

М. А. НАЙМАНБАЕВ\*, Н. Г. ЛОХОВА, А. Е. АБИШЕВА,  
Г. К. МАЛДЫБАЕВ, С. Т. АКЧУЛАКОВА

АО «Институт металлургии и обогащения», Алматы, \*madali\_2011@inbox.ru

## ВОДНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ПРИМЕСЕЙ ИЗ СПЕКА ТИТАНОВОГО ШЛАКА С СОДОЙ

Повышение качества титановых шлаков, получаемых при плавке титаномагнетитовых концентратов, включает спекание титанового шлака с содой, операцию водного выщелачивания спека, при которой в раствор переходит ряд примесей. Данный технологический прием имеет большое значение при получении чистого диоксида титана. В связи с этим проведено исследование влияния некоторых факторов на поведение компонентов при обработке водой спека некондиционного низкотитанового шлака с содой. В частности, изучены влияние температуры в пределах 30-90 °С, продолжительности процесса в интервале 5-60 мин, соотношения твердой фазы к жидкой в интервале Т:Ж = 1:4÷10, размера частиц пробы в интервале крупности от -40 до +160 мкм на процесс выщелачивания. В спеке титанового шлака с содой 94,4 % титана присутствует в виде титанатов натрия различного состава  $\text{Na}_2\text{TiO}_3$ ,  $\text{Na}_8\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ ,  $\text{Na}_2\text{Ti}_7\text{O}_{15}$ . В процессе водного выщелачивания спека кристаллическая структура титанатов натрия сохраняется. Замещения  $\text{Na}^+$  на  $\text{H}^+$  не наблюдается. Установлено, что при взаимодействии компонентов спека с водой марганец, алюминий, кремний и железо образуют новые соединения – диоксид марганца, алюминат натрия, пироп и гематит, которые плохо растворимы в воде. Экспериментально определены оптимальные условия водного выщелачивания спека титанового шлака с содой: температура 50 °С, продолжительность 20 мин, соотношение Т:Ж=1:5, размер крупности частиц + 40 - 63 мкм. При этих условиях в раствор выщелачиваются, %: ванадий на 96,5; хром на 86,5; натрий на 47,3; алюминий на 13,3 и кремний на 10,3.

**Ключевые слова:** титановый шлак, окислительный обжиг, водное выщелачивание, рентгенофазовый анализ, титанаты натрия, примеси.

**Введение.** Диоксид титана самое востребованное соединение титана. Кристаллы рутила применяются для изготовления выпрямителей, работающих при высокой температуре, ограниченные кристаллы искусственного рутила – как имитация бриллиантов, чистые кристаллы рутила с определенными примесями, подобно рубину, используются в квантовых генераторах света. Диоксид титана широко используется в красках, как наполнитель для бумаги и пластика, в солнечных батареях [1], в косметике и как добавка к пище [2], в производстве нетоксичных дубящих материалов [3], в качестве ингредиента в рецептурах покрытий, клеев и герметиков [4]. Пигментный диоксид титана – самый распространенный товарный продукт, получаемый из титаносодержащего сырья. Так, в 2010 году 5,7 млн. тонн сырья было переработано на пигмент и только 324 тыс. тонн на металлический титан [5].

Существуют две основные промышленные технологии получения пигментного диоксида титана – сульфатная и хлорная. Основное сырье для этих технологий – высокотитановый шлак и/или рутил, получаемый из ильменитового концентрата.

Высокие темпы развития металлургии приводят к быстрому использованию запасов традиционного ильменитового сырья, в то же время потенциальной сырьевой базой для титановой про-

мышленности могут стать титаномагнетиты. Полученные из титаномагнетитовых концентратов титановые шлаки отличаются низким содержанием титана 35-60 % по  $\text{TiO}_2$  и нуждаются в обогащении. При получении пигментного диоксида титана наиболее остро стоит проблема удаления хромофорных примесей, влияющих на качество титановых белил.

В основе предлагаемых способов получения пигментного диоксида титана из титановых шлаков лежит воздействие щелочным агентом – обработка шлака раствором гидроксида натрия в автоклаве при температуре 220 °С [6], спекание с содой [7] или щелочью [8-10].

Полученный щелочной продукт обрабатывают для удаления избытка щелочного агента и водорастворимых примесей. Образующийся при этом кек подвергают кислотному выщелачиванию соляной или серной кислотой. В одних случаях титан переводят в раствор [11-13], а в других он остается в осадке в виде титановой кислоты [14, 15]. Выбор варианта и условий кислотного выщелачивания зависит от химического и фазового состава продуктов водного выщелачивания спеков титанового шлака щелочным агентом.

Исследование процесса водного выщелачивания спека титанового шлака с гидроксидом натрия позволило установить зависимость фазового со-

става кеков от условий выщелачивания, обеспечивающих максимальный переход водорастворимых примесей в раствор, % – ванадия на 96,9, натрия на 87,3, кремния на 42,3, алюминия на 43,2 и марганца на 22,8. Показано, что при этом  $H^+$  замещает  $Na^+$  и кристаллическая решетка  $Na_2TiO_3$  преобразуется в  $H_2TiO_3$  [16].

Следует отметить, что фазовый состав продуктов, образующихся при спекании титанового шлака с гидроксидом натрия, отличается от фазового состава спеков титанового шлака с карбонатом натрия.

В представленной работе приведены результаты исследования факторов, влияющих на водное выщелачивание примесей из спека титанового шлака с карбонатом натрия и изучения фазового состава титансодержащих продуктов.

**Экспериментальная часть.** В работе использовали титановый шлак, полученный в результате восстановительной плавки титаномагнетитового концентрата месторождения Тымлай химического состава, мас. %:  $TiO_2$  50,98;  $Fe_{общ}$  4,21;  $Na_2O$  3,76;  $Al_2O_3$  4,25;  $SiO_2$  8,29;  $MnO$  1,18;  $Cr_2O_3$  0,28;  $V_2O_5$  0,15.

**Методы анализа.** Рентгенофазовый анализ образцов проведен на дифрактометре BRUKER D8 ADVANCE (Германия) на медном излучении при ускоряющем напряжении 36 кВ, токе 25 мА.

Рентгенофлуоресцентный анализ осуществляли на спектрометре с волновой дисперсией Venus 200 PANalytical B.V. (Голландия).

Химический анализ образцов выполнен на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Optima 2000 DV (США, Perkin Elmer).

**Получение спека титанового шлака с содой.** Спекание проводили в камерной печи ХД-1700М при соотношении шлак : сода=1:1,05, температуре 900 °С, продолжительности процесса 60 мин, размер частиц шлака 63-40 мкм.

Получен спек состава, мас. %:  $TiO_2$  32,10;  $Fe_{общ}$  2,65;  $Na_2O$  30,06;  $Al_2O_3$  2,68;  $SiO_2$  5,22;  $MnO$  0,608;  $Cr_2O_3$  0,18;  $V_2O_5$  0,096. Содержание соды 15,5 %.

**Методика эксперимента.** Опыты по водному выщелачиванию проводили в стеклянных стаканах. Перемешивание пульпы осуществляли стеклянной мешалкой. Для нагрева стакана использовали электрическую плитку с регулятором температуры. Определенное количество дистиллированной воды заливали в стакан и нагревали до заданной температуры. Когда температура достигала нужного значения, добавляли пробу спека титанового шлака с содой и начинали выщелачивание. По окончании процесса определенной про-

должительности пульпу фильтровали. В отмытом кеке и фильтрате определяли содержание контролируемых элементов.

Для исследования влияния размера частиц на процесс выщелачивания измельченный спек разделяли на классы крупности методом ситового анализа путем просеивания навески спека через набор сит, с различным размером ячеек.

**Результаты и их обсуждение.** *Влияние температуры процесса выщелачивания.* Исследования влияния температуры выщелачивания на извлечение в раствор проводили в интервале 30-90 °С. Продолжительность опыта 20 мин, Т:Ж=1:5, класс крупности + 40 - 63 мкм.

На рисунке 1 представлены кривые зависимости степени выщелачивания контролируемых элементов в раствор, из хода которых видно, что наиболее полно переходят в раствор ванадий и хром, уже при 50 °С степень выщелачивания составляет для ванадия 96,5, а для хрома 86,5 %, что объясняется хорошей растворимостью ванадата и хромата натрия. Невысокая степень выщелачивания натрия обусловлена тем, что значительное его количество связано в нерастворимые соединения – силикаты, алюминаты, ферриты (таблица 1), в образующихся растворах с рН 9-11.

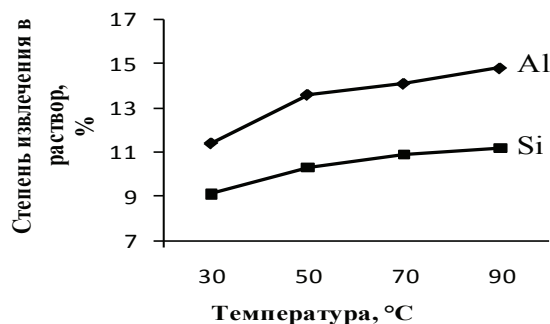
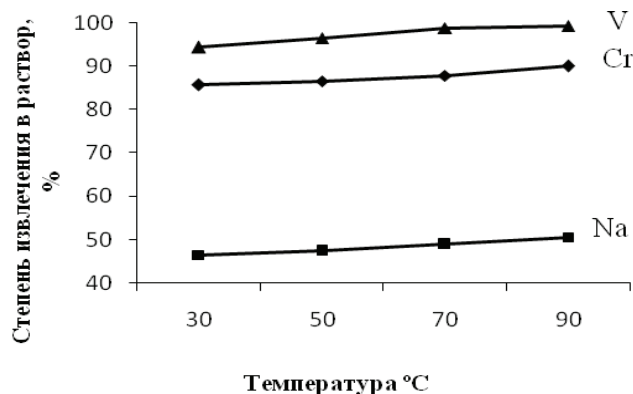


Рисунок 1 – Влияние температуры выщелачивания на извлечение примесей в раствор из спека титанового шлака с содой

Таблица 1 – Влияние температуры водного выщелачивания спека титанового шлака с содой на фазовый состав осадков

Компонент	Формула	Содержание фазы, %					
		Исходный спек	Температура, °С				
			30	50	70	90	
Титанаты натрия	$\text{Na}_2\text{TiO}_3$ $\text{Na}_8\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ $\text{Na}_2\text{Ti}_7\text{O}_{15}$	45,7	55,7	56,3	56,8	57,5	
Алюмосиликат натрия-магния	$\text{Na}_{1,74}\cdot\text{Mg}_{0,79}\cdot\text{Al}_{0,15}\cdot\text{Si}_{1,06}\text{O}_4$	17,1	12,5	9,6	9,0	8,0	
Силикат натрия-магния	$\text{Na}_{1,74}\cdot\text{Mg}_{0,87}\cdot\text{Si}_{1,13}\text{O}_4$	10,0	8,6	7,2	6,1	5,1	
Феррит натрия	$\text{Na}_{0,75}\text{FeO}_2$	5,3	3,0	2,6	2,4	2,3	
Перовскит	$\text{CaTiO}_3$	2,7	3,1	3,4	3,5	3,7	
Лизардит-1М	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	2,3	5,0	7,8	8,7	9,4	
Оксид кремния	$\text{SiO}_2$	1,5	1,6	1,7	1,7	1,5	
Оксид марганца	$\text{MnO}_2$	-	1,5	1,6	1,6	1,7	
Алюминат натрия	$\text{NaAlO}_2$	-	4,7	4,9	4,9	5,0	
Пироп	$\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	-	3,0	3,5	3,8	4,1	
Гематит	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	-	1,3	1,4	1,5	1,7	

По данным рентгенофазового анализа спек содержит 15 % карбоната натрия, который практически полностью переходит в раствор при водном выщелачивании уже при 30 °С. Степень выщелачивания алюминия и кремния даже при 90 °С не превышает 14,8 % и 11,2 % соответственно, что связано с низкой реакционной способностью их соединений. Образующийся при спекании манганат натрия  $\text{Na}_2\text{MnO}_4$  при водном выщелачивании гидролизуеться до нерастворимого диоксида марганца  $\text{MnO}_2$  [17].

В таблице 2 приведен состав полученных осадков, из которых видно, что увеличение температуры выщелачивания свыше 50 °С не вызывает значительного возрастания степени извлечения в раствор ванадия, хрома, натрия, алюминия и кремния.

Таблица 2 – Влияние температуры водного выщелачивания спеков титанового шлака с содой на содержание компонентов в промытом осадке

Температура, °С	Потеря веса, %	Содержание компонентов в кеке, мас. %							
		TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>общ</sub>	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
30	17,9	39,10	3,23	20,30	3,09	5,86	0,743	0,031	0,0066
50	18,8	39,53	3,26	20,18	2,99	5,84	0,751	0,030	0,0036
70	19,6	39,92	3,30	19,77	2,97	5,82	0,759	0,027	0,0015
90	20,5	40,38	3,33	19,52	2,94	5,83	0,767	0,023	0,0009

Таким образом, экспериментально установлено, что оптимальная температура выщелачивания спека титанового шлака с содой 50 °С.

*Влияние продолжительности процесса выщелачивания.* Изучение влияния продолжительности выщелачивания натрия, алюминия, кремния, хрома и ванадия из спека титанового шлака с содой проводили в интервале 5-60 мин при температуре 50 °С, Т:Ж=1:5, класс крупности + 40 - 63 мкм.

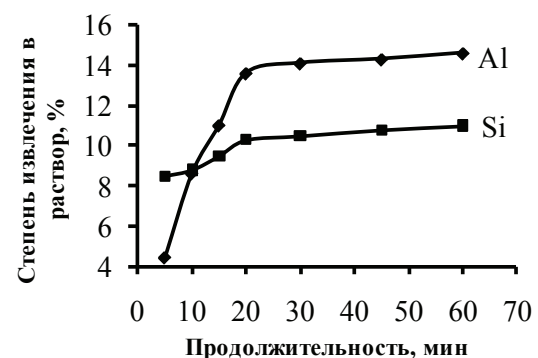
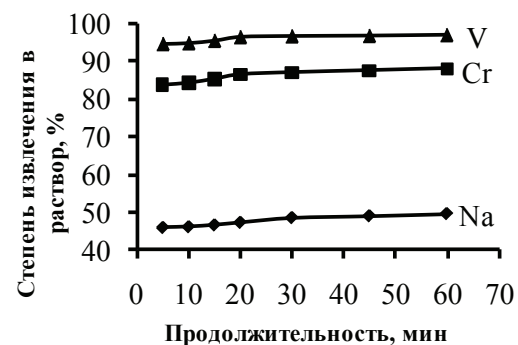


Рисунок 2 – Влияние продолжительности выщелачивания на извлечение примесей в раствор из спека титанового шлака с содой

На рисунке 2 показано, что выщелачивание ванадия и хрома уже на начальной стадии процесса достигает 94,7 и 83,9 % соответственно, а через 20 мин степень выщелачивания возросла до 96,5 и

86,5 %, дальнейшее увеличение продолжительности водного выщелачивания не оказывает значительного эффекта.

Аналогично поведение натрия – за 5 мин выщелачивания в раствор перешло 45,9 %, а за 20 мин – 47,3 % и в последующем практически не изменяется.

Извлечение в раствор алюминия и кремния достигает наибольших значений за первые 20 мин выщелачивания – 13,6 и 10,3 % соответственно. Столь низкая степень выщелачивания алюминия и кремния связана с тем, что при растворении соды в образовавшемся содо-щелочном растворе начинается разложение алюмосиликатов натрия-магния и силиката натрия-магния, и при достижении равновесных концентраций происходит образование и осаждение алюмината натрия и пирропа (таблица 3).

Таблица 3 - Влияние продолжительности водного выщелачивания спека на изменение фазового состава кека

Компонент	Формула	Содержание, %						
		Исходный спек	5 мин	10 мин	15 мин	20 мин	30 мин	40 мин
Титанаты натрия	$\text{Na}_2\text{TiO}_3$ $\text{Na}_8\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ $\text{Na}_2\text{Ti}_7\text{O}_{15}$	45,7	55,9	56,0	56,1	56,8	57,3	57,6
Алюмосиликат натрия-магния	$\text{Na}_{1,74}\cdot\text{Mg}_{0,79}\cdot\text{Al}_{0,15}\cdot\text{Si}_{1,06}\text{O}_4$	17,1	14,4	11,8	9,9	9,3	9,0	8,7
Силикат натрия-магния	$\text{Na}_{1,74}\cdot\text{Mg}_{0,87}\cdot\text{Si}_{1,13}\text{O}_4$	10,0	9,0	8,1	7,5	6,8	6,2	6,0
Феррит натрия	$\text{Na}_{0,75}\text{FeO}_2$	5,3	4,5	4,2	3,6	2,5	2,3	2,4
Перовскит	$\text{CaTiO}_3$	2,7	2,8	3,0	3,3	3,5	3,3	3,2
Лизардит-1М	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	2,3	5,3	6,2	7,0	7,7	8,8	9,4
Оксид кремния	$\text{SiO}_2$	1,5	1,5	1,6	1,8	1,8	1,5	1,3
Оксид марганца	$\text{MnO}_2$	-	-	1,1	1,4	1,5	1,6	1,7
Алюминат натрия	$\text{NaAlO}_2$	-	2,5	3,5	4,6	4,9	4,7	4,4
Пирроп	$\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	-	3,0	3,3	3,5	3,7	3,9	3,8
Гематит	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	-	1,1	1,2	1,3	1,5	1,4	1,5

Анализ данных, приведенных в таблице 4 показал, что увеличение продолжительности водного выщелачивания свыше 20 мин незначительно сказывается на эффективности извлечения ванадия, хрома, натрия, алюминия и кремния в раствор.

Таблица 4 – Влияние продолжительности водного выщелачивания спеков титанового шлака с содой на содержание компонентов в промытом осадке

Продолжительность, мин	Потеря веса, %	Содержание компонентов в кеке, мас. %							
		TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>общ</sub>	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
5	18,3	39,29	3,24	20,29	3,13	5,85	0,747	0,029	0,0063
10	18,5	39,39	3,25	20,26	3,00	5,84	0,748	0,026	0,0060
15	18,6	39,43	3,26	20,10	2,93	5,80	0,749	0,025	0,0053
20	19,6	39,92	3,30	20,07	2,88	5,82	0,759	0,023	0,043
30	20,3	40,28	3,32	19,74	2,89	5,86	0,765	0,022	0,0041
45	20,7	40,48	3,34	19,65	2,90	5,87	0,769	0,021	0,0040
60	20,8	40,53	3,35	19,43	2,89	5,87	0,770	0,021	0,0038

Таким образом, оптимальная продолжительность выщелачивания спека титанового шлака с содой составляет 20 мин.

Влияние соотношения Т:Ж на процесс выщелачивания. Изучено влияние весового соотношения спека к воде в интервале 1:4÷10, при 50 °С, продолжительности 20 мин, класс крупности + 40 - 63 мкм. Полученные данные представлены на рисунке 3.

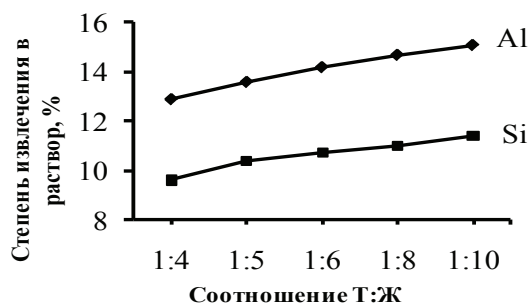
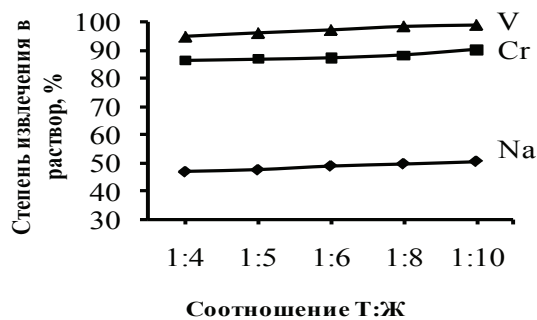


Рисунок 3 – Влияние соотношения Т:Ж на извлечение примесей в раствор из спека титанового шлака с содой

Из рисунка 3 видно, что изменение соотношения твердого к жидкому мало влияет на извлечение ванадия в раствор, так как ванадат натрия хорошо растворим в воде и практически полностью выщелачивается из спека уже при Т:Ж=1:5. Более низкая степень извлечения хрома связана, вероятно, с тем, что при спекании титанового шлака с содой соединение хрома не полностью преобразуется в водорастворимые хроматы.

Степень извлечения натрия, алюминия и кремния возрастает с увеличением объема выщелачивающей воды на 2-4 %.

В таблице 5 и 6 приведены фазовый и химический состав полученных кеков.

Таблица 5 – Влияние соотношения Т:Ж водного выщелачивания спека на изменение фазового состава кека

Компонент	Формула	Содержание компонента, %					
		Соотношение Т:Ж					
		Исходный спек	1:4	1:5	1:6	1:8	1:10
Титанаты натрия	$Na_2TiO_3$ $Na_8Ti_3O_{14}$ $Na_2Ti_2O_{15}$	45,7	55,6	55,9	56,2	56,8	57,3
Алюмосиликат натрия-магния	$Na_{1,74}Mg_{0,79}Al_{0,15}Si_{1,06}O_4$	17,1	13,7	11,6	9,9	9,1	7,9
Силикат натрия-магния	$Na_{1,74}Mg_{0,87}Si_{1,13}O_4$	10,0	8,9	7,9	7,3	6,0	5,0
Феррит натрия	$Na_{0,75}FeO_2$	5,3	3,6	3,2	2,9	2,5	2,3
Перовскит	$CaTiO_3$	2,7	3,2	3,4	3,6	3,6	3,7
Лизардит-1М	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$	2,3	5,2	6,3	7,5	8,6	9,5
Оксид кремния	$SiO_2$	1,5	1,6	1,7	1,7	1,7	1,6
Оксид марганца	$MnO$	-	1,2	1,3	1,4	1,6	1,7
Алюминат натрия	$NaAlO_2$	-	3,0	4,2	4,6	4,8	5,0
Пироп	$Mg_3Al_2(SiO_4)_3$	-	2,6	3,1	3,4	3,8	4,3
Гематит	$Fe_2O_3$	-	1,4	1,4	1,5	1,5	1,7

Надо отметить, что с увеличением соотношения Т:Ж больше, чем 1:5 возрастает доля пироба, алюмината натрия, оксида марганца (таблица 5), хорошо растворимых в кислотах и при дальнейшей переработке отмытого кека, могут оказывать отрицательное влияние на чистоту диоксида титана.

Из данных таблицы 6 следует, что при соотношении Т:Ж=1:5 прирост содержания алюминия и кремния в промытом осадке минимальный.

Таблица 6 – Влияние соотношения Т:Ж водного выщелачивания спеков титанового шлака с содой на содержание компонентов в промытом осадке

Т:Ж	Потеря веса, %	Содержание компонентов в кеке, мас. %							
		TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>общ</sub>	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
1:4	17,8	39,1	3,22	20,17	2,90	5,74	0,742	0,030	0,0059
1:5	18,3	39,3	3,24	20,02	2,89	5,72	0,747	0,029	0,0044
1:6	18,7	39,5	3,26	19,59	2,89	5,73	0,750	0,028	0,0031
1:8	19,5	39,9	3,29	19,47	2,90	5,77	0,758	0,026	0,0016
1:10	20,2	40,2	3,32	19,29	2,91	5,79	0,764	0,022	0,0010

Таким образом, исследования показали, что соотношение Т:Ж=1:5 является оптимальным.

*Влияние размера частиц пробы на процесс выщелачивания.* Исследование влияния размера частиц спека титанового шлака с содой на степень выщелачивания натрия, ванадия, хрома, алюминия и кремния проводили в интервале от -40 до +160 мкм, при температуре 50 °С, соотношении Т:Ж=1:5 и продолжительности процесса 20 мин.

На рисунке 4 приведены зависимости степени водного выщелачивания контролируемых компонентов из спека, из которого видно, что степень выщелачивания ванадия и хрома мало зависит от размера частиц пробы.

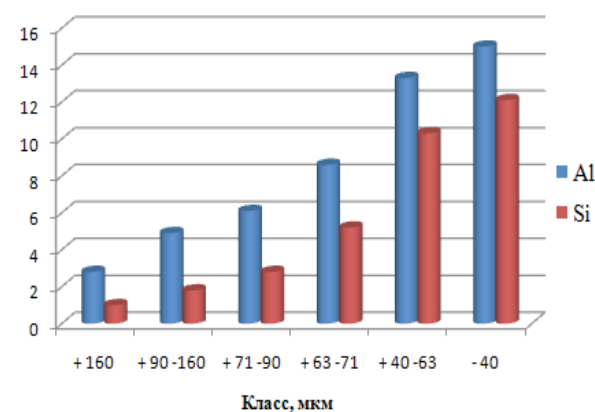
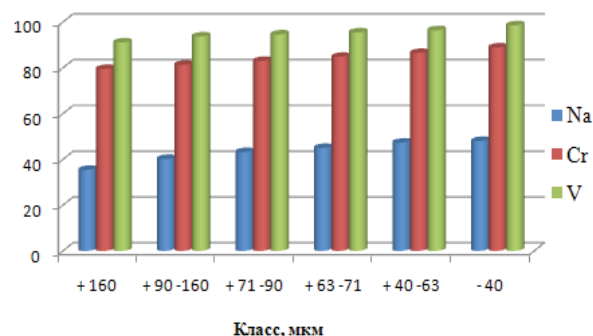


Рисунок 4 – Влияние размера частиц спека на извлечение примесей в раствор из спека титанового шлака с содой

Выщелачивание натрия из частиц спека с размером +160 мкм проходит на 35,4 %, с уменьшением размера до класса крупности +71 - 90 мкм возрастает до 43,2 %. Дальнейшее уменьшение размера частиц спека не оказывает значительного влияния на переход натрия в раствор.

Как уже отмечалось, такое поведение ванадия, хрома и натрия связано с хорошей растворимостью их соединений.

В то же время размер частиц пробы спека имеет значительное влияние на выщелачивание алюминия и кремния. С уменьшением размера частиц от класса крупности + 160 мкм до класса + 71 - 40 мкм извлечение в раствор медленно увеличивается. При выщелачивании более измельченной пробы степень выщелачивания, как алюминия, так и кремния резко возрастает.

Анализ результатов экспериментов, приведенных в таблице 7, показал, что изменение содержания контролируемых компонентов в промытом осадке кеков наиболее удовлетворительно при водном выщелачивании спека с размером частиц 40-63 мкм. Надо отметить, что при этом сохраняется высокая степень выщелачивания ванадия и хрома.

Таблица 7 – Влияние размера частиц при водном выщелачивании спеков титанового шлака с содой на содержание компонентов в промытом осадке

Класс крупности, мкм	Потери веса, %	Содержание компонентов в кеке, мас. %								
		TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>общ</sub>	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
+ 160	16,9	38,6	3,18	23,65	3,15	6,62	0,730	0,049	0,0130	
+ 90 - 160	17,0	38,7	3,19	21,90	3,12	6,17	0,732	0,045	0,0099	
+ 71 - 90	17,6	38,8	3,20	20,84	3,05	6,13	0,734	0,041	0,0089	
+ 63 - 71	18,1	39,0	3,21	20,58	3,02	6,00	0,737	0,036	0,0079	
+ 40 - 63	19,0	39,2	3,23	20,49	2,93	5,99	0,742	0,032	0,0062	
- 40	19,1	39,7	3,27	20,23	2,85	5,73	0,750	0,026	0,0044	

**Выводы.** В спеке титанового шлака с содой 94,4 % титана присутствует в виде титанатов натрия различного состава Na<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>, Na<sub>8</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>14</sub>, Na<sub>2</sub>Ti<sub>7</sub>O<sub>15</sub>.

В процессе водного выщелачивания спека кристаллическая структура титанатов натрия сохраняется. Замещения Na<sup>+</sup> на H<sup>+</sup> не наблюдается.

Установлено, что при взаимодействии компонентов спека с водой марганец, алюминий, кремний и железо образуют новые соединения – диоксид марганца, алюминат натрия, пироп и гематит.

Экспериментально определены оптимальные условия водного выщелачивания спека титанового шлака с содой: температура 50 °С, продолжительность 20 мин, соотношение Т:Ж=1:5, размер частиц 40-63 мкм. При этих условиях степень выщелачивания в раствор составляет, %: ванадия 96,5, хрома 86,5, натрия 47,3, алюминия 13,3 и кремния 10,3 %.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Zhang W, Zhu Z, Xheng C.V. A literature review of titanium metallurgical processes // Hydrometallurgy. - 2011. - № 108. – P. 177-188.
- Kuznesof P.M. Titanium Dioxide – Chemical and Technical assessment. JECFA. – Rome: Staly, 2006. – P. 1-8.
- Герасимова Л.Г., Маслова М.В., Щукина Е.С. Получение титанового дубителя из гидроксида титана (IV) // Химическая технология. – 2014, - Т. 15, № 4. – С. 206-210.
- Герасимова Л.Г., Чуппилина С.В., Маслова М.В., Щукина Е.С., Киселев Ю.Г. Оксид титана, модифицированный оксидом алюминия, для защитных и изоляционных материалов // Химическая технология. – 2014. - Т. 15, № 5. – С. 257-262.
- Производство, применение титана и его соединений [электронный ресурс] – 2014-2016 – URL: <http://itkor.ru> (дата обращения 12.05.2016).
- Yongjie Zhang, Tao Qi, Yi Zhang. A novel preparation of titanium dioxide from titanium slag // Hydrometallurgy. - 2009, - № 96. – P. 52-56.
- Водопьянов А.Г., Кожевников Г.Н. Получение концентрата диоксида титана из шлака восстановительной плавки ильменита // Журнал прикладной химии. – 2013, - Т. 86. Вып. 1. – С. 135-137.
- Arao J. Manhigue, Walter W. Focke, Carvalho Madivate. Titanium recovery from low-grate titaniferrous minerals // Hydrometallurgy. - 2011. № 109 – P. 230-236.
- WangDong, ChuJinglong, Lijie, QiTao, WangWeiJing Anti-caking in the production of titanium dioxide using low-grade titanium slag via the NaOH molten salt method // Powder technology. - 2012. -№ 232. – P. 99-105.
- Scott Middlemas, Z. Zak Fang, Peng Fan. A new method for production of titanium dioxide pigment // Hydrometallurgy. - 2013. - № 131-132. – P. 107-113.
- WangDong, ChuJinglong, Lijie, QiTao, WangWeiJing Anti-caking in the production of titanium dioxide using low-grade titanium slag via the NaOH molten salt method // Powder technology. – 2012. – № 232. – P. 99-105.
- Yongjie Zhang, Tao Qi, Yi Zhang. A novel preparation of titanium dioxide from titanium slag // Hydrometallurgy. - 2009, - № 96. – P. 52-56.
- Scott Middlemas, Z. Zak Fang, Peng Fan. A new method for production of titanium dioxide pigment // Hydrometallurgy. - 2013. - № 131-132. – P. 107-113.
- Зеленова М.М., Морозов А.А., Садыхов Г.Б. Обогащение титаномагнетитовых шлаков гидрометаллургическим способом // Технология металлов. – 2012. – № 8. – С. 3-8.
- Lasheen T.A. Soda ash roasting of titania slag product from Rosetta ilmenite // Hydrometallurgy. – 2008. - № 93. – P. 124-128.
- Desheng Chen, Longsheng Zhao, Yahui Liu, Tao Qi, Jianchong Wang, Lina Wang. A novel process for recovery of iron, titanium, and vanadium from titanomagnetite concentrates: NaOH molten salt roasting and water leaching processes // Journal of Hazardous Materials. - 2013. - № 244-245. – P. 588– 595.
- Алексеев В.Н. Курс качественного химического анализа. – М.: Химия, 1973. - 584 с.

## REFERENCES

- 1 Zhang W, Zhu Z, Xheng C.V. A literature review of titanium metallurgical processes. *Hydrometallurgy*. **2011**. 108, 177-188 (in Eng.)
- 2 Kuznesof P.M. Titanium Dioxide – Chemical and Technical assessment. *JECFA*. Rome: Staly. **2006**. 1-8 (in Eng.)
- 3 Gerasymova L.G., Maslova M.V., Shukyna E.S. *Poluchenye titanovogo dubitelya iz gidroksida titana(IV)* (Obtaining titanium hardener from titanium dioxide). *Khimicheskaya tekhnologiya = Chemical technology*. **2014**. 4, 206 – 210 (in Russ.)
- 4 Gerasymova L.G., Chuppilina S.V., Maslova M.V., Shukyna E.S., Kiselev Y.G. *Oksid titana modifitsirovannyi oksidom aluminia, dlya zashchityikh i izolyatsionnykh materialov* (Titanium oxide-modified alumina, and the protective insulating material). *Khemicheskaya tekhnologiya = Chemical technology*. **2014**. 5, 257–262. (in Russ.)
- 5 *Proizvodstvo, primeneniye titana i ego soedinenij* (Titanium and its compounds production, application) [electron resources] 2014-2016 URL: <http://itkor.ru> (date of access 12.05.2016) (in Russ.)
- 6 Yongjie Zhang, Tao Qi, Yi Zhang. A novel preparation of titanium dioxide from titanium slag. *Hydrometallurgy*. **2009**. 96, 52-56 (in Eng.)
- 7 Vodopyanov A.G., Kozhevnikov G.N. *Poluchenie kontsentrata dioksida titana iz shlaka vosstanovitelnoj plavki ilmenita* (Obtaining concentrate of titanium dioxide from smelting reduction slag of ilmenite) *Zhurnal prikladnoj khimii = Journal of applied chemistry*. **2013**. 86. 1, 135-137. (in Russ.)
- 8 Arao J. Manhigue, Walter W. Focke, Carvalho Madivate. Titanium recovery from low-grade titaniferrous minerals. *Hydrometallurgy*. **2011**. 109. 230-236 (in Eng.)
- 9 Wang Dong, Chu Jing long, Lijie, Qi Tao, Wang Weijing. Anti-caking in the production of titanium dioxide using low-grade titanium slag via the NaOH molten salt method. *Powder technology*. **2012**. 232, 99-105. (in Eng.)
- 10 Scott Middlemas, Z. Zak Fang, Peng Fan. A new method for production of titanium dioxide pigment. *Hydrometallurgy*. **2013**. 131-132, 107-113. (in Eng.)
- 11 Wang Dong, Chu Jing long, Lijie, Qi Tao, Wang Weijing. Anti-caking in the production of titanium dioxide using low-grade titanium slag via the NaOH molten salt method. *Powder technology*. **2012**. 232, 99-105. (in Eng.)
- 12 Yongjie Zhang, Tao Qi, Yi Zhang. A novel preparation of titanium dioxide from titanium slag. *Hydrometallurgy*. **2009**. 96, 52-56. (in Eng.)
- 13 Scott Middlemas, Z. Zak Fang, Peng Fan. A new method for production of titanium dioxide pigment. *Hydrometallurgy*. **2013**. 131-132, 107-113. (in Eng.)
- 14 Zelenova M.M., Morozov A.A., Sadikov G.B., *Obogashchenie titanomagnetitovikh slakov gidrometallurgicheskim sposobom* (Enrichment of titanium-magnetite slags by hydrometallurgical method) *Tekhnologiya metallov = Metals technology*. **2012**. 8, 3-8. (in Russ.)
- 15 Lasheen T.A. Soda ash roasting of titania slag product from Rosetta ilmenite. *Hydrometallurgy*. **2008**. 93, 124-128. (in Eng.)
- 16 Desheng Chen, Longsheng Zhao, Yahui Liu, Tao Qi, Jianchong Wang, Lina Wang. A novel process for recovery of iron, titanium, and vanadium from titanomagnetite concentrates: NaOH molten salt roasting and water leaching processes. *Journal of Hazardous Materials*. **2013**. 244-245, 588– 595. (in Eng.)
- 17 Alekseev V.N. *Kurs kachestvennogo khimicheskogo analiza*. (Course of qualitative chemical analysis). Moscow: Chemistry. **1973**. 584. (in Russ.)

## ТҮЙІНДЕМЕ

Титан магнетитті концентраттарын балқыту процессінен шыққан титан қожының сапасын жоғарлату үшін, оны содамен күйдіріп, ары қарай сумен шаймалай отырып, құрамындағы қоспаларын сол ерітіндіге бөліп алуға болады. Нақты осы технологиялық әдіс таза диоксид титанын алу үшін қолданылады. Күйіндіні сулы ерітіндіде шаймалау кезінде натрий титанатының структурасы сақталынып тұрады. Бұл процессте  $\text{Na}^+$  ионының  $\text{H}^+$  ионына ауысы байқалмайды. Күйінді компоненттері сумен әрекеттескенде марганец, алюминий, кремний және темірден, – марганец диоксиді, натрий алюминаты, пироп және гематит секілді жаңа қосылыстар пайда болады. Экспериментті түрде титан қожысымен содадан тұратын күйіндіні сумен шаймалау кезінде оптимальді шарттар анықталды: температура 50 °С, уақыт ұзақтығы 20 мин, Қ:С=1:5, ұнтақ ірілігі 40-63 мкм. Осы шарттарды ұстана отырып ерітіндіге 96,2 ванадий, 86,7 хром, 47,4 натрий, 11,7 алюминий және 10,4 % кремнийді өткізуге болады.

**Түйінді сөздер:** титан қожы, оттекті күйдіру, сумен шаймалау, рентгенді фазалы анализ, натрий титанаты, қоспалар.

## SUMMARY

Improving the quality of titanium slag, obtained by smelting of titanium-magnetite concentrates, comprises titanium slag sintering with soda, subsequent water leaching of cake, during which some impurities pass into the solution. This technological method is important in the production of pure titanium dioxide. Therefore the impact of certain factors on the behavior of the components at the processing the cake of ill-conditioned low-titanium slag with soda by water was studied. It was studied influence on leaching process parameters: temperature in the range 30-90 °C, process duration in the range 5-60 min, ratio S:L in the range 1:4÷10, size of sample particles in the range -40 up to +160 micrometer. In the cake of titanium slag with soda 94.4 % of titanium is presented in the form of sodium titanate of various composition  $\text{Na}_2\text{TiO}_3$ ,  $\text{Na}_8\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ ,  $\text{Na}_2\text{Ti}_7\text{O}_{15}$ . In the process of water leaching of the cake crystal structure of sodium titanates is saved. Sodium  $\text{Na}^+$  replacement on  $\text{H}^+$  is not observed. It is found that at interaction of the cake components with water manganese, aluminum, silicon and iron form new slightly soluble in water compounds such as manganese oxide, sodium aluminate, hematite and pyrope. Optimal conditions for water leaching of cake of titanium slag with soda were experimentally determined. They are temperature 50 °C, duration 20 min, ratio S:L=1:5, size of particles +40–63 micrometer. Leaching of cake components into the solution at this conditions is, %: vanadium for 96,5; chromium for 86,5; sodium for 47,3; aluminium for 13,3 and silicon for 10,3.

**Keywords:** titanium slag, oxidizing roasting, water leaching, X-ray analysis, sodium titanate, impurity.

Поступила 22.04.2016