

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.*

Технологии, основанные на использовании метода ионного обмена, применяются в большинстве технологических схем получения благородных, редких и рассеянных элементов для концентрирования, очистки и разделения близких по химическим свойствам металлов в водных растворах. За рубежом проводятся интенсивные исследования и разработки с целью создания нового класса ионитов с механизмом молекулярного распознавания (ИМР) (другие названия — иониты *молекулярного импринтинга*, *структурно-специфические* иониты, *гиперселективные* иониты, *сайт-специфические иониты*).

В основе технологии извлечения металлов из растворов с использованием механизма молекулярного распознавания (МР) лежит серия разработок трех ученых — нобелевских лауреатов: Дональда Дж. Крама, Жан-Мари Лена и Чарльза Дж. Педерсена. Им была присуждена Нобелевская премия по химии 1987 г. «за разработку и использование молекул со структурно-специфическими взаимодействиями высокой селективности» [14]. Сформированное ими понятие МР включает взаимодействие типа «хозяин» — «гость» («замок» — «ключ» или рецептор — субстрат), между которыми существует стерическое и координационное соответствие, а также геометрическая комплементарность. Основное отличие технологии МР от традиционных технологий выделения элементов из растворов (экстракция, ионный обмен, осаждение) состоит в том, что ИМР селективен по нескольким параметрам одновременно (координационное строение иона, размер и геометрия иона), причем эти параметры уникальны практически для каждого индивидуального иона. Такие иониты создаются адресно для сорбции конкретного иона или химического соединения целевого металла. ИМР отличаются высокой стереохимической специфичностью и соответственно суперселективностью по отношению к извлекаемому компоненту. Получение ИМР является наукоемкой технологией, основанной на последних достижениях науки и техники.

В настоящее время извлечение так называемых металлов «высоких технологий» с использованием технологии МР за рубежом достигло достаточно высокого уровня и в ближайшие годы может обеспечить прорыв в быстром увеличении их производства для опережающего технологического развития передовых областей экономики. К металлам высоких технологий следует отнести металлы, относительно небольшое потребление которых придает полученным материалам и изделиям уникальные свойства или их применение позволяет создавать процессы на основе новых физических принципов. Такие металлы используются в военной технике, электронике, связи, энергетике, оптике и других отраслях.

Основные преимущества ИМР по сравнению с ионитами традиционного типа

Основные преимущества использования технологии МР для извлечения металлов из растворов:

— весьма высокая селективность (гиперселективность) по отношению к целевым металлам (ионам) в

растворах любого типа, в том числе в сильноокислых, сильнощелочных растворах, а также в растворах с высоким содержанием (рассолы);

— практически абсолютная полнота протекания процесса сорбции целевого элемента (иона) даже в условиях высокого содержания ионов-примесей, процесс протекает до достижения концентраций целевого металла, составляющих 0,001 мг/л и менее;

— возможность многократного концентрирования целевого элемента (иона) из растворов с концентрациями на уровне 1 мг/л и менее;

— высокая скорость сорбции и десорбции целевых металлов (до 0,2–0,5 л/кг ионита/мин) [6];

— малый объем десорбирующего раствора (элюента): $V_{\text{элюента}} = 2-3 V_{\text{ионита}}$, по сравнению с десорбцией целевых элементов с обычных ионитов — $V_{\text{элюента}} \geq 10-15 V_{\text{ионита}}$;

— дешевые, легкодоступные и малотоксичные (например, поваренная соль и серная кислота) реагенты для десорбции целевых элементов с насыщенных ИМР. Органические растворители для обработки или десорбции ИМР не применяются [6];

— минимальная нагрузка на окружающую среду: при сорбции на ИМР происходит простой захват иона целевого металла хелатными группами, находящимися в структурных полостях материала, без выделения каких-либо ионов в раствор. Таким образом, при сорбции на ИМР в ходе процесса нет выделения в раствор каких-либо новых химических соединений (среди которых могут быть и токсичные);

— при сорбции токсичных элементов и радионуклидов на ИМР целевое вещество поглощается из раствора практически полностью, и результирующие маточные растворы сорбции могут быть утилизированы по стандартным технологиям при отсутствии радиоактивности;

— сорбенты с эффектом МР нетоксичны, процесс сорбции протекает быстро при атмосферной температуре и давлении;

— легкость масштабирования процесса: извлечение целевых элементов или соединений может проводиться как из больших, так и из малых объемов растворов [13].

Основное условие успешного протекания процесса сорбции металлов на ИМР — качественная фильтрация исходных продуктивных растворов, подаваемых на сорбцию, с целью предотвращения загрязнения активных полостей полимерной структуры ионитов микрочастицами твердых взвесей [6].

Установки сорбции металлов на ИМР имеют небольшие размеры и могут быть встроены в действующие технологические цепочки различных гидрометаллургических производств. Процесс извлечения целевого металла из раствора может быть автоматизирован и реализован в непрерывном режиме.

Компании-разработчики и производители ИМР. Разработки в области синтеза ИМР и промышленной реализации данного инновационного процесса выполняются почти исключительно двумя американскими

компаниями, работающими в сфере разработки и производства ИМП с самого начала исследований в этой области (1987–1988 гг.) — IBC Advanced Technologies, Inc и 6th Wave Innovation Corp.

Компания IBC Advanced Technologies, Inc, являющаяся крупнейшим производителем ИМП для горнодобывающей промышленности, с 2015 г. передала исключительные права на коммерциализацию технологии ИМП инновационной компании Ucore Rare Metals, Inc и ведет свою деятельность в составе последней. ИМП компании предназначены для высокоизбирательного сорбционного извлечения редкоземельных металлов, металлов платиновой группы, редких металлов, токсичных элементов (ртути и радионуклидов). Компания IBC Advanced Technologies производит и реализует десятки марок сорбентов серии SuperLig с эффектом МР для гиперселективного извлечения цветных, редких и драгоценных металлов из продуктивных растворов выщелачивания гидрометаллургических предприятий (Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Re, U, Pd, Pt, Rh, Ir, Ru, Au, In, РЗЭ, V), а также элементов-примесей и различных ионов из технологических растворов и сточных вод, в том числе присутствующих в малых концентрациях (Bi, Fe, Pb, Sb, Cd, Cu, Ni, Sc, F⁻, SO₄²⁻, Cl⁻ и др.) токсичных элементов и радионуклидов (As, Cd, Hg, Pb, Tl, Cs, Sr, Ra и Tc) [13].

Компания 6th Wave Innovation Corp., являясь более узкоспециализированной, сосредоточила свою деятельность на производстве ИМП для золотодобывающей промышленности. Компанией разработано несколько ИМП, предназначенных для селективной очистки растворов цианидного выщелачивания Au от примесей Hg, а также для сорбции Au из продуктивных растворов выщелачивания руд и концентратов с использованием нецианидных реагентов (тиосульфата и других). Синтезирован также ионит для сорбции U. Указанные сорбенты тестируются в процессе производственных испытаний [1].

Основы технологии синтеза ИМП. Методы синтеза ИМП в общих чертах аналогичны методам синтеза традиционных ионитов. Отличие состоит в том, что процесс синтеза ИМП основан на добавлении небольшого количества целевого иона (форманта матрицы) в исходную смесь реагентов перед полимеризацией (например, при синтезе ИМП для сорбции Au из растворов цианидного выщелачи-

вания добавляется дицианоаурат-анион [Au(CN)₂]⁻). Затем полученный полимер подвергается процедуре удаления ионов целевого металла, причем имеет место «эффект импринтинга»: после удаления исходных комплексных ионов пустоты в структуре полимерной матрицы сохраняют форму и размер, точно соответствующие целевым ионам, и таким образом подготовлены к сорбции таких ионов из продуктивных растворов. Эти пустоты называются структурно-комплементарными. Процесс синтеза ИМП схематически приведен на рис. 1.

Основные требования к полимерной структурной матрице ИМП:

- после удаления иона — форманта матрицы должны быть сохранены геометрия пустот и структура размещения активных групп. Для этого необходима высокая степень прошивки структуры полимера;
- пустоты должны иметь достаточную степень эластичности для того, чтобы обеспечить быстрое поглощение и высвобождение целевых ионов. Эластичность уменьшается с увеличением степени прошивки, поэтому необходимо искать баланс между достигаемыми значениями прочности и эластичности структуры полимера;
- большая часть ионов-формантов после полимеризации должна быть удалена. Это требует доступности активных пустот для внешнего контакта, что обеспечивается высокой удельной поверхностью полимерной матрицы;
- полимеры должны обладать высокой химической и механической устойчивостью.



Рис. 1. Блок-схема синтеза ионитов молекулярного распознавания с формированием матричной полости с сорбционно-активными группами (чаще всего хелатного действия). Форма полости в точности повторяет пространственную конфигурацию целевого иона (молекулы) [1]

Существует две основных схемы синтеза сайт-специфических полимеров: 1) полимеризация мономеров, содержащих связывающие группы с заданной геометрией путем присоединения к ионам-формантам матрицы, 2) фиксирование связывающих групп, расположенных на гибкой полимерной цепочке, с созданием определенной геометрии путем присоединения к молекуле-матрице с последующей прошивкой структуры.

Синтез ИМР с использованием ионов-заменителей.

Большой проблемой при синтезе ИМР является весьма высокая стоимость полимера в том случае, если целевым веществом является драгоценный металл или высокотоксичный (радиоактивный) элемент. При синтезе такого ионита в промышленных объемах затраты на приобретение достаточных количеств целевого элемента (иона)-форманта матрицы (шаблона) могут быть непомерно велики. Компанией 6th Wave Innovation Corp. для решения этой проблемы в качестве шаблона использованы более дешевые ионы-заменители, наиболее близкие по параметрам к целевому компоненту. Сообщается о разработке в США специального программного комплекса ChemBioDraw® Ultra 14.0, предназначенного для подбора ионов-заменителей [4].

Основные проблемы при синтезе ИМР. Основной проблемой синтеза ИМР являются трудности с полным удалением иона (молекулы)-шаблона из полостей структуры сорбента, что может приводить к снижению его максимально достижимой обменной емкости. Эта проблема может быть решена следующим образом: в качестве шаблона в ходе синтеза используется ион (соединение), структурно близкий к целевому; при этом с помощью сорбента возможно извлечение и целевого соединения. При последующем промышленном ис-

пользовании ИМР целевое вещество заменяет остатки структурно близкого в структуре полимера, и селективность ионита по целевому веществу приближается к максимально достижимой (близкой к 100%). К числу фундаментальных проблем в синтезе ИМР относятся также низкая скорость реакции формирования матричной структуры ионита с сорбционно-активными полостями, а также обеспечение обратимости процесса сорбции целевого элемента (возможности многократного использования ионитов). Вместе с тем, многие марки ИМР могут использоваться до 50–100 раз без существенной потери сорбционной емкости.

Корпорация 6th Wave Innovations Corp. разработала гранулированный ИМР для сорбции дицианоаурат- и дицианоаргентат-анионов. Синтез ионита проводился путем суспензионной полимеризации, где в водной фазе находились поливиниловый спирт и борная кислота, а органическая фаза состояла из соли — форманта матрицы, стирола, дивинилбензола (агент для сшивки), органического растворителя и инициатора полимеризации. Внешний вид полученных гранул сорбента показан на рис. 2.

Полученный сорбент был испытан на реальных растворах КВ параллельно с анионитом Amberlite 400 при объемной интенсивности пропускания растворов, равной 0,6 объема раствора на объем сорбента. По окончании сорбции колонки с сорбентом были промыты водой с десорбцией всех металлов 2М раствором NaSCN. В условиях присутствия в растворе больших количеств элементов-примесей (Ca, Zn, Mo, Ni, Co) селективность сорбента по Au более чем в 10 раз превышала селективность анионита Amberlite 400.

Материал третьего поколения продемонстрировал емкость по золоту, равную 9,31 г Au /кг полимера, а материал 4-го поколения обеспечил извлечение из раствора ~ 99 % Au при емкости, составляющей 35 г Au/кг сорбента. Материал 4-го поколения был направлен на проведение испытаний в реальном технологическом цикле промышленных предприятий цианидного кучного выщелачивания золота.

Компанией 6th Wave Innovations Corp. синтезированы и испытаны также селективные сорбенты, содержащие в своей структуре стереохимически специфические пустоты, для избирательной сорбции Hg из растворов цианирования, а также U, Fe и Pb из сернокислых растворов. В настоящее время данная компания разрабатывает ИМР для высокоселективного извлечения других редких и цветных металлов из промышленных растворов и рудничных вод [1].

Технологии извлечения металлов с использованием ИМР. На гидрометаллургических предприятиях различных стран мира (США, Япония, Южная Корея, Уганда, Чили и др.) эксплуатируются свыше 40 установок по извлечению металлов и очистке растворов от примесей с использованием ИМР SuperLig.

Основные компании, использующие иониты SuperLig: Tanaka Kikinzoku Kogyo (Япония), Impala Platinum (ЮАР), Asarco (США), LS Nikko (Южная Корея).

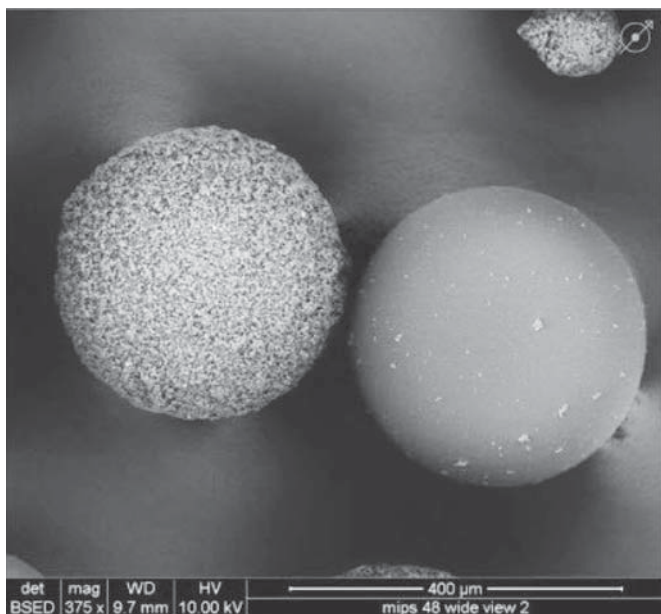


Рис. 2. Изображение гранул полимера 3-го поколения (статическая электронная микроскопия). Правая гранула имеет стеклоподобный вид, левая — пористый [1]

Благородные металлы (Au, Ag, МПГ).

Извлечение золота. Использование ИМП позволяет существенно упростить и оптимизировать процесс извлечения золота из растворов. Наряду с резким повышением насыщения сорбентов по золоту по сравнению с традиционно используемыми углями и анионитами обеспечивается и существенное снижение нагрузки на окружающую среду: десорбция Au с ИМП проводится горячей водой или растворами тиомочевины в кислой среде, тогда как с активированных углей Au десорбируется горячими концентрированными растворами NaCN под давлением.

Компания IBC Advanced Technologies разработала серию ИМП SuperLig для сорбции Au из различных типов растворов (продуктивные растворы КВ, богатые продуктивные растворы агитационного выщелачивания, а также сточные воды с содержанием Au на уровне мкг/л). Применение ИМП SuperLig позволяет обеспечить количественное извлечение Au из раствора с получением весьма высоких содержаний Au в насыщенном ионите, недостижимых при применении традиционных углей и анионитов (для некоторых марок серии SuperLig — до 100 г Au/кг ионита). Это открывает возможность получения конечного продукта (катодный осадок, губка, сплав Доре) с содержанием 99,99 % Au непосредственно на мелких и отдаленных месторождениях [7].

Основным сорбентом данного типа является SuperLig 127, предназначенный для извлечения Au из продуктивных растворов цианидного выщелачивания. Попутно SuperLig 127 сорбирует также серебро и металлы платиновой группы. Селективность данного ионита по Au превышает селективность по Ag в 22 раза (в отсутствие Au SuperLig 127 становится селективен к Ag). Сорбции Fe и цветных металлов при этом не происходит. Десорбция (элюирование) золота с насыщенного ионита производится деионизированной водой при 70 °С. После десорбции ИМП SuperLig 127 промывается разбавленным раствором NaCl и направляется

обратно в процесс сорбции Au. Элюаты десорбции Au направляются далее на получение катодного осадка.

Извлечение серебра. В процессе сорбции Au на ИМП попутно выделяется Ag, вытесняемое золотом в ходе процесса конкурентной сорбции. Серебро извлекается из маточных растворов сорбции Au в отдельном каскаде последовательно установленных колонн, заполненных тем же ионитом SuperLig 127 [7]. Данная схема, представленная на рис. 3, была успешно испытана в полупромышленном масштабе для переработки продуктивных растворов одного из действующих золотодобывающих предприятий США.

Компания IBC Advanced Technologies также выпускает специальный ИМП для сорбции свободного цианид-аниона их растворов и его регенерации с целью снижения расхода данного реагента [7].

В 2018 г. компания 6th Wave Innovations Corp. представила линейку ИМП IXOS, предназначенных

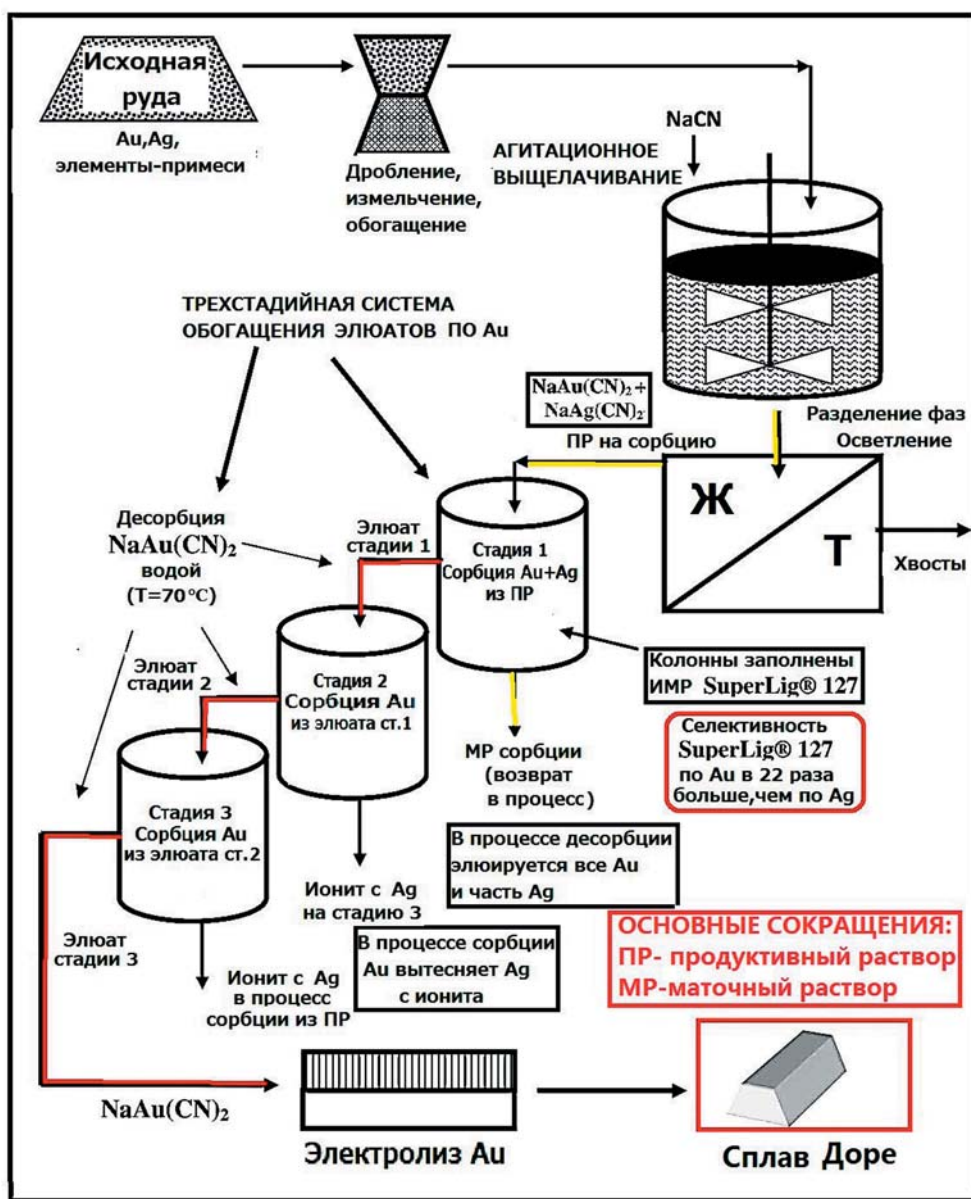


Рис. 3. Блок-схема процесса сорбции Au из продуктивных растворов цианидного выщелачивания с применением ИМП SuperLig 127 [7]

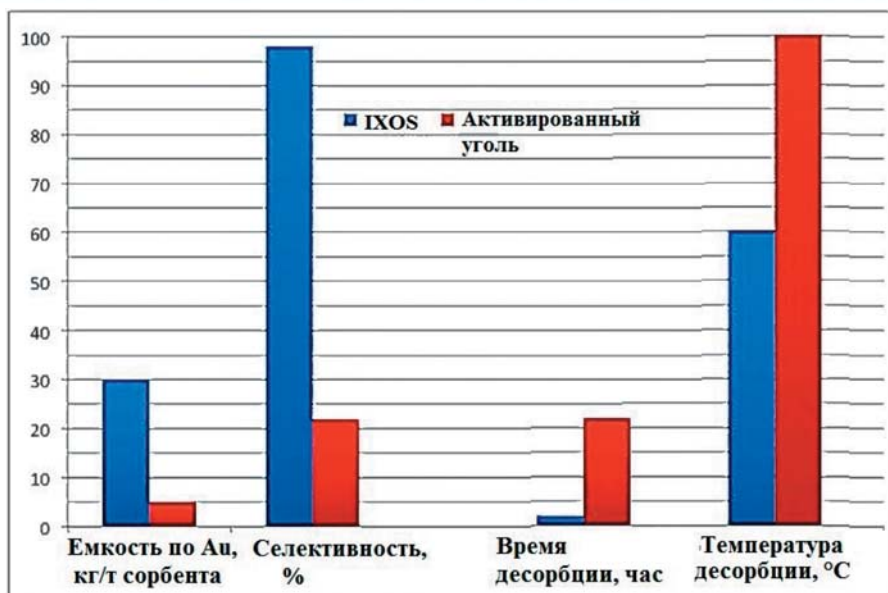


Рис. 4. Сопоставление основных технологических параметров эксплуатации активированного угля и ионита молекулярного распознавания IXOS в качестве сорбентов для золота [1]

для извлечения Au из продуктивных растворов цианидного выщелачивания различных типов золотосодержащих руд. ИМП серии IXOS, в отличие от активированного угля и традиционных ионитов, обладают следующими основными преимуществами:

- высокая механическая прочность гранул сорбента, отсутствие явлений набухания при изменениях pH;
- практическое отсутствие явлений разрушения гранул на протяжении десятков циклов сорбции-десорбции;
- высокая емкость насыщения по Au в сочетании с практически абсолютной селективностью в растворах сложного ионного состава;
- применимость для сорбции Au как из цианидных, так и хлоридных растворов (отдельная марка ионита);
- возможность использования для извлечения золота из углеродистых руд, склонных к прег-роббингу (извлечение Au из таких руд на иониты IXOS выше на 40 %, чем извлечение на активированный уголь);
- отсутствие явлений «отравления» ионита ионами элементов-примесей;
- низкая стоимость за счет использования дешевых ионов-заместителей в качестве затравки в процессе синтеза вместо дорогостоящих целевых ионов ($[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ или $[\text{AuCl}_4]^-$) [4];
- быстрота и полнота элюирования золота с насыщенного ионита;
- после десорбции ИМП не требует регенерации и может быть сразу направлен обратно на операцию сорбции золота;
- снижение энергопотребления [1].

По оценке результатов промышленных испытаний ИМП IXOS, проведенных на предприятиях Newmont Gold и других крупных золотодобывающих компаний в течение 3-х лет, при переходе от использования активированных углей к использованию данных

ИМП себестоимость получаемого Au существенно снижается. Так, среднемировая себестоимость производства золота составляет примерно US \$ 900/тр. унция, в том числе производственные затраты на добычу, перевозку, дробление и измельчение руды — US \$ 675/тр. унция, на переработку руды (выщелачивание, сорбция/десорбция, электролиз, регенерация сорбента, выплавка сплава Доре) — US \$ 225/тр. унция. При использовании ИМП IXOS средняя величина затрат на переработку руды снижается на US \$ 100/тр. унция [1]. Производственные испытания ИМП IXOS проводились на протяжении 3-х лет. Графическое сопоставление основных показателей работы традиционно используемого активированного угля и сорбента IXOS приведено на рис. 4.

Извлечение и разделение металлов платиновой группы с получением индивидуальных элементов. За рубежом уже эксплуатируются несколько промышленных установок по извлечению Pt, Pd и Rh из растворов утилизацией отработанных автомобильных катализаторов с использованием ИМП. Компанией IBC Advanced Technologies выпущены также ИМП для селективной сорбции Rh(III) и Ru(III) из солянокислых растворов в форме комплексных хлоридных анионов [6].

Переработка отработанных катализаторов на предприятии компании SagraMet Ltd с извлечением МПГ на иониты молекулярного распознавания описана в работе [12]. Компания SagraMet Ltd (г. Хьюстон, США) является дочерней фирмой компании IBC Advanced Technologies. Исходным сырьем на предприятии являются отработанные автомобильные и нефтепромышленные катализаторы, где палладий или платина нанесены на подложки из оксида алюминия, а также лом и отходы других изделий, содержащих МПГ. Материал подвергается измельчению и выщелачиванию с получением кислотных растворов, содержащих Pd на уровне нескольких мг/л. Эти растворы без предварительного концентрирования направляются на сорбцию на ИМП, концентрации Pd в элюатах десорбции составляют уже граммы в литре. Данные элюаты являются высокочистыми продуктами, из которых после упаривания получают товарные соли палладия и других МПГ.

Извлечение Pt из растворов вскрытия исходного сырья производится на ИМП SuperLig 95. Исходный раствор, содержащий 639 мг/л Pt, а также большие концентрации Fe, Al и цветных металлов, пропускается через колонну сорбции. Насыщенный ионит SuperLig 95 затем подвергается промывке водой для удаления остатков исходного продуктивного раствора. Десорбция Pt производится 0,5 М (38 г/л) раствором

тиомочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ в 0,1 М НСl в количестве одного удельного объема при 70 °С. Концентрация Pt в элюате десорбции составляет 21 000 мг/л, а концентрации элементов-примесей при этом не превышают 1 мг/л по каждому элементу [12].

Разделение МПГ в хлоридных растворах. На предприятии SepraMet Ltd родий (Rh) селективно выделяется из растворов, содержащих Pt, Pd и Rh, а также металлы-примеси в высоких концентрациях, на ИМП SuperLig 190, высокоселективном по Rh — в форме хлоридного комплекса. При больших концентрациях платины в исходном растворе продукт родия содержит небольшую примесь Pt. Для очистки элюатов десорбции Rh от примесей Pt используются ИМП SuperLig 133 или SuperLig 59, избирательно извлекающие Pt из растворов [12].

Выделение родия из растворов сложного состава производится на предприятии по переработке техногенного сырья концерна Tanaka Kikinzoku Kogyo, К.К. (Япония), производственные мощности которого расположены близ г. Токио. Использование технологии сорбции на иониты молекулярного распознавания вместо традиционных методов выделения и разделения МПГ приводит к радикальному упрощению технологической схемы предприятия и сокращению производственных площадей.

Сорбция Rh осуществляется на ИМП SuperLig 190 в непрерывном режиме на каскаде, состоящем из 5 последовательно установленных колонн (4 задействованы для сорбции Rh, одна находится в процессе десорбции или в резерве). Сорбция Rh производится из богатых хлоридных растворов (6М НСl, концентрация Rh ~ 17 г/л, содержатся также МПГ и элементы-примеси) с поддержанием концентрации хлорид-аниона на уровне не менее 5 М Cl⁻, что необходимо для обеспечения нахождения Rh(III) в форме анионов $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ или $[\text{RhCl}_5]^{2-}$, к которым селективен ИМП SuperLig 190. При однократном пропускании таких растворов через колонну сорбции извлечение Rh из раствора на ионит составляет не менее 98 %. Насыщенный ионит должен быть быстро отмыт 6М НСl для удаления остатков исходных продуктивных растворов (содержат Pt и Pd) с направлением промывных вод обратно в процесс сорбции. Затем ионит промывается дистиллированной водой и направляется на десорбцию раствором 5М NaCl (допускается использование КСl или NH₄Cl). Во избежание осаждения микроколичеств Pt на ионите, концентрацию хлорида натрия на стадии десорбции снижать не следует. После десорбции ИМП SuperLig 190 снова отмывается дистиллированной водой, обрабатывается 6М НСl и возвращается на операцию сорбции Rh. Родий, содержащийся в элюате, восстанавливается до порошка (родиевая чернь) чистой не ниже 99,95 % [12].

Блок-схема извлечения индивидуальных МПГ из растворов, полученных в результате хлорирования лома катализаторов, представлена на рис. 5.

Редкие металлы (PЗМ, Re). Извлечение редкоземельных металлов с разделением на индивидуальные компоненты. Основным проектом компании IBC Advanced Technologies в настоящее время является коммерциализация технологии МР для извлечения суммы редкоземельных элементов (PЗЭ) с разделением их на индивидуальные элементы из продуктов выщелачивания редкоземельного концентрата, полученного из руд уникального месторождения PЗЭ тяжелой подгруппы Vokan Mountain (штат Аляска, США). Оператор проекта — компания Ucore Rare Metals, Inc, которой принадлежит лицензия на освоение участка

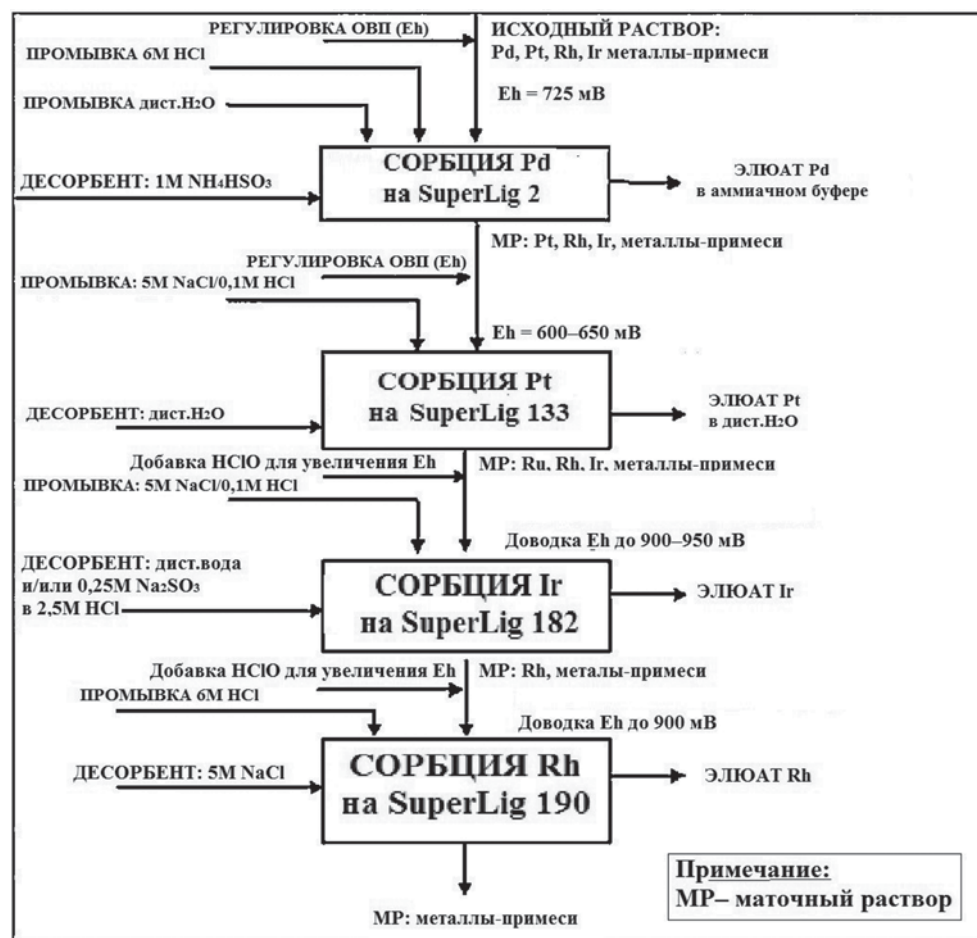


Рис. 5. Блок-схема извлечения Pd, Pt, Ir и Rh на иониты молекулярного распознавания SuperLig на предприятии SepraMet (г. Хьюстон, США) [9]

Dotson Ridge данного месторождения, где содержание РЗЭ тяжелой подгруппы (Nd, Dy, Tb, Gd, Eu) и иттрия достигает 39–40 % от Ln. Выявленные ресурсы (Indicated Resources) РЗЭ составляют 3,35 млн т руды со средним содержанием 0,584 % Ln_2O_3 (0,346 % суммы легких Ln_2O_3 + 0,238 % суммы тяжелых Ln_2O_3) [3]. Проект освоения месторождения Vokan Mountain реализуется при поддержке Министерства обороны США, Министерства охраны окружающей среды США, Лесной службы США и губернатора штата Аляска. Перерабатывающее предприятие будет сооружено в близлежащем г. Ketchikan.

Компанией IBC Advanced Technologies выполнен комплекс работ по внедрению технологии МР. Основные достижения компании в этом направлении:

- успешное извлечение суммы РЗЭ (более 99 % от исходного содержания в растворе) на ИМР из растворов кислотного выщелачивания концентратов месторождения Vokan Mountain в высокочистый продукт (ноябрь 2014 г.);

- разделение суммы РЗЭ из данного продукта на индивидуальные элементы в лабораторном масштабе (март 2015 г.);

- сооружение опытно-промышленного предприятия по разделению суммы РЗЭ на индивидуальные элементы на производственных площадях дочерней компании SerpaMet Inc (г. Хьюстон, штат Техас, 2016 г.) для крупномасштабных испытаний предложенной технологии. Успешное получение высокочистых продуктов индивидуальных РЗЭ осуществлено в сентябре 2016 г. [3].

Процесс выделения РЗЭ из продуктивных растворов выщелачивания (ПР) с получением товарных продуктов индивидуальных элементов (рис. 6) состоит из трех стадий: на стадии 1 производится отделение двух элементов (Sc и Ce), обладающих специфическими химическими свойствами, существенно выделяющимися их среди всей совокупности РЗЭ; на стадии 2 выполняется разделение остальных РЗЭ, оставшихся в растворе, с получением коллективного элюата десорбции легкой и тяжелой групп; и только после этого коллективный элюат направляется на сорбцию с применением индивидуальных ИМР и получением высокочистых солей всех индивидуальных элементов (стадия 3). В результате опытно-промышленных испытаний предложенного процесса были получены осадки карбонатов индивидуальных РЗЭ высокой чистоты. Немаловажен тот факт, что применение технологии молекулярного распознавания позволяет сразу осуществить селективное выделение наиболее дефицитных РЗЭ (например, диспрозия), не выполняя предварительного отделения дешевых РЗЭ (лантана и церия) [11].

Производительность предприятия по перерабатываемому концентрату составит 375 т/сут. Время работы предприятия составит 11 лет, период окупаемости — 2,3 г. Годовое производство индивидуальных РЗЭ тяжелой группы запланировано на уровне (т/год): Dy — 95, Tb — 14, Y — 515, Nd — 330. Для сравнения, годовой объем потребления этих металлов в экономике США в 2012 г. составил (т/год): Dy — 200, Tb — 80, Y — 3 300, Nd — 3 000 соответственно [3].

Извлечение молибдена и рения. Примерно 75 % мирового объема производства Mo и преобладающая часть Re извлекаются при переработке меднопорфировых руд. Re присутствует в последних в качестве примеси в молибдените MoS_2 . Применение ИМР весьма перспективно для *высокоселективной сорбции Mo и Re* из оборотных растворов выщелачивания медных руд и концентратов.

Для извлечения *молибдена* из медьсодержащих растворов, содержащих также вольфрам, был успешно испытан ИМР SuperLig 195. Исходный раствор содержал 270 мг/л Mo и 60 мг/л W. Насыщенный ионит перед десорбцией Mo подвергался отмывке 0,1М раствором H_2SO_4 , для десорбции молибдена использовался 8М раствор H_2SO_4 при 25 °С. Элюаты десорбции содержали только вольфрам в следовых количествах [6].

Извлечение *рения* из оборотного раствора выщелачивания меди проводилось на ИМР SuperLig 188. Исходный раствор содержал 16 мг/л Re, 2 200 мг/л As и 3 мг/л Se. Насыщенный ионит подвергался предварительной отмывке 0,1М раствором NaOH и направлялся на десорбцию Re горячей водой при 65 °С. Полученный элюат содержал ~ 1 г/л Re, < 10 мг/л As и < 1 мг/л Se. Таким образом, применение технологии МР позволяет осуществить быстрое получение концентрированного ренийевого продукта высокой чистоты без проведения длительных и высокочрезвычайно затратных операций перечистки и жидкостной экстракции, применяемых в традиционных технологических процессах извлечения данного металла из медьсодержащего сырья [6].

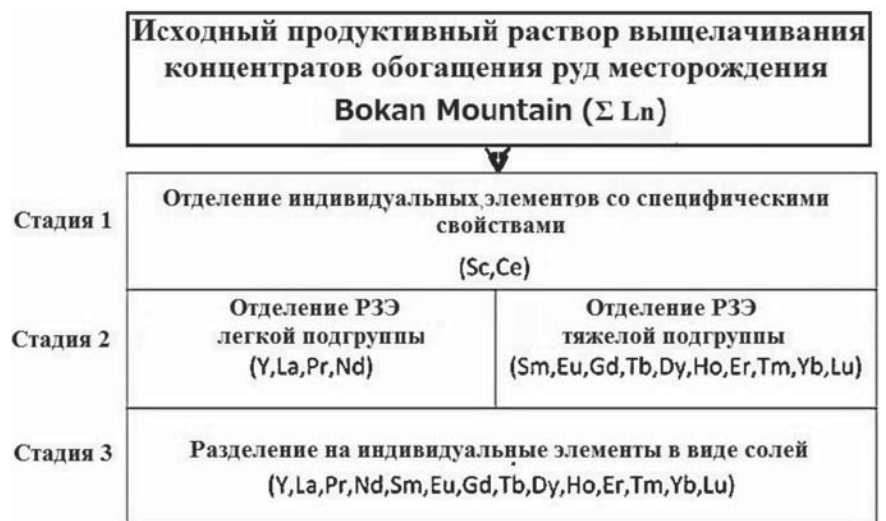


Рис. 6. Схема процесса разделения суммы РЗЭ на индивидуальные элементы на сооружаемом предприятии проекта Vokan Mountain [11]

Энергетические металлы (U, Li, Ni, Co, Mn). Извлечение попутного урана из растворов сернокислотного кучного выщелачивания меди. Проблема извлечения попутного урана из продуктивных растворов агитационного и кучного выщелачивания меди в последнее время приобрела актуальность для крупных предприятий КВ меди в Чили и Перу, а также для горнодобывающих предприятий Австралии, среди которых — крупнейшее в мире месторождение комплексных руд меди и урана Olympic Dam (оператор проекта — компания BHP Billiton).

Компания IBC Advanced Technologies предложила схему комплексной переработки урансодержащих сернокислотных растворов выщелачивания медных руд с использованием ИМП SuperLig 152 (селективен по Cu) и ИМП SuperLig 171 (селективен к U, начиная с pH 0). Технологическая схема включает установку двухстадийной сорбции U и установку двухстадийной сорбции Cu. Каждая из указанных установок состоит из двух последовательно размещенных колонн сорбции. Исходный раствор (442 мг/л U и ~ 5 000 мг/л Cu, pH 0,0–0,6) направляется на установку сорбции U. Маточные растворы сорбции U направляются затем на сорбцию Cu. Десорбция урана с ИМП SuperLig 171 после предварительной отмывки 0,25 М раствором H₂SO₄ производится 8 М раствором H₂SO₄. Десорбция Cu с ИМП SuperLig 152 производится при комнатной температуре 4–5 М раствором H₂SO₄. Концентрация меди в элюате составляла в среднем 6–8 г/л (максимум: 35–40 г/л Cu). Десорбция меди завершалась при пропускании 7 удельных объемов элюента. Элюаты десорбции U и Cu направляются на получение товарных продуктов данных металлов традиционно используемыми методами [10]. Блок-схема процесса приведена на рис.7.

Извлечение лития и марганца из геотермальных рассолов. Основным промышленным проектом компании 6th Wave Innovation Corp. в настоящее время является совместное предприятие с независимым производителем геотермальной электроэнергии TriLateral Energy, LLC, созданное в январе 2017 г. и получившее название Geolithic Corp. Цель работы данного предприя-

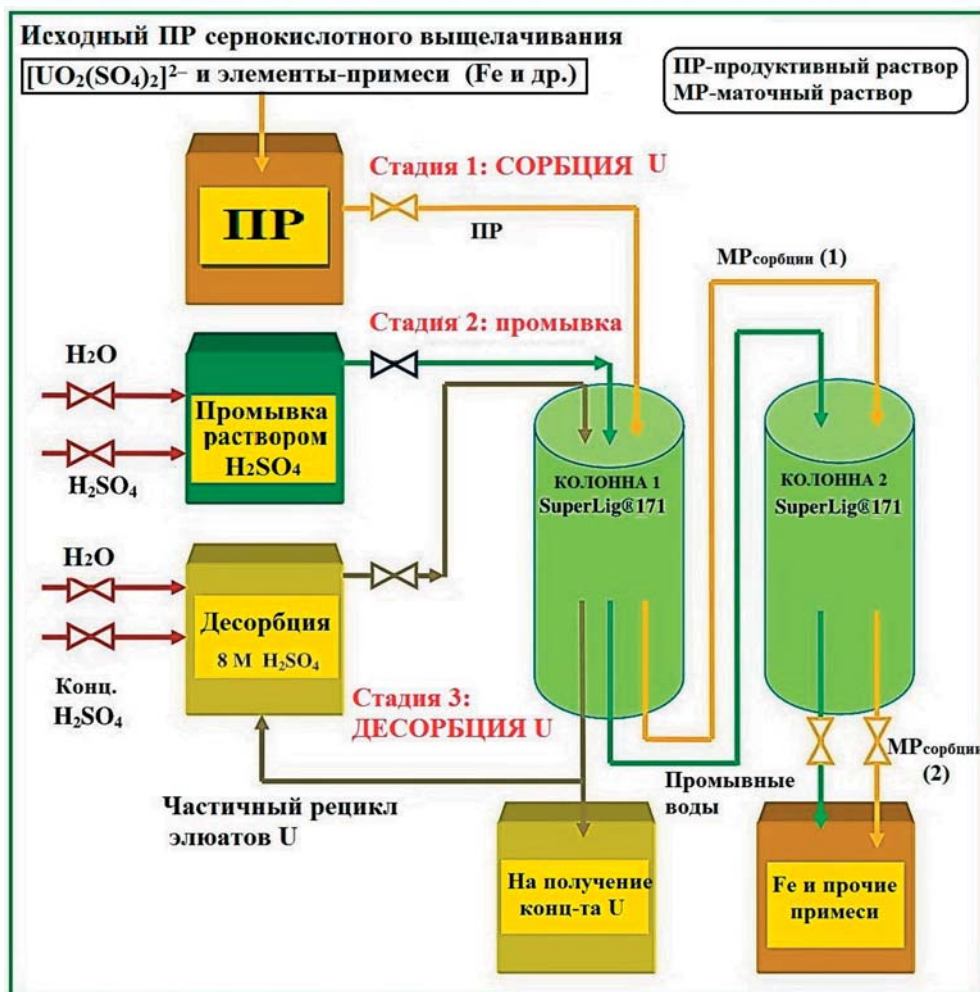


Рис. 7. Блок-схема промышленного процесса сорбции урана из продуктивных растворов сернокислотного выщелачивания Cu с использованием ИМП SuperLig171 [10]

тия — извлечение лития, скандия и ртути из геотермальных рассолов с использованием ионитов молекулярного распознавания. Масса лития, содержащегося в объеме геотермальных рассолов, перерабатываемых ежегодно на геотермальных электростанциях США, составляет около 20 000 т. Начаты работы по синтезу и технологическим испытаниям ИМП для извлечения лития в первую очередь. Компания 6th Wave Innovation Corp зарезервировала за собой права на технологию молекулярного распознавания, предоставив вновь образованной компании Geolithic Corp. лицензию на использование данной технологии для извлечения металлов. Запланировано сооружение опытно-промышленной установки сорбции лития на одной из геотермальных электростанций США (объект Salton Sea, штат Калифорния, США (рис. 26). Конструкция установки будет эффективно интегрироваться с уже функционирующим энергетическим оборудованием. Процесс сорбции лития из рассола будет осуществляться непосредственно перед закачкой рассола обратно в исходный геотермальный водоносный горизонт [2].

Для извлечения лития предполагается использовать ИМП компании 6th Wave Innovation Corp., защищенные патентной заявкой США. Отмечено, что

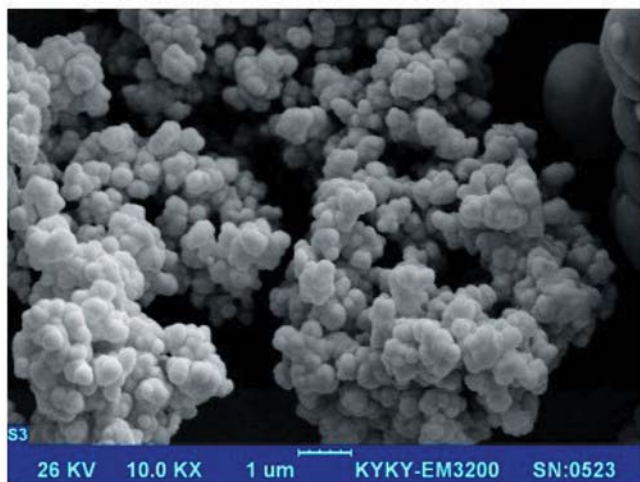


Рис. 8. Внешний вид наночастиц, образующих гранулы ИМП для сорбции лития (фотография выполнена с помощью сканирующего электронного микроскопа) [5]

ввиду весьма небольшого радиуса катиона лития (Li^+), создание гиперселективного сорбента для его извлечения из растворов представляет весьма трудную технологическую задачу. Использование иона-заместителя Li^+ в процессе синтеза такого ионита невозможно по причине уникальности свойств катиона лития и отсутствия катионов-аналогов. В качестве активной группы хелатного действия использовались сильноосновной 1-(4-винилпиридин-2-ил) метанимин и его производные. Массовая доля активных групп хелатного действия в обычных ИМП не превышает 20–25 % от массы ионита, но для эффективной сорбции малоразмерного катиона Li^+ долю активных групп пришлось увеличивать до 90 % и более от общей массы ионита. Емкость полученного ИМП по Li составляет 15–30 г $\text{Li}/\text{кг}$ при коэффициенте селективности по Li 40–100. Ионит устойчив в области pH 0–13, выдерживает не менее 20 циклов сорбции-десорбции без потери механической прочности и способен устойчиво работать при температуре до 100 °С [4].

Наряду с вышеуказанными, работы по синтезу ИМП для сорбции лития и марганца из геотермальных рассолов проводились в 2015–2018 гг. и по специальной программе Министерства энергетики США [15]. Технология ИМП является наиболее эффективной

для извлечения таких элементов, как Li , Mn , Pb из низко- и среднетемпературных рассолов ($T = 45\text{--}100$ °С) в условиях наличия в последних трудноотделяемых ионов щелочных и щелочноземельных металлов в высоких концентрациях. Состав геотермальных рассолов объектов Imperial, Salton Sea и Brawley, использованных в программе, характеризуется следующими цифрами (мг/л): Li 200–400, Na 47 000–65 000, K 12 400–16 700, Ca 21 500–27 400, Mn 1280–1560, Zn 280–1160, Pb 70–240. Были синтезированы и испытаны в лабораторном масштабе макropористые ИМП для селективной сорбции Li и Mn . Указанные ИМП работают в диапазоне температур 45–100 °С. Сорбент для лития характеризуется емкостью насыщения по Li , составляющей 4 г $\text{Li}/\text{л}$ ионита, при селективности по Li не менее 95 %; сорбент для извлечения марганца — 0,5 мг-экв/л (27,5 г $\text{Mn}/\text{л}$) при селективности по Mn не менее 90 %. Десорбция Li и Mn производится слабым раствором кислоты. Синтезирован и ИМП для селективной сорбции двух элементов (Li и Mn) одновременно (селективность по обоим элементам — не менее 90 %). В настоящее время в рамках проекта проводятся работы по масштабированию синтеза данных ИМП и оптимизации их сорбционных свойств.

ИМП для высокоселективной сорбции лития из различных растворов был также синтезирован и испытан в лабораторном масштабе в Иране [5]. Сорбент был синтезирован в форме агрегатов наночастиц со средним размером 50–60 нм каждая (рис. 8).

ИМП серии SuperLig и их применение в гидрометаллургии никеля и кобальта [8]

№ п/п	Область применения	Марка ИМП
1	Удаление Fe из серноокислых кобальтсодержащих растворов	SuperLig 48
1	Удаление Cd из исходных электролитов Co перед электролизом	SuperLig 177
2	Удаление Ni из азотноокислых кобальтсодержащих растворов	SuperLig 199
3	Удаление Ni из серноокислых кобальтсодержащих растворов	SuperLig 241
4	Удаление Cu, Fe и Ni из серноокислых кобальтсодержащих растворов	SuperLig 176
5	Совместная сорбция Co и Ni из продуктивных растворов выщелачивания латеритных руд с отдельной десорбцией Co и Ni	SuperLig 138
6	Выделение Co из растворов сложного состава, содержащих ионы Zn^{2+} в качестве основного компонента	
7	Раздельная сорбция Cu, Fe и Ni из сильноокислых кобальтсодержащих растворов сложного состава с отдельной десорбцией и получением высокочистых солей Cu, Fe и Ni	При pH = 1: для Cu: SuperLig 86 для Fe: SuperLig 14 для Ni: SuperLig 199 для Co: SuperLig 86
8	Раздельная сорбция Cu/Fe, Ni и Co из сильноокислых кобальтсодержащих растворов сложного состава с отдельной десорбцией и получением высокочистых солей Cu/ Fe, Ni и Co	При pH = 2: для Cu/Fe: SuperLig 145 для Ni: SuperLig 199 для Co: SuperLig 138
9	Сорбция Cu из кобальтсодержащих растворов с получением высокочистых соединений Cu	SuperLig 77

В качестве исходных мономеров для синтеза ИМР были использованы селективный к Li краун-эфир бензо-12-краун-4 (производитель — компания Fluka (Швейцария), метакриловая кислота (функциональный структурообразующий мономер), этиленгликольдиметилакрилат (агент сшивки структуры) и 2,2'-бис-изобутилонитрил (инициатор полимеризации). В качестве форманта матрицы был использован перхлорат лития (LiClO₄), выпускаемый компанией Merck (г. Дармштадт, Германия). Ионит сорбирует не менее 98–99 % Li из растворов при значениях pH 7–10, а также микроконцентрации Li (0,01–0,06 мг/л) из водопроводной воды в присутствии граммовых концентраций катионов остальных щелочных металлов. Максимальное насыщение по литию составляет 6 г/кг ионита. Для десорбции Li оптимально использование раствора с концентрацией 30 г/л HNO₃. Время десорбции составляет около 15 мин, причем Li с насыщенного ИМР десорбируется полностью. Ионит выдерживает до 10 циклов сорбции и десорбции без потери прочности или максимальной емкости насыщения. В настоящее время проводятся работы, направленные на оптимизацию показателей селективности по литию, а также разработке технологии синтеза данного ионита в форме, подходящей для полупромышленного использования.

Использование ИМР в гидрометаллургии никеля и кобальта. Компанией IBC Advanced Technologies синтезированы и успешно испытаны в промышленном масштабе иониты с эффектом молекулярного распознавания серии SuperLig для использования в различных технологических процессах в сфере гидрометаллургии никеля и кобальта. Данные по указанным ионитам и областям их применения представлены в таблице.

Заключение

В последнее время в мировой практике развивается прорывное направление в сфере переработки растворов техногенного и природного происхождения на основе ионитов молекулярного распознавания — материалов нового типа, обладающих способностью извлекать из растворов строго определенные элементы. Основными преимуществами использования таких сорбентов являются практически абсолютная селективность к требуемому элементу, высокая степень насыщения и простота десорбции с получением высококачественных продуктов целевых компонентов, нечувствительность к ионному составу растворов, упрощение технологических схем извлечения и концентрирования элементов, а также низкая нагрузка на окружающую среду. Использование сорбентов молекулярного распознавания открывает возможность организации производства металлов и их соединений высокой чистоты из руд и техногенного сырья различных типов непосредственно на месторождениях с использованием простых и экологически безопасных технологических схем, реализуемых в виде компактных установок модульного типа. За рубежом производятся сорбенты молекулярного распознавания для селективного извлечения таких элементов, как Au, Ag, МПГ, РЗЭ, Mo, Re, U, Cu, Ni, Co, Li, Sc, Mn, Bi, Hg и др. Со временем

эта технология может быть распространена для селективного извлечения любых элементов из растворов, что обеспечит ее доминирование.

Технология сверхселективной сорбции целевых элементов с использованием ионитов молекулярного распознавания представляется особо значимым прорывным направлением для развития нашей страны. Создание отрасли по разработке и производству сорбентов данного типа является неотложной задачей, требующей государственного решения. Внедрение технологий молекулярного распознавания на предприятиях минерально-сырьевого комплекса РФ позволит революционизировать переработку минерального сырья самых различных типов, в первую очередь природных растворов и сточных вод сложного состава. Отсутствие реальных усилий в этом направлении приведет к усугублению отставания от остального мира в развитии передовых гидрометаллургических процессов, а также и в обеспечении передовых отраслей металлами высоких технологий.

ЛИТЕРАТУРА

1. 6th Wave Innovation Corp. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.6wic.com/> (дата обращения: 11.01.2019).
2. 6th Wave Innovations Corp. and TriLateral Energy Form Geolithic Corp., a Geothermal Minerals Extraction Nanotechnology Joint Venture — BOCA RATON, Fla. and SALT LAKE CITY, Jan. 25, 2017 /PRNewswire — [Электронный ресурс]. URL: <https://www.prnewswire.com/news-releases/6th-wave-innovations-corp-and-trilateral-energy-form-geolithic-corp-a-geothermal-minerals-extraction-nanotechnology-joint-venture-300396530.html> (дата обращения 18.02.2019).
3. Bokan Mountain, Alaska [Электронный ресурс]. URL: <https://ucore.com/projects/bokan-mountain-alaska> (дата обращения: 02.02.2019).
4. Gluckman, J.P. Molecularly Imprinted Polymer Beads for Extraction of Lithium, Mercury and Scandium: US Patent Application 2018/0117564 A1; Publication Date: May 3, 2018 / J.P. Gluckman, G.E. Southard.
5. Hashemi, B. et al. Synthesis of ion imprinted polymeric nanoparticles for selective pre-concentration and recognition of lithium ions — New Journal of Chemistry (Manuscript ID NJ-ART-11-2015-003366.R2) — Date Submitted by the Author: 18-Mar-2016 [Электронный ресурс]. URL: <https://pubs.rsc.org/en/content/getauthorversionpdf/C5NJ03366G&ved=2ahUKewid0-q32PrkAhUOwvQBhdBkAIY4ChAW-MAR6BAGGEAE&usq=AOvVaw14HUI3nMOKkhf5NfkHTUCC> (дата обращения: 12.09.2019).
6. Izatt Neil, E. et al. Molecular Recognition Processes Applicable to the Recovery of Specialty and Toxic Metals in Processing of Base Metal Ores — Proceedings of ALTA 2014 Nickel-Cobalt-Copper Sessions 26 — 28 May 2014, Perth, Australia, ISBN 978-8-9871262-9-0, pp. 217 — 227, [Электронный ресурс]. URL: <http://www.altamet.com.au/conferences/alta-2014> (ALTA Free Library, www.altamet.co.au) (дата обращения: 11.12.2018).
7. Izatt Neil, E. et al. Review of Applications of SuperLig® Molecular Recognition Technology Products for the Gold Industry — Proceedings of ALTA 2010 Gold Ore Processing Symposium, 27–28 May 2010, Perth, Australia (ISBN: 978-0-9871262-9-0) — ALTA Free Library, [Электронный ресурс]. URL: <http://www.altamet.com.au>, (дата обращения 20.02.2019).
8. Izatt Neil, E. et al. Use of Molecular Recognition Technology to Achieve High Purity Cobalt, Nickel and Copper — Proceedings of ALTA 2012 Nickel-Cobalt-Copper Conference, May 28 — 30, 2012, Perth, Australia (ALTA Metallurgical Services, Castlemaine, Victoria, Australia) — ALTA Free Library [Электронный ресурс]. URL: <http://www.altamet.com.au> (дата обращения: 22.02.2019).
9. Izatt Reed, M. et al. Industrial applications of Molecular Recognition Technology to separations of platinum group metals and selective removal of metal impurities from process streams — Accepted Manuscript for Green Chemistry, a Journal Published by the Royal Society of Chemistry, 2015 — (DOI: 10.1039/c0xx00000x) [Электронный ресурс]. URL: <http://www.rsc.org/greenchem> (дата обращения: 19.02.2019).

10. Izatt Steven, R. et al. The Application of Molecular Recognition Technology (MRT) for the Removal of Uranium and Other Significant Impurities Such as Iron and Copper from Uranium Solution Matrices — Proceedings of ALTA 2008 Uranium Conference, 19–20 June 2008, Perth, Australia — ALTA Free Library, [Электронный ресурс]. URL: <http://www.altamet.com.au> (дата обращения: 25.02.2019).
11. Izatt Steven, R. et al. White Paper on Separation of Rare Earth Elements, February 20, 2016 — Molecular Recognition Technology: A Green chemistry Process for Separation of Individual rare earth Metals [Электронный ресурс]. URL: https://ucore.com/documents/WhitePaper_REE_Separations.pdf (дата обращения: 03.03.2019).
12. Lillkung, K. Hydrometallurgical recovery of platinum group metals (Aalto University publication series SCIENCE + TECHNOLOGY 17/2012) / K. Lillkung, J. Aromaa [Электронный ресурс]. URL: www.aalto.fi (дата обращения: 28.02.2019).
13. SuperLig Products. Selective Separations [Электронный ресурс]. URL: <http://www.ibcmrt.com/products/superlig/> (дата обращения: 06.10.2018).
14. The Nobel Prize in Chemistry 1987 [Электронный ресурс]. URL: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1987/summary/> (дата обращения: 19.01.2019).
15. Ventura, S. Geothermal Technologies Office 2015 Peer Review — Selective Recovery of Metals From Geothermal Brines –Track: Low Temperature; Metal Recovery; Project Officer: Holly Thomas; Total Project Funding: \$500,000 (May 12, 2015) — US DOE Geothermal Office [Электронный ресурс]. URL: <http://eere.energy.gov> (дата обращения: 03.06.2019).

© Коллектив авторов, 2020

Курков Александр Васильевич // kurkov@vims-geo.ru
 Мамошин Михаил Юрьевич // luiso_lucciccio@mail.ru
 Ануфриева Светлана Ивановна // anufrieva.05@mail.ru
 Авдонин Геннадий Иванович // gosha1956@mail.ru

УДК 622.7.017:622.349.4

Левченко Е.Н. (ФГБУ «ИМГРЭ»)

ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ НЕКОНДИЦИОННЫХ ТИТАНОВЫХ И ЦИРКОНИЕВЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ И ПОЛУЧЕНИЕ ЛИКВИДНЫХ ТОВАРНЫХ ПРОДУКТОВ

*В статье дана характеристика качества титановых и циркониевых концентратов, полученных при обогащении россыпных месторождений России. Проведен анализ причин несоответствия их качества требованиям потребителей. Приведены примеры разработки инновационных технологий переработки некондиционных титановых и циркониевых минеральных концентратов и получения ликвидных товарных продуктов. **Ключевые слова:** ильменит, рутил, циркон, бадделейт, инновационные технологии.*

Levchenko E.N. (IMGRE)

INNOVATIVE TECHNOLOGIES FOR PROCESSING NON-CONDITIONAL TITANIUM AND ZIRCONIUM MINERAL CONCENTRATES AND PRODUCTION OF LIQUID COMMODITY PRODUCTS

The article describes the quality characteristics of titanium and zirconium concentrates obtained in the enrichment of placer deposits in Russia. The analysis of the reasons for the

*discrepancy of their quality to the requirements of consumers. Examples of developed developments of innovative technologies for processing substandard titanium and zirconium mineral concentrates and obtaining liquid marketable products are given. **Keywords:** ilmenite, rutile, zircon, baddeleyite, innovative technologies.*

По запасам титана и циркония Россия занимает одно из ведущих мест в мире. В России имеются достаточно хорошо разведанные россыпные месторождения редкометалльно-титановых руд. К ним относятся: Тарское (Омская область), Туганское и Георгиевское (Томская область), Центральное (Тамбовская область), Лукояновское (Нижегородская область) и ряд других. Однако ни одно из отечественных россыпных титан-циркониевых месторождений в настоящее время не разрабатывается.

Россыпные титан-циркониевые месторождения России по уровням концентрации рудных минералов и их запасам в основном сопоставимы с зарубежными месторождениями. Основными товарными концентратами россыпных месторождений являются ильменитовый (ИК), рутиловый (РК) и цирконовый (ЦК). Их качество регламентируется в основном требованиями действующих ГОСТ'ов, ОСТ'ов и ТУ, разработанных в 1970–1980-годах применительно к качеству концентратов, производимых на ВГДМК. Большинство их, по-видимому, устарело, но разработка новых трудоемка и осуществляется лишь в исключительных случаях.

На всех изученных отечественных объектах полученные цирконовые концентраты соответствуют требованиям промышленности. Основная часть производимого циркониевого сырья (85–90 %) используется в минеральной форме в виде циркона, 10–15 % приходится на производство диоксида циркония, металлического циркония и различных соединений. Общий недостаток цирконовых концентратов, обуславливающий их несоответствие требованиям к качеству, — повышенная радиоактивность, вызванная как содержанием урана и тория в самом цирконе, особенно в метамиктных его разновидностях, так и загрязнением концентрата радиоактивным монацитом. Повышенной радиоактивностью отличаются концентраты Центрального и Тарского месторождений, в минеральном составе которых присутствует метамиктный циркон, а в первом из них также монацит с аномально высоким содержанием тория. По лимитируемым примесям для марки КЦЗ наилучшие позиции занимают цирконовые концентраты Бешпагирского и Лукояновского месторождений (в Бешпагирском лишь несколько превышено содержание железа), наихудшие — цирконовые концентраты Центрального и Тарского.

С титаном, как в России, так и в мире, сегодня связывается разработка целого спектра отдельных современных технологий и производства высокотехнологичной продукции в области машиностроения, медицины, космоса, атомной промышленности, энергетики и т.д.