразования вещества происходит после прокаливания при температуре 800°С (рис. 30). При увеличе-

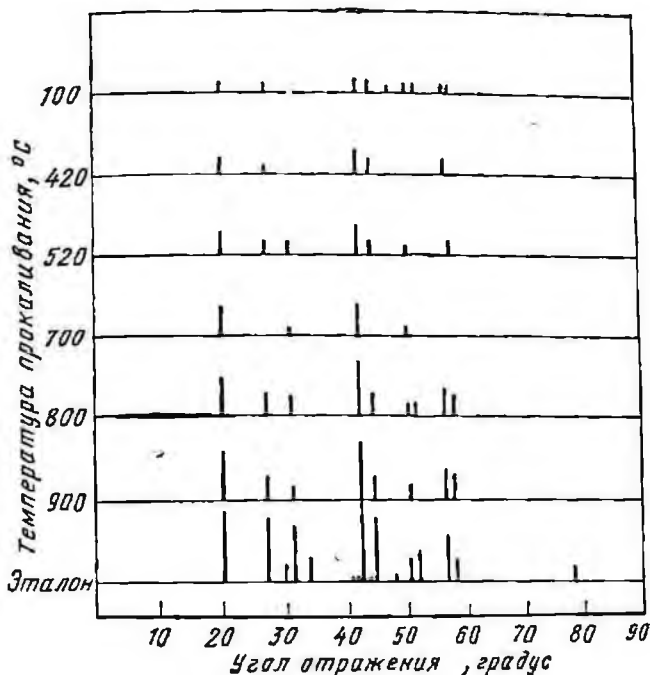


Рис. 30. Штрихдиаграмма искусственного рутила, прокаленного при различных температурах

нии температуры прокаливания происходит последовательное снижение количества сорбированных летучих компонентов (процент потери массы образца указан на рис. 31). Искусственный рутил представлен зернами, сохранившими в большинстве случаев первоначальный размер выделений измененного ильменита (рис. 32, а, б, в, г). Цвет зерен белый, светло-желтый, кремовый, серый и бурый. Для зерен характерна значительная пористость и повышенная хрупкость. Благодаря пористой структуре поверхность зерен искусственного рутила в 25 раз больше, чем природного, что делает его более пригодным для получения пигментной двуокиси титана хлорным методом.

Таким образом, в процессе получения искусственного рутила из измененного ильменита происходят значительные изменения его физических свойств и сложные кристаллохимические превращения, которые необходимо учитывать при разработке промышленной схемы.

Рис. 31. Кривые нагревания искусственного рутила, прокаленного при различных температурах:

1 — 200° С; 2 — 420° С; 3 — 520° С;  
4 — 700° С; 5 — 800° С; 6 — 900° С

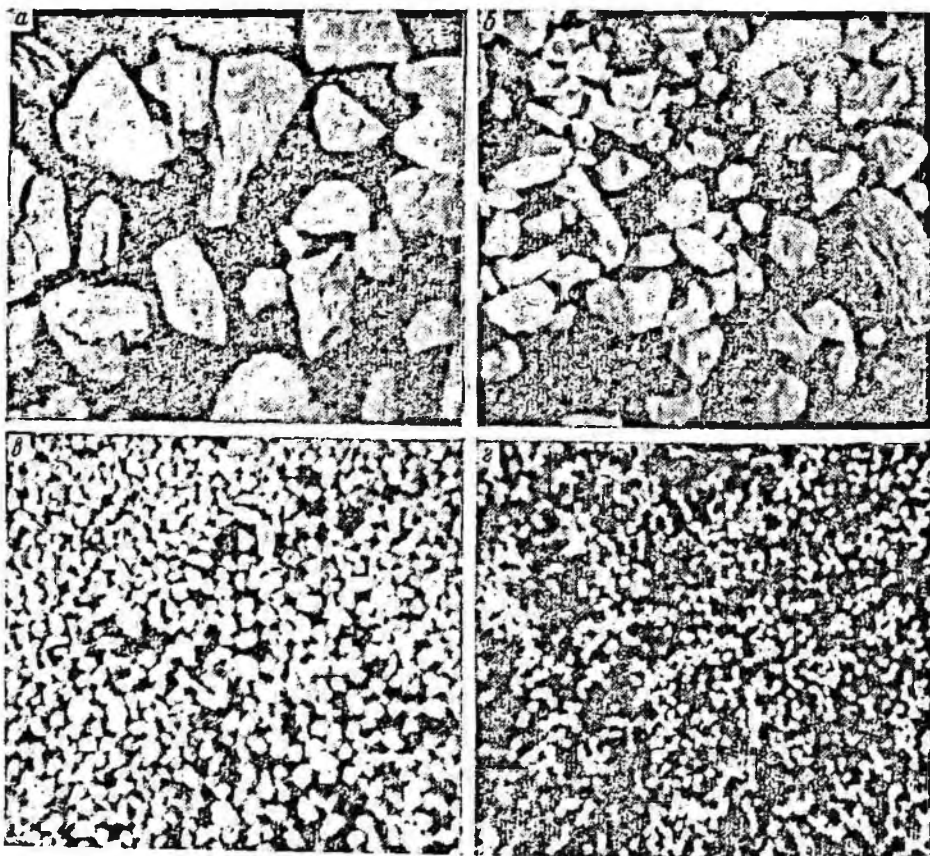
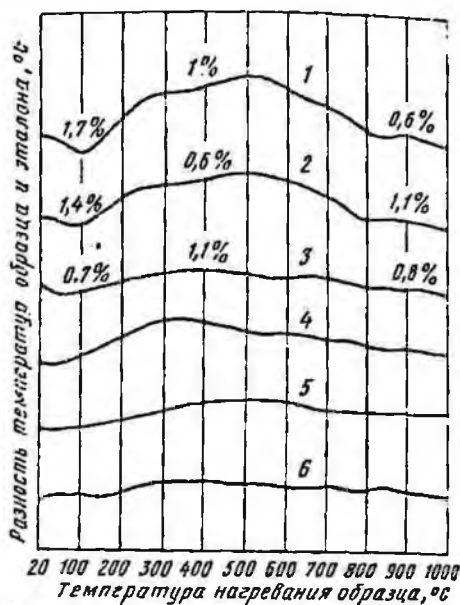


Рис. 32. Искусственный рутил, полученный из ильменитовых концентратов некоторых месторождений

#### 4. УТИЛИЗАЦИЯ МАТОЧНЫХ РАСТВОРОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ИСКУССТВЕННОГО РУТИЛА СЕЛЕКТИВНЫМ СОЛЯНОКИСЛОТНЫМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕМ

Производство искусственного рутила целесообразно только при условии утилизации маточных растворов. Это диктуется как экономическими соображениями, так и социальными — охраной окружающей среды. В последние годы в области утилизации растворов, содержащих хлориды железа, достигнуты значительные успехи [112].

По способу фирмы «Woodall Duckham» отработанный раствор соляной кислоты, содержащий в основном хлориды железа, подвергается термическому разложению с регенерацией соляной кислоты и попутным получением порошка окиси железа.

Раствор хлоридов железа форсункой подается в реактор (рис. 33), в котором создается высокая температура (1000°С) сжиганием нефти и газа. При этом протекают следующие реакции:

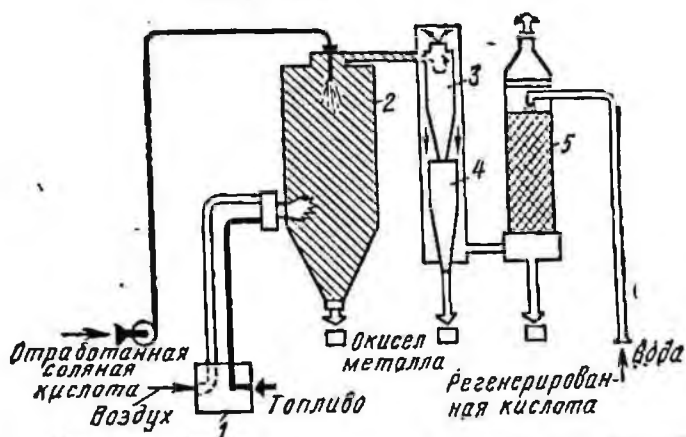
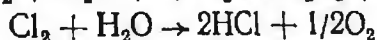
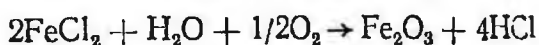


Рис. 33. Схема установки для регенерации соляной кислоты по методу фирмы «Woodall Duckham»: 1 — устройство регулирования процесса сжигания; 2 — реактор; 3 — циклон; 4 — бункер; 5 — абсорбционная башня

Окись железа осаждается в нижней части реактора и удаляется из него при помощи шнека или пневмотранспортом. Газообразный хлористый водород вместе с парами воды и продуктами сгорания поступает на очистку в циклоны и далее в абсорбционную башню, где улавливается в виде раствора соляной кислоты с концентрацией до 21% и температурой 91°С. Извлечение соляной кислоты достигает 98%. Отходящие газы на выходе имеют температуру 300—400°С. Эксплуатация установки проста и не требует особого надзора.

Химический состав и физические свойства окиси железа [131]

Компонент и показатель	Окислы, полученные из бедных травяных растворов			Окислы, полученные из бедных травяных растворов с добавкой кремния			Окислы, полученные растворением стальной скрапа в соляной кислоте
	1	2	3	4	5	6	
Хлориды и другие водорастворимые соли	0,2—0,4	0,1—0,15	0,3	0,2—0,4	0,2—0,4	0,1—0,4	0,1—0,15
$\alpha\text{F}_2\text{O}_3$	98,9	99,1—99,3	99,0—99,2	98,6	98,0	99,3	99,7—99,8
$\text{SO}_3$	0,05—0,08	0,04—0,07	0,04—0,07	0,05—0,08	0,05—0,08	0,16	0,05
$\text{SiO}_2$	0,05	0,02—0,04	0,01—0,02	0,27—0,32	0,9—1,0	0,07	0,005
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,02—0,04	0,02—0,04	0,02—0,4	0,02—0,04	0,02—0,04	0,02	0,01
$\text{MgO}$	0,02—0,04	0,003—0,007	0,01—0,003	0,02—0,04	0,02—0,04	0,01	0,005
$\text{CaO}$	0,04—0,06	0,03—0,05	0,04—0,06	0,04—0,06	0,04—0,06	0,03	0,01
$\text{MnO}$	0,3—0,5	0,3—0,4	0,2—0,3	0,3—0,5	0,3—0,5	0,36	0,04
$\text{CuO}$	0,03	0,01—0,02	0,01—0,02	0,03	0,03	0,03	0,01
$\text{K}_2\text{O}$	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
$\text{Na}_2\text{O}$	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
П.п.л. (1000°С)	0,3—0,5	0,2—0,4	0,3—0,5	0,3—0,5	0,3—0,5	0,2—0,5	0,2—0,4

## Химический состав, %

## Физические свойства

Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	4—6	4—6	4—6	4—6	4—6	4—6	4—6
Форма частиц	Кубическая	Кубическая	Кубическая	Кубическая	Кубическая	Кубическая	Кубическая
Насыпная масса, г/л	300—500	300—500	300—500	300—500	300—500	300—500	300—500
Средний размер частиц, мкм	0,17	0,19	0,14	0,17	0,17	0,21	0,20



Аналогичный метод использует австрийская фирма «Ruthner» по переработке растворов хлоридов для получения всевозможных ферритов и даже гранатов. В табл. 27 приведены химический состав и физические свойства окиси железа, полученной по способу фирмы «Ruthner» из хлоридных растворов, производимых при травлении стальных изделий и растворении стального скрапа [131]. Так как состав хлоридных растворов, получаемых при производстве искусственного рутила, аналогичен травильным растворам, на наш взгляд, этот способ заслуживает внимания. По этому способу возможна полная утилизация хлоридных растворов с регенерацией соляной кислоты необходимой концентрации (20%) и получением высококачественной окиси железа, пригодной для производства ферритов.

Окись железа, полученная термическим гидролизом хлоридных растворов, может быть также использована для производства железоокисных пигментов. Она может представить интерес для аккумуляторной промышленности и других целей. Однако в этих случаях необходимо проведение специальных исследований с непосредственным испытанием продукта у потребителей.

Хлоридные растворы от производства искусственного рутила могут представлять товарный продукт после дополнительной операции окисления. Раствор хлорного железа применяется в качестве коагулянта при очистке сточных вод и пользуется все возрастающим спросом. Хлористое железо, составляющее основу хлоридных растворов от производства искусственного рутила, может быть переведено в хлорное, например, при обработке раствора хлором или хлорвоздушной смесью. Технологически процесс этот несложен, но требует дополнительного расхода хлора, что не всегда может быть практически оправдано. Во всяком случае этот путь утилизации хлоридных растворов вполне реален, тем более, что к раствору хлорного железа в данном случае не предъявляются особые требования.

Исходя из потребностей пигментного, титанового и электродного производства искусственный рутил может рассматриваться как высококачественное универсальное сырье, производство которого в будущем должно резко возрасти. Поэтому выбор рациональных схем переработки ильменитовых концентратов (или другого титанового сырья) на искусственный рутил и утилизация отходов его производства в настоящее время являются главными и определяющими дальнейшее развитие этой новой области химического обогащения. Во многом выбор той или иной технологической схемы получения искусственного рутила будет зависеть от характеристики исходного сырья, источников реагентов (хлора, кислот), энергетических источников, актуальности утилизации отходов и возможности сбыта попутных продуктов и др. Поэтому в настоящее время трудно, да и, вероятно, нет необходимости отдавать безоговорочное предпочтение той или иной схеме получения искусственного рутила.

## ГЛАВА VI.

# ОБЕСКРЕМНИВАНИЕ КВАРЦ-ЛЕЙКОКСЕНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Одним из наиболее перспективных промышленных типов месторождений титанового сырья являются лейкоксенсодержащие нефтеносные кварцевые песчаники, представляющие собой древнюю метаморфизованную россыпь морских побережий [132].

Руды в среднем содержат 7,54%  $TiO_2$ . В их минеральном составе преобладают кварц (58—73%) и лейкоксен (около 15%), в подчиненном количестве — хлорит, сидерит, полевые шпаты, гидрослюды, глинистые минералы, анатаз, циркон и нефть.

Главной особенностью песчаников является тесное и тонкое прорастание лейкоксена кварцем, вызванное глубоким метаморфизмом первичных минералов — ильменита, титаномагнетита и, возможно, сфена, происходящим в условиях восстановительной среды [133—135]. Поэтому в лейкоксеновых агрегатах, с которыми связано 90% титана, содержится лишь 57,5%  $TiO_2$ . При наличии в лейкоксене микровключений кварца принципиально невозможно получить методами механического обогащения высококачественные титановые концентраты, пригодные для переработки по существующим в промышленности технологическим схемам.

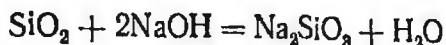
Для обогащения песчаников предложено несколько технологических схем. Наиболее эффективной оказалась флотационная схема [136]. Она предусматривает: дезинтеграцию песчаников; выделение материала флотационной крупности (—0,3 мм); измельчение крупной фракции с добавлением соды (1 кг/т), необходимой для снятия пленок нефти с поверхности зерен нерудных минералов и ее избирательной сорбции на лейкоксене; флотацию лейкоксена с использованием остаточной нефти в качестве коллектора лейкоксена.

Получаемый в результате флотации коллективный нефтетитановый концентрат подвергается стмывке или обжигу для удаления нефти. Конечный титановый концентрат содержит до 50%  $TiO_2$  при извлечении двуокиси титана от исходной руды около 93%.

Дальнейшая переработка этого концентрата может быть осуществлена из-за присутствия микровключений кварца в лейкоксене лишь химико-металлургическими методами. Предложено несколько различных способов получения высокотитанистого продукта.

## АВТОКЛАВНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ КРЕМНЕЗЕМА ЕДКИМ НАТРОМ [137, 141]

За основу способа принято избирательное выщелачивание кварца и некоторых силикатных минералов растворами щелочей при повышенных температуре и давлении. При этом кремнезем взаимодействует с натрием с образованием легкорастворимого силиката натрия по формуле



Двуокись титана со щелочью практически не реагирует и остается в нерастворимом остатке.

Автоклавное выщелачивание осуществляли при следующих оптимальных условиях: расход едкого натрия составил 130—150% к стехиометрическому количеству, концентрация едкого натра 200 г/л, отношение Т:Ж=1:2,5÷3, температура процесса 190°С, давление 10—11 кгс/см<sup>2</sup>, продолжительность выщелачивания 3 ч. В результате получили продукт, содержащий 71—73% TiO<sub>2</sub> и 4,5—5,5% SiO<sub>2</sub>. При дополнительной обработке его соляной кислотой и последующей доводке на концентрационном столе содержание TiO<sub>2</sub> в продукте повышается до 80—85%, а количество SiO<sub>2</sub> снижается до 2,7—2,9%. Дальнейшее усовершенствование этого способа позволило авторам получить 82—85%-ный титановый концентрат без дополнительной обработки его кислотой.

## СПЛАВЛЕНИЕ С СОДОЙ И ПОСЛЕДУЮЩАЯ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ПЛАВА [138]

Обоженный и измельченный концентрат, содержащий, %: 46,7 TiO<sub>2</sub>, 44,54 SiO<sub>2</sub>, 6,62 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 2,24 FeO сплавляли с содой в два цикла в графитовых тиглях для связывания кремния в водорастворимый силикат натрия Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. Температура сплавления составляла 850—950°С, продолжительность первого цикла сплавления 45 мин, повторного 20 мин. Расход соды составлял 1,45—1,55 к стехиометрическому количеству (1,5 на единицу массы концентрата).

Плавы выщелачивали водой при температуре 95—97°С и отношении Т:Ж=1:4, затем обрабатывали 15%-ной HCl при отношении Т:Ж=1:15.

При одном цикле сплавления получали кек, содержащий 80—82% TiO<sub>2</sub>, при повторном сплавлении содержание TiO<sub>2</sub> в конечном продукте достигло 88,8%. Выход конечного продукта составил 50%, извлечение TiO<sub>2</sub>—85%. В процессе сплавления допускается использование оборотной соляной кислоты.

## ЩЕЛОЧНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ТИТАНОВОГО КОНЦЕНТРАТА [139]

Смесь обожженного и измельченного концентрата и 40%-ного водного раствора NaOH, взятого в количестве около 20% избытка к стехиометрическому расходу, нагревали в тиглях при температуре 250°С в течение 60 мин. При этом кремнезем взаимодействует с едким натром с образованием силикатов натрия. Полученные твердые спеки прокаливали при температуре 700°С в течение 60 мин. При прокаливании образуются титанаты натрия переменного состава за счет натрия, неизрасходованного при политермическом спекании. В этих условиях степень образования титанатов весьма велика и составляет 96%.

Далее осуществляли водное выщелачивание спеков при температуре 70—75°С в течение 30 мин с целью извлечения Na<sub>2</sub>O. Полученные осадки обрабатывали 18%-ной HCl при температуре 85°С в течение 30 мин для растворения титанатов натрия. Двуокись титана из солянокислых растворов можно выделить гидролизом.

Помимо рассмотренных выше способов предложены также методы селективного хлорирования и серноокислотного вскрытия кварц-лейкоксового концентрата.

### ИЗВЕСТКОВО-СЕРНОКИСЛОТНЫЙ СПОСОБ

Авторами разработан новый способ вскрытия концентрата, основанный на его спекании с карбонатом кальция и последующем выщелачивании спека растворами серной кислоты<sup>1</sup>. Исследования проводились на пробе обожженного флотационного концентрата, имеющего следующий химический состав, %: TiO<sub>2</sub>—45,5, SiO<sub>2</sub>—45,0, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—2,1, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—3,6, CaO—0,2, MgO—0,3, MnO—0,05, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—0,13, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—0,02, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—0,005, K<sub>2</sub>O—1,2, Na<sub>2</sub>O—0,2, ZrO<sub>2</sub>—0,10.

Главным минеральным компонентом концентрата является лейкоксеновый агрегат, в котором в виде весьма тонких включений, заметных лишь под микроскопом, находится кварц. В небольших количествах в концентрате содержатся сростки лейкоксена с кварцем и кварц, имеющий включения лейкоксена; широко распространен кварц, в котором не отмечается видимых включений титановых минералов (25,8%). Из рудных минералов помимо лейкоксена в концентрате присутствуют кристаллы анатаза (3,9) и незначительное количество мелкозернистого циркона.

Зерна лейкоксена обладают повышенной пористостью. Под микроскопом обнаружены две четко выраженные фазы—силь-

<sup>1</sup> В работе принимал участие канд. техн. наук М. М. Макаров и инж. И. И. Наливайко.

неотражающая прозрачная анизотропная фаза хорошо раскристаллизованного минерала (рутил и анатаз) и слабоотражающая полупрозрачная изотропная фаза (аморфные окислы титана). Кристаллическая фаза представлена мелкими равномерно распределенными зернами, тонкодисперсными частицами и прерывистыми прожилками, иногда более крупными выделениями, приуроченными к центральным частям зерен.

Образование кристаллической фазы из аморфных окислов титана, по-видимому, связано с метаморфизмом древних лейкоксен-кварцевых песчаных отложений.

Термический анализ показывает, что лейкоксеновый агрегат имеет четкий экзотермический эффект при температуре  $450^{\circ}\text{C}$ , сопровождающийся потерей массы. Такой же экзотермический эффект наблюдается для искусственного геля двуокиси титана. Он объясняется рекристаллизацией аморфной двуокиси титана в анатаз.

Рентгеноструктурное изучение лейкоксена показало наличие в нем двух слабовыраженных кристаллических фаз — рутила и анатаза. Дебаеграмма характеризуется небольшим числом отражений и их слабой интенсивностью, что свидетельствует о частичной аморфности вещества.

При процессах замещения титановых минералов в первую очередь образуется анатаз, который затем переходит в рутил [54]. Анатаз обладает значительно большим объемом элементарной ячейки ( $136,3 \text{ \AA}^3$ ), чем рутил ( $62,45 \text{ \AA}^3$ ). Следствием этого является его повышенная реакционная способность по сравнению с рутилом.

Таким образом, значительная пористость зерен лейкоксена, их тонкокристалличность, присутствие наряду с рутилом анатаза и аморфной фазы двуокиси титана — все эти особенности минерала, обусловленные условиями образования, определяют его более высокую химическую активность (по сравнению с обычным кристаллическим рутилом) и могут быть использованы при разработке рациональной технологии переработки концентрата.

Исходя из рассмотренных выше особенностей лейкоксена, авторы предложили вскрытие кварц-лейкоксенового концентрата путем спекания с углекислым кальцием в присутствии хлористого кальция, добавляемого для снижения температуры твердофазной реакции. Спекание осуществляли при следующих оптимальных условиях: крупность концентрата составляла  $0,07 \text{ мм}$ , расход карбоната кальция  $105\%$  массы концентрата, расход хлористого кальция  $0,5\%$  массы концентрата, температура спекания  $1100\text{—}1150^{\circ}\text{C}$ , продолжительность спекания  $60 \text{ мин}$ .

Изучение полученных при спекании продуктов с применением микроскопического, минералогического, термического, рентгеноструктурного и фазового химического методов исследования позволило установить, что в процессе твердофазной реакции происходит избирательное взаимодействие окиси кальция с лей-

коксеном с образованием перовскита  $\text{CaTiO}_3$ . Избыток кальция связывается с частью кварца, образуя волластонит  $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . При этом значительная часть кварца, содержащегося в концентрате в виде относительно крупных выделений, в реакцию не вступает. Причиной избирательного взаимодействия  $\text{CaO}$  с  $\text{TiO}_2$  является микропористость лейкоксена, тонкодисперсность частиц, наличие химически активных фаз аморфной двуокиси титана и анатаза.

Образования силиката титана и кальция (сфена)  $\text{CaTi}[\text{SiO}_4]\text{O}$  при спекании не происходит. Исследования А. С. Бережного [140] показали, что синтез сфена в твердой фазе осуществляется через бинарные соединения ( $\text{CaTiO}_3$  и  $\text{CaSiO}_3$ ) и легко протекает лишь при температурах, близких к температуре его плавления, которая достигает  $1200\text{--}1400^\circ\text{C}$ . Поскольку оптимальная температура спекания концентрата составляет  $1150^\circ\text{C}$ , продуктами реакции являются перовскит и волластонит.

Фазовый состав спека рассчитан исходя из химического состава концентрата, состава шихты и данных по минеральным формам нахождения главных компонентов (табл. 28). При этом

Таблица 28

Минеральный состав спека (расчетный)

Компонент	Содержание, %
Перовскит ( $\text{CaTiO}_3$ )	47,2
Волластонит ( $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ )	27,3
2 $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	2,9
2 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	4,6
Кварц ( $\text{SiO}_2$ )	13,4
$\text{CaCl}_2$	3,1
Прочие	1,5
<b>Итого</b>	<b>100,0</b>

расчете предполагалось, что титан целиком связывается с кальцием в виде перовскита, железо и алюминий образуют алюминаты и ферриты кальция, оставшееся количество  $\text{CaO}$  взаимодействует с  $\text{SiO}_2$  с образованием волластонита,  $\text{CaCl}_2$  в реакциях не участвует.

Достоверность расчетного состава спека подтверждена результатами его фазового анализа. При обработке спека 2%-ной  $\text{HCl}$  в раствор переходит 35,6% материала — это легкорастворимые волластонит, алюминаты и ферриты кальция. В нерастворимом остатке содержится 16,8% материала с удельной плотностью менее  $3,5 \text{ г/см}^3$  (преимущественно кварц) и 47,6% при-

ходится на долю фракции с удельной плотностью более 3,5 г/см<sup>3</sup> (перовскит).

По результатам анализов концентрата установлено, что 57% SiO<sub>2</sub>, содержащегося в концентрате, связано со свободными зернами кварца и 43% — с кварцем, находящимся в виде включений в лейкоксене. В спеке с неизменным кварцем связывается 49% и с волластонитом 51% SiO<sub>2</sub>. Сопоставление этих цифр показывает, что при твердофазной реакции происходит взаимодействие окиси кальция одновременно со всеми компонентами лейкоксенового агрегата, тогда как самостоятельные зерна кварца замещаются волластонитом в незначительной степени. Следовательно, соотношение концентрата и CaCO<sub>3</sub> в шихте является оптимальным, избыток CaCO<sub>3</sub> по сравнению со стехиометрическим соотношением CaO·TiO<sub>2</sub> почти целиком расходуется на образование волластонита за счет микровключений кварца в лейкоксене.

Искусственный перовскит представлен зернами светло-коричневого и буро-коричневого цвета с жирным блеском. Минерал изотропен содержит микровключения образовавшегося по кварцу волластонита. Рентгеноструктурный анализ показал полную идентичность периодов кристаллических решеток искусственного и природного перовскитов. Сравнение их дифрактограмм показывает, что интенсивность пиков для искусственного перовскита в два раза меньше, чем для природного. Это свидетельствует о нарушениях в кристаллической решетке искусственного перовскита.

Важным следствием несовершенства кристаллической структуры искусственного перовскита является его относительно легкая растворимость в кислотах. При одинаковых условиях обработки природного и искусственного перовскита 50%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> переход титана в раствор составляет соответственно 72 и 97,2%.

Для определения оптимальных условий вскрытия концентрата исследовали влияние на процесс образования перовскита следующих факторов: количества добавляемых карбоната кальция и хлористого кальция, температуры и продолжительности спекания, крупности исходного концентрата. О полноте образования перовскита в опытах судили по величине извлечения титана из спека при обработке его 50%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Температура процесса составляла 120°С, время выщелачивания 3 ч.

В табл. 29 приведены результаты опытов по определению влияния количества CaCO<sub>3</sub> на полноту перевода титана в сернокислый раствор.

Изменение расхода CaCO<sub>3</sub> от 65 до 118% приводит к повышению извлечения титана с 73,3 до 98,6%. Достаточно высокое извлечение титана получили при расходе CaCO<sub>3</sub> 105% массы концентрата. Для этого варианта изучили влияние добавки в шихту хлористого кальция и установили, что при его отсутствии

Влияние расхода карбоната кальция, заданного при спекании, на последующий переход титана в раствор

Номер опыта	Спекание					Кислотная обработка	
	Расход, % массы концентрата		Выход спека, %	Содержание $TiO_2$ в спеке, %	Выход кека, %	Содержание $TiO_2$ в кеке, %	Извлечение $TiO_2$ , %
	$CaCO_3$	$CaCl_2$					
1	65,6	25	146	31,2	101	8,0	73,3
2	78,6	25	153	29,7	106	4,0	85,7
3	91,8	25	160	28,4	110	1,75	93,2
4	105,0	25	168	27,1	111	0,6	97,5
5	118,0	25	175	26,0	118	0,3	98,6

извлечение титана из спека в раствор составляет лишь 76%. При добавке  $CaCl_2$  от 5 до 25% к массе концентрата извлечение титана повышается до 95—98%. Хлористый кальций снижает температуру спекания, необходимую для получения искусственного перовскита.

После спекания концентрата без  $CaCl_2$ , но при температуре 1200°С в раствор при выщелачивании переходит 88,4% титана, т. е. на 12,4% больше, чем после спекания при температуре 1150°С. Однако по сравнению с опытами, в которых применялся хлористый кальций, извлечение титана оказалось ниже на 7—9%. Кроме того, спекы, полученные при этой температуре, представляют собой стеклообразную монолитную массу, которая трудно выгружается из тиглей. Следовательно, добавка в шихту хлористого кальция является целесообразной.

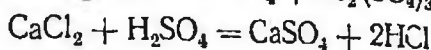
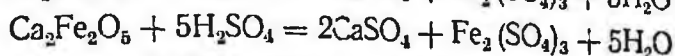
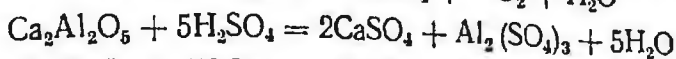
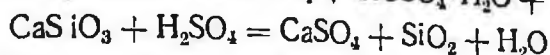
Изучалось влияние различных температур (700—1150°С) спекания концентрата на последующий переход титана в раствор при расходе хлористого кальция, составляющем 25% массы концентрата (рис. 34). Опыты проводили с концентратом, измельченным до крупности 97% — 0,071 мм.

При выщелачивании спека концентрата естественной крупности переход титана в раствор при всех прочих равных условиях оказался на 20—30% ниже.

Изучение влияния продолжительности спекания при температуре 1150°С на полноту последующего извлечения титана показало, что спекание протекает с достаточной полнотой в течение 30 мин. При выщелачивании в сернокислый раствор переходит 97% титана.

Исходя из данных по химическому и фазовому составам спека, выщелачивание спека серной кислотой может быть выражено следующими реакциями:





Однако в зависимости от конкретных условий выщелачивания фазовое состояние основных компонентов реакций — сульфата кальция, титанилсульфата, двуокиси кремния и соляной кислоты может значительно изменяться. Например, сульфат кальция в зависимости от температуры выщелачивания и концентрации кислоты может образовывать ангидрит  $\text{CaSO}_4$ , полугидрат  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  и гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Хлористый водород при высоких температурах может выделяться из растворов серной кислоты в газообразном виде и частично выходить из сферы реакции [109].

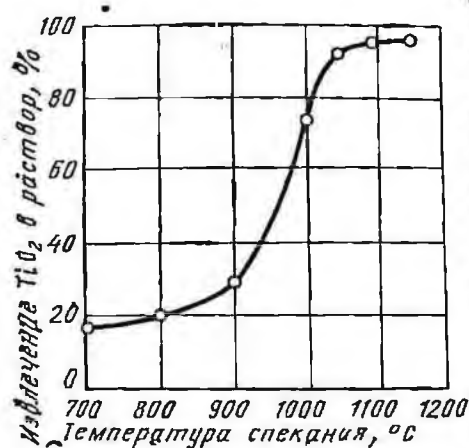


Рис. 34. Влияние температуры спекания концентрата на перевод  $\text{TiO}_2$  в раствор

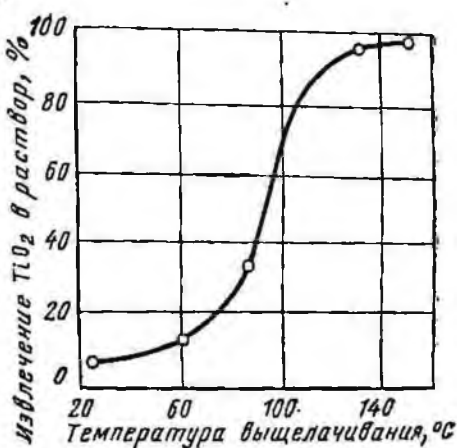


Рис. 35. Влияние температуры выщелачивания спека на перевод титана в раствор

С целью определения оптимальных условий выщелачивания спека серной кислотой была проведена серия опытов при различных режимах процесса. В результате установлено, что переход титана в раствор в значительной степени зависит от температуры пульпы при выщелачивании. При температуре выщелачивания от 25 до 150°C извлечение титана возрастает с 5,9 до 89,5% (рис. 35). Оптимальная температура выщелачивания принята 120—130°C, оптимальная начальная концентрация серной кислоты 50—70%.

Исследовали влияние продолжительности обработки спека кислотой на выщелачивание титана. При изменении времени обработки спека 70%-ной  $H_2SO_4$  при температуре  $130^\circ C$  от 1 до 5 ч извлечение титана увеличивается от 89,2 до 97,6%; при выщелачивании в течение 3 ч извлечение титана составляет достаточно высокую величину — 96,1%. В случае использования 50%-ной  $H_2SO_4$  при температуре  $120^\circ C$  извлечение титана в раствор после 3 ч обработки сохраняется на таком же высоком уровне.

Проверена также возможность дальнейшего снижения концентрации серной кислоты путем увеличения продолжительности выщелачивания. При обработке спека 40 и 25%-ной кислотой в течение 7 и 15 ч получено достаточно высокое извлечение титана — 95,7 и 97,8% соответственно.

В связи с образованием при выщелачивании геля кремниевой кислоты и объемистых осадков сульфата кальция отношение Т:Ж должно быть не менее 1:3,2, так как иначе будут образовываться вязкие трудноперемешиваемые пульпы.

При начальной концентрации серной кислоты 65% (900 г/л  $H_2SO_4$ ) и продолжительности выщелачивания 3 ч расчетная остаточная концентрация кислоты составит около 50% (750 г/л  $H_2SO_4$ ). Если весь этот раствор с находящимся в нем титаном сделать выводным, то отношение общей концентрации серной кислоты и концентрации двуокиси титана составило бы значительную величину (8—9). В этом случае выделение титана из раствора методом гидролиза является малорентабельным, так как приводит к большому разбавлению водой или к низкому извлечению титана [108].

Поэтому выщелачивание предложено проводить по замкнутой схеме с заворотом первого фильтрата в голову процесса и с противоточными репульпациями кека. В этом случае выводной раствор, получаемый после первой репульпации кека, содержит, г/л:  $TiO_2$  — 72,3,  $Al_2O_3$  — 3,6,  $Fe_2O_3$  — 2,8,  $Cl^-$  — 0,15,  $P_2O_5$  — 0,13,  $CaO$  — 0,04,  $MgO$  — 0,03,  $SiO_2$  < 0,1,  $SO_4^{2-}$  — 315. Средний расход  $H_2SO_4$  в пересчете на моногидрат составил 208 г на 100 г спека, из них примерно 40% расходуется на связывание с кальцием и другими примесями, а остальное количество находится в выводных растворах в виде свободной серной кислоты и кислоты, связанной с титаном.

Выделение титана из выводных растворов гидролизом основывалось на данных, приведенных в работах [57, 118].

Концентрация серной кислоты в растворе является важным фактором: чем выше кислотность раствора, тем меньшее извлечение титана достигается при гидролизе.

Исходная концентрация кислоты (200 г/л) в растворе обеспечивалась небольшим его разбавлением (в 1,5 раза) водой. В разбавленный раствор вводили немного зародышевого титанового раствора (3,9%  $TiO_2$  к количеству двуокиси титана в

гидролизуемом растворе) и перемешивали его при температуре кипения в течение 6 ч. Основное количество титана (89%) осаждается из раствора за первые 3 ч. Извлечение 93—94%  $TiO_2$  получено за 5—6 ч. Остаточное содержание  $TiO_2$  в растворе составило 2,8—3,2 г/л.

Осадок двуокиси титана после промывки и прокалывания при  $900^\circ C$  имел следующий состав, %:  $TiO_2$ —99,0,  $Fe_2O_3$ —0,36,  $Cr_2O_3$  < 0,01,  $V_2O_5$ —0,03,  $Ta_2O_5$ —0,003. Основной фазой двуокиси титана является рутил, второстепенной — анатаз. Извлечение  $TiO_2$  составляет 94,6%. Этот продукт является высококачественным сырьем для дальнейшей переработки методами хлорирования. Кроме того, из этого раствора можно получить пигментную двуокись титана по существующей технологии.

Гидролизные растворы серной кислоты могут найти применение после предварительного упаривания при производстве минеральных удобрений (аммофос), для разложения фосфорсодержащего сырья или могут быть направлены в голову процесса на разложение спека.

Кек, получаемый после обработки спека серной кислотой, характеризуется преобладанием тонкодисперсных частиц (80% — 10 мкм). Его химический состав, %:  $CaO$ —34,0,  $SiO_2$ —18,0,  $TiO_2$ —1,92,  $SO_3$ —46,5,  $Fe_2O_3$ —0,14,  $Al_2O_3$ —0,5,  $MgO$  < 0,5,  $V_2O_5$ —0,015,  $Cr_2O_3$ —0,01,  $P_2O_5$ —0,02. Рентгеноструктурным анализом и микроскопическим изучением в кеке установлены в качестве главных фаз — ангидрит  $CaSO_4$  и сульфат полугидрата кальция  $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$  и второстепенных — кварц и мейонит  $Ca_4[Al_2Si_2O_8](SO_4)$ . Исходя из химического и минерального составов этот продукт может найти применение в производстве строительных материалов.

На основании проведенных лабораторных исследований предложено два варианта переработки кварц-лейкоксового концентрата с применением известково-сернокислотного способа вскрытия.

Первый вариант включает следующие основные операции (рис. 36):

измельчение обожженного концентрата, содержащего 45—50%  $TiO_2$  до —0,071 мм;

спекание измельченного концентрата с карбонатом кальция в присутствии хлористого кальция при температуре  $1100$ — $1150^\circ C$  в течение 10—30 мин. Расход карбоната кальция 105% и хлористого кальция 5% массы концентрата;

выщелачивание спека 50—70%-ной  $H_2SO_4$  при температуре  $130^\circ C$  в течение 3—4 ч и отношении Т:Ж не менее 1:3,2;

отмывку осадка, его фильтрование, репульпацию и сушку при температуре  $100^\circ C$ ;

гидролитическое осаждение титана из сернокислого раствора с помощью зародышевого титанового раствора при температуре  $101$ — $103^\circ C$  в течение 5—6 ч;

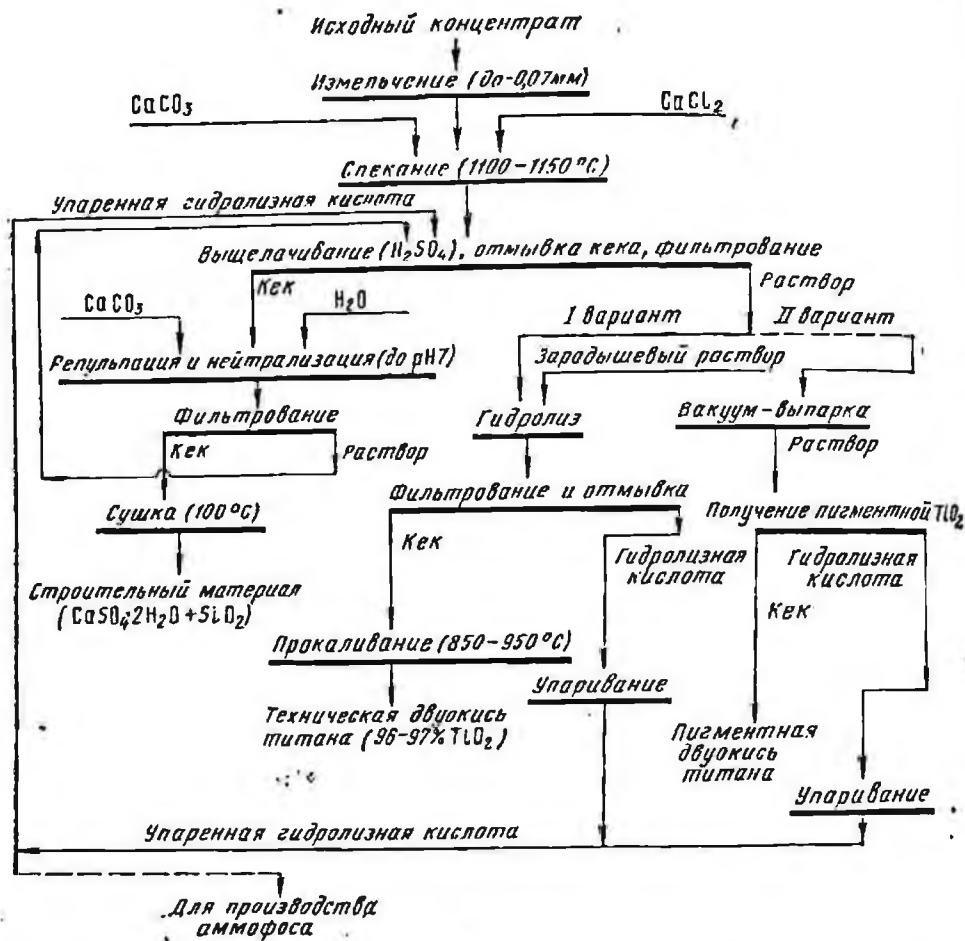


Рис. 36. Принципиальная технологическая схема переработки кварц-лейкоксенового флотационного концентрата по известково-серноокислотному методу

фильтрование, отмывку и прокаливание  $TiO_2 \cdot x H_2O$  при температуре 850—900° С;

упаривание серноокислого раствора с целью его последующего использования.

Второй вариант принципиальной технологической схемы переработки концентрата предусматривает операции измельчения и спекания, как и по первому варианту. Однако выщелачивание спека проводится в более мягком режиме: концентрация  $H_2SO_4$  составляет 25—40%, отношение Т:Ж=1:5, температура пульпы 105—120° С. Выщелачивание проводят в течение примерно 15 ч с целью получения менее концентрированных по серной кислоте выводных растворов.

После восстановления небольших количеств трехвалентного железа растворы упаривают до содержания 180—200 г/л  $TiO_2$ , затем подвергают гидролизу. Осажденная гидроксид титана

используется для получения пигментной двуокиси титана следующими способами.

При выщелачивании спеков разбавленными растворами серной кислоты для обоих вариантов технологической схемы может быть использована гидролизная серная кислота, являющаяся отходом производства пигментной двуокиси титана из ильменитовых концентратов.

Расчетный расход реагентов на переработку 1 т лейкоксенового концентрата составит, т:  $H_2SO_4$ —1,4,  $CaCO_3$ —1,25,  $CaCl_2$ —0,05.

При этом будет получено 2,3 т ценного строительного материала.

Общее извлечение титана составит 88—90%.

Преимуществами известково-сернокислотного способа вскрытия кварц-лейкоксового концентрата являются: высокое извлечение и качество получаемой двуокиси титана, отсутствие вредных отходов, возможность использования существующего стандартного оборудования.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные в книге химические методы обогащения тантало-ниобиевых, титановых, циркониевых руд, промпродуктов и концентратов подтверждают высокую их эффективность, особенно в сочетании с традиционными методами обогащения. Это вызывает необходимость дальнейшего развития и совершенствования химического обогащения.

Химические методы обогащения могут оказаться эффективными при переработке эвдиалитовых руд (эвдиалитовые луэвриты, эвдиалититы), широко распространенных в массивах щелочных пород. Эти руды могут явиться источником для получения циркония и редкоземельных металлов.

Возрастающие требования к качеству стронцийсодержащего сырья, по-видимому, не могут быть удовлетворены без применения химических методов доводки целестиновых концентратов с целью их очистки от вредных примесей железа, алюминия, кремния и др.

Серусодержащие липариты и цезневые слюды могут быть освоены промышленностью лишь с широким привлечением химических методов обогащения.

Перовскитовые руды, содержащие помимо титана тантало-ниобий и редкоземельные металлы, также не могут быть эффективно переработаны без применения химических методов обогащения.

Химические методы могут оказаться перспективными при разработке технологии, предусматривающей комплексное извлечение всех ценных компонентов из товарных концентратов (ильменитовых, гатчеттолитовых, пироксеновых и др.).

Малоизученным, но представляющим несомненный практический интерес направлением химического обогащения является использование предварительного обжига с целью изменения флотационных и гравитационных свойств минералов (например, отделение пироксенов от колумбита и пироклора, форстерита от гатчеттолита, сфена от пироклора и циркона, ильменита и рутила от циркона и др.)

Редкоземельные флюоритсодержащие руды сульфидно-редкоземельных гидротермальных месторождений, отличающиеся тонкой вкрапленностью иттропаризита, обогащаются флотацией с низкой степенью концентрации полезного компонента. Во флотационных концентратах преобладают флюорит и минералы железа и их дальнейшая доводка связана с большими потерями иттропаризита. Поэтому повышение качества этих концентратов невозможно без привлечения химических методов обогащения.

Необходимо также отметить, что конкретные методы химического обогащения, разработанные для редкометалльных руд и концентратов, могут в дальнейшем найти эффективное применение и в процессах переработки других видов сырья.

Перспективным направлением дальнейшего развития химического обогащения является привлечение новых эффективных методов воздействия на вещество, разрабатываемых в смежных науках — химии, физике и др. В частности, большие перспективы для химического обогащения может иметь применение плазменного нагрева для разрушения кристаллических структур трудно-вскрываемых минералов с целью их последующей эффективной переработки.

Путем радиационного облучения или ультразвуковой обработки могут быть резко изменены свойства поверхности минеральных зерен, что благоприятно сказывается при последующих обогащении руд и доводке концентратов.

Перспективным направлением доводки редкометалльных концентратов может оказаться их термомангнитное обогащение.

Дальнейший рост экономики нашей страны предусматривает резкое увеличение производства цветных и редких металлов, повышение качества сырья. Одним из важных путей решения этой задачи, особенно учитывая необходимость промышленного освоения в будущем более бедных и более сложных по своему вещественному составу редкометалльных руд, является дальнейшее развитие и совершенствование химического обогащения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. т. III. М., «Наука», 1966, 633 с. с ил.
2. Гинзбург А. И. Генетические типы месторождений редких элементов. — «Разведка и охрана недр», 1957, № 6, с. 1—12.
3. Власов К. А., Кузьменко М. В., Еськова Е. М. Ловозерский щелочной массив. М., изд-во АН СССР, 1959, 508 с. с ил.
4. Кузьменко М. В., Еськова Е. М. Тантал и ниобий. М., «Наука», 1968, 341 с. с ил.
5. Ниобий и тантал. — «Требования промышленности к качеству минералогического сырья», вып. 49, М., 1959, с. 20.
6. Сазыкин Н. С., Стругова Л. И. О минерально-сырьевой базе ниобиевой и танталовой промышленности капиталистических и развивающихся стран. — «Цветные металлы», 1969, № 1, с. 86—89.
7. Ферсман А. Е. Пегматиты. Л., изд-во АН СССР, 1932, 622 с. с ил.
8. Власов К. А. Основные генетические типы редкометалльных месторождений и факторы их образования. — «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1957, № 12, с. 13—32.
9. Фельдман Л. Г., Гинзбург А. И. Уникальное тантало-цезиевое месторождение Бернил-Лейк в Канаде. — «Разведка и охрана недр», 1971, № 9, с. 13—20.
10. Наука о земле. Карбонатиты. Т. 19. М., «Мир», 1969, 486 с. с ил.
11. Бородин Л. С., Лапин А. В., Харченков А. Г. Редкометалльные камафориты. М., «Наука», 1973, 176 с. с ил.
12. Геология месторождений редких элементов. М., Госгеолтехиздат, 1959, вып. 3, 125 с. с ил.
13. Зуев В. Н., Костерин А. В. Минералого-геохимические особенности группы редкоземельных месторождений. — «Науч. труды Гиредмета», 1963, т. X, с. 15—53.
14. Редкоземельные элементы. — «Требования промышленности к качеству минерального сырья», вып. 51. М., 1959, 59 с.
15. Бурков В. В., Потемкин К. В., Пятнов В. И. Новые данные о месторождениях кор выветривания и россыпей тантала за рубежом. М., «Наука», 1972, 76 с. с ил.
16. Малышев И. И. Закономерности образования и размещения месторождений титановых руд. М., Госгеолтехиздат, 1957, 272 с. с ил.
17. Гурвич С. И., Казаринов Л. Н., Хмара Н. В. Древние редкометалльно-титановые россыпи, методы их поисков и оценки. М., «Недра», 1964, 151 с. с ил.
18. Пятнов В. И. Условия образования прибрежных морских россыпей (на примерах зарубежных месторождений). — «Разведка и охрана недр», 1956, № 5, с. 6—16.
19. Добыча полезных ископаемых со дна морей и океанов. М., «Недра», 1970, 239 с. с ил. Авт.: Г. А. Нурок, В. Н. Костин, Ю. В. Бруякин и др.
20. Стронций. — «Требования промышленности к качеству минерального сырья», вып. 70. М., 1960, с. 3—10.
21. Полькин С. И. Обогащение руд и россыпей редких металлов. М., «Недра», 1967, 615 с. с ил.
22. Багдасаров Ю. А., Чистов Л. Б. Редкометалльная минерализация альбититов щелочно-ультраосновных массивов, содержащих карбонатиты. — «Разведка и охрана недр», 1971, № 1, с. 10—14.
23. Сажин Н. П. Развитие в СССР металлургии редких металлов и полупроводниковых материалов. М., Цветметинформация, 1967, 135 с. с ил. (Гиредмет).
24. Эйгелес М. А. Обогащение руд редких металлов и его очередные



задачи. — «Обогащение руд редких металлов и неметаллов», 1967, вып. 18, с. 5—29 с ил. (Труды ВИМСа).

25. Мокроусов В. А., Гольбек Г. Р., Архипов О. А. Теоретические основы радиометрического обогащения радиоактивных руд. М., «Недра», 1968, 168 с. с ил.

26. Польшкин С. И. Флотация руд редких металлов и олова. М., Госгортехиздат, 1960, 637 с. с ил.

27. Чистов Л. Б., Потехина М. П., Букина Р. А. Минералогическая оценка гатчеттолитсодержащих карбонатитовых руд — нового промышленного типа минерального сырья. — «Науч. труды Гиредмета», 1971. Т. XXXV, с. 178—193.

28. Зеликман А. Н., Меерсон Г. А. Металлургия редких металлов. М., «Металлургия», 1973, 607 с. с ил.

29. Масленицкий И. Н. Восстановительный обжиг железных руд (по материалам зарубежной командировки). М., 1931, 52 с. (ГОНТИ).

30. Кармазин В. И., Губин Г. В., Юров П. П. Обжигмагнитное обогащение железных руд. М., «Недра», 1969, 168 с. с ил.

31. Кармазин В. И. Современные методы магнитного обогащения руд черных металлов. М., Госгортехиздат, 1962, 659 с. с ил.

32. Юденич Г. И. Обогащение железных и марганцевых руд. М., Metallurgizdat, 1955, 624 с. с ил.

33. Кулибин В. А. Подготовка руд к плавке. М., Metallurgizdat, 1957, 518 с. с ил.

34. Парфенов А. М. Состояние и перспективы применения магнетизирующего обжига железных руд. — «Горный журнал», 1956, № 8, с. 17—21.

35. Байков А. А. Избранные труды. М., Metallurgizdat, 1961, 327 с. с ил.

36. Нагата Т. Магнетизм горных пород. Под ред. Г. И. Калашникова. М., ИЛ., 1963, 345 с. с ил.

37. Ростовцев С. Т. Теория металлургических процессов. М., Metallurgizdat, 1956, 515 с. с ил.

38. Чуфаров Г. И., Татиевская Е. П. Адсорбционно-каталитическая теория восстановления окислов металлов. — В кн.: Проблемы металлургии. М., 1953, с. 15—32. с ил.

39. Есин О. А., Гельд Н. В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч. I. Свердловск, Metallurgizdat, 1962, 671 с. с ил.

40. Соколов И. А. Сырые материалы доменной плавки. Ч. I. М., Metallurgizdat, 1934, 195 с. с ил.

41. Тумарев А. С. Комплексное восстановление и окисление элементов. — В кн.: Проблемы металлургии. М., 1953, с. 33—63, с ил.

42. Олофинский Н. Ф. Электрические методы обогащения. М., «Недра», 1970, 550 с. с ил.

43. Нафтанович М. Л., Черняк А. С. Органические растворители в процессах переработки руд. М., «Недра», 1969, 149 с. с ил.

44. Белякова Е. П., Двернякова А. А., Широкова Г. А. Солянокислотный метод переработки ильменитовых концентратов. Киев, «Наукова Думка», 1971, 84 с. с ил.

45. Погорелый А. Д. Теория металлургических процессов. М., «Металлургия», 1971, 503 с. с ил.

46. Бахуров В. Г., Руднева И. К. Химическая добыча полезных ископаемых. М., «Недра», 1972, 134 с. с ил.

47. Физико-химические изменения минералов в процессе сверхтонкого измельчения. Новосибирск, «Наука», 1965, 135 с. с ил. (Ин-т геологии и геофизики СО АН СССР).

48. Механические явления при сверхтонком измельчении. Новосибирск, «Наука», 1971, 174 с. с ил. (Ин-т геологии и геофизики СО АН СССР).

49. Глембоцкий В. А. Физико-химия флотационных процессов. М., «Недра», 1972, 389 с. с ил.

50. Бокий Г. Б. Введение в кисталлохимию. М., изд-во МГУ, 1954, 490 с. с ил.

51. Ферсман А. Е. Геохимия. Т. 1. Л., Госхимиздат, 1933, 328 с. с ил.
52. Зверев Л. В., Смирнова Н. Н., Филипповская Т. Б. Растворимость порообразующих силикатных минералов в растворах серной кислоты. — «Минеральное сырье», 1962, вып. 4, с. 134—147.
53. Деркач В. Г. Специальные методы обогащения полезных ископаемых. М., «Недра», 1966, 337 с. с ил.
54. Минералы. Справочник. Т. II, вып. 2. М., «Наука», 1965.
55. Минералы. Справочник. Т. II, вып. 3. М., «Наука», 1967.
56. Комаров О. К. Изучение магнитных свойств ильменитов различных месторождений. — «Науч. труды Гиредмета», 1966, Т. XVI, с. 120—125.
57. Хазин Л. Г. Двоокиси титана. Л., «Химия», 1970, 176 с. с ил.
58. Яковлева С. В., Комаров О. К., Пятнов В. И. Рентгеноструктурное исследование продуктов восстановительного обжига измененного ильменита. — «Науч. труды Гиредмета», 1966, Т. XVI, с. 87—93.
59. Соколов Ю. Ф., Косыгин В. В. Влияние обжига на процесс магнитной сепарации черновых тантало-ниобиевых концентратов. — «Обогащение руд редких металлов и неметаллов», 1967, вып. 18, с. 159—171 с ил. (Труды ВИМСа).
60. Поваренных А. С. О магнитных свойствах минералов. — «Минералогический сборник Львовского геологического общества», 1957, № 11.
61. Хонина О. И., Соколов Ю. Ф., Рехарская В. М. Обогащение руд коры выветривания. — «Обогащение руд редких металлов и неметаллов», 1967, вып. 18, с. 221—242. с ил. (Труды ВИМСа).
62. Тарасова Т. Б. Доводка черновых пирохлоровых концентратов. — «Цветные металлы», 1971, № 7, с. 81—83.
63. Потехина М. П., Чистов Л. Б., Новиков Л. Ф. Обогащенность пегматондных карбонатитов одного из редкометалльных месторождений. — «Науч. труды Гиредмета», 1966, Т. XVI, с. 94—100.
64. Черняк А. И. Химическое обогащение руд. М., «Недра», 1965, 203 с. с ил.
65. Развожаев Ю. И. Пирометаллургическая доводка бедного пирохлорсодержащего продукта. — «Науч. труды Иргиредмета», 1972, вып. 27, с. 159—165.
66. Фишман М. А., Соболев Д. С. Практика обогащения руд цветных и редких металлов. Т. IV. М., Госгортехиздат, 1963, 712 с. с ил.
67. Комаров О. К. Особенности восстановительного магнетизирующего обжига рutilизированного ильменита. — «Изв. АН СССР. Сер. металлы», 1969, № 4, с. 47—51.
68. Чуфаров Г. И., Лохвицкая А. П. Восстановление окислов железа газообразными восстановителями. — ЖФХ, 1934, вып. 8, № 5, с. 1103—1113.
69. Аветисян Х. К. Основы металлургии. М., Металлургиздат, 1947, 287 с. с ил.
70. Дробченко Л. А., Квасков А. П. Влияние содержания ферромагнитного компонента и размера зерен на магнитные свойства руд и концентратов. — «Труды ин-та Уралмеханобр», 1964, вып. 11, с. 16—24.
71. Исаков М. Г. Изменение свойств ильменита при помощи обжига. — «Труды ин-та Уралмеханобр», 1964, вып. 11, с. 53—60.
72. Пятнов В. И. Хромшпинелиды Самотканского месторождения. — «Науч. труды Гиредмета», 1963, Т. X, с. 58—61.
73. Комаров О. К., Баскаева О. Г. Изучение магнитных свойств хромшпинелидов с целью отделения их от ильменита. — В кн.: Опыт исследований на обогатимость руд и продуктов переработки цветных металлов. М., 1966, с. 21—23, с ил.
74. Комаров О. К. Очистка ильменитовых концентратов от вредных примесей с помощью окислительного обжига. — В кн.: Опыт исследований на обогатимость руд и продуктов переработки цветных металлов. М., 1966, с. 9—11, с ил.
75. Коваленко О. У. Разработка обжигмагнитного метода очистки»

титановых концентратов от вредных примесей. — «Труды ин-та Уралмеханобр», 1963, вып. 10, с. 159—169.

76. Магнетизирующий обжиг хромсодержащего железо-титанового концентрата. — В кн.: Проблемы металлургии титана, М., 1967, с. 20—27, с ил. Авт.: Э. Е. Мовсесов, В. Ю. Крамник, В. Г. Задорожный и др.

77. Кармазин В. И., Егоров В. Л., Бебеш А. А. Влияние нагрева на магнитную сепарацию минералов редкометалльных руд. — «Цветные металлы», 1965, № 5, с. 14—15.

78. Дмитровский Е. Б., Резниченко В. А., Соломаха В. П. Разработка схемы использования лейкоксенсодержащих руд. — «Титан и его сплавы», 1961, вып. V, с. 13—16.

79. Сысолятин С. А. Обогащение лейкоксен-сидеритовых песчанников. — «Титан и его сплавы», 1961, вып. V, с. 17—19.

80. Измоденов А. И., Измоденов Ю. А., Дмитриев Ю. Г. Обогащение и доводка титановых концентратов методом восстановительного обжига в индукционных печах с последующей магнитной сепарацией. — «Титан и его сплавы», 1961, вып. V, с. 34—37.

81. Тарасова Т. Б. Влияние предварительной термообработки минералов на их поведение в коронном барабанном сепараторе. — «Науч. труды ИрГиредмета», 1972, вып. 26, с. 133—143.

82. Тарасова Т. Б. Влияние термообработки на поведение минералов-полупроводников при электросепарации. — «Цветные металлы», 1970, № 8, с. 91—93.

83. Сысолятин С. А. Получение рутиловых и цирконовых концентратов методом восстановительного обжига и магнитной сепарации. — «Титан и его сплавы», 1960, вып. 4, с. 8—13.

84. О получении высококачественного цирконового концентрата. — «Цветные металлы», 1971, № 1, с. 51—53. Авт.: Н. А. Доронин, О. К. Комаров, Е. Ф. Зив и др.

85. Мурзаков В. В. Основы теории и практики сжигания газа в паровых котлах. М., «Энергия», 1964, 319 с. с ил.

86. Глембоцкий В. А., Попов Е. Л., Соложенкин П. М. Флотация сульфидов и карбонатов щелочно-земельных металлов. Душанбе, «Дониш», 1972, 151 с. с ил.

87. Снижение радиоактивности в цирконовом концентрате и в двуокиси циркония, полученной карботермическим способом. — «Науч. труды Гиредмета», 1972, Т. XIV, с. 85—87. Авт.: Н. А. Доронин, О. К. Комаров, А. Ф. Денисов, Е. Ф. Зив.

88. Степанов И. С. Справочник для геологов. Цирконий и гафний. М., Госгеолтехиздат, 1959, с. 35.

89. О химическом составе бадделита из массива щелочно-ультраосновных пород и карбонатитов и формах нахождения в нем элементов-примесей. В кн.: Исследования в области прикладной минералогии и кристаллохимии. М., 1973, с. 110—115 с ил. Авт.: Л. Б. Чистов, Н. С. Барсукова, Е. К. Сафронов и др.

90. Капустин Ю. Л. Акцессорная редкометалльная минералогия карбонатитов Кольского п-ва. — В кн.: Минералогия и генетические особенности щелочных массивов. М., 1964, с. 162—164 с ил.

91. Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. Т. II. М., «Наука», 1964, 830 с.

92. Рудный Ковдор. Мурманское кн. изд-во, 1974, 206 с. с ил. Авт.: А. И. Сухачев, В. Г. Мелик-Гайказов, Б. К. Оводненко и др.

93. Кинетика хлорирования бадделитового концентрата в расплаве хлористых солей. — «Журнал прикладной химии», 1972, Т. XV, вып. 11, с. 2407—2410. Авт.: Т. М. Старобина, Г. В. Серяков, И. И. Елфимов и др.

94. Обогащение и гидрометаллургическая переработка отечественного бадделитового концентрата. — «Изв. высш. учеб. заведений. Цветная металлургия», 1968, № 3, с. 101—105. Авт.: Н. Т. Рыбачук, М. А. Коленкова, А. И. Лайнер, В. Н. Шуменко.

95. Лайнер А. И., Коленкова М. А., Рыбачук И. Т. Получение

технической двуокиси циркония из бадделитового концентрата. — «Цветные металлы», 1968, № 5, с. 73—75.

96. Минеральный состав и проблема переработки бадделитового концентрата. — «Науч. труды Гиредмета», 1971, Т. XXXV, с. 194—215. Авт.: Н. А. Доронин, О. К. Комаров, Е. К. Сафронов и др.

97. Получение технической двуокиси циркония обжигмагнитным способом. — «Цветные металлы», 1971, № 2, с. 44—47. Авт.: Н. А. Доронин, О. К. Комаров, Е. К. Сафронов, Л. Б. Чистов.

98. Минералы. Справочник. Т. III, вып. 1. М., «Наука», 1972, с. 181—183.

99. Koller mann M., Müller K. H. — «Ber. Dtsch. Keram. Ges.», 1963, 40, n. 1.

100. Справочник по обогащению руд. Т. II, ч. 2. М., «Недра», 1974, 451 с. с ил.

101. Черняк А. С., Масленникова Р. Д., Бацуев А. А. Изучение сульфатно-пироксидной переработки пирохлоровых продуктов. — «Науч. труды Гиредмета», 1965, вып. 12, с. 283—307.

102. Черняк А. С., Масленникова Р. Д. Способ переработки пирохлоровых концентратов. Авт. свид. № 140208, 1961. — «Бюлл. изобретений», 1961, № 15 и № 23.

103. Промышленные испытания сульфатно-пероксидного способа переработки труднообогатимых танталовых концентратов. — «Науч. труды Гиредмета», 1972, вып. 27, с. 166—183. Авт.: А. А. Бацуев, А. С. Черняк, О. П. Иванов и др.

104. Технология извлечения тантала и ниобия из полупродуктов оловянно-вольфрамового производства. — «Цветные металлы», 1968, № 6, с. 70—71. Авт.: А. С. Черняк, Г. Г. Минеев, Т. А. Яковлев и др.

105. Черняк А. С., Минеев Г. Г. Солянокислотный вариант химического обогащения железистых тантало-ниобиевых продуктов. — «Науч. труды Гиредмета», 1965, вып. 13, с. 376—386.

106. Мотов Д. Л., Максимова Г. К. Химическая очистка сфенового концентрата от примесей фосфора. — В кн.: «Химическая технология переработки редкометального сырья Кольского полуострова. Л., 1972, с. 71—77, с ил.

107. Пахомова А. С. Обесфосфоривание ильменитового концентрата. — «Науч. труды Гиредмета», 1971, Т. XXXV, с. 271—273.

108. Техническая двуокись титана и ее получение из измененного ильменита сернокислотным методом. Киев, «Наукова Думка», 1968, 92 с. с ил. Авт.: Я. Г. Горощенко, Е. П. Белякова, Н. Н. Казачек и др.

109. Горощенко Я. Г. Химия титана. Киев, «Наукова Думка», 1970, 415 с. с ил.

110. New Australian Upgrading process for ilmenite develops synthetic rutile — «Engineering and Mining J.», 1969, v. 170, N 3, p. 165—166.

111. F. N. Zein and M. A. Mandil. Upgrading of Egyptian ilmenite. — «Mining and Minerals Engineering», 1969, v. 5, N 4, p. 43—46.

112. Chloride process opens up great prospects for «synthetic rutile». — «Engineering and Mining J.», 1969, v. 170, N 11, p. 94—98.

113. Gadsden P. Titanium. — «Mining Annual Review», 1969, VI, p. 54—56.

114. Upgraded ilmenite tests successful. — «Mining J.», 1969, V. 273, October, p. 328.

115. Donnelly R. P., Brennan L. J., Memullon W. Reduction of iron oxide in ilmenite beach sands. — «Australian Mining», 1970, March, p. 58—65.

116. Rosenzweig M. D. Lower-Cost Raw Material Near for TiO<sub>2</sub> Pigments. — «Chem. Engineering», 1970, v. 77, № 21, p. 48—49.

117. Donnelly R. P., Brennan L. J., Memullian W., Reduction of ilmenite. — «Australian Mining», 1970, April, p. 52—59.

118. Upgraded ilmenite: The sonner the better, say the pigment industry. — «Industrial Minerals», 1970, № 30, p. 45—47.

119. Проспект фирмы «Jchihara Sangyo Kaisha LTD», 1970.

120. Проспект фирмы «NSW Rutile Mining Company, Pty LTD», 1965.
121. Western Titanium upgrades ilmenite ore to new high-content titanium product. — «Engineering and Mining J.», 1970, v. 171, № 11, p. 263.
122. Патент Австралии № 257750. 1964. Chlorination of materials containing iron and titanium. Цветметинформация, 1967, № 42 (67) — патенты.
123. Патент США № 2758019. 3.11.1956. Separation of iron from titaniferous iron ores.
124. Белякова Е. П., Двернякова А. А. Извлечение железа и хрома из ильменитового концентрата. — «Украинский химический журнал», 1964, Т. XXX, 8, с. 880—883.
125. Мовсесов Э. Е., Васютинский Н. А., Сидоренко А. И. Получение технической двуокиси титана выщелачиванием восстановленного концентрата кислотой. — В кн.: *Металлургия и химия титана*, Т. I. М., 1967, с. 54—60, с ил.
126. Мовсесов Э. Е., Васютинский Н. А., Печенкин В. П. Восстановление арizonитового концентрата природным газом. В кн.: *Проблемы металлургии титана*. М., 1967, с. 31—36, с ил.
127. Гуляницкий Б. С. Новое в титановой промышленности зарубежных стран. — «Цветные металлы», 1970, № 8, с. 97—102.
128. Комаров О. К., Доронин Н. А., Чистов Л. Б. Получение искусственного рутила из ильменитовых концентратов. — «Цветные металлы», 1973, № 1, с. 49—52.
129. Изучение фазового состава титановых шлаков, выплавляемых из арizonитовых концентратов. — В кн.: *Металлургия и химия титана*. Т. I, М., 1967, с. 46—53, с ил. Авт.: Н. А. Васютинский, С. И. Денисов, Б. С. Блинов и др.
130. Сыромятников Н. И., Волков Р. Ф. Процессы в кипящем слое. Свердловск, *Металлургиздат*, 1959, 248 с. с ил.
131. Ruthner M. J., Richter H. G., Steiner I. L., Spray—Roasted Iron Oxide for the Production of Ferrites. — «Proceedings of the International Conference», 1970, Japan., Ruthner Industrieanlagen, Wien, Austria, p. 75—78.
132. Калужный В. А. Метаморфизованные древние толщи и металлогенические черты Тимана. — «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1959, № 6, с. 85—91.
133. Исаков М. Г. Минералогический состав титаносодержащих песчаников. — «Титан и его сплавы», 1961, вып. V, с. 3—12.
134. Сочнева Э. Г. Лейкоксен из продуктивных горизонтов одного месторождения Европейской части СССР. — «Изв. высш. учебн. заведений. Геология и разведка», 1970, № 7, с. 41—47.
135. Сердюченко Д. П. Минералы бора и титана в некоторых осадочных метаморфических породах. — «Труды геол. ин-та АН СССР», 1956, вып. 5, с. 74—81.
136. Букина Р. А., Климук Л. А., Комаров О. К. О причинах потерь лейкоксена с хвостами флотации нефтенасыщенных песчаников. — «Науч. труды Гиредмета», 1971, Т. XXXV, с. 285—287.
137. Федорова М. Н. Химическая доводка титанового концентрата путем автоклавного выщелачивания кремниевой кислоты. — «Титан и его сплавы», 1963, вып. 13, с. 36—41.
138. Дмитровский Е. Б., Бурмистрова Т. М., Резниченко В. А. К вопросу получения высокотитанистого продукта из лейкоксеносодержащего концентрата. — В кн.: *Проблемы металлургии титана*. М., 1967, с. 90—101, с ил.
139. Батыгин В. Г. Изучение процесса щелочного разложения титановых концентратов. — В кн.: *Проблемы металлургии титана*. М., 1967, с. 101—108, с ил.
140. Бережной А. С. Многокомпонентные системы оксидов. Киев, «Наукова Думка», 1970, 542 с. с ил.
141. Сысолятин С. А., Федорова М. Н. Обескремнивание титановых концентратов методом выщелачивания в автоклаве. — «Труды ин-та Уралмеханобр», 1964, вып. 11, с. 61—70.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

	С.
Введение . . . . .	3
Глава I. Особенности вещественного состава и технологии обогащения руд редких металлов . . . . .	5
Глава II. Теоретические предпосылки химических методов обогащения . . . . .	14
1. Изменение магнитных и электрических свойств минералов . . . . .	14
2. Изменение растворимости минералов . . . . .	19
Глава III. Пирометаллургические методы в схемах обогащения руд и доводки концентратов . . . . .	25
1. Магнетизирующий обжиг тантало-ниобневых концентратов . . . . .	25
2. Предварительное термическое обогащение карбонатитовых руд . . . . .	31
3. Metallургическая доводка бедного пирохлорсодержащего продукта . . . . .	32
4. Магнетизирующий обжиг ильменитовых концентратов . . . . .	32
5. Обесхромливание ильменитовых концентратов . . . . .	40
6. Обогащение лейкоксеновых руд с применением обжига и магнитной сепарации . . . . .	44
7. Термическая обработка минералов перед электрической сепарацией . . . . .	46
8. Обжигмагнитный метод доводки цирконовых концентратов . . . . .	47
9. Методы доводки бадделитовых концентратов до технической двуокиси циркония . . . . .	53
Глава IV. Гидрометаллургические методы доводки концентратов . . . . .	64
1. Обесфосфоривание титановых концентратов . . . . .	64
2. Получение высококачественных титановых концентратов . . . . .	67
Глава V. Пирогидрометаллургическая доводка ильменитовых концентратов с целью получения искусственного рутила . . . . .	76
1. Обезжелезнение ильменитового концентрата селективным хлорированием . . . . .	76
2. Обезжелезнение ильменитового концентрата селективным выщелачиванием . . . . .	78
3. Комбинированная схема получения искусственного рутила . . . . .	85
4. Утилизация маточных растворов при получении искусственного рутила селективным солянокислотным выщелачиванием . . . . .	97
Глава VI. Обескремнивание кварц-лейкоксеновых концентратов . . . . .	100
Заключение . . . . .	112
Список литературы . . . . .	114

ИБ № 386

Олимпий Константинович Комаров  
 Леонид Борисович Чистов  
 Николай Андреевич Доронио  
 Евгений Кузьмич Сафронюв  
**ПЕРЕРАБОТКА РУД РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ**

Редактор издательства *Т. Д. Новикова*  
 Обложка художника *М. И. Гозенлут*  
 Художественный редактор *О. Н. Зайцева*  
 Технический редактор *Б. А. Илясова*  
 Корректор *Р. Я. Ускова*

Сдано в набор 11/1 1977 г. Подписано в печать 13/1 1977 г. Т-09641 Формат 60×90<sup>1/16</sup>  
 Бумага № 2 Печ. л. 7,5. Уч.-изд. л. 8,0 Тираж 1140 экз. Заказ 98/5000-11 Цена 41 коп.

Издательство «Недра», 103633, Москва, К-12, Третьяковский проезд, 1/19.

Московская типография № 6 Союзполиграфпрома  
 при Государственном комитете Совета Министров СССР  
 по делам издательства, полиграфии и книжной торговли.  
 109088, Москва, Ж-88, Южнопортовая ул., 24.



41 коп.

НЕДРА