

**ТОМСКИЙ  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ**



На правах рукописи

A handwritten signature in blue ink, consisting of stylized, cursive letters, positioned above a horizontal line.

Ле Хай Шон

**ПРОЦЕССЫ ОБОГАЩЕНИЯ ИЛЬМЕНитОВЫХ РУД  
ИЗ ВЬЕТНАМА**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

2.6.8 – Технология редких, рассеянных и  
радиоактивных элементов

Томск – 2023

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

**Научный руководитель:**

**Карелин Владимир Александрович**

доктор технических наук, профессор, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», профессор отделения ядерно-топливного цикла Инженерной школы ядерных технологий

**Официальные оппоненты:**

**Сачков Виктор Иванович**

доктор химических наук, доцент, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», заведующий лабораторией «Инновационно-технологический центр» Обособленного структурного подразделения «Сибирский физико-технический институт»

**Пашкевич Дмитрий Станиславович**

доктор технических наук, старший научный сотрудник, ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», профессор Высшей школы прикладной математики и вычислительной физики

Защита состоится «17» февраля 2023 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.21 Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: 634034, г. Томск, проспект Ленина, 2, ауд. 332.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте [dis.tpu.ru/](http://dis.tpu.ru/)

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2022 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета ДС.ТПУ.21,  
канд. хим. наук, доцент



Егоров Н.Б.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования.

Титан и его соединения обладают рядом уникальных свойств, таких как соотношение высокой прочности к массе, коррозионной стойкостью, тугоплавкостью, биосовместимостью и возможностью работы при низких температурах, поэтому они широко используются в аэрокосмической, навигационной, медицинской отраслях промышленности, а также применяются в виде катализаторов в химии. Потребление губчатого титана в мире в настоящее время оценивается в 150 тыс. т/год и, по прогнозам, будет увеличиваться ежегодно на 6 % вплоть до ~200 тыс. т/год.

В мире титан является девятым по содержанию элементом в земной коре, его кларк составляет примерно 0,9 %. Из-за низкого содержания в рудах и трудностей переработки титан считается редким металлом. Несмотря на то, что в некоторых рудах содержание  $TiO_2$  более 92 %, например, в рутиле, подавляющее большинство мировых ресурсов титана (> 90 %) представлено в виде ильменита с содержанием  $TiO_2$  всего 35-60 %.

Вьетнам – одна из стран с крупнейшими запасами титана в мире ~1,6 млн. т. В месторождениях представлены коренные и россыпные руды (с примесью алюминия – дэлюви (deluvi) титановые руды), а также титан-циркониевые песчаные руды. Запасы дэлюви (deluvi) титановых руд превышают 4 млн. т по ильмениту. Запасы коренных титановых руд составляют ~4,8 млн. т в виде ильменита, однако они отличаются сложностью добычи, трудными условиями эксплуатации и последующей переработки. Содержание  $TiO_2$  в ильмените составляет ~22 %.

Один из ключевых процессов для последующей переработки титановых руд – процесс обогащения. От качества обогащения ильменитовых руд в последующем зависит выбор метода переработки, его эффективность и, как следствие, конкурентоспособность на мировом рынке.

При обогащении ильменитовых руд применяют комбинированные методы, включающие гравитацию, флотацию, магнитную и электростатическую сепарацию и химические или гидрометаллургические процессы. Основная сложность обогащения ильменитовых руд, месторождения которых расположены во Вьетнаме, – наличие в рудах ильменита и рутила. Эти минералы необходимо сначала с максимальной степенью отделить от пустой породы, а затем отдельно получить ильменитовый и рутиловый концентраты. Таким образом, изучение условий и выбор технологической схемы обогащения ильменитовых руд из Вьетнама определяет **актуальность** работы.

**Степень разработанности темы исследования.** Процессы обогащения ильменитовых руд и получения ильменитовых концентратов с высоким содержанием диоксида титана описаны в работах А.С. Атамаджиди, К.В. Гончарова, Т.В. Олюниной, Г.Б. Садыхова (коллектив Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва), В.И. Поповой, В.А. Попова, В.А. Муфтахова, В.А. Котлярова (коллектив Института минералогии Уральского Отделения РАН, г. Миасс), Е.С. Махоткиной, М.В. Шубиной (коллектив Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова, г. Магнитогорск), Т.Д. Бочарниковой, В.В. Холоднова, Е.С. Шагалова (коллектив Института геологии и геохимии Уральского Отделения РАН), А.И. Ракаева, С.А. Алексеевой, Т.А. Морозовой, Е.В. Черноусенко (коллектив Горного института Курчатовского научного центра РАН, г. Апатиты), Z. Yuan, X. Zhao, Q. Meng, Y. Zhang, L. Li (Школа ресурсов и гражданского строительства, Северо-Восточный университет, Шэньян, Ляонин, Китай), H. Zhang, J. Zeng, H. Xie, C. Guan, L. Chen (Юньнаньско-Тинский профессионально-технический колледж, Кафедра природных ресурсов, Гэцзю, Китай), K. Shu, L. Xu, H. Wu, S. Fang, Z. Wang, Y. Xu, Z. Zhang (Лаборатория по переработке твердых отходов и ресурсов Министерства образования, Юго-Западный университет науки и

технологий, Мьянма, Сычуань, Китай), M. Dobbins, P. Dunn, I. Sherrell (Университет переработки полезных ископаемых, Исследовательский центр Outotec, США), T. Nelson, J.G. Watt, D. Laudal, H. Feilen, M. Mann, S. Srinivasachar (Институт энергетических исследований Университета Северной Дакоты, Северная Дакота, США), R.G. Rejith, M. Sundararajan (CSIR-Национальный институт естественных наук и технологий, кафедра полезных ископаемых, отделение материаловедения и технологии, Керала, Индия), T. Moreno, F. Amato, X. Querol, A. Alastuey, W. Gibbons (Институт наук о Земле «Хауме Альмера», Барселона, Испания), M.I. Pownceby, G.J. Sparrow, H. Arall, L.K. Smith, W.J. Bruckard (Университет Виктории, Институт устойчивого развития и инноваций, Виктория, Австралия), K.P. Galvin, J. Zhou, A.J. Price, P. Agrwal, S.M. Iveson (Ньюкаслский университет, Ньюкаслский институт энергетики и ресурсов, Центр переработки минералов, Каллаган, Новый Южный Уэльс, Австралия).

В опубликованной литературе приведены результаты экспериментальных исследований по обогащению ильменитовых руд методами электромагнитного, ультразвукового обогащения, кислотного выщелачивания и флотации. В материалах публикаций рассматривается влияние силы тока, интенсивности ультразвуковых колебаний, концентрации различных минеральных кислот, количества коллекторов и добавок на увеличение концентрации и степени обогащения титана в целевом продукте. Однако процессы обогащения с использованием нескольких способов обогащения, так называемые «комбинированные процессы», практически не исследуются, хотя их применение может быть весьма перспективным.

Коллективом Национального исследовательского Томского политехнического университета (Кантаев А.С., Ворошилов Ф.А., Добрынин А.В., Андреев А.А., Смороков А.А.) выполнялись исследования по обогащению ильменит-цирконовых и лейкоксеновых руд различными методами.

Процессы обогащения титановых руд, одновременно содержащих ильменит и рутил, с использованием методов электростатической, электромагнитной сепарации и флотации рассмотрены впервые.

**Цель диссертационной работы:** изучение возможности применения процессов магнитной сепарации и флотации для обогащения ильменитовых руд месторождения Ха Тинь (Вьетнам). Для достижения цели исследования необходимо решить следующие **основные задачи:**

1. Обоснование возможности совместного использования процессов электростатической и электромагнитной сепарации и флотации для обогащения ильменитовой руды.

2. Изучение влияния напряжения между электродами сепаратора силы тока, количества стадий магнитной сепарации и выбор оптимальных режимов выделения рутила из немагнитной фракции на стендовой установке.

3. Исследование влияния времени, концентрации олеата натрия (NaOl), кислотности среды, концентрации титансодержащих компонентов в ильменитовой руде на эффективность ее обогащения флотационным методом.

4. Определение эффективности использования добавок силиката натрия, ацетата свинца и фторида натрия на степень извлечения титана и эффективность процесса флотационного обогащения ильменита.

5. Разработка комбинированных технологических схем переработки ильменитовой руды методами электростатической и электромагнитной сепарации и флотации.

**Научная новизна** работы состоит в следующем:

1. Установлено, что отделять тяжелые компоненты (ильменит и рутил) от более легких минералов пустой породы методом электростатической сепарации необходимо при высоком напряжении между электродами сепаратора.

2. Показано, что для выделения максимального количества титана и ильменита из руды электромагнитную сепарацию проводят при высокой силе тока. Для увеличения концентрации и степени извлечения магнитного продукта силу тока в процессе необходимо уменьшить на 33-37 %.

3. Установлено, что при использовании в качестве собирателя NaOH при флотации ильменита оптимальный диапазон pH изменяется в пределах 5-7 ед. В кислой среде количество олеата натрия резко возрастает и при  $\text{pH} < 3$  флотация невозможна из-за неэффективности образования пенной фракции.

4. Показано, что при использовании в качестве ингибитора силиката натрия ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) эффективность флотации снижается, но концентрация ильменита и рутила в продукте возрастает, поэтому  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  можно использовать для увеличения концентрации целевых компонентов в получаемом продукте.

5. Установлено, что при использовании в процессе обогащения NaOH в качестве собирателя за счет добавления катионов свинца  $\text{Pb}^{2+}$  в виде ацетата свинца оптимальный диапазон изменения pH среды расширяется до 5,5-10 ед. Однако при этом степень обогащения незначительно снижается до ~80 %.

6. Показано, что среди исследованных добавок специфическими свойствами обладает NaF – степень обогащения ильменита становится выше 82 %. В тоже время диапазон изменения величины pH среды уменьшается и смещается в кислую среду ( $\text{pH} = 5-6$ ).

**Теоретическая и практическая значимость работы:** разработаны условия, обеспечивающие возможность совместного использования методов электростатической, электромагнитной сепарации и флотации, позволяющие обеспечить высокую концентрацию и степень обогащения по титану в ильменитовом концентрате.

Описанные в работе условия обогащения ильменитовых руд позволили решить ряд **научно-практических задач:** обеспечить возможность использования полученных результатов для обогащения ильменитовых руд с изменяющимся соотношением ильменита и рутила и выдать практические рекомендации о целесообразности применения определенных количеств ингибиторов и собирателей в процессе.

Разработаны комбинированные технологические схемы переработки ильменитовой руды методами электростатической и электромагнитной сепарации и флотации.

#### **Методология и методы диссертационного исследования.**

В основе диссертационного исследования лежит комплексное решение поставленных задач, заключающееся в определении требований к условиям обогащения титановых руд, содержащих ильменит и рутил, и обоснованию целесообразности применения электростатической, электромагнитной сепарации и флотации для получения ильменитового концентрата. Методы исследования, применяемые в диссертационной работе: масс-спектрометрический анализ, энергодисперсионная спектрометрия с использованием дифракции рентгеновских лучей (EDXRF), атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой.

#### **Положения диссертационной работы, выносимые на защиту:**

– результаты изучения влияния силы тока между электродами электростатического сепаратора в диапазоне 30-35 кВ на отделение тяжелых компонентов (ильменита и рутила) от более легких минералов пустой породы;

– результаты изучения влияния силы тока в диапазоне 11 и 9 А, количества стадий электромагнитной сепарации и выбор оптимальных режимов выделения рутила из немагнитной фракции;

– влияние времени, концентрации олеата натрия, кислотности среды, концентрации титансодержащих компонентов в ильменитовой руде на эффективность ее обогащения флотационным методом;

- эффективность использования добавок силиката натрия, ацетата свинца и фторида натрия на степень обогащения титана и эффективность процесса флотации ильменита;
- комбинированные технологические схемы переработки ильменитовой руды при совместном использовании методов магнитной сепарации и флотации.

#### **Степень достоверности результатов.**

Полученные в работе результаты исследований являются достоверными, поскольку при определении основных параметров процесса использованы приборы, прошедшие поверку: электронный микроскоп; лабораторный прибор для определения гранулометрического состава, формы частиц (CAMSIZER P4); спектрометр (КФК-3). Количество отобранных проб анализируемых образцов соответствует технической степени надежности (коэффициент Стьюдента 0,95).

**Личный вклад автора.** Автором сформулирована постановка задачи, методологический подход к решению проблемы, проведены исследования по определению закономерностей обогащения ильменитовых руд методами электростатической, электромагнитной сепарации, а также на пилотной установке выполнены работы по выбору активаторов, ингибиторов и их количеств при обогащении руд флотационным методом.

Лично автору принадлежат результаты, изложенные в разделах «Положения, выносимые на защиту», «Научная новизна», «Теоретическая и практическая значимость», «Выводы» диссертационной работы.

**Апробация работы.** Основные положения, результаты и рекомендации, отражающие исследования автора, докладывались и обсуждались на Международной научно-практической конференции имени Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера «Химия и химическая технология в XXI веке» (2020-2021 г.), X Международной научно-практической конференции «Физико-технические проблемы в науке, промышленности и медицине. Российский и международный опыт подготовки кадров» (2020 г.), VI Международной научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Изотопы: технологии, материалы и применение» (2020-2021 г.), X Всероссийской научно-практической конференции «Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов российских вузов» (2020 г.), Вьетнамской конференции по ядерной науке и технологиям (Вьетнам, Куанг Нинь, 2019 г.).

#### **Публикации.**

По теме диссертации опубликовано 2 статьи в изданиях, входящих в перечень ВАК, 4 статьи в изданиях, входящих в международную реферативную базу данных Scopus, 1 статья в изданиях, входящих в международную реферативную базу данных Web of Science.

#### **Структура и объем диссертационной работы.**

Диссертация изложена на 165 страницах, включая 80 рисунков, 32 таблицы, состоит из введения, шести глав, заключения, выводов, приложения и списка литературы из 106 библиографических названий работ отечественных и зарубежных авторов.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснован выбор темы, ее актуальность, сформулированы цели и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость, представлены основные положения, выносимые на защиту, указан личный вклад автора.

**В первой главе** описаны современные методы обогащения титановых руд, определяющиеся особенностями рудного сырья, его составом, а также требованиями к получаемым концентратам. Как правило, титановые руды являются комплексными, содержащими одновременно от двух и более целевых элементов, для их извлечения в отдельные концентраты необходимо применять комбинированные технологические схемы и процессы, сочетающие обогатительные металлургические, гидрометаллургические и физико-химические методы переработки.

Во Вьетнаме практически все месторождения титана распространены в северных горных районах в основном в провинции Тай Нгуен. Запасы дэлюви (deluvi) титановых руд составляют более 4 млн. т по ильмениту. Прибрежные титано-циркониевые руды представлены 2-мя типами, распределенными в слое красного песка и в отложениях серого песка. Общие запасы и прогнозные ресурсы титановой руды составляют около 650 млн. т. Основные ресурсы сосредоточены в основном в слое красного песка в регионах Ниньтхуан, Биньтхуан и Ба Риа - Вунгтау, где сосредоточено около 599 млн. т в пересчете на концентрат. Средняя толщина слоя, содержащего руду красного песка составляет около 85 м. Средняя концентрация диоксида титана  $\sim 0,7$  %. В провинции Нинь тхуан оценочные ресурсы составляют 27 млн. т; в районе Туи Фонг (Бинь Туан) - прогнозные ресурсы 23,9 млн. т; Северный Фантьет (Биньтхуан) - оценочные ресурсы 476 млн. т; Южный Фантьет (Биньтхуан) - прогнозные ресурсы на уровне 56 млн. т; район Хам Тан (Бинь Тхуан) - расчетные ресурсы составляют 1,6 млн. т.

Кроме титановой руды в Тай-Нгуен с содержанием  $TiO_2$  более 22 %, и в большинстве других руд, включая элюви (eluvi), дэлюви (deluvi) в титан-циркониевых песках на центральном побережье Вьетнама, концентрация  $TiO_2$  очень мала. Плотность тяжелых минералов составляет 4,3-5,2 г/см<sup>3</sup> и гранулометрический состав 0,047-0,25 мм. Основные тяжелые минералы – ильменит, рутил, циркон и монацит, их концентрация изменяется в пределах 0,3-18,8 %, в основном концентрация  $TiO_2$  составляет от 0,3 до 5,2 %. Остальное – нерудные компоненты (песок, глина и др.). В тяжелых минералах содержание Ti и Zr, составляет более 98 %. Содержание ильменита изменяется в пределах 50-90 %, гранулометрический состав – 0,02-0,4 мм; содержание рутила: 0,7-2 %, гранулометрический состав 0,04-0,29 мм; содержание циркона ( $ZrSiO_4$ ): 3,6-19 %, гранулометрический состав 0,02-0,2 мм.

Описаны принципиальные схемы обогащения титановых руд, в которых целевыми компонентами являются ильменит и рутил.

В процессах электростатической сепарации используется явление индукционной электризации частиц или контактной электризации. При попадании частицы в электрическое поле на заземленный проводник за счет индукции на ней образуется поверхностный заряд. Независимо от того, является ли частица проводником или диэлектриком, она поляризуется. Потенциал частицы проводника через короткое время (при контакте с заземленным проводником) приобретает тот же знак, что и у проводника. В частицах диэлектрика трудно определить знак их потенциала поскольку величины зарядов на разных поверхностях частицы сильно различаются. В результате частицы диэлектрика остаются поляризованными из-за их неспособности перераспределять электроны и не создавать поверхностного заряда.

Электромагнитная сепарация – эффективный метод выделения ильменита из смеси титановых и других руд. Этот процесс основан на магнитной проводимости ильменита по сравнению с другими рудами, из-за того, что в составе ильменита находится железо. Ильменит обладает более низкой проводимостью по сравнению с железными рудами.

Флотация – это процесс селективного выделения тяжелых минералов из руды с использованием поверхностно-активных веществ или смачивающих реагентов. Существует три основных механизма взаимодействия флотореагентов с поверхностью частиц минерала: адсорбция под действием электростатических сил, химическая адсорбция и физическая адсорбция. Химическая адсорбция наиболее важна, поскольку она определяет специфику взаимодействия флотореагентов с минералами, свойства которых определяются структурой связей между ними. Прочность связей зависит от структуры функциональных групп и полярности веществ при агрегатировании частиц.

**Во второй главе** охарактеризован объект исследования, описаны конструкции оборудования для обогащения руд и их анализа, приведена методика анализа образцов ильменита после их обогащения. В таблице 1 представлен химический состав ильменитовой

руды месторождения Ха Тинь (Вьетнам). Основные компоненты – Ti (27,8 %), Fe (14,1 %), Zr (9,23 %) и Si (4,52 %). На рис. 1 представлен минералогический состав исследуемой руды. Основным компонентом руды является ильменит, содержание циркона примерно на 5 % больше, чем рутила. Лейкоксен находится в незначительном количестве (менее 1,5 %).

Таблица 1 - Концентрация макрокомпонентов в ильменитовой руде месторождения Ха Тинь (Вьетнам)

№	Элемент	Содержание, %
1	Кремний (Si)	4,52
2	Титан (Ti)	27,8
3	Ванадий (V)	0,044
4	Железо (Fe)	14,1
5	Цирконий (Zr)	9,23
6	Ниобий (Nb)	0,11
7	Церий (Ce)	0,18
8	Гафний (Hf)	0,17

Процессы электростатической, электромагнитной сепарации и флотации проводили с помощью электростатического и электромагнитного валкового сепараторов ЭЛКОР-1, ЭВС-10/5 и флотационной машины ФМФ-3(л).

Для определения концентрации основных элементов ильменитовой руды использовали энергодисперсионный спектрометр Thermo Scientific™ ARL™ QUANT'X, предназначенный для измерения концентрации веществ методом дифракции рентгеновских лучей (EDXRF). Таким образом определяли концентрацию четырех компонентов – Ti, Fe, Zr, Al и Si.

Минералогический состав исходной руды представлен на рис. 2.2.

Перед проведением анализа выполняли калибровку спектрометра. Для этого подготавливали стандартные образцы Ti, Fe, Zr, Al и Si массой по 5 г, которые перемешивали и по 2 г каждого образца помещали в кюветы, дно которых выполнено из специальной отражающей пленки.

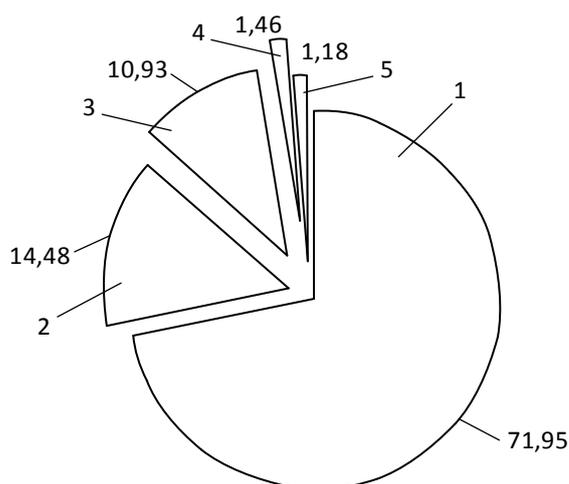


Рисунок 1 – Минералогический состав руды месторождения Ха Тинь (Вьетнам)  
1 – ильменит; 2 – циркон; 3 – рутил; 4 – лейкоксен; 5 – другие

**В третьей главе** приведены результаты исследований по распределению целевых компонентов (титана и железа) и основных примесей (кремния, циркония и алюминия) исходной ильменитовой руды между 10-ю ячейками электростатического сепаратора, а

также приведены результаты исследований влияния силы тока и количества стадий на процесс обогащения ильменита методом электромагнитной сепарации, выбраны условия выделения рутила из немагнитной фракции и предложена схема переработки ильменитовой руды этим методом. На рис. 2 а,б показано, что в процессе электростатической сепарации целевые компоненты – титан и железо, распределяются с 4-ой по 6-ую ячейках, причем при увеличении напряжения на сепараторе содержание титана и железа уменьшаются с 59 до 28 % и с 48 до 25 % соответственно.

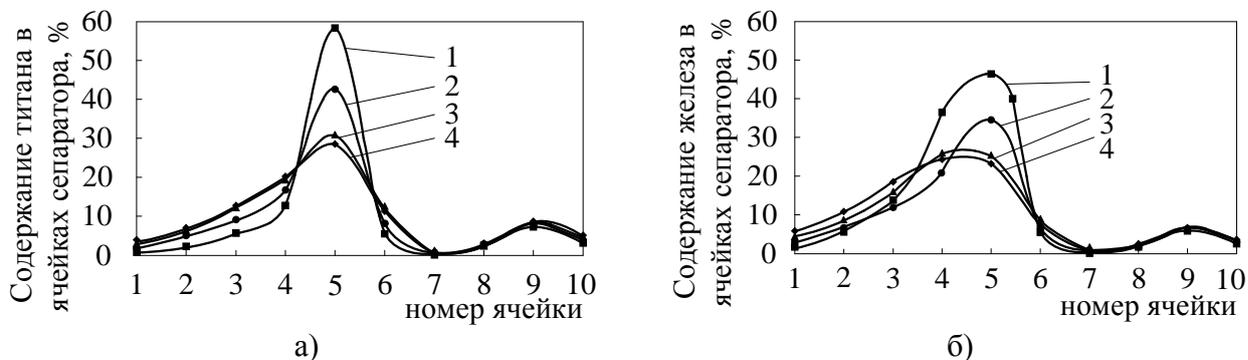


Рисунок 2 – Изменение содержания титана и железа в ячейках сепаратора от напряжения между электродами (в % от общего количества)  
 Напряжение между электродами, кВ: 1– 25; 2 – 27,5; 3– 30; 4 – 35

Поведение примесей принципиально отличается от целевых компонентов. Например, с ростом напряжения на электродах от 25 до 35 кВ содержание кремния в 4-6-ой ячейках падает с 47 до 15 %, но оно одновременно возрастает с 18 до 34 % в 8-10-ой ячейках сепаратора.

С учетом поведения основных компонентов примесей титановых минералов для их отделения от целевых компонентов, входящих в состав ильменита и рутила, необходимо поддерживать напряжение между электродами сепаратора не менее 35 кВ.

При проведении магнитной сепарации получают магнитный (+) и немагнитный (-) продукты. Магнитная фракция обогащается ильменитом, а в немагнитной остается рутил с примесями. С увеличением силы тока (I, А) в сепараторе возрастает масса магнитного продукта.

Влияние силы тока на степень обогащения титана, ильменита, рутила и их концентрации в магнитной фракции приведено на рис. 3 а,б. Показано, что с увеличением силы тока концентрация титана постепенно уменьшается. При I = 11 А, степень обогащения титана достигает ~67 %. Таким образом ~33 % титана будет находиться в немагнитной фракции. Степень обогащения ильменита в магнитной фракции достигает ~85 %, поэтому магнитная сепарация является эффективным методом обогащения ильменита. Однако концентрация ильменита и TiO<sub>2</sub> достигает ~67 и ~43 % соответственно, поэтому продукт загрязнен примесями. Поэтому необходимо определить условия, при которых в магнитной фракции количество примесей будет минимальным.

Для оценки эффективности процесса магнитной сепарации при различных силах тока проведено сравнение изменения концентрации ильменита и рутила в немагнитной фракции (рис. 4 а,б). При увеличении силы тока возрастает концентрация рутила, и соответственно уменьшается концентрация ильменита. Поэтому при большой силе тока можно получить рутил более высокой степени чистоты. С другой стороны, при увеличении силы тока концентрация рутила увеличивается, а концентрация TiO<sub>2</sub> не уменьшается. Общая концентрация титана в магнитной фракции возрастает из-за попадания в нее рутила. При I = 11 А концентрация TiO<sub>2</sub> в немагнитной фракции достигает ~25 % при степени обогащения ~32 %. Концентрация рутила возрастает до ~18 % при степени обогащения ~65 %. При этом концентрация и степень

обогащения ильменита не изменяются и составляют ~14 % от массы извлеченного из руды ильменита.

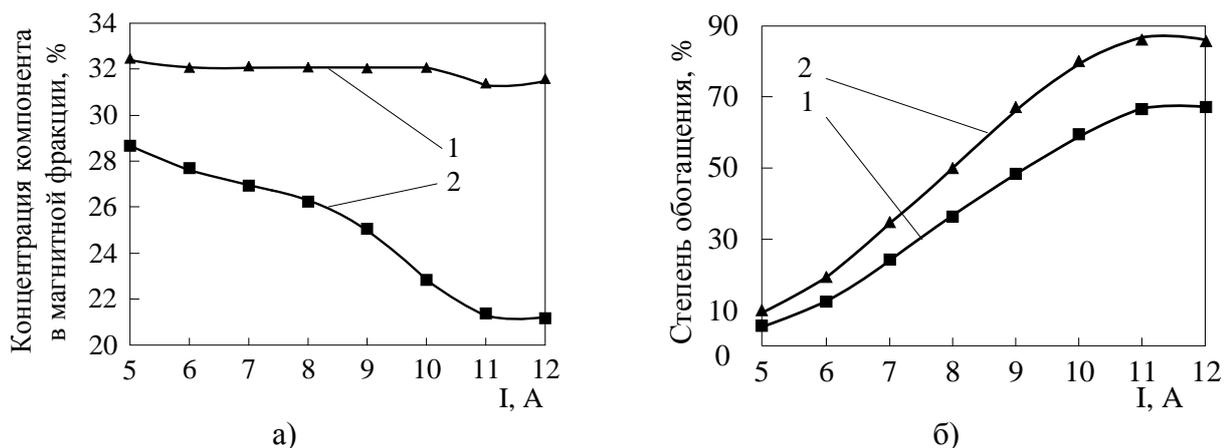


Рисунок 3 – Концентрация (а) и степень обогащения (б) ильменита, рутила в магнитной фракции при различных силах тока: 1 – ильменит; 2 – рутил

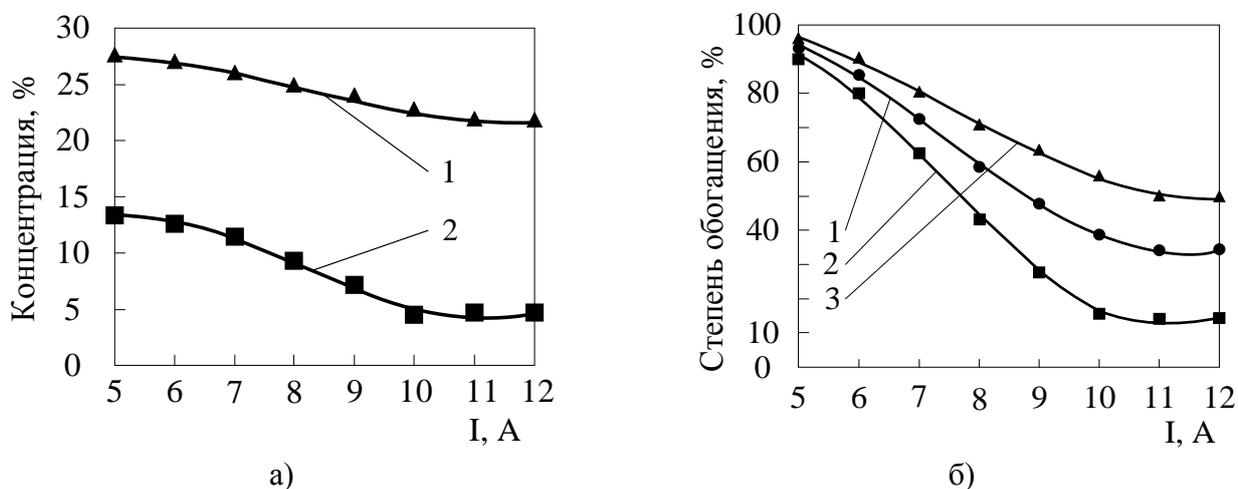


Рисунок 4 – Изменение концентрации (а) и степени обогащения (б) титана, ильменита и рутила в немагнитной фракции от силы тока  
а) концентрация: 1 – титана; 2 – железа; б) степень обогащения титана: 1 – общая; 2 – ильменита; 3 – рутила (свободного титана)

Как и в случае с магнитной фракцией, немагнитная фракция обогащается рутилом в процессе магнитной сепарации. Эффективность процесса обеспечивается при силе тока более 11 А.

Таким образом, ильменит находится в основном в магнитном продукте, а рутил – в немагнитном. Разделение этих минералов протекает с высокой эффективностью.

Поэтому при силе тока, равной 11 А, достигаются оптимальные параметры разделения рутила и ильменита. При однократном проведении магнитной сепарации не достигается полнота очистки ильменита от примесей. Необходимо выполнение повторных стадий обогащения. Однако для обеспечения полноты выделения ильменита из руды, необходимо на первой стадии обогащения поддерживать  $I = 11$  А. Повторное обогащение целесообразно осуществлять в несколько стадий, в результате которых ильменит практически полностью переходит в магнитную фракцию.

В 2-х стадийном процессе на 1-ой стадии проводят магнитную сепарацию при  $I = 11$  А. На 2-ой стадии процесс повторяют несколько раз постепенно уменьшая силу тока с 10 до 5

А. По окончании исследований в магнитных и немагнитных фракциях анализируют концентрацию титана, ильменита и рутила и определяют эффективность обогащения.

Изменение концентрации целевых компонентов и степени обогащения представлены на рис. 5. Показано, что в процессе обогащения исходного материала при  $I = 5$  А концентрация  $TiO_2$  в продукте может достигать  $\sim 48$  %, а степень обогащения  $\sim 33$  %. При уменьшении силы тока увеличивается концентрация титана и ильменита в обогащенном продукте. Наоборот, при уменьшении силы тока, концентрация титана и ильменита в обогащенном продукте уменьшается. Таким образом, чтобы увеличить степень обогащения и концентрацию титана в продукте, необходимо многократно повторять процесс магнитной сепарации.

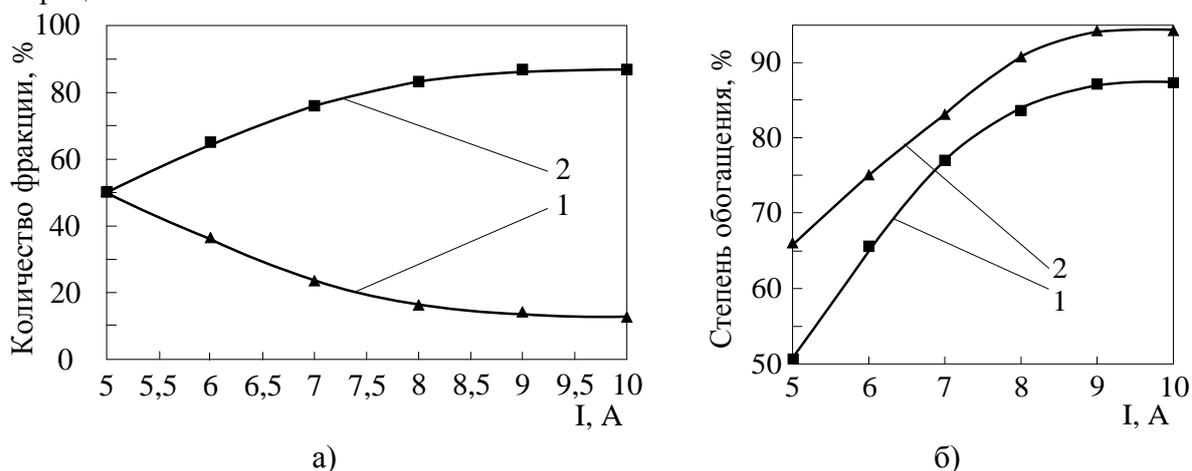


Рисунок 5 – Изменение количества магнитной и немагнитной фракций (а) и степени обогащения (б) титана и железа в 2-х стадийном процессе магнитной сепарации в зависимости от силы тока

а) количество: 1 – немагнитной фракции; 2 – магнитной фракции; б) степень обогащения, %: 1 – титана; 2 – железа, %

Из полученных результатов следует, что при высокой силе тока (11-10 А) концентрация титана и ильменита в магнитной фракции будут минимальными; при низкой силе тока (11-5 А) эти величины стремятся к максимальным значениям. Однако проблема при проведении процесса состоит в том, чтобы выбрать условия, при которых и концентрация титана и ильменита в магнитной фракции была высокой, и степень обогащения также стремилась к максимальному значению. Поэтому последующие процессы магнитной сепарации необходимо проводить при силе тока  $I = 8, 9$  и  $10$  А. При меньшей силе тока степень обогащения уменьшается.

Показано, что концентрация титана и ильменита при  $I = 8, 9, 10$  А не изменяется, а степень обогащения в этих условиях стремится к максимальной величине. Кроме того, для обеспечения экономической эффективности при  $I = 10$  А затраты на проведение процесса будут больше, чем при  $I = 9$  А. Таким образом, 2-ую стадию магнитной сепарации необходимо проводить  $I = 9$  А.

В 3-х стадийном процессе на 3-ей стадии магнитной сепарации, используют фракцию, предварительно обогащенную при  $I = 11$  и  $9$  А. На 3-ей стадии процесс проводят при величинах  $I = 8, 7, 6$  и  $5$  А.

Основные показатели 3-х стадийного процесса намного выше, чем 2-х стадийного. Оптимальные значения показателей 2-х стадийного процесса при  $I = 5$  А: концентрация  $TiO_2$  в продукте достигает 48 %, степень обогащения 33 %. Аналогичные значения 3-х стадийного процесса при  $I = 6$  А: концентрация  $TiO_2$  в магнитной фракции достигает 48 %, степень

обогащения 44 %. Таким образом, эффективность 3-х стадийного процесса выше, чем 2-х стадийного.

Показано, что при  $I = 7$  А получают наилучшие результаты:

– концентрация  $TiO_2$  и степень обогащения титана и ильменита в магнитной фракции достаточно высокие – 47 и 75 % (рис. 6);

– также высокие по сравнению со значениями, полученными при  $I = 8$  и 6 А;

– количество  $TiO_2$  (в виде рутила) при  $I = 7$  А не изменяется по сравнению с процессами, проведенными ранее.

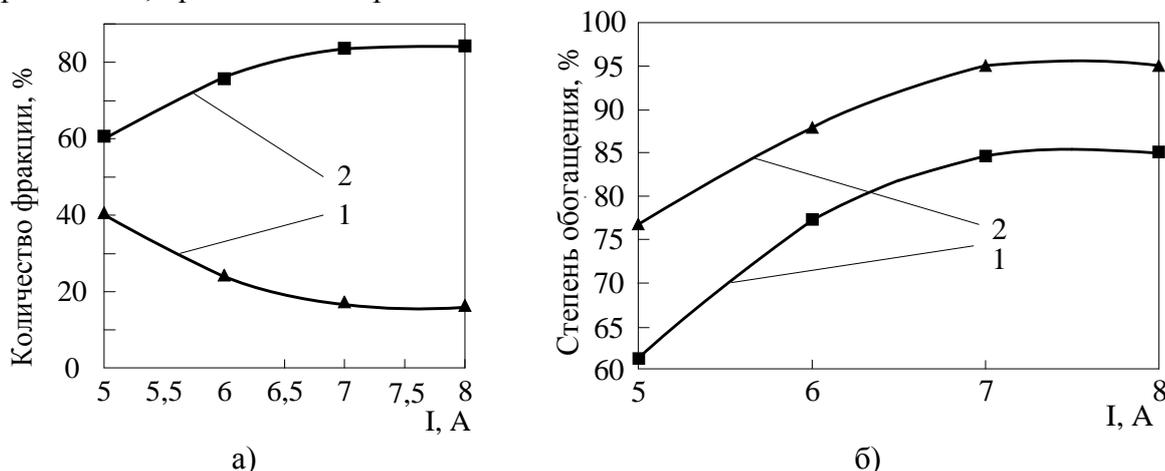


Рисунок 6 – Изменение количества магнитной и немагнитной фракций (а) и степени обогащения (б) титана и железа в 3-х стадийном процессе магнитной сепарации в зависимости от силы тока

а) количество: 1 – немагнитной фракции; 2 – магнитной фракции; б) степень обогащения, %: 1 – титана; 2 – железа, %

В 4-х стадийном процессе концентрация целевых компонентов практически не изменяется, однако степень обогащения возрастает 16 до 39 % по сравнению с 3-х стадийным процессом.

Схема обогащения ильменитовой руды приведена на рис. 7. Она состоит из 4-х стадий обогащения магнитной фракции (концентраты 1, 2, 3 и ильменитовый концентрат). Она состоит из 4-х стадий обогащения магнитной фракции (концентраты 1, 2 и 3) и 2-х стадий обогащения немагнитной фракции (хвосты 1). В магнитной фракции концентрируется ильменит, а в немагнитную переходит рутил.

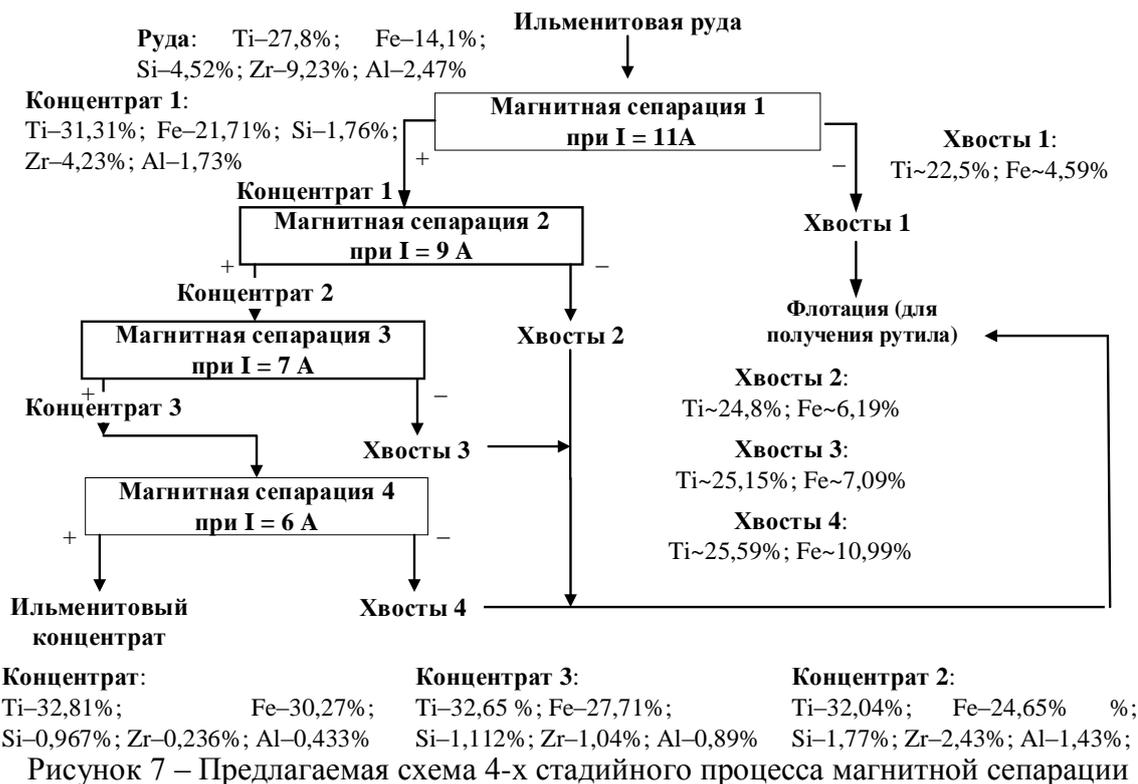
Сначала проводят магнитную сепарацию 1 исходной ильменитовой руды при силе тока  $I = 11$  А. Получают магнитную (концентрат 1) и немагнитную (хвосты 1) фракции массой 550 г и 450 г соответственно. Концентрат 1 обогащают еще 3 раза. При этом получают концентраты 2, 3 и конечный ильменитовый концентрат. Из хвостов 1 методом магнитной сепарации получают концентрат 4 и хвосты 5. Хвосты 2, 3, 4 и 5 возвращают в процесс и проводят магнитную сепарацию при  $I = 11$  А.

Масса, концентрация и степень обогащения титана в концентратах на различных стадиях обогащения приведена на рис. 8.

Таким образом процесс обогащения ильменитовой руды методом магнитной сепарации состоит из 4-х основных стадий, которые проводят при постепенном уменьшении силы тока с 11 до 6 А. Процесс состоит из двух основных этапов:

1) для выделения максимального количества титана и ильменита из руды магнитную сепарацию проводят при высокой силе тока  $I = 11$  и 9 А;

2) для получения продуктов с максимальными концентрацией и степенью обогащения магнитную сепарацию проводят при низкой силе тока  $I = 7$  и 6 А.



В результате из ильменитовой руды получают ильменитовый концентрат, содержащий более 50 %  $TiO_2$  со степенью извлечения титана ~49 %.

Немагнитные продукты (хвосты) образующиеся на каждой стадии обогащения, объединяют и возвращают на первую стадию магнитной сепарации.

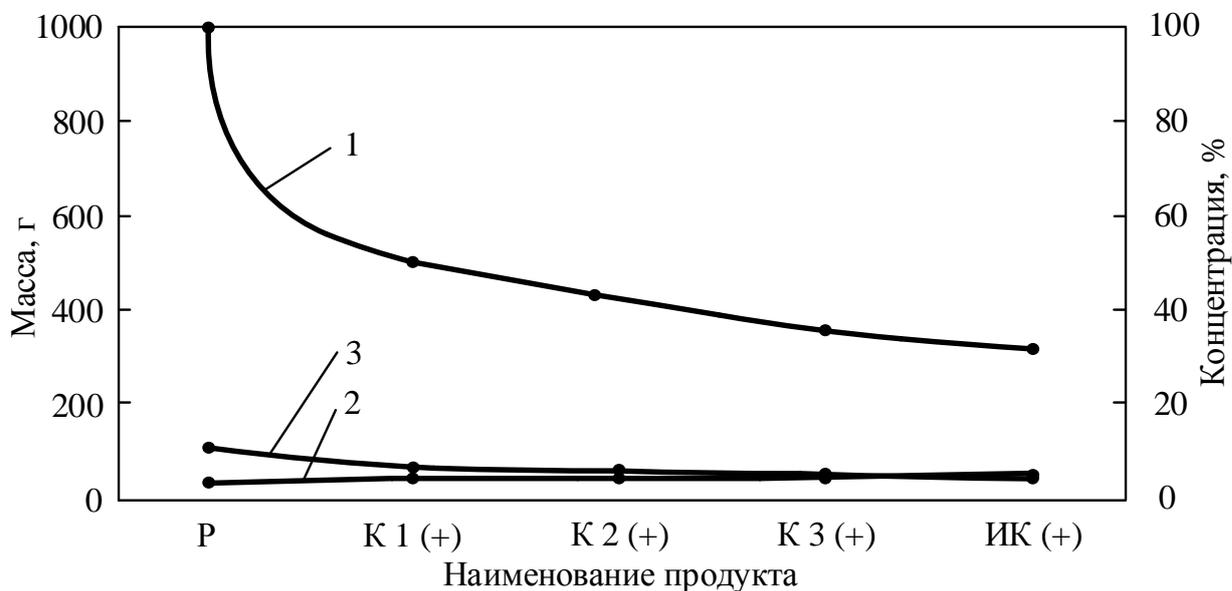


Рисунок 8 – Масса, концентрация и степень обогащения титана в концентратах на различных стадиях обогащения

1 – масса, г; 2 – концентрация  $TiO_2$ ; 3 – степень обогащения;  
 Р – исходная руда; К 1 (+) – концентрат после 1-ой магнитной сепарации;  
 К 2 (+) – концентрат после 2-ой магнитной сепарации; К 3 (+) – концентрат после 3-ей магнитной сепарации; ИК (+) – обогащенный ильменитовый концентрат

Немагнитные продукты, полученные после 2-й, 3-й и 4-й стадий магнитной сепарации, а также немагнитный продукт, полученный на 1-й стадии при  $I = 11$  А обогащают в дальнейшем методом флотации.

В четвертой главе описан процесс флотационного обогащения ильменитовых руд. Изучено влияние времени, концентрации олеата натрия, кислотности среды, концентрации  $TiO_2$  в руде и добавок силиката натрия, ацетата свинца и фторида натрия на эффективность обогащения ильменита.

Для выбора оптимального времени флотации через 1, 3, 5, 7, 9, 11 и 15 мин отбирали пробы пенной фракции и определяли в них количество твердого компонента и концентрации титана и железа. Изменение концентрации и степени обогащения титана в пенную фракцию от времени флотации представлены на рис. 9. Показано, что основная флотация протекает за  $\sim 9$  мин. При этом концентрация  $Ti$  в пенной фракции возрастает до 30 %, а степень обогащения титана с 21,9 до 77,13 %. Необходимо отметить, что количество полученного продукта со временем уменьшается.

В растворе  $NaOI$  с концентрацией 0,09 г/л образуется тонкая пленка из пены. Частицы ильменитовой руды, переходящие из водного раствора в пенную пленку, не удерживаются в ней и переходят обратно в водную фазу. Из-за плохого разделения количество примесей в пенной фракции увеличивается. В нее переходит только  $\sim 24$  % твердой фазы от исходного количества, а степень извлечения в нем не превышает 20 %.

При концентрации  $NaOI$ , равной 0,18 г/л, количество (объем) пенной фракции возрастает. Частицы ильменитовой руды начинают удерживаться слоем пены. В этих условиях время процесса флотации не превышает 3-х мин. Степень обогащения продукта через 3 мин работы достигла 61 %, а содержание твердой фазы в нем составило  $\sim 36$  %. С увеличением концентрации  $NaOI$  в растворе до 0,27 г/л и 0,36 г/л образуется достаточное количество пенной фракции, остающееся постоянным в течение 10 мин. Скорость образования пенной фракции высокая, степень обогащения титана  $\sim 80$  %, а содержание твердой фазы более 37 %.

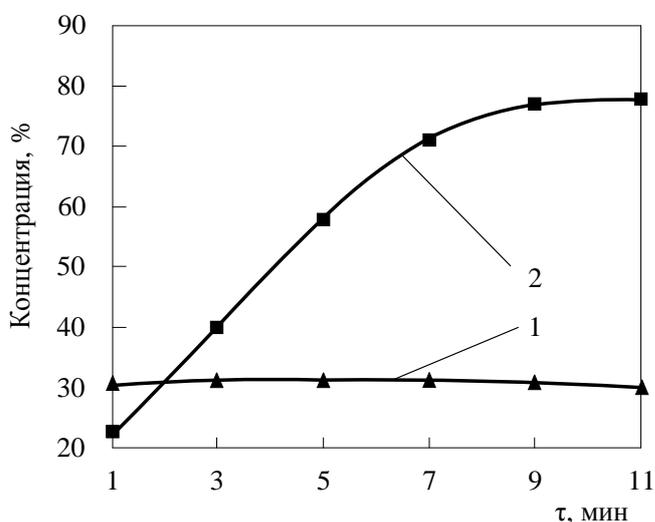


Рисунок 9 – Влияние времени на эффективность флотации при  $pH=6-7$ ;  $C_{NaOI}=0,36$  г/л  
1 – концентрация титана в пенной фракции, %; 2 – степень обогащения титана, %

Таким образом процесс флотации протекает только при концентрации  $NaOI$  не менее 0,27 г/л. Степень обогащения титана в пенной фракции может достигать  $\sim 80$  % при содержании в продукте  $\sim 48$  %  $TiO_2$ . Процесс флотации ильменитовой руды лучше проводить в слабокислой или нейтральной средах ( $pH = 5-7$ ).

Кислотность среды сильно влияет на эффективность обогащения ильменитовых руд. Диапазон  $pH$  может изменяться в широких пределах в зависимости от месторождения и

состава руды. На разных рудных участках одного месторождения состав руды может изменяться, поэтому диапазон pH также будет различным. Поэтому необходимо выбрать оптимальную величину кислотности, при которой степень обогащения титана ( $\eta_{Ti}$ ) в пенной фракции будет максимальной.

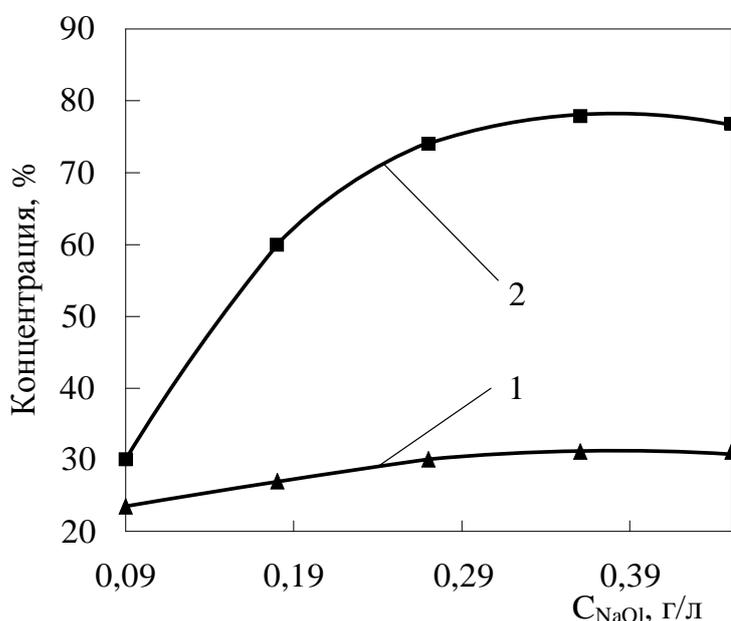


Рисунок 10 – Влияние  $C_{NaOH}$  на эффективность флотации: при pH=6-7;  $\tau=10$  мин  
1 – концентрация титана в пенной фракции, %; 2 – степень обогащения титана, %

При проведении исследований в нейтральной и щелочной средах концентрация NaOH составляла 0,36 г/л. Степень обогащения титана (рис. 11) в диапазоне  $5,4 < pH \leq 8$  изменяется от 7 до 78 %. При этом при  $6,5 \leq pH < 7,5$  (зависимость 3) степень обогащения принимает максимальное значение и составляет ~ 78 %. При  $pH \geq 8$  (зависимость 4) степень обогащения резко снижается, а при  $pH = 8,5$  процесс флотации вообще не протекает, хотя количество образующейся пены очень велико. Поэтому лучше всего флотацию проводить при  $pH = 7$ . В этих условиях степень обогащения ~ 78 %, а концентрация  $TiO_2$  возрастает с 30 до 50 %.

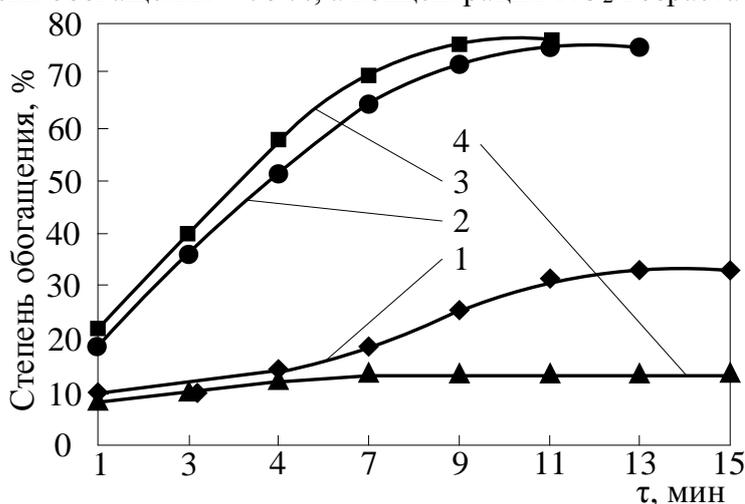


Рисунок 11 – Изменение степени обогащения титана ( $\eta_{Ti}$ ) в зависимости от времени при различных pH  
1 – pH < 5,4; 2 – 5,5 ≤ pH < 6,5; 3 – 6,5 ≤ pH < 7,5; 4 – pH ≥ 8

Таким образом, оптимальное значение кислотности среды находится в диапазоне рН от 5,5 до 7,5. При этом концентрация NaOH составляет 0,36 г/л, степень обогащения больше 78 %, а концентрация TiO<sub>2</sub> может достигать ~ 50 %.

На рис. 12 показаны результаты исследований изменения степени обогащения от концентрации TiO<sub>2</sub> в исходной ильменитовой руде. Исследования проведены в диапазоне рН = 3,4-7 в течение 10 мин. Концентрация NaOH в исходном растворе составляет 0,33 г/л.

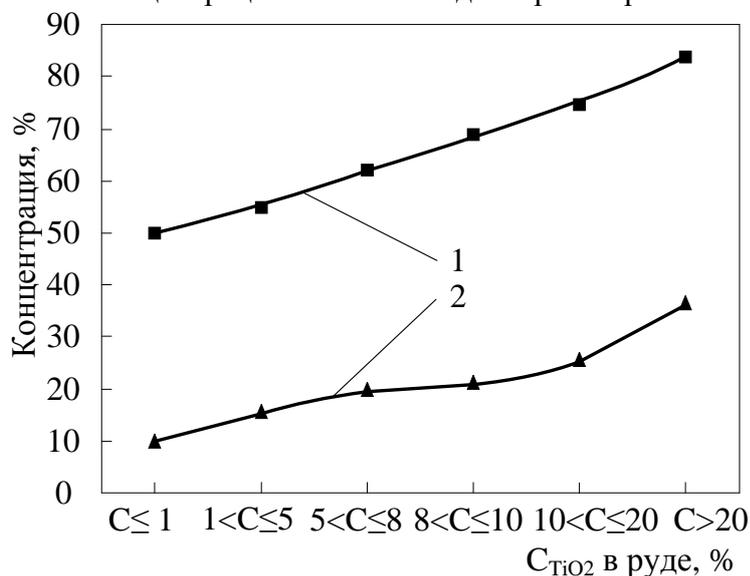


Рисунок 12 – Изменение эффективности флотации от концентрации TiO<sub>2</sub> в ильменитовой руде

1 – степень обогащения, %; 2 – концентрация диоксида титана, %

Показано, что в диапазоне концентраций титана в руде 25 % и выше степень обогащения изменяется незначительно и составляет > 80 %. При концентрации титана в исходной ильменитовой руде менее 25 % концентрация TiO<sub>2</sub> в обогащенном продукте возрастает гораздо быстрее. Например, при концентрации TiO<sub>2</sub> в исходной руде менее 40 % концентрация TiO<sub>2</sub> в пенной фракции возрастала с 38,91 до 43,60 (примерно на 5 %). При концентрации TiO<sub>2</sub> в исходной руде более 40 % концентрация TiO<sub>2</sub> в полученном продукте увеличивалась гораздо медленнее, хотя степень извлечения была высокой и достигла ~86 %. Причину этого можно объяснить высокой концентрацией FeO в руде, при которой ее флотационные свойства недостаточно высокие. Следовательно, при использовании олеата натрия в качестве коллектора при флотации ильменита не обеспечивается полнота отделения титановых минералов от примесей. Для устранения этого недостатка флотацию необходимо проводить с помощью вспомогательных веществ (добавок).

В качестве добавок применяют: ингибитор кварцевых песков – силикат натрия Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, способствующий отделению кварца и циркона от титансодержащих минералов; анионный ингибитор – фторид натрия NaF, способствующий образованию анионных комплексов и подавляющий флотацию легких компонентов в рудной смеси; катионный вспомогательный компонент – ацетат свинца Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, улучшающий флотационные свойства тяжелых минералов в смеси.

Изучена возможность использования силиката натрия Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> в качестве ингибитора кварцевых песков. Исследования проведены в диапазоне концентраций Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> от 0,09 до 0,69 г/л. В таблице 2 приведены результаты влияния Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> на флотационные свойства ильменитовой руды.

С увеличением концентрации силиката натрия от 0,18 до 0,36 г/л степень обогащения титана и железа уменьшаются незначительно – с 80 до 70 %. В этих условиях степени обогащения циркония и кремния падает гораздо сильнее – с 68 до 5 % (в 12-14 быстрее).

Поэтому  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  является эффективной добавкой в процессе флотации для отделения целевых компонентов (титана и железа) от примесей – циркония и кремния. Поэтому для повышения эффективности удаления Si и Zr из титановых изделий содержание  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  должно быть не менее 0,3 г/л.

Проведены исследования по изучению влияния добавок  $\text{Pb}^{2+}$  в виде ацетата свинца  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  и фторида натрия NaF в качестве ингибитора анионов на флотационные свойства ильменита. Отметим, что при добавлении  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  величина pH раствора практически не изменяется.

Таблица 2 - Влияние  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  на флотационные свойства ильменитовой руды

$C_{\text{Na}_2\text{SiO}_3}$ , г/л	Степень обогащения, %			
	Ti	Fe	Si	Zr
0	76,87	78,76	68	70
0,09	75,84	76,05	60	65
0,18	75,02	72,03	45	60
0,27	70,56	68,87	10	40
0,36	65,95	67,24	5	10
0,54	64,92	66,02	5	5
0,69	64,99	66,08	5	5

Показано, что при концентрации  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , равной 0,35-0,4 г/л степень обогащения ильменита составляет ~80 % и при дальнейшем увеличении его концентрации практически не изменяется. Установлено, что степень обогащения ильменитовой руды приближается к ~82 % при концентрации NaF в процессе флотации равной 0,5-0,6 г/л. При дальнейшем увеличении концентрации NaF степень обогащения практически не изменяется. Таким образом, при концентрации фторида натрия равной 0,5-0,6 г/л возрастает степень обогащения и улучшается эффективность обогащения ильменита флотационным методом.

Изменение степени обогащения ильменита в зависимости от pH среды при использовании в качестве ингибиторов и вспомогательных компонентов  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  и NaF в процессе флотации ильменита представлены на рис. 13.

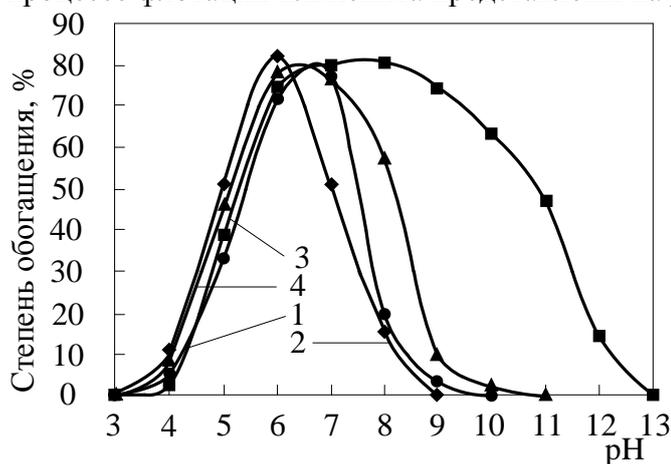


Рисунок 13 – Сравнение эффективности использования добавок в процессе флотационного обогащения ильменитовой руды

- 1 – ильменит+NaOl; 2 – ильменит+NaOl+NaF; 3 – ильменит+NaOl+ $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ;  
4 – ильменит+NaOl+ $\text{Na}_2\text{SiO}_3$

При проведении исследований по обогащению ильменитовых руд месторождения Ха Тинь (Вьетнам) показано, что:

– при использовании в качестве собирателя (коллектора) олеата натрия (NaOl) диапазон изменения pH среды составляет 6-7;

- с увеличением кислотности среды возрастает концентрация NaOH; при pH среды меньше 2 процесс флотации невозможен, поскольку не происходит образования пены;
- продолжительность проведения процесса изменяется в пределах 5-10 минут;
- при использовании в качестве ингибитора  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  эффективность флотации снижается, но концентрация титана в пенной фракции возрастает; поэтому  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  можно использовать для увеличения концентрации целевых компонентов в обогащенном продукте;
- в процессе обогащения ильменита в присутствии  $\sim 0,36$  г/л  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  увеличивается диапазон оптимальных значений pH среды (pH = 5-10). Однако при этом степень обогащения незначительно снижается с 85 до 82 %;
- среди исследованных ингибиторов и добавок специфическими свойствами обладает фторид натрия; в среде 0,6 г/л NaF степень обогащения ильменита возрастает до 85 %. В тоже время диапазон оптимальных значений pH среды уменьшается и смещается в кислую среду (pH = 5-6).

В пятой главе приведена укрупненная технологическая схема (рис. 14) обогащения ильменитовых руд методами электростатической, электромагнитной сепарации и флотации.



Рисунок 14 – Схема получения ильменитового концентрата из Вьетнамской руды месторождения Ха Тинь

Исходную ильменитовую руду (пески), в которой концентрации основных ее компонентов составляют  $c_{Ti} > 20\%$ ,  $c_{Fe} > 14\%$ ,  $c_{Si} > 4\%$ ,  $c_{Zr} > 9\%$ ,  $c_{Al} > 2\%$ , сначала обогащают методом электростатической сепарации при напряжении 30 кВ. При этом целевые компоненты, титан и железо, концентрируются с 1-ой по 6-ую ячейках сепаратора. В 1-4-ой ячейках получают продукт, в котором  $c_{Ti} > 30\%$ ,  $c_{Fe} > 20\%$ ,  $c_{Si} < 2\%$ ,  $c_{Zr} < 4\%$ ,  $c_{Al} < 2\%$ . Его направляют на флотационное извлечение основных компонентов.

Промпродукты из 5-6-й ячеек используют в процессе повторной электростатической сепарации при напряжении 25 кВ, а обедненная титаном и железом фракция (хвосты)

накапливается в 7-10-ой ячейках электростатического сепаратора. Эту фракцию направляют на флотацию для извлечения остаточных количеств титана и железа.

При повторной электростатической сепарации (напряжение 25 кВ) в 1-6-ой ячейках получают обогащенные титаном и железом продукт и промпродукт, а в 7-10-й ячейках накапливаются хвосты, из которых методом флотации выделяют Zr и Si. Образовавшиеся в процессе флотации хвосты накапливают в отвалах. Промпродукт из 5-6-й ячеек возвращают в начало процесса, поскольку при этом обеспечивается полнота отделения титана и железа от примесей.

Продукт, образовавшийся в 1-4-ой ячейках после электростатической сепарации при 25 кВ, объединяют с аналогичным продуктом после сепарации при 30 кВ и направляют на флотацию. При проведении этого процесса в пенной фракции образуется титановый концентрат и камерный продукт, который объединяют с промпродуктом из 5-6-ой ячеек после сепарации при 25 кВ и рециркулируют в начало процесса.

Образовавшийся при флотации титановый концентрат после его отмывки от флотореагентов и сушки поступает на электромагнитную сепарацию, в процессе которой обладающий магнитными свойствами ильменит отделяется от немагнитного рутила.

Поскольку процессы флотации и электромагнитной сепарации являются ключевыми в предлагаемой схеме, рассмотрим их более подробно.

На рис. 15 представлена схема флотационного обогащения продукта из 1-4-ой ячеек, образовавшегося в процессе электростатической сепарации при напряжении 30 и 25 кВ.

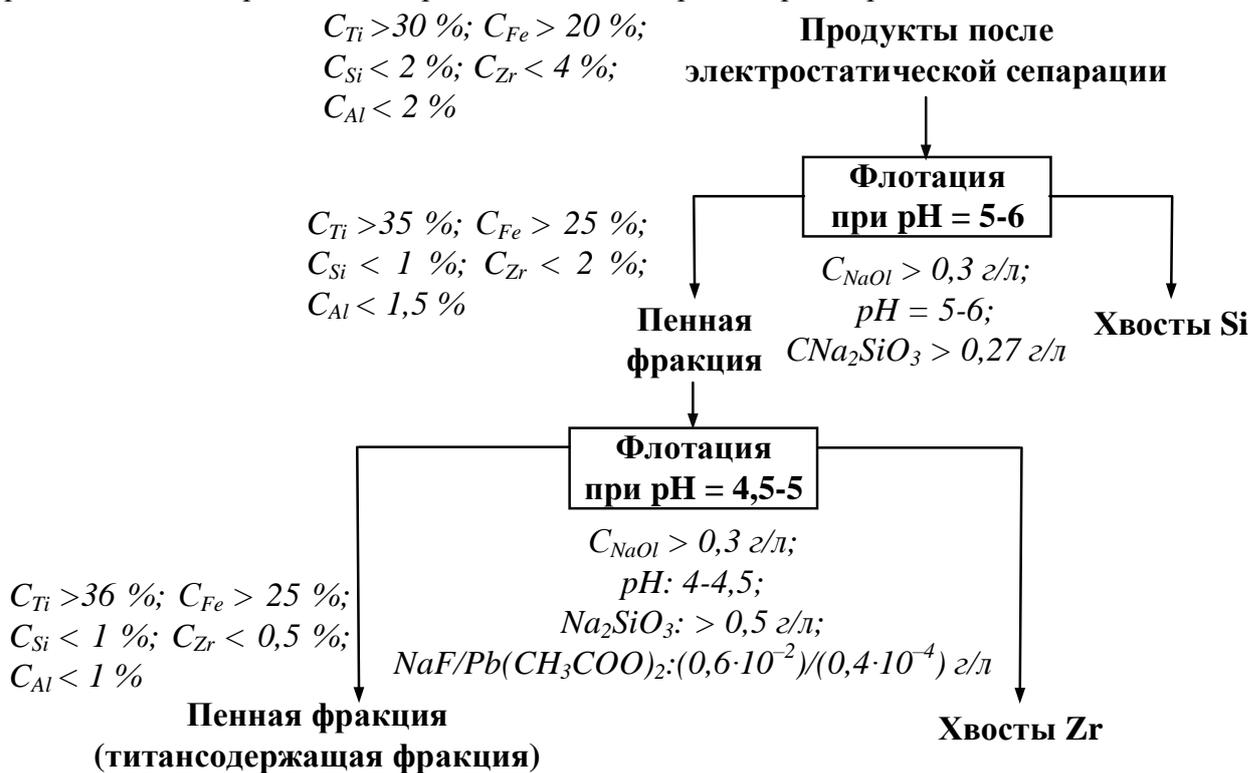


Рисунок 15 – Схема процесса флотации

Продукт после электростатической сепарации с концентрациями  $c_{Ti} > 30 \%$ ,  $c_{Fe} > 20 \%$ ,  $c_{Si} < 2 \%$ ,  $c_{Zr} < 4 \%$ ,  $c_{Al} < 2 \%$  направляется на флотацию с NaOl в слабокислой среде при pH=5-6. Для проведения этого процесса в качестве коллектора (образователя пены) применяется олеат натрия (натриевая соль олеиновой кислоты), его концентрация  $c_{NaOl} > 0,3 \text{ г/л}$ . Для улучшения показателей флотации в водную фазу в качестве ингибитора кварцевых песков добавляют  $Na_2SiO_3$  в таком количестве, чтобы его концентрация в исходном водном растворе

составляла более 0,27 г/л. В результате проведения флотации получают пенную фракцию, с концентрациями  $c_{Ti} > 35\%$ ,  $c_{Fe} > 25\%$ ,  $c_{Si} < 1\%$ ,  $c_{Zr} < 2\%$ ,  $c_{Al} < 1,5\%$ , и хвосты, обогащенные кремнием, которые сбрасывают в отвал.

Из образовавшейся пенной фракции после ее отмывки от флотореагентов в процессе повторной флотации в более кислой среде при  $pH=4,5-5$  при добавлении ингибитора кварцевых песков  $Na_2SiO_3$  и активатора процесса окисления  $Fe^{2+}$  в  $Fe^{3+}$  –  $Pb(CH_3COO)_2$  в количествах 0,5 г/л и  $0,4 \cdot 10^{-4}$  г/л соответственно во вновь образовавшуюся пенную фазу выделяют целевые компоненты (титан и железо). Ключевая особенность процесса – применение катионного активатора  $NaF$  с концентрацией  $0,6 \cdot 10^{-2}$  г/л. Основное количество  $Zr$  при этом переходит в хвосты, которые целесообразно перерабатывать для выделения  $Zr$ .

Полученную пенную (титансодержащую) фракцию после отмывки и сушки используют в процессе электромагнитной сепарации, схема которого показана на рис. 16.



Рисунок 16 – Схема электромагнитной сепарации

Концентрации компонентов в отмывтой от флотореагентов и предварительно высушенной пенной фракции составляют:  $c_{Ti} > 36\%$ ,  $c_{Fe} > 25\%$ ,  $c_{Si} < 1\%$ ,  $c_{Zr} < 0,5\%$ ,  $c_{Al} < 1\%$ . В результате проведения процесса электромагнитной сепарации при силе тока ( $I$ )  $\geq 10$  А получают магнитную фракцию (ильменитовый продукт) с концентрациями  $c_{Ti} > 35\%$ ,  $c_{Fe} > 27\%$ ,  $c_{Si} < 0,5\%$ ,  $c_{Zr} < 0,5\%$ ,  $c_{Al} < 0,5\%$ , и рутиловый концентрат 1, концентрации основных компонентов в котором составляют  $c_{Ti} > 51\%$ ,  $c_{Fe} > 4\%$ ,  $c_{Si} > 1\%$ ,  $c_{Zr} > 0,5\%$ ,  $c_{Al} > 0,5\%$ .

Затем при силе тока 8-8,5 А проводят повторную магнитную сепарацию магнитной фракции, образовавшейся на предыдущей стадии обогащения. При этом образуется ильменитовый концентрат, содержащий  $c_{Ti} > 32\%$ ,  $c_{Fe} > 30\%$ ,  $c_{Si} < 0,5\%$ ,  $c_{Zr} < 0,5\%$ ,  $c_{Al} < 0,5\%$ , и рутиловый концентрат 2, содержание основных компонентов в котором составляет  $c_{Ti} > 52\%$ ,  $c_{Fe} > 5\%$ ,  $c_{Si} > 0,5\%$ ,  $c_{Zr} > 0,5\%$ ,  $c_{Al} > 0,5\%$ .

Таким образом при обогащении ильменитовых руд месторождения Ха Тинь по предложенной схеме получают ильменитовый и рутиловый концентраты содержание основных компонентов в которых соответствует самым «жестким» рыночным требованиям. Эти концентраты в дальнейшем могут быть использованы в процессах их химической переработки для получения как титанового пигмента, так и металлического титанового порошка.

**В заключении** подведены итоги выполненного исследования, изложены рекомендации по совершенствованию процесса обогащения ильменитовых руд с использованием процессов магнитной сепарации и флотации.

## ВЫВОДЫ

По итогам выполненного исследования сделаны следующие выводы:

1. На пилотных установках проведены исследования и выполнено научное обоснование возможности применения процессов электростатической и магнитной сепарации, а также флотации для обогащения ильменит-рутиловых руд месторождения Ха Тинь (Вьетнам).

2. В процессе электростатической сепарации показано, что находящиеся в минералах титан и железо хорошо отделяются от основных примесных компонентов минералов – кремния, циркония и алюминия. Элементы с большей атомной массой, например цирконий, отделяются от целевых компонентов гораздо хуже, чем более легкие примеси, входящие в состав минералов (кремний и алюминий). Так, при увеличении напряжения на электродах от 25 до 35 кВ концентрация циркония в 4-6-ой ячейках уменьшается с 53 до 22 %, соответственно увеличиваясь 8-10-ой ячейках с 10 до 21 %. Эффективность отделения кремния и алюминия примерно в 1,5-1,6 раз выше.

3. Обогащение ильменитовой руды магнитной сепарацией проводят в 2 этапа при постепенном уменьшении силы тока с 11 до 6 А. Сначала процесс проводят при высокой силе тока – 10 и 9 А и выделяют максимальное количество титансодержащих продуктов из руды. Затем для увеличения концентрации и степени обогащения силу тока уменьшают до 6 и 7 А. В этих условиях получают ильменитовый концентрат, содержащий более 50 %  $TiO_2$  со степенью обогащения титана менее 35 %. В результате получают концентрат, содержащий более 50 %  $TiO_2$  со степенью обогащения титана ~35 %. Образовавшиеся немагнитные продукты (хвосты) возвращают на первую стадию магнитной сепарации.

4. При проведении флотации в течение 10 мин степень обогащения стремится к максимальному значению – 78 %, однако концентрация титана в обогащенной фракции снижается за счет попадания в нее примесей. Наилучшие показатели достигаются в течение 5-10 мин, а оптимальное время проведения процесса составляет 8-9 мин. Процесс флотации протекает только при концентрации олеата натрия не менее 0,27 г/л. При этом концентрация титана в пенной фракции достигает 32 %, а степень обогащения – 80 %. Процесс флотации ильменитовой руды лучше проводить в слабокислой или нейтральной средах (при  $pH = 5-7$ ).

5. Кислотность среды – один из ключевых параметров флотации. При обогащении только флотационным методом оптимальная величина кислотности достигается при  $pH$  среды от 5,5 до 7. При этом концентрация  $NaOH$  составляет 0,36 г/л, степень обогащения более 77 % и концентрация титана достигает 32 %. Эффективность флотации зависит от концентрации титана в руде. Если концентрация титана выше 25 %, то степень обогащения практически не изменяется и составляет > 80 %.

Концентрация титана в обогащенном продукте возрастает гораздо быстрее с 39 до 44 % (примерно на 5 %), если в руде его содержание не превышает 40 %. При концентрации титана в руде более 40 % его концентрация в обогащенной фракции увеличивается гораздо медленнее, хотя степень обогащения по-прежнему была высокой и достигала 86 %.

6. При обогащении с использованием нескольких методов, например применяя электростатическую и электромагнитную сепарацию, а также флотацию процесс лучше проводить в более кислой среде в диапазоне  $pH$  от 4,5 до 6. В этих условиях эффективность использования всех применяемых добавок возрастает и, в результате, образуются ильменитовый концентрат с высоким содержанием титана, составляющим не менее 32 %.

7. С увеличением концентрации силиката натрия от 0,18 до 0,36 г/л степени обогащения титана и железа уменьшаются незначительно – с 80 до 70 %. В этих условиях степени обогащения циркония и кремния падает гораздо сильнее – с 68 до 5 % (в 12-14 быстрее). Поэтому  $Na_2SiO_3$  является эффективной добавкой в процессе флотации для отделения целевых компонентов (титана и железа) от примесей – циркония и кремния. Таким образом для повышения эффективности удаления  $Si$  и  $Zr$  из титановой фракции

концентрация  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  должна быть не менее 0,3 г/л. При изучении влияния добавки ацетата свинца показано, что наибольшая эффективность флотации ильменита достигается в диапазоне  $\text{pH} = 6-8$  при степени обогащения более 80 %. Минимальная концентрация  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , необходимая для проведения процесса, составляет  $\sim 0,35-0,4$  г/л.

8. Для улучшения флотации ильменита в качестве ингибитора анионов применяют фторид натрия. При концентрации  $\text{NaF}$  равной 0,5-0,6 г/л степень обогащения ильменитовой руды приближается к 82 %. В кислой среде, при  $\text{pH} = 5-6,5$ , обеспечивается максимальная эффективность флотации. При этом степень обогащения ильменита превышает 80 %, а при  $\text{pH} = 5-6$  достигает  $\sim 82$  %.

9. Разработанная комбинированная схема обогащения ильменитовых руд позволяет получить ильменитовый концентрат, содержащий не менее 32 % титана, а также рутиловый концентрат, содержащий более 45 % титана.

#### **Основные результаты опубликованы в работах:**

1. Ле Ш.Х., Карелин В.А., Жерин И.И., Карелина Н.В., Киеу Б.Т. Обогащение и переработка ильменитовых руд из Вьетнама // Химия в интересах устойчивого развития. – 2022. – Т. 30. – № 3. – С. 264-273.

2. Карелин В.А., Ле Ш.Х., Карелина Н.В., Ле Х.Т.М. Процессы электростатической сепарации и флотации в обогащении ильменитовых руд из Вьетнама и химическая переработка полученных концентратов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333. – № 2. – С. 38-52.

3. Карелин В.А., Ле Х.Ш., Карелина Н.В., Киеу Б.Т., Ле Х.Т.М. Исследование напряжения разложения системы  $\text{K}_2\text{TiF}_6\text{-LiF-NaF-KF}$  // Бутлеровские сообщения англо-русскоязычный химический журнал: / Научный фонд им. А. М. Бутлерова (НФБ). – 2022. – Т. 71. – № 8. – С. 51-58.

4. Karelin V.A., Le S.H., Karelina N.V., Strashko A.N., Sazonov A.V., Le H.M.T. Thermodynamics and Kinetics Research of the Fluorination Process of the Concentrate Rutile // Metals. – 2021. – V. 12. – № 1. – Article Number 34.

5. Ле Ш.Х., Киеу Т.Б., Карелин В.А., Жерин И.И., Карелина Н.В., Смороков А.А. Применение процесса флотации для обогащения ильменитовых руд из Вьетнама. // Бутлеровские сообщения. – 2021. – Т. 67. – № 8. – С. 1-9.

6. Ле Ш.Х., Киеу Т.Б., Карелин В.А., Жерин И.И., Смороков А.А., Карелина Н.В. Особенности обогащения вьетнамских ильменитовых руд методом магнитной сепарации // Вестник КузГТУ. – 2021. – № 4. – С. 41-48.

7. Le S.H., Karelina N.V., B.T. Kieu, Karelin V.A., Zherin I.I. Application of electrostatic and electromagnetic separation for beneficiation of ilmenite ores from Vietnam // International Journal of Electronics and Communication Engineering (IJECE). – 2022. – V. 11. – Issue 1. – P. 15-29.

8. Ле Ш.Х., Киеу Т.Б., Карелин В.А. Применение процесса магнитной сепарации для обогащения вьетнамских ильменитовых руд // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 125-летию со дня основания Томского политехнического университета (г. Томск, 17-20 мая 2021 г.). В 2 т. Т. 2 / Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2021. – С. 117-118.

9. Le Hai Son, Le Thi Mai Huong, Karelina N.V., Karelin V.A.; Research of the fluorination process of Rutile concentrate // Vietnam conference on nuclear science and technology (Ha Long City, Quang Ninh, Vietnam, 07-09 august 2019). Institute for Technology of Radioactive and Rare Earth Elements (ITRRE). – Hanoi: Publishing house ITRRE, 2019. – P. 231-232.