

УДК 669.667

Комплексная переработка редкометалльного концентрата

Г. И. МАЛЬЦЕВ, Б. К. РАДИОНОВ, С. В. ВЕРШИНIN

*Уральский государственный технический университет,
ул. Мира, 19, Екатеринбург 620002 (Россия)**E-mail: verchinin@imach.uran.ru*

(Поступила 03.11.09; после доработки 11.11.09)

Аннотация

Исследована комплексная переработка флотационного нефтесодержащего лейкоксенового концентрата с рекуперацией органической фракции. Для получения пигментного диоксида титана из лейкоксенового концентрата использован восстановительный обжиг с нефтекоксом при температуре 1100–1150 °С.

Ключевые слова: нефтесодержащий лейкоксеновый флотоконцентрат, восстановительный обжиг, олеум, пигментный диоксид титана

ВВЕДЕНИЕ

Высокая востребованность на отечественном и зарубежных рынках качественных минеральных титановых концентратов для производства титановых пигментов, металлических титана, титановых лигатур и сварочных электродов определяет актуальность исследований комплексной переработки флотационного нефтесодержащего лейкоксенового концентрата. В частности, большое практическое значение имеет лейкоксеновый концентрат следующего состава, %: TiO₂ 39.6–43.6, SiO₂ 31.5–41.1, Fe₂O₃ 1.1–1.8, FeO 2.8–3.9, Al₂O₃ 2.4–4.5, CaO 0.2–0.3, MgO 0.8–1.0, MnO 0.05–0.15.

Для лейкоксеновых концентратов характерно тонкое (до 2–3 мкм) взаимное прорастание рутила с кварцем: преобладающая масса зерен лейкоксена зеленовато-серой окраски снаружи покрыта “рубашками” или “оторочками” из тонкозернистого хлорит-кварцевого агрегата, местами содержащего сидерит. Внутри зерен лейкоксена имеются включения кварца или пирита размером в несколько микрометров, поэтому известные пирометаллургические способы [1, 2] для переработки лейкоксеновых концентратов неприменимы.

При щелочном автоклавном выщелачивании лейкоксенового флотоконцентрата, предварительно обожженного при 900–1000 °С, с последующей обработкой обогащенного продукта соляной кислотой и доводкой его на концентрационном столе получен продукт, содержащий 80–85 % диоксида титана [3]. Данный способ переработки имеет следующие недостатки: 1) необходимость применения дополнительной операции – кислотного выщелачивания; 2) значительный расход щелочного реагента и большие объемы щелочных растворов (5–6 м³ на 1 т TiO₂) с высоким содержанием SiO₂ (~110 г/дм³), что не позволяет утилизировать эти растворы (например, осаждением CaSiO₃) с регенерацией используемого щелочного реагента; 3) необратимые потери нефти при обжиге флотоконцентрата.

Представляет интерес исследовать процесс комплексной переработки нефтетитаносодержащего флотоконцентрата с утилизацией органической фазы и получением искусственного рутила.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследований служил лейкоксеновый флотоконцентрат – продукт обогащения нефтеносных кремнисто-титановых руд

Ярегского месторождения следующего состава, %: TiO_2 9.1–9.3, SiO_2 67.1–69.3, Fe_2O_3 0.3–0.4, FeO 6.9–7.1, Al_2O_3 3.5–3.8, CaO 0.6–0.7, MgO 0.7–0.8, MnO 0.1–0.12, нефть 7–9. Лейкоксеновый флотоконцентрат поступает с обогатительной фабрики в виде пульпы, в которой доля минеральной фазы (лейкоксенового концентрата) составляет 34.3 %, доля органической фазы (нефти) – 34 %, доля воды – 31.7 %.

При флотации исходных кремнисто-титановых руд происходит обогащение полученного флотоконцентрата нефтяной фракцией, содержание которой возрастает с 7–9 до 34 % за счет преимущественной адсорбции нефти на поверхности зерен лейкоксенового концентрата, по сравнению с кремнеземом. Ввиду высокой адгезии органической и минеральной фаз невозможно количественно выделить нефть из состава флотоконцентрата, используя механические методы, например оттирку – процесс, основанный на трении движущихся в пульпе высокой плотности частиц. В результате этого процесса поверхность частиц очищается и полируется, а слипшиеся агрегаты дезинтегрируются.

Рекуперацию органической фракции можно осуществить отмывкой флотоконцентрата растворителем или возгонкой нефти, для исследования которых использована дериватография – метод термического анализа физических превращений, сопровождающихся изменением внутреннего теплосодержания системы (энтальпии, ΔH) [4, 5].

На дериватографах Q-1500 System: Paulik–Paulik–Erdey (Венгрия) и Rigaku/Thermal Analyzer Thermoflex DTA (Япония) проанализированы образцы исходного и отмывтого в бензоле флотоконцентрата в динамическом и квазиизотермическом (Q-режим) режимах на воздухе и в атмосфере гелия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Получены данные по термогравиметрии (ТГ), производной термогравиметрии (ТГП) и дифференциально-термическому анализу (ДТА) при следующих условиях: навеска образцов 0.3 г, величина потенциала 500 мВ, скорость нагрева 5 °С/мин, расход гелия 5.5 $\text{дм}^3/\text{мин}$, температура нагрева 700 °С (рис. 1).

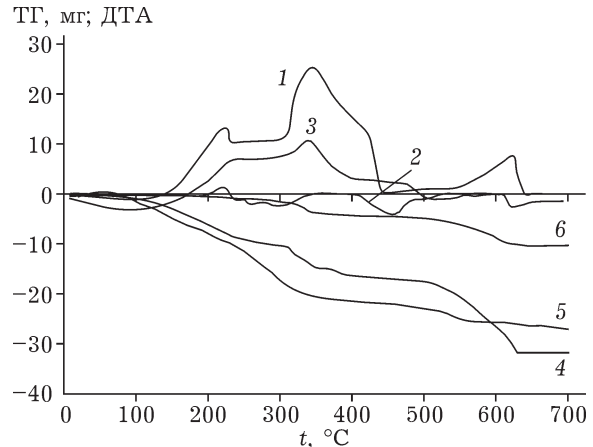


Рис. 1. Дериватограммы ДТА (1–3) и ТГ (4–6) образцов флотоконцентрата: 1, 2, 4, 5 – исходный; 1, 3, 4, 6 – при нагревании на воздухе; 2, 5 – при нагревании в атмосфере гелия; 3, 6 – отмывтый в бензоле.

При нагревании образцов исходного флотоконцентрата на воздухе на кривых ДТА-1 получено четыре пика при температурах 82–88, 218–224, 346–352 и 625–630 °С, соответствующих максимальной скорости убыли массы исследуемых образцов ($d^2m/dt^2 = 0$).

Небольшой по величине эндотермический эффект (+Q) при температуре 85 °С связан с удалением адсорбированной влаги ($\Delta m = 2.4$ %). Последующие три экзотермических эффекта (–Q) при температурах, °С: 220 ($\Delta m = 7.6$ %), 350 ($\Delta m = 6.8$ %), 628 ($\Delta m = 14.8$ %), – обусловлены окислением углеводородов метанового, нафтенового и ароматического рядов соответственно ($\Sigma \Delta m = 29.2$ %). Величина экзотермического эффекта для рядов углеводородов убывает в следующей последовательности: нафтеновый > метановый > ароматический.

При повышении температуры с 700 до 1000 °С происходит выгорание нефтекокса ($\Delta m = 4.8$ %), оставшегося в составе флотоконцентрата после окисления углеводородов.

При нагревании отмывтых в бензоле образцов флотоконцентрата на воздухе на кривых ДТА-3 также получено четыре пика при характеристических температурах, °С: 62–68 ($\Delta m = 0.4$ %), 238–242 ($\Delta m = 1.5$ %), 338–342 ($\Delta m = 3.7$ %), 603–607 ($\Delta m = 4.9$ %). Данные пики соответствуют обезвоживанию образцов, а также окислению углеводородов метанового, нафтенового и ароматического рядов ($\Sigma \Delta m = 10.1$ %).

Таким образом, отмывка в органическом растворителе способствует удалению 65.4 % нефти от ее исходного содержания во флотоконцентрате.

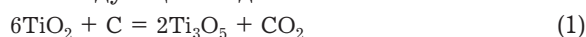
При нагревании образцов исходного флотоконцентрата в атмосфере гелия возгоняются летучие компоненты органической фазы, которые затем конденсируются в водяном холодильнике. На кривых ДТА-2 получено пять пиков при характеристических температурах 60–64, 268–272, 308–312, 358–362 и 538–542 °С.

Единственный экзотермический эффект при температуре 270 °С обусловлен термическим разложением большей части высших гомологов метанового и нафтенового рядов на низшие гомологи. Первый эндотермический эффект при температуре 62 °С связан с удалением влаги ($\Delta m = 1.4\%$); последующие три эффекта при температурах 310 ($\Delta m = 15.7\%$), 360 ($\Delta m = 1\%$) и 540 °С ($\Delta m = 3.3\%$) обусловлены возгонкой углеводородов низших и высших гомологов метанового и нафтенового рядов, а также ароматического ряда соответственно ($\Sigma \Delta m = 20\%$).

Таким образом, после предварительного удаления воды из исходного флотоконцентрата возгонкой органической фазы при температуре 700 °С в атмосфере гелия с последующей конденсацией газовой фазы возможна утилизация 59 % нефти, преимущественно легких фракций из флотоконцентрата, конечный состав которого представлен минеральной (лейкоксеновый концентрат) и органической (нефтяной кек) фазами с содержанием 71 и 29 % соответственно.

Дальнейшая переработка флотоконцентрата заключается в проведении восстановительного обжига в наклонной вращающейся печи, который позволяет разрушить высший оксид – рутил (TiO_2) – до более растворимого низшего оксида – аносовита (Ti_3O_5). Решетка пос-

леднего, будучи более дефектной, и более реакционноспособна. Суммарные реакции имеют следующий вид:



При прокаливании флотоконцентрата при температурах свыше 700 °С нефтяной кек преобразуется в нефтекокк (4.1–4.7 %) в составе минерального титансодержащего остатка (лейкоксеновый концентрат 95.9 %, TiO_2 38–41.8 %), количества которого достаточно для протекания реакций (1)–(3).

В табл. 1 приведены результаты по восстановительному обжигу рутила в течение 1–2.5 ч в образцах флотоконцентрата (40.3 % TiO_2 , 4.5 % С) и шихты, содержащей 40 % TiO_2 и 4.6 % С.

Твердофазный переход высших оксидов титана в низшие при степени разложения рутила (γ), равной 99 %, в составе флотоконцентрата происходит при более низких температурах ($t = 1100$ – 1150 °С) и за меньший промежуток времени ($\tau = 50$ – 60 мин) по сравнению с образцами шихты, где при температуре 1200–1300 °С в течение 2–2.5 ч степень разложения диоксида титана составляет 96.5 %.

Лучшие показатели процесса восстановления рутила достигаются благодаря наличию на поверхности зерен лейкоксенового флотоконцентрата адсорбированного нефтяного кека, преобразующегося в нефтекокк при прокаливании.

После предварительного размола огарка на стержневой мельнице до крупности -0.1 мм сульфатизацию полученного аносовита $[\text{Ti}_3\text{O}_5]_m \cdot [\text{SO}_3]_n$ осуществляли олеумом ($\text{SO}_3 \geq 19\%$) и концентрированной серной кислотой в герметичном теплоизолированном аппарате при соотношении Т : Ж = 1 : 1, температуре $t_c = 150$ – 200 °С в течение $\tau_c = 1$ – 2 ч. Охлажденную пульпу с полученным сульфатом титана выщелачивали водой при Т : Ж = 1 : (1–5), температуре $t_b = 90$ – 95 °С в течение $\tau_b = 0.85$ – 1 ч (табл. 2).

При химической обработке титансодержащего огарка дополнительно разрушается структура силикатов и образуется тонкодисперсная фракция, что способствует очистке зерен аносовита от сростков. Лучшие показатели процессов сульфатизации титана олеумом ($\alpha = 99\%$, $t_c = 150$ °С, $\tau_c = 1$ ч) и выще-

ТАБЛИЦА 1

Показатели процесса восстановления рутила

Температура обжига, °С	Содержание TiO_2 /Степень разложения TiO_2 , %	
	Флотоконцентрат ($\tau = 0.85$ – 1 ч)	Шихта ($\tau = 2$ – 2.5 ч)
20	40.3/0	40.0/0
900	4.7/88.3	8.8/78.0
1000	2.5/93.8	5.4/86.5
1100	0.4/99.0	2.7/93.3
1200	0.5/98.8	1.4/96.5
1300	0.6/98.5	1.45/96.4

ТАБЛИЦА 2

Показатели степени сульфатизации аносовита (α) олеумом и серной кислотой и выщелачивания сульфата титана (β) водой

Соотношение Т : Ж	α/β , %	
	Олеум ($t_c = 150^\circ\text{C}$, $\tau_c = 1$ ч)	Серная кислота ($t_c = 200^\circ\text{C}$, $\tau_c = 2$ ч)
1 : 1	99/54.5	97.5/53.7
1 : 2	99/69.3	97.5/68.3
1 : 3	99/81.2	97.5/80.0
1 : 4	99/91.1	97.5/89.7
1 : 5	99/97.8	97.5/96.3
1 : 10	99/98.0	97.5/96.5

лачивания водой ($\beta = 98\%$) по сравнению с концентрированной серной кислотой ($\alpha = 97.5\%$, $t_c = 200^\circ\text{C}$, $\tau_c = 2$ ч, $\beta = 96.5\%$) обусловлены наличием в составе олеума 19–24% свободного серного ангидрида SO_3 , способствующего полному протеканию реакции сульфатизации.

При соотношении Т : Ж = 1 : 5 в процессе выщелачивания сульфата титана образуются растворы следующего состава, г/дм³: TiO_2 80 (в виде TiOSO_4), Fe 6.7, H_2SO_4 50. Отфильтрованный раствор TiOSO_4 подвергали гидролизу при температуре кипения. После прокалики осадка при температуре 800°C получили продукт следующего состава, %: TiO_2 98.5, Fe_2O_3 0.5, SiO_2 0.05, Al_2O_3 , CaO, MgO 0.03.

ВЫВОДЫ

1. За счет утилизации части нефти из состава лейкоксенового флотоконцентрата пу-

тем возгонки легких фракций в атмосфере инертного газа (59% от исходного содержания нефти) увеличена рентабельность процесса получения пигментного диоксида титана.

2. Повышена химическая активность титана путем получения аносовита (Ti_3O_5) при восстановительном обжиге рутила (TiO_2) с тяжелыми фракциями нефти (нефтяной кек) из состава лейкоксенового флотоконцентрата без дополнительного расхода металлургического кокса (восстановитель).

3. При сульфатизации низших оксидов титана и разрушении структуры силикатов достигнута дополнительная очистка зерен аносовита от сростков.

4. Наличие в составе олеума 19–24% свободного серного ангидрида (SO_3) способствует более полному по сравнению с концентрированной серной кислотой протеканию реакции сульфатизации при меньших температурах и продолжительности процесса.

5. В результате комплексной переработки лейкоксенового флотоконцентрата получен концентрат следующего состава, %: TiO_2 98.5, Fe_2O_3 0.5, SiO_2 0.05, Al_2O_3 , CaO, MgO 0.03.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Elger G. W., Kirby D. E., Rhoads S. C. // Rept. Invest Bur. Mines U.S. Dep. Inter., 1976. P. 78–82.
- 2 Титан. / под ред. В. А. Гарматы. М.: Металлургия, 1983. 559 с.
- 3 Федорова М. Н. Титан и его сплавы. Вып. 9. М.: Изд-во АН СССР, 1963. С. 36–41.
- 4 Берг Л. Г. Введение в термографию. М.: Наука, 1969. 395 с.
- 5 Логвиненко Б. А., Паулик Ф., Паулик И. Квазиравновесная термогравиметрия в современной неорганической химии. Новосибирск: Наука, 1989. 111 с.