

в России — более 8 тыс. По данным ГИС-анализа в выступах докембрийского фундамента, террейнах пассивной и активной континентальных окраин размещено практически равное количество объектов (30 %), а в коллизионной обстановке — 9 % общего количества.

Показано, что в результате анализа геофизических моделей земной коры выявлено сходство геодинамических обстановок формирования невадийских и сакындинских МЗКТ, что подтверждает высокие перспективы открытия крупных месторождений в этом арктическом районе Якутии. Новые рудные районы с МЗКТ прогнозируются на всем протяжении Черско-Полоуэнского покровно-складчатого пояса (Колымской петли).

Приведенные в статье материалы показывают высокие перспективы открытия на Северо-Востоке России новой металлогенической провинции месторождений золота Карлинского типа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-05-70001) «Изучение геологических и геодинамических обстановок формирования крупных месторождений стратегических металлов Арктической зоны России: выводы для прогнозирования и поисков новых месторождений».

ЛИТЕРАТУРА

1. Волков, А.В. Геолого-генетическая модель месторождений золота Карлинского типа / А.В. Волков, А.А. Сидоров // Литосфера. — 2016. — № 6. — С. 145–165.
2. Баранов, В.В. Рифовые системы в силуре и раннем девоне Северо-Востока Азии / В.В. Баранов // Отечественная геология. — 2007. — № 5. — С. 43–50.
3. Константиновский, А.А. Осадочные формации Верхоянского пояса и обстановки их накопления / А.А. Константиновский // Литология и полезные ископаемые. — 2009. — № 1. — С. 65–86.
4. Кутыгин, Р.В. Основные черты стратиграфии и палеогеографии нижнедугалахского регионального подъяруса пермской системы Якутии / Р.В. Кутыгин // Природные ресурсы Арктики и субарктики. — 2018. — Т. 25. — №3. — С. 5–21.
5. Парфенов, Л.М. Континентальные окраины и островные дуги мезозойского северо-востока Азии / Л.М. Парфенов. — Новосибирск: Наука, 1984. — 192 с.
6. Поспелов, И.И. Геодинамические условия формирования и перспективы поисков золоторудных месторождений типа Карлин в северо-восточной Якутии / И.И. Поспелов, А.Г. Буянкин, А.Н. Краснов // Вестник Госкомгеологии РС(Я). — 2002. — № 2. — С. 14–18.
7. Bassin, C. The Current Limits of Resolution for Surface Wave Tomography in North America / C. Bassin, G. Laske, G. Masters // EOS Trans. AGU. — 2000. — V. 81. — № 48. Fall Meet. Suppl., Abstract F897 (<http://mahj.ucsd.edu/Gabi/rem.html>).
8. Berger, V.I. Sediment-Hosted Gold Deposits of the World-Database and Grade and Tonnage Models / V.I. Berger, D.L. Mosier, J.D. Bliss, B.C. Moring / Open-File Report 2014–1074, June 2014, Virginia, Reston: U.S. Geological Survey, 2014. — 46 p.
9. Bouman, J. GOCE gravity gradient data for lithospheric modeling. Int. J. / J. Bouman, J. Ebbing, S. Meekes et al. // Appl. Earth Obs. Geoinform. — 2015. — vol. 35. — pp. 16–30.
10. Cammarano, F. Global thermal models of the lithosphere / F. Cammarano, M. Guerri // Geophys. J. Int. — 2017. — V. 210. — P. 56–72.
11. Laske, G., Masters, G., Reif, C., CRUST 2.0: A New Global Crustal Model at 2 Ч 2 Degrees, 2000. / G. Laske, G. Masters, C. Reif. (<http://igppweb.ucsd.edu/~gabi/rem.html>)
12. Sampietro, D. The GEMMA crustal model: First validation and data distribution / D. Sampietro, M. Reguzzoni, N. Negretti / ESA SP, 2013. — 722p.

© Волков А.В., Галямов А.Л., 2020

Волков Александр Владимирович // tma2105@mail.ru.
Галямов Андрей Львович // alg@igem.ru.

Герасимова Л.Г., Николаев А.И., Артеменков А.Г.
(ИХТРЕМС КНЦ РАН, г. Апатиты)

ПЕРОВСКИТ — ПЕРСПЕКТИВНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ТИТАНА И ТИТАНОСОДЕРЖАЩЕЙ ПРОДУКЦИИ

*Механоактивация гидратированного продукта (ГП), выделенного при обработке перовскита азотной кислотой, ведет к диспергированию частиц, аморфизации их поверхности и образованию микродефектов, что значительно увеличивает его химическую активность при взаимодействии с серной кислотой. Механоактивацию целесообразно проводить в течение 4–5 ч., что связано с повышенной твердостью компонентов ГП (рутил и анатаз). Степень извлечения компонентов в сернокислотную жидкую фазу повышается до 80–85 % по TiO₂. Полученные результаты могут быть использованы при реализации азотно-сернокислотного варианта технологии перовскита с получением функциональных титаносодержащих материалов. **Ключевые слова:** перовскит, гидратный продукт, механоактивация, аморфизация частиц, кислотная обработка, функциональные материалы.*

Gerasimova L.G., Nikolaev A.I., Artemenkov A.G. (IHTRIMS KSC RAS, Apatity)

PEROVSKIT — A PERSPECTIVE RAW MATERIAL FOR THE PRODUCTION OF TITANIUM AND TITANIUM-CONTAINING PRODUCTS

*The mechanical activation of a hydrated product (GP), isolated during the treatment of perovskite with nitric acid, leads to the dispersion of particles, amorphization of their surface and the formation of microdefects, which significantly increases its chemical activity during interaction with sulfuric acid. It is advisable to carry out mechanical activation for 4–5 hours, which is associated with increased hardness of the components of GP (rutile and anatase). The degree of extraction of the components in the sulfuric liquid phase rises to 80–85 % in TiO₂. The results can be used to implement the nitric-sulfuric acid version of perovskite technology to obtain functional titanium-containing materials. **Keywords:** perovskite, hydrated product, mechanical activation, amorphization of particles, acid treatment, functional materials.*

Работы, связанные с кислотными способами переработки титано-редкометалльного сырья, в частности перовскита, проводятся в Институте химии Кольского научного центра РАН уже в течение длительного времени [5, 3, 9]. Основная задача, которую решают исследователи — это достижение максимальной степени перевода компонентов из минерала в состояние удобное для их разделения. Среди многочисленных вариантов особое место занимает технология, основанная на азотнокислотном разложении перовскитового концентрата, которое осуществляют в атмосферных

Таблица 1

Состав исходного перовскитового концентрата по основным компонентам, масс. %

Компонент	TiO ₂	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	CaO	ThO ₂	TR ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
содержание масс. %	53.75	1.22	0.084	30.43	0.078	3.3	3.31

Таблица 2

Фазовый состав образцов после их сушки при 110 °С

№оп	Добавка NH ₄ HF ₂ , %	С _{ННОЗ} , %	ППП, %	Фазовый состав (РФА), масс. %		
				анатаз	рутил	перовскит
1	0	50	6.5	52	—	48
2	1	50	4.4	55	5	40
3	3	50	5.0	70	10	20
4	5	50	2.3	30	25	45

условиях или в автоклаве [7, 1] с переводом титана в титановые соли или вместе с редкими металлами в гидратный продукт (ГП), которые в дальнейшем перерабатываются с получением диоксида титана [2]. Следует отметить, что степень разложения концентрата в условиях повышенного давления возрастает, а временные характеристики процесса значительно снижаются. Однако структурные особенности титанового продукта не позволяют при последующей его серноокислотной обработке полностью перевести титан(IV) в раствор для последующего получения пигментного диоксида титана. Проведение процесса при обычном давлении протекает значительно медленнее в течение 28–30 ч и сопровождается образованием ГП с рыхлой (несформированной) структурой, что затрудняет его отделение и не обеспечивает его должной «чистоты». В этих условиях степень разложения концентрата не превышала 75 %. Опубликованы данные по гидрофторидной технологии разложения титаносодержащих концентратов: перовскитового концентрата [6], лопарита [3], лейкоксена [8], рутила [4]. Однако реализация этих технологий не позволяет решить всех проблем, связанных с рациональным разделением основных компонентов, содержащихся в титано-редкометалльном сырье. Поэтому, на наш взгляд, рациональнее было бы усовершенствовать существующий и достаточно глубоко проработанный азотно-серноокислотный способ переработки перовскита.

Цель данных исследований заключалась в повышении технологичности процесса разложения перовскита азотной кислотой в атмосферных условиях путем добавки фторсодержащего реагента или путем механоактивации промежуточных продуктов, в частности ГП.

Экспериментальная часть

В табл. 1 приведен состав перовскитового концентрата, который получен в Горном институте КНЦ РАН по схеме, исключая флотацию.

В перовскитовый концентрат добавляли порошок бифторида аммония NH₄HF₂ (БФА) в количестве 0–5 масс. % по отношению к массе концентрата загружали в раствор азотной кислоты концентрации 50 % HNO₃. Объемный расход кислоты к массе кон-

центра V_ж:T = 4,5:1. Далее пульпу постепенно нагревали до кипения (113–115 °С) и выдерживали при перемешивании в течение 10 ч с возвратом паро-газовой фазы в зону реакции. По окончании нагревания реакционную суспензию охлаждали и фильтровали, осадок промывали методом водной репульсации с удалением маточного раствора. Полученный продукт ГП, фильтрат и промывка были объектами наших исследований, цель которых за-

ключалась в определении влияния добавки фтора на степень разложения концентрата и на распределение компонентов по формирующимся при разложении фазам. Исследование образцов исходных материалов, промежуточных и конечных продуктов проводилось с использованием химических и физико-химических методов. Фазовый состав определяли с помощью рентгенофазового анализа. Рентгенограммы снимались на приборе Shimadzu. Удельную поверхность определяли на приборе TriStar 3020 по методу BET с адсорбцией азота.

При взаимодействии перовскита с азотной кислотой в жидкую фазу вначале выщелачиваются титан и редкие металлы, расположенные на внешней поверхности кристаллической решетки минерала. Медленнее протекает выщелачивание экранированных кальция, РЗЭ. Из-за низкой растворимости выщелоченные в азотнокислотную жидкую фазу титан, редкие металлы и железо(III) осаждаются в виде гидроксида. Причем они частично осаждаются на поверхности частиц минерала, тем самым резко замедляя процесс его разложения, переводя его из внешнедиффузионной стадии во внутридиффузионную (рис. 1).

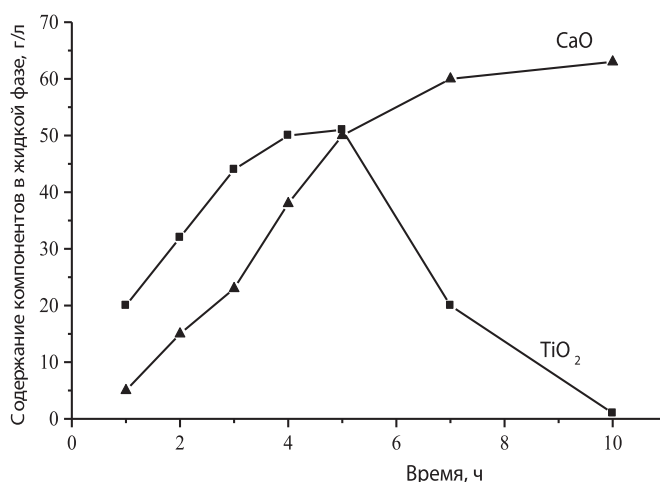


Рис. 1. Поведение титана и кальция при взаимодействии концентрата с азотной кислотой

Таблица 3
Степень извлечения компонентов в ГП, масс. %

Компоненты	1	2	3	4
CaO	48,9	40,8	20,3	45,0
TiO ₂	92,0	98,8	100	89,0
Fe ₂ O ₃	25,8	65,7	56,7	38,2
La ₂ O ₃	54,0	50,6	21,4	41,0
CeO ₂	56,0	51,7	20,8	48,5
ThO ₂	24,9	15,6	19,9	33,0

Таблица 4
Степень извлечения компонентов в жидкую фазу (фильтрат + репульпат)

Компоненты	1	2	3	4
	Степень извлечения в фильтрат(ф)+репульпат(р), масс. %			
CaO	34,2	44,61	63,6	42,8
TiO ₂	1,67	0,40	0,30	1,06
Fe ₂ O ₃	89,0	88,9	78,8	88,6
La ₂ O ₃	72,0	81,9	90,2	—
CeO ₂	74,1	79,9	88,4	—
ThO ₂	66,0	93,4	84,6	58,5

Примерное содержание фаз в ГП, полученного после разложения концентрата, приведено в табл. 2.

С возрастанием количества, введенного в концентрат бифторида аммония, значение потерь при прокаливании (ППП) снижается более чем в два раза. Это свидетельствует о том, что массовая доля гидроксидного продукта в осадке уменьшается, а нескрытого концентрата увеличивается. Фтор по данным химического анализа в прокаленных осадках отсутствует, что означает отсутствие в них CaF₂. Присутствие бифторида аммония в концентрате и соответственно в азотнокислотной реакционной массе оказывает влияние на структурирование гидроксидного осадка. Увеличение расхода фторсодержащего реагента (от 0 до 5 масс. %) сопровождается ростом степени его рутинизации от 0 до 25 %. Судя по содержанию в осадках кальция (CaO) можно судить и о степени разложения концентрата (табл. 3).

С учетом данных табл. 3 степень разложения концентрата: 1 — 50 %; 2 — 59,2 %; 3 — 79,7 %; 4 — 55 %. Показатели извлечения РЗЭ из концентрата подтверждают приведенные выше значения степени его разложения. Резкое снижение степени разложения перовскита в опыте 4 с расходом БФА 5 % объяснить на данный момент не представляется возможным. В работах [10] авторы ут-

Таблица 5
Условия осаждения и характеристика осадка ГП (просушены при 100 °С)

Условия получения ГП	Фазовый состав осадка, масс. %	Общие потери массы после сушки и прокаливания при 850 °С, масс. %
при атмосферном давлении (ГП-I)	рутил — 35, анатаз — 50, перовскит — 15	8,2 %
при повышенном давлении (ГП-II)	рутил — 75, анатаз — 15, перовскит до 5–7	3,5 %

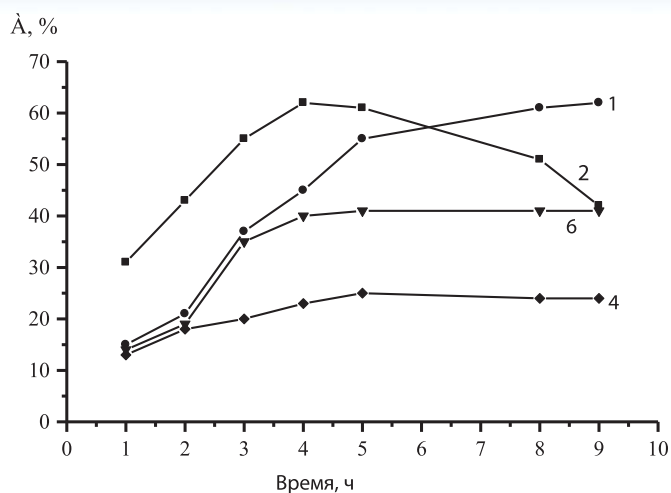


Рис. 2. Изменение степени извлечения титана(IV) в жидкую фазу (А, %) от времени растворения. (Номера кривых соответствуют номерам опытов в табл. 2).

верждают, что титан(IV) с БФА образует растворимые в воде соединения в виде аммонийного фторида титана. Если учесть, что этот факт имеет место в наших экспериментах, то максимальные потери титана при водной репульсации (промывке) осадка после разложения перовскита составят не более 3 %. Эта величина незначительно влияет на показатель степени разложения (табл. 4).

Жидкие азотнокислотные объекты использованы для получения железо-ториевого кека и концентрата РЗЭ [7].

Гибридный азотно-серноокислотный вариант переработки наряду с преимуществами (отделение радиоактивных и редкоземельных элементов в виде жидкой фазы в «голове» процесса, удобной к ее дальнейшей переработке и захоронению активных отходов) имеет и недостатки — низкая растворимость ГП в серной кислоте для дальнейшей переработки с получением различных соединений титана и редких металлов. Для инициирования этого процесса предложен прием механического высокоэнергетического воздействия (МА) на ГП. Условия получения ГП и его фазовый состав приведен в табл. 5.

Обсуждение результатов

Интерпретацию результатов проводили по основному компоненту — TiO₂. Навеску ГП, выделенного из перовскита в атмосферных условиях и в автоклаве загружали в нагретый до 70–80 °С раствор серной

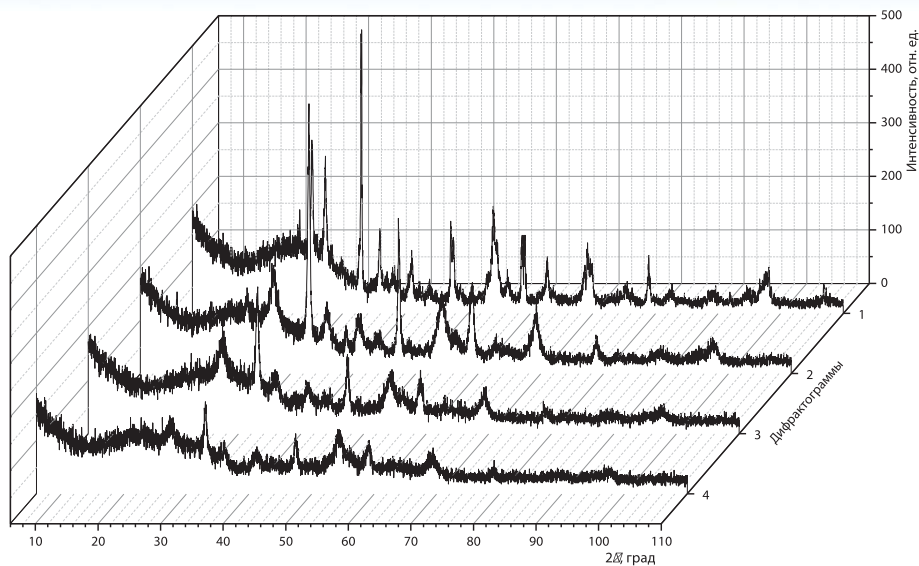


Рис. 3. Дифрактограммы ГП-I: 1 — без МА; 2, 3, 4 МА в течение, соответственно 2, 5 и 10 ч

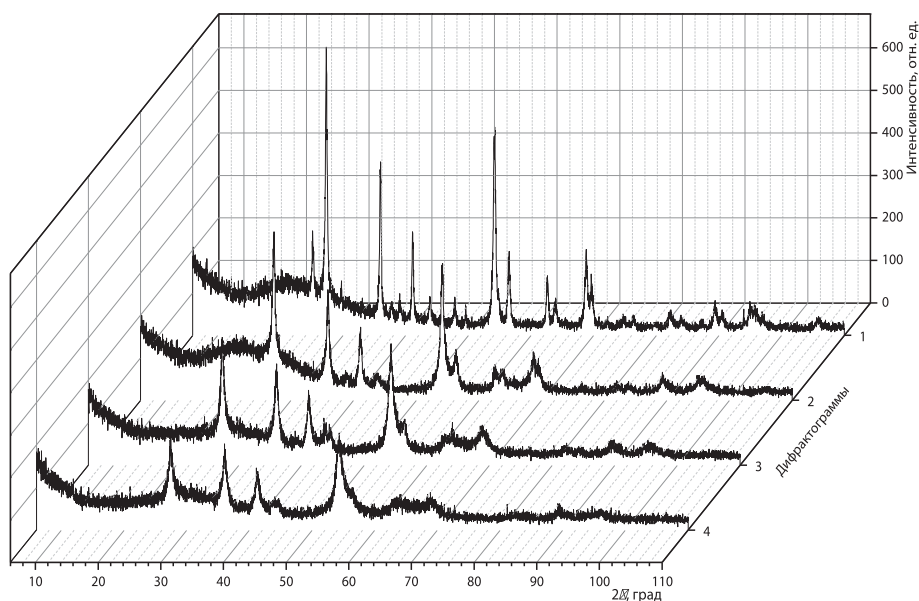


Рис. 4. Дифрактограммы ГП-II: 1 — без МА; 2, 3, 4 МА в течение, соответственно 2, 5 и 10 ч

кислоты концентрации 700–900 г/л H_2SO_4 . Расход кислоты из расчета достижения отношения массы концентрата к объему кислоты равного 1:4–6. Пульпу нагревали до кипения. Через 10 ч кипячения реакционную массу охлаждали и фильтрованием отделяли не растворившийся остаток. На рис. 2 представлена зависимость степени извлечения титана от продолжительности процесса растворения.

Для механоактивации ГП использовали планетарную мельницу Fritsch — Pulverisette-7. Скорость вращения барабанов мельницы — 650 об/мин, соотношение массы шаров к массе материала = 10:1, продолжительность обработки 2, 5 и 10 ч [10]. Низкая растворимость ГП обусловлена преимущественно присутствием рутила с плотной структурой. Воздействие

мельющих тел на обрабатываемый материал сопровождается изменением крупности частиц, нарушением структурного порядка зерен вплоть до появления дефектов и трещин в кристаллах вещества. На рентгенограммах исследуемых образцов этот факт выражается уширением характерных пиков и снижением их интенсивности. Механизм морфологического генезиса в исследуемой твердофазной системе (ГП-I и ГП-II). Однако степень преобразования фаз отличается. В частности, в составе ГП-I уже после 2 ч МА практически отсутствует анатаз, а после 10 ч значительно снижается и интенсивность пика рутила (рис. 3). Морфология частиц минеральной фазы (перовскит) также изменяется в значительной степени, что связано с аморфизацией поверхности его частиц. Более прочная структура ГП-II препятствует преобразованию фаз и даже после длительного измельчения в составе осадка остается до 20 % рутила (рис. 4). Пики, относящиеся к перовскиту из-за значительной степени аморфизации поверхностного слоя частиц минерала, отсутствуют.

В табл. 6 приведены показатели поверхностных свойств ГП после его МА (Суд — удельная поверхность, $V_{пор}$ — общий объем пор).

Показатель Суд исходных образцов ГП (перед механоактивацией) равны 14,2 и 8,9 $см^2/г$ соответственно. При МА наблюдается увеличение удельной поверхности частиц за счет изменения морфологии их поверхности. Аналогичная тенденция характерна и для показателя пористости частиц.

Таблица 6
Влияние МА на поверхностные свойства ГП

ГП после МА, в течение, ч	Суд, $см^2/г$	$V_{пор}$, $см^3/г$
ГП-I	14,2	0,032
2	24,7	0,037
10	32,6	0,44
ГП-II	8,9	0,022
2	15,6	0,025
10	20,0	0,034

Изучено влияние МА на растворимость ГП в серной кислоте. Установлено, что МА заметно сокращает продолжительность индукционного периода процесса за счет повышения скорости растворения реакционно активного аморфного слоя на частицах ГП. Степень перехода титана(IV) из осадка в жидкую фазу при его взаимодействии с кислотой концентрации 700 г/л увеличивается и составляет для ГП-I 85 %, для ГП-II 66 %, что выше соответственно на 22 % и 40 %, чем при использовании не активированного ГП. При этом скорость растворения ГП-II, меньше чем ГП-I.

Выводы

В результате проведенных исследований удалось получить экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что для инициирования процесса разложения перовскитового концентрата азотной кислотой предварительно целесообразно проводить его измельчение в присутствии бифторида аммония. Показано, что добавка 2–3 масс. % NH_4HF_2 способствует более интенсивному разрушению зерен минерала за счет высокой активности реагента. Полученный при измельчении эффект способствует повышению скорости разложения и снижению продолжительности процесса в 2,5–3 раза. Также показано, что проводя предварительную обработку ГП механоактивацией, удается повысить извлечение компонентов из ГП-I и ГП-II соответственно до 85 % и 76 %. При этом происходит разложение находящегося в гидратном продукте перовскита. Использование для растворения ГП серной кислоты концентрации 900 г/л сопровождается нарушением стабильности титановой системы, что вызывает формирование титановых соединений в виде $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (СТМ). Полученные результаты могут быть использованы при усовершенствовании азотно-сернокислотного варианта технологии перовскита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Герасимова, Л.Г. Солянокислотная технология перовскитового концентрата и ее радиоактивная оценка / Л.Г. Герасимова, Н.А. Мельник, А.И. Николаев, Е.С. Щукина, В.Б. Петров, Ю.Г. Бычгина // Экология промышленных производств. — 2015. — Вып. 1(59) — С. 54–59.
2. Герасимова, Л.Г. Азотнокислотное разложение перовскита в присутствии фторсодержащего реагента / Л.Г. Герасимова, А.И. Николаев, В.Б. Петров, Ю.Г. Бычгина // Цветные металлы. — 2017. — № 5. — С. 50–53.
3. Крысенко, Г.Ф. Вскрытие перовскитового концентрата гидродифторидом аммония / Г.Ф. Крысенко, Д.Г. Эпов, М.А. Медков, П.В. Ситник, А.И. Николаев // Химическая технология. — 2015. — Т. 16. — № 4. — С. 219–223.
4. Линкевич, Е.Г. Поведение перовскита в процессе гидрометаллургического передела / Е.Г. Линкевич, С.В. Соколов // Технологическая минералогия природных и техногенных месторождений: Сб. статей IX Российского семинара по технологической минералогии. — Петрозаводск. — 2015. — С. — 33–37.
5. Митрофанова, Г.В. Оценка эффективности комплексной переработки бедных апатито-нефелиновых руд, содержащих редкие и редкоземельные металлы / Г.В. Митрофанова, Е.В. Громов, А.В. Артемьев, Е.В. Черноусенко // Цветные металлы. — 2018. — № 8. — С. 7–15.
6. Мудрук, Н.В. Выделение железо-ториевого кека из технологических растворов после азотнокислотного вскрытия перовскитового концентрата / Н.В. Мудрук, Ю.В. Коровина, И.Р. Елизарова // Цветные металлы. — 2017. — Т. 89. — № 6. — С. 63–68.

7. Николаев, А.И. Перовскитовый концентрат — перспективное нетрадиционное сырье для производства титановой и редкометалльной продукции. Комплексное использование минерального сырья (КИМС) / А.И. Николаев, Л.Г. Герасимова, В.Б. Петров, В.Г. Майоров. — 2015. — № 2. — С. 26–34.

8. Перовский, И.А. Гидротермальный синтез ситинакита на основе лейкоксена Ярегского месторождения / И.А. Перовский, И.Н. Бурцев // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО НЦ. — 2013. — № 3. — С. 16–18.

9. Sitnik, P.V. REE formation in hydrodifluoride processing of the perovskite concentrate / P.V. Sitnik, M.A. Medkov // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. — 2016. — Vol. 50. — Iss. 5. — P. 867–871.

10. Kalinkin, A.M. Effect of Mechanical Activation of Coprecipitated Precursor on Synthesis of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ / A.M. Kalinkin, A.V. Usoltsev, E.V. Kalinkina, I.A. Zvereva, M.V. Chislov, V.N. Nevedomskii // Ceramics International. — 2016. — V. 42. — Issue 14. — P. 15843–15848.

© Герасимова Л.Г., Николаев А.И., Артеменков А.Г., 2020

Герасимова Лидия Георгиевна // l.gerasimova@ksc.ru
Николаев Анатолий Иванович // a.nikolaev@ksc.ru
Артеменков Анатолий Григорьевич // a.artemenkov@ksc.ru

УДК 541.132+532.74:669.053.4

Курков А.В., Мамошин М.Ю., Ануфриева С.И.,
Авдонин Г.И. (ФГБУ «ВИМС»)

ИОНИТЫ МОЛЕКУЛЯРНОГО РАСПОЗНАВАНИЯ — ПРОРЫВНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ВЫСОКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

*Представлен обзор применения за рубежом технологии молекулярного распознавания в гидрометаллургии. Описаны особенности синтеза ионитов молекулярного распознавания, преимущества их использования, представлены фирмы производители сорбентов нового типа. Проанализированы основные зарубежные технические решения для извлечения металлов высоких технологий из различных видов производственных и природных растворов. **Ключевые слова:** технология молекулярного распознавания, иониты, растворы, ионы металлов, селективное извлечение.*

Kurkov A.V., Mamoshin M.Yu., Anufrieva S.I., Avdonin G.I.
(VIMS)

MOLECULAR RECOGNITION IONITES — A BREAKTHROUGH DIRECTION FOR THE SELECTIVE EXTRACTION OF HIGH-TECH METALS

*A review of molecular recognition technology applications in the hydrometallurgy field abroad is presented. The features of the synthesis of molecular recognition ionites and the advantages of the use thereof are described, with key companies producing new types of sorbents presented. Analysis is made of main foreign technical solutions in the sphere of high-tech metals extraction from various types of industrial and natural solutions. **Keywords:** molecular recognition technology, ionites, solutions, metal ions, selective extraction.*