



DOI: 10.31643/2020/6445.03

УДК 549.641.23+546.226

МРНТИ 61.35.31

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>

## Изучение возможности вскрытия ильменитового концентрата сульфатом аммония

Крысенко Г. Ф., Эпов Д. Г., Медков М. А., Меркулов Е. Б.

*Received: 19 December 2019 / Peer reviewed: 27 December 2019 / Accepted: 23 January 2020*

**Аннотация.** В статье представлены результаты исследования возможности вскрытия ильменитового концентрата Ариадненского россыпного месторождения ильменита в Приморском крае сульфатом аммония. Для изучения взаимодействия ильменитового концентрата с сульфатом аммония исследуемый концентрат и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  смешивали из расчета образования сульфатов основных компонентов концентрата и затем двойных сульфатов компонентов концентрата и аммония. Вскрытие проводили в стеклоглеродных тиглях, которые помещали в муфельную печь-контроллер фирмы Nabertherm GmbH (Германия). Навески составляли 10-40 г. Использовали методы термогравиметрического, рентгенофазового и атомно-абсорбционного анализов. Установлено, что при достижении температуры термического разложения  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ( $300^\circ\text{C}$ ) начинается взаимодействие основных компонентов концентрата с  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и протекает в температурном интервале  $300-360^\circ\text{C}$  с образованием смеси хорошо растворимых в воде двойных солей – сульфата аммония и железа составов  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  и сульфата аммония и титанила состава  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$ . Повышение температуры взаимодействия выше  $360^\circ\text{C}$  приводит к термическому разложению образовавшихся двойных сульфатов аммония и титанила и аммония и железа до сульфатов и затем оксидов. Показано, что водное выщелачивание продукта взаимодействия ильменитового концентрата с  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  при температуре  $360^\circ\text{C}$  позволяет перевести в раствор практически весь титан и основную массу железа в форме хорошо растворимых в воде двойных солей. Найденны условия выделения из раствора водного выщелачивания диоксида титана в форме анатаза.

**Ключевые слова:** ильменитовый концентрат, сульфат аммония, твердофазное взаимодействие, двойной сульфат аммония и титанила, двойной сульфат аммония и железа, водное выщелачивание.

### Информация об авторах:

**Крысенко Галина Филипповна** - Институт химии Дальневосточного Отделения Российской Академии наук, г.Владивосток, Россия; лаборатория переработки минерального сырья. Ученая степень: кандидат химических наук. Контактный телефон: 8(423)221-52-88. Электронный адрес: [Krisenko@ich.dvo.ru](mailto:Krisenko@ich.dvo.ru), ORCID ID: 0000-0002-2098-4831

**Эпов Дантий Григорьевич** - Институт химии Дальневосточного Отделения Российской Академии наук, г.Владивосток, Россия; лаборатория переработки минерального сырья. Ученая степень: кандидат химических наук. Контактный телефон: 8(423)221-52-88. Электронный адрес: [Erov@ich.dvo.ru](mailto:Erov@ich.dvo.ru), ORCID ID: 0000-0001-9092-2700

**Медков Михаил Азаревич** - Институт химии Дальневосточного Отделения Российской Академии наук, г. Владивосток, Россия; лаборатория переработки минерального сырья. Ученая степень: доктор химических наук, профессор. Контактный телефон: 8(423)221-52-88. Электронный адрес: [Medkov@ich.dvo.ru](mailto:Medkov@ich.dvo.ru), ORCID ID: 0000-0002-9417-0312

**Меркулов Евгений Борисович** - Институт химии Дальневосточного Отделения Российской Академии наук, г. Владивосток, Россия; лаборатория оптических материалов. Ученая степень: кандидат химических наук. Контактный телефон: 8(423)221-52-87. Электронный адрес: [Merkulov@ich.dvo.ru](mailto:Merkulov@ich.dvo.ru), ORCID ID: 0000-0001-9698-5454

## Введение

Многочисленные минералы, имеющие общее название ильменитов, неизменно входят почти во все известные магматические горные породы – диабазы, диориты, габбро и во многие метаморфические – гнейсы, слюдяные сланцы и амфиболиты. По химическому составу ильменит представляет собой соединение метатитаната железа (II) с оксидом железа (III) бертоллидного типа, т. е. твердый раствор. Состав ильменита может быть представлен формулой  $n\text{FeTiO}_3 \cdot m\text{Fe}_2\text{O}_3$ , где  $n$  и  $m$  – переменные величины. Ильменит часто содержит примеси Mg, Mn, Nb, V, Cr и др., при этом  $\text{Fe}^{2+}$  изоморфно замещается  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ . Содержание титана в ильмените может колебаться в зависимости от происхождения от 25 до 35%. Ильменит является источником получения губчатого титана и пигментного диоксида титана [1].

Ильменит сравнительно легко разлагается кислотами, поэтому для его вскрытия широко используется серноокислотный способ [2, 3]. Это старейший промышленный способ извлечения  $\text{TiO}_2$  из ильменита, который заключается в переводе ильменита в растворимые сульфаты. Процесс состоит из трех стадий и большого числа операций (сушки концентрата до влажности 0.5%, сульфатизации олеумом при 80-210°C при бурном выделении газов и разбрызгивании реакционной смеси, операции вызревания пористого продукта, стадии выщелачивания и восстановления железа в растворах чугушной стружкой и многие другие). Получаемый от кислотной обработки раствор очищают от железа методом кристаллизации закисного железа при охлаждении и затем направляют на гидролиз. При прокалке гидролизного осадка получают  $\text{TiO}_2$ .

Использование серноокислотной технологии связано с большим расходом

концентрированной серной кислоты (4000-4500 кг/т целевого продукта) и, кроме того, приводит к существенному загрязнению окружающей среды, поскольку ежегодно сбрасываются сотни тысяч тонн сульфатсодержащих отходов в виде  $\text{CaSO}_4$  и кислых промывных вод.

В качестве альтернативной технологии авторами был изучен гидрофторидный способ вскрытия титансодержащего минерального сырья (ильменита, сфена, перовскита, лопарита) [4]. Также интерес представляет исследование возможности замены при серноокислотном вскрытии ильменита жидкого сульфатизирующего реагента твердым, в частности, сульфатом аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

**Цель данной работы** - исследование твердофазного взаимодействия ильменитового концентрата с сульфатом аммония при нагревании, изучение состава образующихся в этих условиях продуктов и нахождение путей

## Экспериментальная часть

Для исследований была выбрана партия ильменитового концентрата Ариадненского россыпного месторождения ильменита в Приморском крае. Фазовый состав концентрата был представлен преимущественно ильменитом (88-90 масс. %); пироксены, плагиоклаз и амфибол составляли 8-10 масс. % и 1-0.2 масс. % - сульфиды, рутил, сфен, циркон, хромит и апатит. Данные химического и гравиметрического методов анализа содержания основных компонентов исследуемого концентрата приведены в табл. 1. Насыпной вес концентрата составлял 2.7 кг/л. В качестве вскрывающего реагента использовали сульфат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  марки «х.ч.».

**Таблица 1** – Содержание основных компонентов концентрата в пересчете на оксиды

| Компонент           | $\text{TiO}_2$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{FeO}$ | $\text{SiO}_2$ | $\text{MgO}$ | $\text{CaO}$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{MnO}$ |
|---------------------|----------------|-------------------------|--------------|----------------|--------------|--------------|-------------------------|--------------|
| Содержание, масс. % | 42.1           | 14.3                    | 30.8         | 3.9            | 3.3          | 1.3          | 1.4                     | 0.5          |

Для изучения возможности взаимодействия ильменитового концентрата с сульфатом аммония исследуемый концентрат и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  смешивали из расчета образования сульфатов основных компонентов концентрата и затем двойных сульфатов компонентов концентрата и аммония. Полученную смесь в

стеклоуглеродных тиглях с крышкой помещали в муфельную печь-контроллер фирмы Nabertherm GmbH (Германия), нагревали со скоростью 2.5 град/мин до заданной температуры и выдерживали при этой температуре в течение 4-6 ч. Навески составляли 10-40 г.

Изменения, происходящие с веществом при нагревании, контролировали по убыли массы исходной смеси, а также с использованием рентгенофазового метода анализа.

Рентгенограммы образцов снимали на автоматическом дифрактометре D-8 ADVANCE с вращением образца в  $\text{Cu K}\alpha$ -излучении. Рентгенофазовый анализ проводили с использованием программы поиска EVA с банком порошковых данных PDF-2.

Процесс выщелачивания обработанного сульфатом аммония ильменитового концентрата проводили при комнатной температуре путем растворения полученного продукта в воде в течение 15-30 мин и последующего фильтрования через фильтр «синяя лента». В полученных фильтратах определяли содержание элементов методом атомно-абсорбционного анализа на спектрометре Solaar 6 M по аналитическим линиям элементов-компонентов концентрата.

Термогравиметрические исследования выполнены на дериватографе Q-1500 в открытом платиновом тигле на воздухе при скорости нагревания 5 град/мин и навесках 100-200 мг.

### Обсуждение результатов

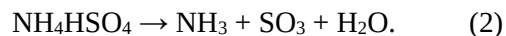
Сульфат аммония широко применяется в сельском хозяйстве в качестве минерального удобрения, в пищевой промышленности в качестве эмульгатора и стабилизатора в производстве продуктов питания. В химической промышленности  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  применяется в производстве вязкого волокна, служит компонентом для порошковых огнетушителей и огнезащитных средств, используется в системах хозяйственно-питьевого и промышленного водоснабжения в качестве реагента для обработки воды, в стекольной промышленности в качестве добавки стекольной шихте для улучшения ее плавкости, в биохимии для очистки белков и пептидов и т.д.

Примеров использования этого соединения для вскрытия минерального сырья в научной литературе нет, но из справочной литературы [5] известно, что сульфат аммония при нагревании при температуре выше  $235^\circ\text{C}$  разлагается с выделением аммиака  $\text{NH}_3$  и образованием сначала гидросульфата аммония  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  по уравнению:



При повышении температуры гидросульфат аммония плавится ( $t_{\text{плав.}} 251^\circ\text{C}$ ), а

выше  $490^\circ\text{C}$  кипит с разложением на серный ангидрид, аммиак и воду:



В работе [6] при изучении термического поведения  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и твердого продукта его термического разложения –  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ , было установлено, что температурные интервалы эффектов зависят от условий проведения термической обработки (массы образца, статистической или динамической атмосферы, скорости нагрева и т.д.). Поэтому было выполнено термогравиметрическое исследование термического поведения  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  при нагревании в условиях (атмосфера, скорость нагрева), приближенных к условиям проведения взаимодействия ильменитового концентрата с этим реагентом.

Исследование показало (рис. 1, а), что при нагревании образца  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  со скоростью 5 град/мин на воздухе разложение соли начинается около  $300^\circ\text{C}$  с выделением тепла и заканчивается эндотермическим эффектом при температуре  $\sim 415^\circ\text{C}$  и практически полным переходом соединения в газовую фазу. Полученный температурный интервал термического разложения  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  близок к значениям, приведенным в работах [6, 7], полученным при изучении термического поведения  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  в инертной атмосфере, однако характер термического поведения  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  на воздухе отличается от термического разложения  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  в инертной атмосфере: в инертной атмосфере экзоэффект отсутствует и разложение протекает в две стадии с двумя эндоэффектами (рис. 1, б) (аргон, открытый платиновый тигель, скорость нагревания 5 град/мин, масса навески 5 мг, прибор STA 449 C фирмы NETZSCH). Наблюдаемый в начале термического разложения  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  на воздухе экзоэффект авторы на основании литературных данных [6] связывают с возможным образованием промежуточного соединения и взаимодействием его с влагой воздуха, в то время как маленькая масса образца и динамическая атмосфера не благоприятны для образования или длительного сохранения этой соли.

Продукт, выделенный при  $340^\circ\text{C}$ , по данным рентгенофазового анализа представляет собой  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ . Убыль массы при этой температуре составила 13.0%, что удовлетворительно совпадает с убылью массы (12.88%), рассчитанной по уравнению (1). При нагревании  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  выше температуры  $340^\circ\text{C}$  наблюдается выделение в газовую фазу серного ангидрида. Таким образом, в этом

температурном интервале можно ожидать проявления сульфатом аммония свойств как сульфатизирующего реагента.

Исследование, проведенное на модельных смесях, показало, что при нагревании до 360<sup>0</sup>С на воздухе и выдержке при этой температуре в течение 1 ч смесей TiO<sub>2</sub> анатазной модификации или Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с сульфатом аммония наблюдается взаимодействие исследуемых оксидов с (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: в процессе нагревания регистрируется выделение аммиака, и в случае оксида железа смесь приобретает зеленоватый

цвет. Данные рентгенофазового анализа полученных продуктов указывают на то, что взаимодействие протекает с образованием соответствующих двойных солей – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiO(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и NH<sub>4</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. При нагревании в аналогичных условиях смеси TiO<sub>2</sub> рутильной модификации с (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> наблюдается образование только незначительного количества двойной соли (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiO(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, а основная масса рутила не вступает в реакцию с (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и остается неизменной.

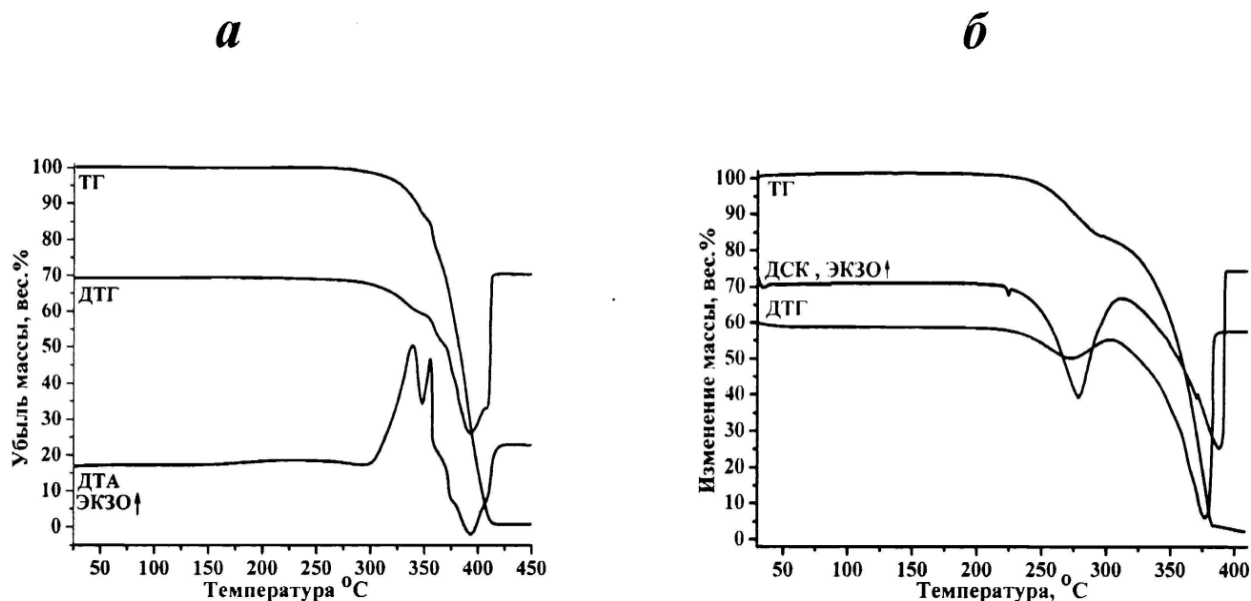


Рисунок 1 Термогравиметрический анализ (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: а – на воздухе, б – в атмосфере аргона

Термогравиметрическое исследование смеси ильменитового концентрата с (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на воздухе (рис. 2) показало, что при достижении температуры термического разложения (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (300<sup>0</sup>С) начинается

термический эффект, протекающий с поглощением тепла и убылью массы. Экспериментально было установлено выделение в газовую фазу аммиака при этой температуре.

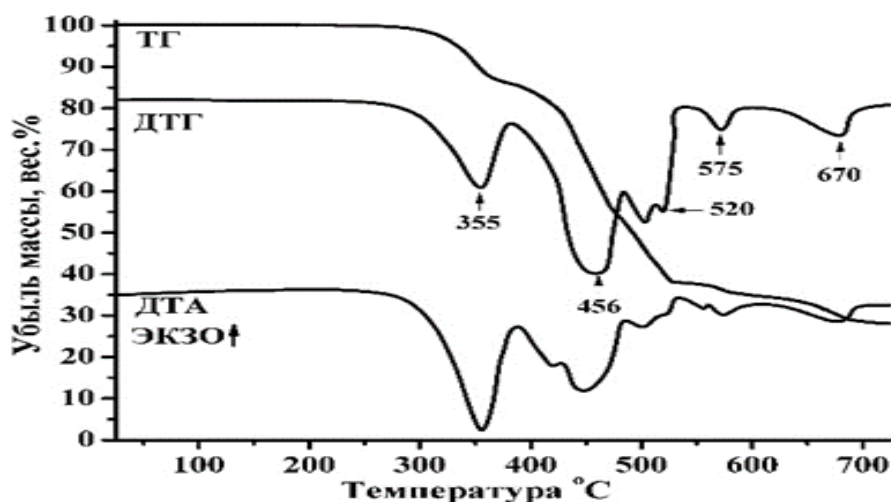
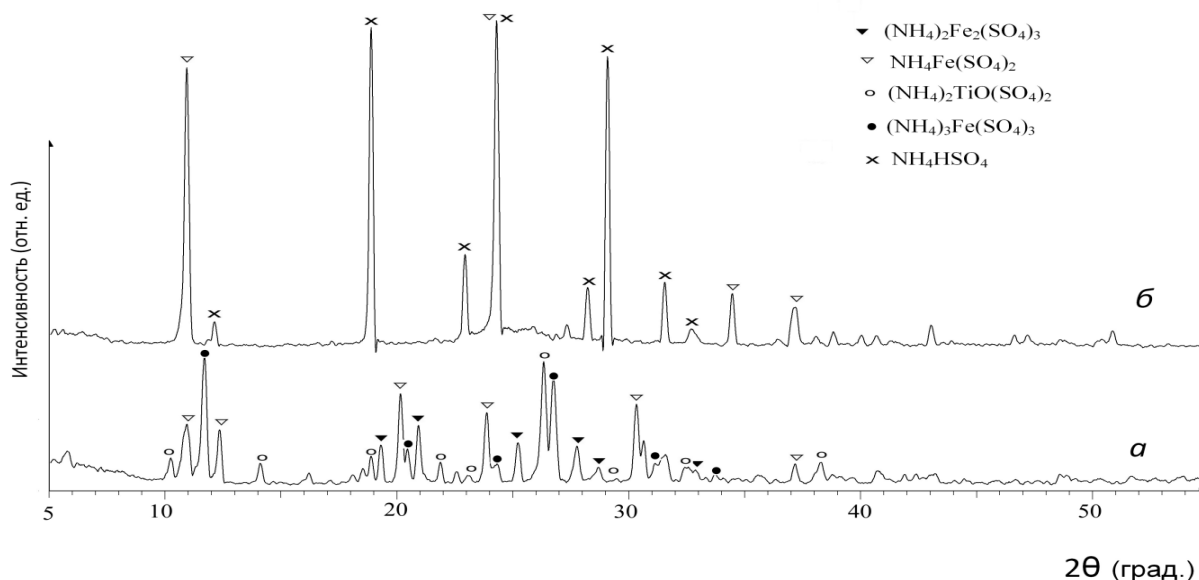


Рисунок 2 Термогравиметрический анализ смеси ильменитового концентрата с (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

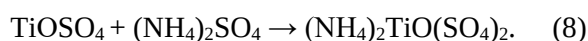
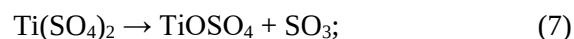
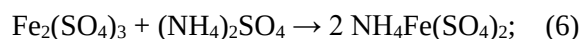
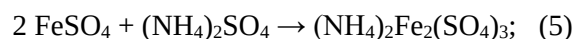
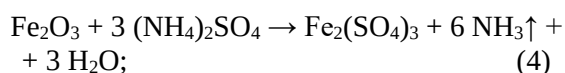
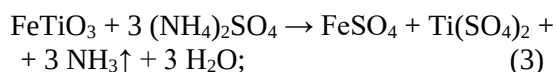
Продукт, выделенный при 360°C, по данным рентгенофазового анализа преимущественно представлял собой смесь двойных солей – сульфата аммония и железа составов  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  и сульфата аммония и титанила состава  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$  (рис. 3, а), а убыль массы

составила 17.72%. При использовании для исследования избыточного количества  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  в полученной смеси могли также присутствовать сульфат аммония и железа состава  $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$  и сульфаты аммония в виде смеси  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  с  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  или только  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ .



**Рисунок 3** Рентгенограммы продуктов обработки ильменитового концентрата  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ : а – продукт взаимодействия при 360°C; б – выпаренный до сухих солей раствор водного выщелачивания продукта взаимодействия

Таким образом, данные рентгенофазового анализа указывают на то, что при нагревании смеси ильменитового концентрата с  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  в температурном интервале 300-360°C протекают реакции взаимодействия компонентов исследуемой смеси с образованием двойных сульфатов. Следует отметить, что для протекания взаимодействия концентрата с сульфатом аммония требуется большее количество энергии, чем выделяется при разложении присутствующего в исследуемой смеси  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , на что указывают различные по направлению термические эффекты на приведенных термограммах в интервале температур 300-400°C при проведении термогравиметрического исследования на воздухе. Взаимодействие основных компонентов ильменитового концентрата с  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  может быть описано уравнениями:



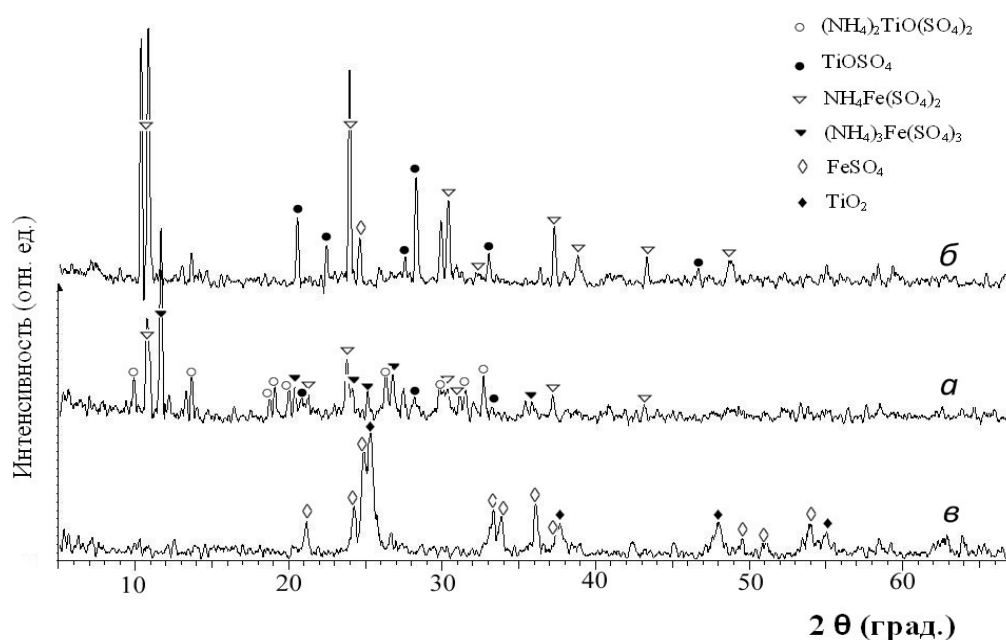
На основании уравнений (3)-(8) и содержания компонентов в исследуемом концентрате было рассчитано стехиометрическое количество  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , необходимое для взаимодействия ильменитового концентрата с  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и перевода полученных сульфатов в двойные соли. Расчеты показали, что массовое соотношение стехиометрических количеств концентрата к  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  составляет 1:3.2, а масса образующихся двойных солей – 81.80% от массы исходной шихты, что удовлетворительно согласуется с величиной убыли массы при температуре 360°C (17.72%), полученной при термогравиметрическом анализе смеси ильменитового концентрата с  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .



Химическую обработку ильменитового концентрата сульфатом аммония проводили в стеклоглеродных тиглях с использованием 10 %-ного избытка  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Навески концентрата составляли 10-40 г. Полученную шихту нагревали со скоростью 2.5 град/мин до температуры  $360^\circ\text{C}$  и выдерживали при этой температуре. Исследование показало, что увеличение продолжительности выдержки (до 3-6 ч) не оказывает существенного влияния на состав полученного продукта, меняется только соотношение фаз и внешний вид образца: увеличение продолжительности нагрева позволяет получить сыпучий образец. Обработанный  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  при температуре  $360^\circ\text{C}$  в течение 5 ч концентрат представляет собой однородный сыпучий продукт сиреневатого цвета и по данным рентгенофазового анализа содержит смесь преимущественно  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$ . Цвет полученного продукта, скорее всего, обуславливают кристаллогидраты двойной соли

железа, которые могут присутствовать в продукте вследствие охлаждения образца на воздухе и которые окрашены от светло-зеленого до светло-фиолетового оттенка.

Исследование показало, что повышение температуры взаимодействия выше  $360^\circ\text{C}$  сопровождается разложением образовавшихся двойных сульфатов аммония с титаном и железом. Так, на рентгенограмме продукта, полученного при нагревании шихты до  $400^\circ\text{C}$ , помимо рефлексов двойных солей появлялись еще и рефлексы  $\text{TiOSO}_4$  (рис. 4, а), а на рентгенограмме продукта, полученного при нагревании шихты до  $480^\circ\text{C}$  (рис. 4, б), рефлексы двойной соли сульфата аммония и титана отсутствовали, и титановый продукт был представлен только  $\text{TiOSO}_4$ , что позволяет эндотермический эффект при  $380-480^\circ\text{C}$  (рис. 2) отнести к процессу термического разложения двойной соли сульфата аммония и титанила до сульфата титанила.



**Рисунок 4** Рентгенограммы продуктов обработки ильменитового концентрата  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  при различных температурах: а –  $400^\circ\text{C}$ ; б –  $480^\circ\text{C}$ ; в –  $580^\circ\text{C}$

Дальнейшее повышение температуры сопровождается разложением двойной соли аммония и железа до сульфата железа, а сульфата титанила до  $\text{TiO}_2$ . Так, нагревание смеси ильменитового концентрата с сульфатом аммония до температуры  $580^\circ\text{C}$  и выдерживание при этой температуре в течение 2 ч приводит к образованию продукта, содержащего смесь преимущественно двух фаз:  $\text{TiO}_2$  в форме анатаза и  $\text{FeSO}_4$  с небольшой примесью кварца,

присутствующего в исследуемом концентрате и не вступающим в реакцию взаимодействия с  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (рис. 4, в). Полученный продукт представляет собой сыпучее вещество светло-серого цвета. В некоторых случаях на поверхности полученного продукта наблюдались вкрапления порошка рыжего цвета. По данным рентгенофазового анализа этот продукт является гематитом  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , который образуется при взаимодействии  $\text{FeSO}_4$  с

кислородом воздуха в условиях уменьшения восстановительной атмосферы при уменьшении интенсивности выделения аммиака на конечной стадии термического разложения двойных солей и сульфата аммония. Добавление  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  позволяет перевести образовавшийся на поверхности оксид  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  снова в двойной сульфат аммония и железа при температуре  $360^\circ\text{C}$ .

Повышение температуры обработки ильменитового концентрата сульфатом аммония до  $850\text{--}900^\circ\text{C}$  приводит к образованию оксидов железа и титана, при этом диоксид титана образуется в не растворимой в кислотах рутильной форме.

Таким образом, взаимодействие ильменитового концентрата с сульфатом аммония протекает в температурном интервале  $300\text{--}360^\circ\text{C}$  и сопровождается разрушением структуры ильменита и образованием смеси хорошо растворимых в воде двойных сульфатов аммония и железа и двойного сульфата аммония и титанила, что может представлять интерес для переработки ильменитсодержащего минерального сырья. Так, например, двойные сульфаты титана и аммония широко используются в технологических процессах для отделения титана от ниобия, тантала и редкоземельных элементов [8, 9].

Исследование показало, что при водном выщелачивании продукта взаимодействия ильменитового концентрата с сульфатом аммония продукт практически полностью переходит в раствор, на дне остается лишь немного темного осадка. Согласно данным рентгенофазового анализа темный осадок представляет собой оксиды железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{FeOOH}$ . Раствор водного выщелачивания имеет кислую реакцию с  $\text{pH} \approx 2$ . Содержание элементов в полученном фильтрате определяли методом атомно-абсорбционного анализа. Результаты определения представлены в табл. 2.

**Таблица 2** Содержание Ti и Fe в жидкой фазе при водном выщелачивании продукта взаимодействия (масса образца = 1.0 г, объем фильтрата = 100 мл)

| Элемент                      | Ti    | Fe    |
|------------------------------|-------|-------|
| Содержание в фильтрате, мг/л | 851.8 | 980.4 |
| Извлечение в раствор, %      | 96.8  | 88.3  |

Из приведенной таблицы видно, что водное выщелачивание продукта взаимодействия ильменитового концентрата с  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  при температуре  $360^\circ\text{C}$  позволяет

перевести в раствор практически весь титан и основную массу железа.

При небольшом нагревании (до  $50\text{--}60^\circ\text{C}$ ) полученный раствор мутнеет, и образуется белый осадок, который со временем оседает на дно. Рентгенофазовый анализ полученного осадка указывает на протекание процесса термогидролиза соли титана с образованием диоксида титана в форме анатаза. При небольшом подкислении раствора выщелачивания (при доведении pH раствора с 2 до 1 раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) кристаллизация диоксида титана протекает быстрее, и осадок легко отделяется фильтрованием через фильтр «синяя лента». Второй способ позволяет полностью выделить титан из раствора выщелачивания, а полученный фильтрат, выпаренный для анализа до сухих солей, по данным рентгенофазового анализа представляет собой смесь только двух фаз –  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  и  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  (рис. 3, б).

## Выводы

Изучено твердофазное взаимодействие ильменитового концентрата с сульфатом аммония. Установлено, что взаимодействие концентрата с  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  начинается при достижении температуры термического разложения  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ( $300^\circ\text{C}$ ) и протекает в температурном интервале  $300\text{--}360^\circ\text{C}$  с образованием смеси двойных солей – сульфата аммония и железа составов  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  и сульфата аммония и титанила состава  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$ .

Показано, что повышение температуры взаимодействия ильменитового концентрата с  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  выше  $360^\circ\text{C}$  приводит к термическому разложению двойных сульфатов аммония и титанила и аммония и железа до сульфатов и затем оксидов.

Найдено, что водное выщелачивание продукта взаимодействия ильменитового концентрата с  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  при температуре  $360^\circ\text{C}$  позволяет перевести в раствор практически весь титан и основную массу железа в форме хорошо растворимых в воде двойных солей. Установлено, что нагревание раствора водного выщелачивания продукта взаимодействия сопровождается процессом гидролиза соли титана  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$  с образованием диоксида титана в форме анатаза.

## Благодарность.

Авторы выражают благодарность к.х.н. Кайдаловой Т. А. за проведение рентгенофазового анализа.

**Ссылка на данную статью:** Крысенко Г. Ф., Эпов Д. Г., Медков М. А., Меркулов Е. Б. Изучение возможности вскрытия ильменитового концентрата сульфатом аммония // Комплексное использование минерального сырья [Complex Use of Mineral Resources]. – 2020. – №1 (312). – С. 22-30. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.03>

## Ильменит концентратын аммоний сульфатымен ашу мүмкіндігін зерттеу

Крысенко Г. Ф., Эпов Д. Г., Медков М. А., Меркулов Е. Б.

**Түйіндеме.** Мақалада Приморск өлкесіндегі Ариадненск шашыраңқы ильменит кен орнының ильменит концентратын аммоний сульфатымен ашу мүмкіндігін зерттеу нәтижелері келтірілген. Ильменит концентратының аммоний сульфатымен өзара әрекеттесуін зерттеу үшін зерттелетін концентрат пен  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  концентраттың негізгі компоненттерінің сульфаттары және одан кейін концентрат пен аммоний компоненттерінің қос сульфаттары түзілетіндей мөлшерде араластырылды. Ашу Nabertherm GmbH (Германия) фирмасының муфель пеші-контроллеріне орналастырылған шыны көміртекті тигельдерде жүргізілді. Заттардың мөлшері 10–40 г құрады. Жұмыста термогравиметриялық, рентгенфазалық және атомдық-абсорбциялық талдау әдістері қолданылды.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -н термиялық ыдырау температурасына ( $300^\circ\text{C}$ ) жеткенде концентраттың негізгі компоненттерінің  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -пен өзара әрекеттесуі басталып, құрамы  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  және  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  болатын аммоний сульфаты мен темірдің және құрамы  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$  болатын аммоний сульфаты мен титанилдің суда жақсы еритін қос тұздарының қоспасы түзіледі. Реакция  $300 - 360^\circ\text{C}$  температуралық интервалда өтеді. Өзара әрекеттесу температурасын  $360^\circ\text{C}$ -дан жоғары көтергенде түзілген аммоний мен титанилдің және аммоний мен темірдің қос сульфаттары сульфаттарға, одан кейін оксидтерге дейін термиялық ыдырайды.  $360^\circ\text{C}$  температурада ильменит концентраты мен  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -тың өзара әрекеттесу өнімін суда ерітінділеу арқылы ерітіндіге бүкіл титанды және суда жақсы еритін қос тұздар түріндегі темірдің негізгі массасын аударуға мүмкіндік туады. Анатаз түріндегі титан диоксидін суда ерітінділеу ерітіндісінен бөліп алу шарттары табылды.

**Түйін сөздер:** ильменит концентраты, аммоний сульфаты, қатты фазалық өзара әрекеттесу, аммоний және титанил қос сульфаты, аммоний және темір қос сульфаты, суда ерітінділеу.

## Studying of possibility for breakdown of ilmenite concentrate with ammonium sulphate

Krysenko G. F., Epov D. G., Medkov M. A., Merkulov E. B.

**Abstract.** The data on investigation of the possibility of breakdown of ilmenite concentrate of the Ariadnensky deposit in Primorsky Krai with ammonium sulfate are presented in the article. For study the ilmenite concentrate and ammonium sulfate interaction, the concentrate and  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  were mixed based on the formation of sulfates of the main components of the concentrate and then double sulfates of the components of the concentrate and ammonium. The interaction was carried out in glassy carbon crucibles, which were placed in a muffle furnace controller company Nabertherm GmbH (Germany). The weight of sample was 10–40 g. Thermogravimetry, X-ray diffraction and atomic absorption analyses were used in the study. It was found that when the temperature of thermal decomposition of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ( $300^\circ\text{C}$ ) is reached, the interaction of the main components of the concentrate with  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  begins and proceeds in the temperature range of  $300-360^\circ\text{C}$  with the formation of a mixture of double salts well soluble in water - ammonium sulfate and iron compounds  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  and  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  and ammonium sulfate and titanyl of the composition  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$ . The interaction at a temperature above  $360^\circ\text{C}$  leads to thermal decomposition of the formed double sulfates of ammonium and titanyl and ammonium and iron to sulfates and then oxides. It was shown that water leaching of the product of the interaction of ilmenite concentrate with  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  at  $360^\circ\text{C}$  allows to extract practically all titanium and the bulk of iron to water in the form of well soluble double salts. The conditions for the titanium dioxide separation in the form of anatase from the water leaching solution were found.

**Keywords:** ilmenite concentrate, ammonium sulfate, solid-phase interaction, ammonium and titanyl double sulfate, ammonium and iron double sulfate, water leaching.



### Литература

- [1] Герасимова Л.Г. Пигментные наполнители из природного и техногенного сырья и техногенных отходов. – Изд. КНЦ РАН – Апатиты, 2001. – 96 с.
- [2] Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. В 3-х книгах. Книга II. / Под ред. С.С. Коровина. – М.: МИСИС, 1996. – 461 с.
- [3] Патент 2571904 РФ. Способ переработки титансодержащего материала / Герасимова Л.Г., Касиков А.Г., Багрова Е.Г.; опубл. 27.12.15, Бюл. № 36.
- [4] Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Медков М.А., Николаев А.И. Комплексная переработка нетрадиционного титансодержащего минерального сырья по фторидной технологии // Журнал «Комплексное использование минерального сырья», 2016, № 2, С. 26-32. [www.kims-imio.kz](http://www.kims-imio.kz)
- [5] Химическая энциклопедия / Редкол: Кнунянц И.Л. и др. – М.: Советская энциклопедия, 1988. – Т. 1. – 623 с.
- [6] Ilona Konkoly Thege DSC investigation of the thermal behavior of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  and  $\text{NH}_4\text{NH}_2\text{SO}_3$  // *Thermochimica Acta*. 1983. V. 60. P. 149-159.
- [7] J. Perez, E. Perez, B. Vas, L. Carcia, J.L. Serrano Analysis of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$  mixtures by thermogravimetry and X-ray diffraction // *Thermochimica Acta*. 2006. V. 443. P. 231-234. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2006.02.003>
- [8] Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. Металлургия редких металлов. – М.: Metallurgia, 1991. – 431 с.
- [9] Поляков Е.Г., Нечаев А.В., Смирнов А.В. Металлургия редкоземельных металлов. – М.: Metallurgia, 2018. – 732 с.

### References

- [1] Gerasimova L.G. Pigmentnyye napolniteli iz prirodnogo i tekhnogennogo syr'ya i tekhnogennykh otkhodov (Pigment fillers from natural and industrial raw materials and industrial waste). – Izd. KNTS RAN – Apatity, 2001. – 96 s (in Russ.).
- [2] Redkie i rasseyannyye ehlementy. Khimiya i tekhnologiya (Rare and scattered elements. Chemistry and technology). Under the editorship of Korovin S.S. Moscow: MISiS, 1996. – T. II. – 461 s (in Russ.).
- [3] Patent 2571904 RF. Sposob pererabotki titansoderzhashchego materiala. (Method of processing titanium-containing material) / Gerasimova L.G., Kasikov A.G., Bagrova Ye.G.; opubl. 27.12.2015, Byul. № 36 (in Russ.).
- [4] Krysenko G.F., Epov D.G., Medkov M.A., Nikolayev A.I. Kompleksnaya pererabotka netraditsionnogo titansoderzhashchego mineral'nogo syr'ya po ftoridnoy tekhnologii (Complex processing of unconventional titanium-containing mineral raw materials using fluoride technology) // *Kompleksnoye ispol'zovaniye mineral'nogo syr'ya* [Complex Use of Mineral Resources], 2016, № 2, S. 26-32. [www.kims-imio.kz](http://www.kims-imio.kz) (In Rus.).
- [5] *Khimicheskaya entsiklopediya* (Chemical Encyclopedia) / Redkol: Knunyants I.L. i dr. – M.: Sovetskaya entsiklopediya, 1988. – T. 1. – 623 s (in Russ.).
- [6] Ilona Konkoly Thege DSC investigation of the thermal behavior of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  and  $\text{NH}_4\text{NH}_2\text{SO}_3$  // *Thermochimica Acta*. 1983. V. 60. P. 149-159. (in Eng.).
- [7] J. Perez, E. Perez, B. Vas, L. Carcia, J.L. Serrano Analysis of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$  mixtures by thermogravimetry and X-ray diffraction // *Thermochimica Acta*. 2006. V. 443. P. 231-234. (in Eng.). <https://doi.org/10.1016/j.tca.2006.02.003>
- [8] Zelikman A.N., Korshunov B.G. Metallurgiya redkikh metallov (Metallurgy of rare metals). – M.: Metallurgiya, 1991. – 431 s (in Russ.).
- [9] Polyakov Ye.G., Nechayev A.V., Smirnov A.V. Metallurgiya redkozemel'nykh metallov (Metallurgy of rare earth metals). – M.: Metallurgiya, 2018. – 732 s (in Russ.).