

УДК 669.295:622.349.4

ИССЛЕДОВАНИЯ СОЛЯНОКИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ГЛИНИСТЫХ ШЛАМОВ КРЕМНИСТО-ТИТАНОВЫХ РУД¹

©2023 г. К.Г. Анисонян, Д.Ю. Копьев, Ю.В. Заблоская, Т.В. Олюнина, Г.Б. Садыхов

*ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова (ИМЕТ) РАН,
Москва**E-mail: kanisonyan@imet.ac.ru**Поступила в редакцию 15 августа 2022 г.**После доработки 23 сентября 2022 г. принята к публикации 5 октября 2022 г.*

Рассмотрены химический и минеральный составы серо- и красноцветных шламов, образующихся при дезинтеграции кремнисто-титановых руд Пижемского месторождения, а также представлены результаты исследования по их солянокислотному выщелачиванию в 20%-ной HCl в интервале температур 40—200 °С. Показано, что повышение температуры выщелачивания приводит к росту степени вскрытия шламов, что связано с разложением ряда минеральных фаз. При температурах 40—100 °С протекает разложение сидерита и гетита. Разложение глинистых минералов получает развитие при температуре 90 °С и выше. Процесс сопровождается выделением гелеобразного SiO₂. В автоклавных условиях одновременно протекает разложение псевдорутила, а также монацита и ксенотима с переводом в раствор церия, неодима и иттрия. Полное разложение РЗМ-минералов достигается при температуре 180 °С. Неразлагаемый твердый остаток представлен рутилом, кварцем, аморфным SiO₂ и цирконом.

Ключевые слова: кремнисто-титановые песчаники; солянокислотное выщелачивание; псевдорутил; лейкоксен; шламы.

По данным геологоразведки значительная часть запасов титана России содержится в песчанистых кремнисто-титановых рудах Пижемского месторождения, прогнозные ресурсы которых по категории Р₂ составляют 7 млрд. т [1, 2]. Песчаники имеют сложный минеральный состав, что делает их труднообогатимыми известными (стандартными) способами.

Минеральный состав руд представлен кварцем и продуктами выветривания ильменита – псевдорутилом, лейкоксом, рутилом, сидеритом и гетитом. При этом минеральные фазы сцементированы сидеритовой связкой. Содержание TiO₂ в песчаниках колеблется от 3 до 10%. В песчаниках также присутствуют в значительном количестве глинистые минералы — гидромусковит (KAl₂(AlSi₃O₁₀)(OH)₂) и каолинит (Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O). Рудные песчаники в зависимости от глубины залегания условно

подразделяются на два типа: верхняя часть — сероцветные (до 3—4% Fe₂O₃) и нижняя — красноцветные (10—4% Fe₂O₃) [3].

При первоначальном обогащении в процессе дезинтеграции песчаников из-за того, что твердость кварца значительно превышает твердость лейкоксена и псевдорутила, часть рудных минералов переизмельчается и переходит в тонкую глинистую фракцию (шлам). После усреднения руды до крупности, необходимой для проведения обогащения песков физическими методами (до 1 мм), выход шлама достигает 25—30%. Совместно со шламами теряется значительное количество титана, редкоземельных металлов (РЗМ) и других ценных компонентов. В связи с этим изучение возможности утилизации шламов с извлечением ценных составляющих — актуальная задача, решение которой позволит повысить сквозное извлечение ценных компонентов из руды и обеспечить комплексное использование песчаников Пижемского месторождения.

Полнота извлечения ценных составляющих из шлама может быть обеспечена при-

¹Работа проведена в рамках государственного задания № 075-00715-22-00.

менением гидрометаллургических способов. В разрабатываемой в ИМЕТ РАН технологической схеме переработки рудных песков предусматривается раскрытие агрегатов из кварца, титансодержащих и железистых минералов при растворении сидеритовой связи с использованием соляной кислоты. В связи с этим изучение поведения основных минеральных фаз глинистых шламов проводилось при их солянокислотной обработке. Преимущество использования соляной кислоты для выщелачивания шламов заключается в том, что этот путь не связан с усложнением всего технологического процесса, так как не требует введения новых реагентов и не приводит к образованию новых отходов. При этом существенно облегчается утилизация отработанных растворов при регенерации соляной кислоты в процессе термогидролиза по сравнению с использованием других реагентов [4]. В настоящей работе представлены результаты исследований по разложению серо- и красноцветных шламов при солянокислотном выщелачивании в интервале температур 40—200 °С.

Материалы и методика исследований. Использовали шламы красноцветных (КШ) и сероцветных (СШ) песчаников, полученные в результате дешламации представительных проб руды. Их химические составы представлены в табл. 1.

В качестве реагента для выщелачивания шламов использовали 20%-ный солянокислый раствор. Выщелачивание в интервале температур 40—100 °С проводили в атмосферных условиях, а в интервале 100—200 °С – в капсульном автоклаве. Длительность процесса составляла 60 мин. При атмосферном выщелачивании шламов использовали магнитную мешалку Heidolph с автоматическим контроллером температуры. Автокла-

вное выщелачивание шламов осуществляли в капсульном автоклаве с перемешивающим устройством. После окончания эксперимента капсулу охлаждали водой и пульпу переводили в стакан. Выщелоченный материал фильтровали на вакуум-фильтре с промывкой горячей водой, затем сушили при температуре 100 °С. Количество растворенного материала определяли взвешиванием твердого остатка. Для изучения вещественного состава исходного шлама и продуктов его разложения использовали химический (рентгенофлуоресцентный волновой исследовательский спектрометр «MagiX PRO PANalytical»), рентгенофазовый (дифрактометр ДРОН-3М, CuK_α -излучение), микроскопический (Axio Scope A1) методы анализов и электронную микроскопию с микрозондовым анализом (Joel JXA-isp100). Исследования гранулометрического состава шламов выполнены методом лазерной дифракции на приборе Mastersizer 2000.

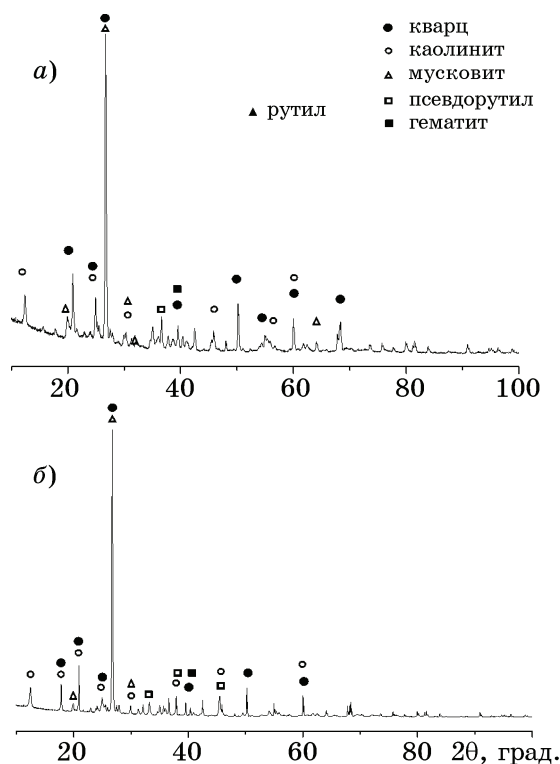
Результаты исследования и их обсуждение. Шлам кремнисто-титановой руды представляет собой тонкодисперсный материал крупностью <50 мкм. По данным рентгенофазового анализа основными фазами СШ являются кварц, каолинит, мусковит и гематит (фиг. 1). Близкий минеральный состав имеют КШ, выделенные из красноцветных песчаников. Однако в них более низкое содержание SiO_2 (52,97%) и более высокое $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{общ}}$ (11,63% см. табл. 1). Содержание железа в шламе определяет его цвет: ярко-рыжий у КШ и серо-желтый у СШ. При этом содержание TiO_2 в шламах из красноцветных песчаников меньше примерно в 2 раза, чем в шламах из сероцветных песчаников, а содержание Al_2O_3 в них практически одинаковое (~20 %). В незначительных количествах в шламах содержатся Zr, Nb и РЗМ [5].

Таблица 1

Химические составы шламов

Шлам	Содержание элементов*													
	мас. %											ppm		
	SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃ ^{общ}	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	CaO	MnO	P ₂ O ₅	п.п.п.	Zr	Ce	Nd
КШ	52,97	2,91	11,63	18,57	0,13	0,77	4,45	0,28	0,041	0,13	7,86	435	213	43
СШ	59,46	5,41	3,26	19,32	0,11	0,72	2,57	0,15	0,081	0,57	7,92	370	545	195

*Далее в статье содержание компонентов только в мас. %



Фиг. 1. Дифрактограммы образцов СШ (а) и КШ (б)

При этом цирконий находится в виде самостоятельных зерен циркона ($ZrSiO_4$), содержание которого не зависит от типа шлама. Как видно из табл. 1, содержание РЗМ более высокое в СШ.

По данным химического и рентгенофазового анализов рассчитано содержание основных минеральных фаз в шламах (табл. 2). Разное содержание в шламах железосодержащих и глинистых минералов связано с условиями формирования Пижемского месторождения, в частности с процессами выветривания ильменита (лейкоксенизация) с выносом железа и образованием гётита и гематита. В гидротермальных условиях часть железа в процессе разложения ильменита растворялась в уголекислоте с образованием гидрокарбоната железа, который поступал с растворами в нижние слои и в свою очередь разлагался с образованием сидерита. Одновременно с этим из верхних слоев в нижние вымывались гидроксиды железа и частично глинистые минералы. В результате в верхних слоях месторождения песчаники содержат меньше сидерита и оксидов железа, а с увеличением глубины залегания руд, т.е. в нижней части их содержание возрастает. Образование сидерита в песчаниках происходило не по всему объему породы, а в тон-

Таблица 2

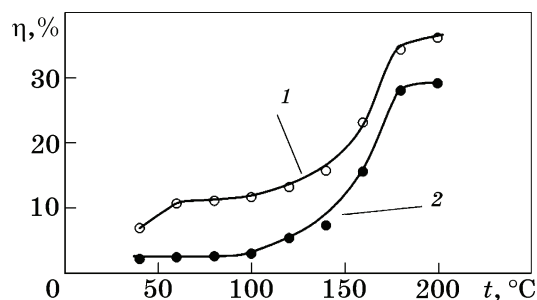
Расчетное содержание основных минеральных фаз, %, в шламах

Фаза	КШ	СШ
Мусковит	37,7	21,8
Каолинит	10,3	27,7
Кварц	30,0	34,8
Лейкоксен	2,9	6,3
Псевдорутит	1,9	1,8
Сидерит и оксиды железа	15,6	5,6

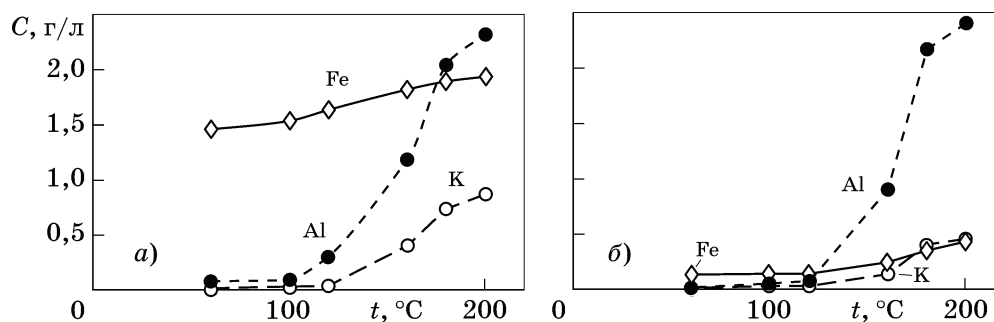
ких гидротермальных прожилках, по которым снизу вверх диффундировал уголекислый газ. По мере кристаллизации сидерит на этих участках становился цементирующей связкой между зернами минералов в песчаниках, поэтому процесс дезинтеграции руды приводит к переходу в шлам также и частиц сидеритовой цементирующей связки [3].

Для оценки распределения частиц в шламах по классам крупности был выполнен гранулометрический анализ. Более 60% материала представлено зернами крупностью <10 мкм. При этом средний размер зерен в шламах обоих типов песчаников составляет 7—8 мкм, а минимальный размер зерен 0,3 мкм.

Влияние температуры выщелачивания на степень разложения (η , %) шламов в интервале 40—200 °С графически представлено на фиг. 2. Видно, что проведение выщелачивания при температурах до 100 °С характеризуется невысокой степенью разложения шламов. При этом разложение КШ в отличие от СШ протекает с большей интенсивностью: степень разложения $\eta_{\text{КШ}}$ в 5 раз больше $\eta_{\text{СШ}}$. Повышение температуры до 180 °С приводит к увеличению степени разложения до 29% для СШ и до 36% для КШ. При этом



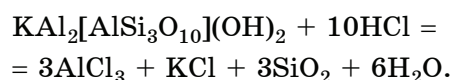
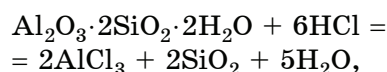
Фиг. 2. Влияние температуры выщелачивания на степень разложения КШ (1) и СШ (2)



Фиг. 3. Влияние температуры солянокислотного разложения КШ (а) и ШШ (б) на изменение содержания алюминия, железа и калия в растворах

процесс разложения ШШ с повышением температуры интенсифицируется в большей степени: при 180 °C $\eta_{\text{ШШ}}$ возрастает практически в 10 раз, а $\eta_{\text{КШ}}$ — только в 6 раз. Дальнейшее повышение температуры до 200 °C не оказывает заметного влияния на степень разложения шламов.

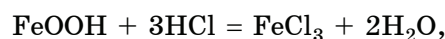
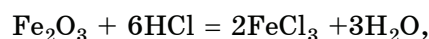
В образующихся в результате выщелачивания солянокислотных растворах с помощью химического анализа определено содержание алюминия, железа и калия. Изменение содержания этих элементов в растворах в зависимости от температуры представлено на фиг. 3. Характер изменения их содержания в растворах при выщелачивании КШ и ШШ одинаковый. В интервале температур 100—200 °C наиболее интенсивно переходят в раствор алюминий и калий. Это указывает на разложение в данном интервале температур глинистых минералов — каолинита и калиевой слюды (мусковита) по следующим реакциям:



Протекание этих реакций сопровождается выделением гелеобразного кремнезема. Каолинит является менее устойчивой фазой в сравнении с мусковитом, поэтому его частичное разложение (5—10%) происходит уже при температуре около 90 °C в то время как разложение мусковита получает развитие при температуре выше 120 °C. Это подтверждается значительным увеличением содержания в растворе калия с повышением температуры в области 120—200 °C. Полное разложение мусковита достигается при температурах 180—200 °C. Степень разложения каолинита в этих условиях >90%. Повысить

ее можно с помощью предварительного обжига шлама при 650—700 °C, направленного на удаление химически связанной воды и разрушение его структуры [6].

Железосодержащие минералы (сидерит FeCO_3 , гематит Fe_2O_3 и гётит FeOOH) разлагаются при температурах до 100 °C. Процесс может быть описан следующими реакциями:



причем разложение сидерита протекает при температурах 40—60 °C.

Повышение содержания железа в растворе в условиях автоклавного выщелачивания при температурах ≥ 120 °C связано с разложением присутствующих в шламах в небольшом количестве псевдорутила и ильменита. Известно, что титанаты железа относятся к трудновскрываемым минералам и их разложение достигается только в высокотемпературных условиях [7]. При разложении псевдорутила образуется TiO_2 со структурой рутила, который выделяется в осадок, а железо переходит в раствор.

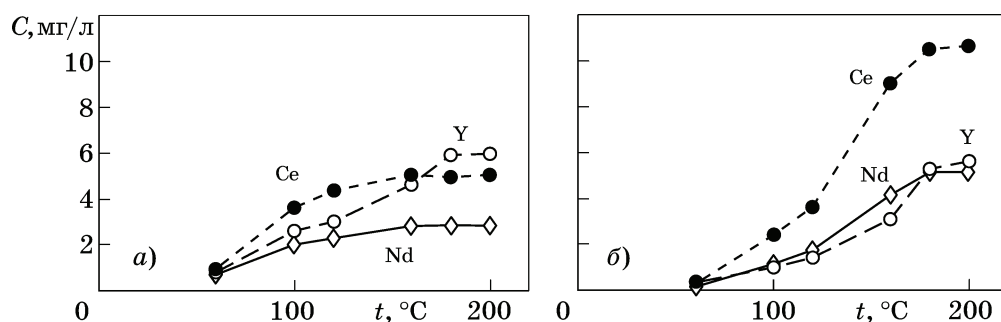
Химические составы твердых остатков, полученных при температуре выщелачивания 200 °C, подтверждают практически полное разложение железистых минералов (табл. 3). Остаточное содержание железа в твердой фазе связано с неполным разложением псевдорутила в данных условиях. Его полное разложение может быть достигнуто при увеличении концентрации кислоты и длительности процесса.

Анализ химических составов твердых остатков показал, что в интервале температур 40—200 °C при солянокислотном выщелачивании разлагаются железистые и глинистые минералы. При этом в раствор переходят

Таблица 3

**Химические составы твердых остатков после выщелачивания КШ и СШ
при разных температурах**

Шлам	t, °C	Содержание компонента, %							
		Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅
КШ	40	18,51	60,16	4,67	0,02	3,26	0,023	8,05	0,05
	120	18,63	65,59	4,61	0,02	3,45	0,020	2,11	0,04
	200	0,37	92,33	0,08	0,02	3,84	0,004	0,15	0,04
СШ	40	22,75	56,95	3,10	0,10	5,52	0,073	3,39	0,69
	120	22,59	58,34	3,06	0,09	5,46	0,070	2,55	0,64
	200	2,89	85,51	0,43	0,04	6,71	0,045	1,00	0,08

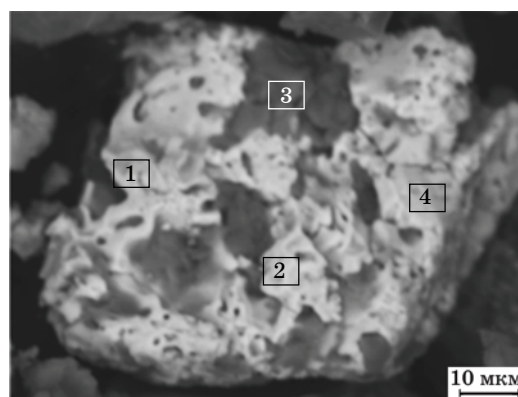


Фиг. 4. Влияние температуры солянокислотного выщелачивания КШ (а) и СШ (б) на изменение содержания церия, неодима и иттрия в растворах

дят железо, алюминий и калий. Рутил, кварц и циркон в этих условиях остаются нетронуемыми.

Кроме того, при солянокислотном выщелачивании в раствор переходят такие РЗМ, как церий, неодим и иттрий. Влияние температуры на растворение этих элементов представлено на фиг. 4. При выщелачивании СШ наиболее интенсивно в раствор извлекается церий и его концентрация в растворе при 180—200 °C составляет 10,6 мг/л. При этом извлечение неодима также выше для СШ в 2 раза и при 200 °C его концентрация в растворе достигает 5,6 мг/л. Поведение иттрия при выщелачивании одинаково для шламов обоих типов.

Результаты микрозондового анализа показали, что в шламе присутствуют отдельные зерна-агрегаты, содержащие РЗМ. Содержание церия и неодима в этих зернах достигает высоких значений (фиг. 5, табл. 4). В шламах РЗМ присутствуют в основном в виде двух минералов: монацита-куларита (Ce,La,Nd)PO₄ и ксенотима (YPO₄) [8]. Зерна, содержащие РЗМ-минералы, находятся в тесном срастании с кварцем и титансодержащими минералами.



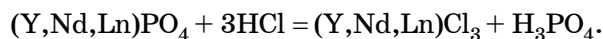
Фиг. 5. Содержащее РЗМ зерно КШ с точками микрозондового анализа (см. табл. 4)

Таблица 4

**Элементный состав в точках 1—4 зерна,
содержащего РЗМ (см. фиг. 5)**

Точка анализа	Содержание, %						
	Ce	Nd	La	Fe	Si	Al	Ti
1	27,15	11,59	12,22	0,79	3,1	2,89	—
2	57,86	5,05	—	3,49	8,1	6,90	—
3	2,87	1,29	—	2,21	24,9	14,56	—
4	9,92	—	—	6,06	15,1	10,5	7,43

Взаимодействие РЗМ-минералов с соляной кислотой можно описать следующей реакцией:



При выщелачивании КШ эта реакция начинается при температуре около 60 °С, а для СШ она несколько выше — 80—100 °С.

Выводы. 1. Исследован процесс солянокислотного разложения минеральных фаз сероцветного и красноцветного шламов кремнисто-титановых руд Пижемского месторождения при температурах 40—200 °С. Показано, что в атмосферных условиях при температурах 40—100 °С происходит разложение железистых минералов — сидерита, гётита и гематита. Разложение каолинита начинается при температуре 90 °С, а мусковита — при 120 °С. С повышением температуры эти процессы заметно ускоряются. При разложении каолинита и мусковита выделяется гелеобразный кремнезем.

2. Установлено, что разложение РЗМ-минералов монацита и ксенотима 20%-ной соляной кислотой начинается при 80 °С и с повышением температуры оно ускоряется. Полный перевод в раствор РЗМ достигается при температуре 180 °С. В этих условиях наиболее устойчивой фазой является псевдорутил, его разложение с выделением TiO_2 со структурой рутила растягивается до температур ≥ 200 °С. Твердые остатки полного разложения шламов представлены рутилом, кварцем, аморфным SiO_2 и цирконом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Садыхов, Г.Б. Фундаментальные проблемы и перспективы использования титанового сырья в России / Г.Б. Садыхов // Изв. вузов. Черн. металлургия. 2020. Т. 63. №3—4. С. 178—194.
2. Макеев, А.Б. Уникальные титановые месторождения Тимана: проблемы генезиса и возраста / А.Б. Макеев, Н.И. Брянчанинова, А.О. Красоткина // Записки горн. ин-та. 2022. Т. 255. С. 275—289.
3. Садыхов, Г.Б. Минералого-технологические особенности титаносных песчаников Пижемского месторождения / Г.Б. Садыхов, А.Б. Макеев, Д.Ю. Копьев, К.Г. Анисонян, Ю.В. Заблоская, Т.В. Олюнина, Б.Г. Балмаев // Металлы. 2021. № 5. С. 117—129. — (G.B. Sadykhov, D.Y. Kopyev, K.G. Anisanyan, Ju.V. Zablotskaya, T.V. Olyunina, B.G. Balmaev, «Mineralogical and technological features of the titanium-bearing sandstones of the pizhemskoye deposit». Russian Metallurgy (Metally). 2021. №9. P.1143—1154.)
4. Walpole, E.A. The Austpac ERMS and EARS processes for the manufacture of high-grade artificial rutile by the hydrochloric acid leaching of ilmenite / E.A. Walpole, J.D. Winter // Austpac Resources N.L. — Sydney: NSW, 2002.
5. Скублов, С.Г. Изотопно-геохимические особенности циркона из Пижемского титанового месторождения (средний Тиман) как отражение гидротермальных процессов / С.Г. Скублов, А.Б. Макеев, А.О. Красоткина, С.Е. Борисовский, С.-Х. Ли, Ч.-Л. Ли // Геохимия. 2022. Т. 67. №9. С. 807—829.
6. Лайнер, Ю.А. Комплексная переработка алюминийсодержащего сырья кислотными способами / Ю.А. Лайнер. — М.: Наука, 1982. 208 с.
7. Резниченко В.А. Титанаты: научные основы, технология, производство / В.А. Резниченко, В.В. Аврин, Т.В. Олюнина. — М.: Наука, 2010. 267 с.
8. Макеев, А.Б. Типоморфные особенности минералов титановых руд Пижемского месторождения / А.Б. Макеев // Минералогия. 2016. №1. С.24—49.