

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТИТАНОМАГNETИТОВОЙ РУДЫ И ПРОДУКТОВ ЕЁ ОБОГАЩЕНИЯ КРАПИВЕНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

В химико-аналитической лаборатории института «Механобрчермет» проводились исследования по изучению химического состава титаномагнетитовой руды Крапивенского месторождения, с целью выбора наиболее эффективных способов разложения материала, а также методов анализа по известным методикам, но с учетом некоторых особенностей титаномагнетитового сырья.

Титан встречается в рудах в виде двуокиси TiO_2 или титаномагнетита $FeO \cdot TiO_2$, в титаномагнетитах содержание титана может достигать до 31%, поэтому химический анализ титаномагнетитовых руд отличается от известных схем анализа железорудного сырья и силикатных пород [1].

В ходе химического анализа титан частично выделяется с кремневой кислотой вследствие гидролиза титановых солей с выделением гидроокиси титана; в присутствии перекиси водорода количество титана в осадке кремниевой кислоты значительно уменьшается. Перекись водорода в кислых растворах образует с титаном комплексное растворимое соединение $[TiO \cdot (H_2O_2)]^{2+}$, окрашивающее растворы в характерный желто-оранжевый цвет при малых содержаниях титана (~ до 5%), и в оранжево-красный - при больших (более 5%). Для разрушения пероксидного комплекса титана, раствор кипятят в течение 10-15 мин. Оставшийся в растворе титан после разрушения перекиси водорода количественно выделяется с осадком полуторных окислов при их осаждении аммиаком. Таким образом, по ходу анализа титан приходится отделять от кремнезема и элементов, осаждаемых аммиаком (Al_2O_3 , Fe_2O_3 и др.) [2].

Приступая к химическому анализу титаномагнетитовой руды, сначала необходимо определить из отдельных навесок общее содержание железа и титана; это позволит ориентироваться в последующем выборе методов анализа.

В лабораторию поступили пробы: исходная титаномагнетитовая руда и продукты её обогащения; в исходной руде проводили полный химический анализ, в продуктах её обогащения - сокращенный, определяли $Fe_{общ}$, TiO_2 , P_2O_5 .

Следует также отметить, что титановые руды могут с трудом разлагаться в кислотах, но многие титаномагнетиты вполне растворимы в соляной кислоте, поэтому при определении железа общего бихроматным методом было проверено два способа разложения навески материала: кислотное разложение и разложение пробы спеканием, с тем, чтобы выбрать наиболее оптимальный способ.

Суть кислотного разложения титаномагнетитовой руды при определении железа общего состоит в том, что навеску пробы растворяли в соляной кислоте с добавлением фтористоводородной кислоты. Для ускорения растворения прибавляли раствор олова хлористого (II) в таком количестве, чтобы раствор оставался бесцветным к концу растворения, далее вели анализ, как описано в методике [3]. При разложении титаномагнетитовой руды спеканием, навеску руды спекали с 1,5 г смеси для спекания, состоящей из углекислого натрия, муки и окиси магния в соотношении 3:2:0,5, спекание вели при температуре 850°C в течение 20-30 мин. Результаты анализа по двум способам разложения титаномагнетитовой руды при определении железа общего приведены в табл. 1.

Таблица 1

Способ разложения навески	Массовая доля железа общего, %					
	Кислотное разложение	25,9	27,3	28,4	30,0	26,5
Разложение спеканием	25,8	27,2	28,4	30,2	26,5	28,7

Как видно из таблицы, способ кислотного разложения можно считать удовлетворительным и менее трудоемким, в сравнении со спеканием, что значительно облегчает работу аналитика при проведении экспрессных или сокращенных анализов.

При определении двуокиси кремния в титаномагнетитовой руде применяли гравиметрический метод, основанный на выделении кремневой кислоты в присутствии желатина из солянокислого раствора с добавлением перекиси водорода [3]. При проведении данного анализа навеску руды (0,5г) спекали с 0,7 г углекислого натрия при 950-1000°C в течение 40 мин, спек растворяли в соляной кислоте, разбавленной 1:1, при растворении спека, в пробы добавляли перекись водорода 1 см³, и после растворения спека такое же количество перекиси, чтобы избежать гидролиза титана. Полученный, после фильтрования, осадок всегда бывает загрязнен небольшими количествами титана, железа, алюминия и некоторых других элементов, присутствующих в титаномагнетитовой руде. Чтобы учесть количество примесей, прокаленный осадок обязательно обрабатывают фтористоводородной и серной кислотами. При этом кремний улетучивается в виде четырехфтористого кремния, а примеси после прокаливания при 1000-1100°C взвешиваются в виде соответствующих окислов. Содержание двуокиси кремния находят по разности между общей массой выделенного кремния и массой примесей. Остаток примесей доплавляют с 1 г пиросерникоислого калия при 650-700°C, плав выщелачивают и присоединяют к фильтрату. Фильтрат, после выделения SiO₂, мы использовали для определения окиси кальция и окиси магния комплексонометрическим методом.

Определение двуокиси титана проводили фотометрическим методом [3]. Метод основан на образовании окрашенного в желтый цвет устойчивого соединения четырехвалентного титана с диантипирилметаном в кислой среде. Так как партии технологических проб титаномагнетитового материала (концентраты, хвосты, магнитный продукт, немагнитный продукт), поступающих в лабораторию, состоят из материалов с различным содержанием двуокиси титана, то для ускорения работы аналитиков, при проведении данного анализа, были проведены исследования по подбору оптимальных величин навесок для сплавления, аликвотных частей, стандартных растворов для построения градуировочного графика и кювет для измерения оптических плотностей окрашенных растворов, в зависимости от содержания титана.

Для определения двуокиси титана до 15% использовался метод прямой фотометрии. Для определения высоких содержаний TiO₂ (до 40%) применяли метод дифференциальной фотометрии, где в качестве раствора сравнения использовали раствор, содержащий 3 см³ или 5 см³ стандартного раствора 0,04 мг/см³ TiO₂. Точность определения при дифференциальном способе измерения повышается, так как позволяет избежать разбавлений, которые могут служить источником ошибок. Рекомендуемая масса навески, объем аликвоты, стандартные растворы двуокиси титана для построения градуировочного графика, величина кюветы и растворы сравнения приведены в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля TiO ₂ в пробе, %	Разбавление, см ³	Навеска, г	Аликвотная часть, см ³	Стандартный раствор TiO ₂ , мг/см ³	Кювета, мм	Раствор сравнения
До 1	250	0,1	50	0,02	50	вода
Св.1 - 5		0,1	10	0,02	30	вода
5-10		0,1	5	0,02	20	фоновый
10-15		0,1	5	0,04	20	фоновый
15-30		0,05	5	0,04	10	Р-р,сод., TiO ₂

В результате вышеописанных исследований были выполнены следующие анализы: полный химический анализ исходной титаномагнетитовой руды Крапивенского месторождения и сокращенные анализы продуктов её обогащения.

Результаты полного химического анализа исходной титаномагнетитовой руды Крапивенского месторождения приведены в табл. 3. Результаты выборочных сокращённых химических анализов продуктов обогащения титаномагнетитовой руды Крапивенского месторождения приведены в табл. 4.

Таблица 3

Наименование пробы	Определяемые компоненты, %															
	Fe _{общ}	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	V ₂ O ₅	P ₂ O ₅	F	п.п.п.
исходная	25,9	30,0	6,92	5,0	0,039	7,1	27,0	0,45	10,39	7,67	0,61	0,18	0,068	3,20	0,03	1,34
продолжение	S _{общ}	CO ₂	S сульфат.	S пиритная	S пирротин.	Fe _{гем} + гидроокисл.	Fe карб. + сил.	Fe _{мг}								
исходная	0,25	0,48	0,19	0,04	0,02	2,3	19,6	4,0								

Таблица 4

Наименование пробы	TiO ₂	Fe _{общ}	P ₂ O ₅
Исходная руда	12,48	38,6	4,41
Исходная руда	6,89	25,8	3,15
Магнитный продукт	21,0	50,4	1,37
Немагнитный продукт	22,52	53,0	1,03
Продукт, тяж. фракция	11,26	36,2	2,10
Немагнитный продукт	0,86	7,1	8,48
Магнитный продукт	21,26	51,9	1,22
Немагнитный продукт	10,87	34,8	2,09
Концентрат	30,05	52,5	1,2
Хвосты	7,9	30,0	3,68

ЛИТЕРАТУРА:

1. Анализ железных, марганцевых руд и агломератов / Ю.С. Ляликов, Н.С.Ткаченко, А.В. Добржанский, В.И. Сакунов.- М.: Металлургия, 1966.
2. Анализ минерального сырья / Под общ. ред. Ю.Н. Книпович, Ю.В. Морачевского.-Л.: Издательство химической литературы, 1959.
3. ГОСТ 18262.0-88 - ГОСТ 18262.15-88. Руды титаномагнетитовые, концентраты, агломераты и окатыши.