

ТИТАНО-РЕДКОМЕТАЛЛЬНЫЕ КОНЦЕНТРАТЫ ИЗ СЫРЬЯ КОЛЬСКОГО РЕГИОНА И ВОЗМОЖНОСТЬ ИХ СОВМЕСТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ С ПОЛУЧЕНИЕМ ДЕФИЦИТНОЙ ПРОДУКЦИИ

Л. Г. Герасимова, А. Г. Артеменков, А. И. Николаев, Е. С. Щукина

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева — обособленное подразделение ФГБН ФИЦ «Кольский научный центр Российской академии наук» (Апатиты, Российская Федерация)

Статья поступила в редакцию 5 февраля 2024 г.

Для цитирования

Герасимова Л. Г., Артеменков А. Г., Николаев А. И., Щукина Е. С. Титано-редкометалльные концентраты из сырья Кольского региона и возможность их совместной переработки с получением дефицитной продукции // Арктика: экология и экономика. — 2024. — Т. 14, № 2. — С. 217—225. — DOI: 10.25283/2223-4594-2024-2-217-225.

Важность решения проблемы развития Арктической зоны Российской Федерации обусловлена состоянием мировой политики и экономики. С этой точки зрения использование богатейших месторождений Кольского полуострова для обеспечения высокотехнологичной индустрии России стратегическими материалами весьма перспективно. Предлагается новый вариант совместной сернокислотной переработки титано-редкометалльного сырья, состоящего из перовскитового и сфенового концентратов, по безопасной схеме. Такой технологический прием позволяет регулировать кинетические показатели процесса их кислотного разложения за счет различной химической активности минералов и тем самым способствует повышению степени извлечения титана и ниобия в сернокислотную жидкую фазу и ее дезактивации (удалению тория) благодаря присутствию в системе поверхностно-активного кремнезема.

Ключевые слова: титановые месторождения, стратегические материалы, перовскит, сфен, сернокислотное разложение, титан, ниобий, радиоактивные компоненты.

Введение

Фундаментальные и технические проблемы развития минерально-сырьевой базы высокотехнологичной промышленности и энергетики России достаточно интенсивно изучаются с целью решения задач развития Арктической зоны Российской Федерации (АЗРФ) и в частности использования ее природных ресурсов для обеспечения высокотехнологичной индустрии стратегическими материалами. Важность решения этой проблемы обусловлена ситуацией в мировой политике и экономике, когда имевшиеся ранее связи нарушены и все больше ранее доступ-

ных материалов становятся для наших производителей дефицитными. Судя по данным, озвученным на III Международной научно-практической конференции «Минерально-сырьевая база металлов высоких технологий» (ноябрь 2023 г., Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н. М. Федоровского, Москва), госзакупки в настоящее время составляют 28,5% ВВП. Дефицитными стали 17 видов стратегических материалов, среди которых критическими названы Li, Ti, Nb, Cr, Mn, сырье или продукты которых на 90—100% импортируются. Основные направления расширения сырьевой базы особенно значимых материалов видятся в изучении формирования крупных месторождений стратегических и высокотехнологичных

металлов, оценке минерально-сырьевого потенциала основных рудообразующих систем этих месторождений, исследовании природы промышленно значимых концентраций высокотехнологичных металлов и изделий на их основе. При этом отмечается, что для успешного развития минерально-сырьевой базы необходимо привлекать давно открытые, но не разработанные месторождения с нетрадиционным типом залежей. Для эффективного решения поставленных задач необходимо укрепить научный суверенитет страны в условиях санкций, усилить взаимодействие академической и производственной науки в проектах освоения месторождений стратегических видов сырья, а также обеспечить подготовку кадров для предприятий, осуществляющих освоение объектов стратегических и дефицитных видов сырья и материалов.

В статье обсуждаются проблемы и возможности организации переработки нетрадиционных видов титано-редкометалльного сырья, месторождения которых находятся на территории Мурманской области, относящейся к АЗРФ.

Располагая одной из крупнейших в мире сырьевой базой титана (на ее долю приходится порядка 15% мировых запасов), Россия для внутреннего потребления импортирует ильменитовые и рутиловые концентраты [1—5]. Из использованных в 2020 г. 313 тыс. т титановых концентратов 304 тыс. т импортированы [6]. Эту парадоксальную ситуацию можно изменить, например, за счет привлечения к переработке месторождений, расположенных на территории Кольского полуострова, в которых вместе с титаном содержатся редкие и редкоземельные металлы.

В настоящее время в Мурманской области разрабатывается семь титаносодержащих месторождений: шесть апатит-нефелиновых, из которых титан в концентраты не извлекается (минералы сфена и титаномагнетита), и одно Ловозерское титано-редкометалльное (минерал лопарит), где он извлекается в количестве примерно 10 тыс. т и используется в виде лопаритового концентрата. Его потребителями являются продуценты металлического титана — ПАО «Корпорация ВСППО-АВИСМА» и ОАО «Соликамский магниевый завод». Промышленные запасы еще одного вида титано-редкометалльного сырья — перовскито-титаномагнетитовых руд — сосредоточены в Африкандском месторождении (рис. 1), имеющем определенные перспективы для освоения [7; 8]. Условия залегания перовскитовых руд благоприятствуют организации их открытой добычи. Месторождение связано железнодорожным сообщением с промышленными центрами страны, Мурманским и Кандакшским морскими портами. Район обеспечен электроэнергией (Кольская АЭС), водными ресурсами (озеро Имандра), хвостохранилищем для сброса твердых отходов. Рядом с месторождением расположен жилой поселок. Общие запасы руд в месторождении с учетом его изучен-

ности составляют 626,2 млн т. Общее количество TiO_2 — 52,2 млн т. Среднее содержание диоксида титана в рудах составляет 9,2%.

Перовскитовый концентрат Африкандского месторождения помимо титана, редких и редкоземельных металлов содержит 0,08—0,1% ThO_2 и примерно 0,015 мас. % урана [9]. В соответствии с нормами радиационной безопасности НРБ-99 перовскит относится к радиоактивным минералам и имеет ограничения по объемам хранения и условиям переработки. Это одна из причин, препятствующих вовлечению данного сырья в переработку. Многолетние научные и технологические изыскания в области переработки перовскитового концентрата позволили выбрать несколько вариантов, которые помогают решить вопрос получения основной и побочной продукции по безопасной технологической схеме. Снизить фактор активности удастся различными приемами. Самый распространенный — использование на различных операциях добавки химических реагентов. Например, в серную кислоту перед сернокислотным разложением концентрата добавляют сульфат натрия (отношение по массе 1 : 0,1—0,2) [10] или нитрат бария [11]. Также в сернокислотные фильтраты после разложения вводят известь CaO в отношении 1 : 0,75. Это позволяет частично перевести ThO_2 в кальциевый остаток (нек). Предварительная обработка концентрата (перед его взаимодействием с серной кислотой) также позволяет получить положительный эффект очистки от радиоактивности [12]. Однако использование большого количества дополнительных реагентов значительно усложняет технологический процесс и снижает агрегативную устойчивость продукционного титаносодержащего раствора, что затрудняет дальнейшую переработку, увеличивая потери титана и редких металлов.

Реальные перспективы промышленной эксплуатации месторождения перовскито-титаномагнетитовых руд открываются, если совместно с перовскитом перерабатывать нерадиоактивный сфен (титанит), который в настоящее время не выделяется из апатито-нефелиновых отходов из-за отсутствия потребителей на титановое сырье с невысоким содержанием в нем титанового компонента [13—15].

Цель описанных в статье исследований — поиск условий гибридного варианта сернокислотной переработки титано-кальциевого сырья на примере смеси перовскитового и сфенового концентратов.

Методики и эксперименты

Проанализировав литературные данные о структуре и строении перовскита и сфена, авторы сочли возможность реализации их совместной кислотной переработки вполне реальной, поскольку они имеют одинаковую титано-кальциевую основу и соответственно аналогичную структуру кристаллической решетки, а также содержат схожие примесные ком-



Рис. 1. Расположение Африкандского месторождения и логистические возможности для организации переработки
Fig. 1. Location of the Afrikanda deposit and logistical opportunities for organizing processing

поненты — ниобий, тантал, редкоземельные элементы (РЗЭ) [16; 17].

В табл. 1 представлен состав перовскитового (ПК, получен Горным институтом КНЦ РАН) и сфенового (СК, получен на опытной установке ОАО «Апатит») концентратов, используемых в качестве основных объектов исследования.

Методика проведения эксперимента состоит в следующем. Смесь концентратов СК и ПК, взятых в заданном массовом соотношении, изменяющемся в пределах СК : ПК = (20—50) : (80—60) по массе (в %), подвергалась измельчению в шаровой мельнице при соотношении массы твердой части к массе фарфоровых шаров, равном 1 : 5. Измельченную смесь с помощью сита классифицировали на фракции. Для

экспериментов отделялась фракция порошка с размером частиц менее 71 мкм. Взаимодействие порошка с серной кислотой, которое сопровождается разложением перовскита и сфена, проводилось в лабораторном реакторе, роль которого выполняла трехгорлая стеклянная колба объемом 500 мл, снабженная обратным холодильником, терморегулятором и мешалкой. Колба помещалась в колбо-нагреватель. Процесс разложения проводили в две стадии. Вначале в реактор заливали раствор 80%-ной H_2SO_4 и вводили в него измельченный порошок до достижения отношения массы порошка к объему кислоты, равного $T : V_{H_2SO_4} = 1 : 4$. Смесь выдерживали при $170^\circ C$ в течение 1 ч, а затем добавляли в реакционную массу расчетное количество горя-

Таблица 1. Химический состав перовскитового (ПК) и сфенового (СК) концентратов, мас. %
Table 1. Chemical composition of perovskite (PC) and sphene (SC) concentrates, mass ratio, %

Концентрат	TiO ₂	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	TR ₂ O ₃	ThO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅
ПК	51,8	0,54	≤ 0,05	3,40	< 0,10	36,30	2,48	0,43	3,19	≤ 0,5
СК	33,5	0,38	≤ 0,05	0,39	0,015	25,54	1,64	1,85	29,9	0,68

Примечания: 1. Полу жирным шрифтом выделено содержание основных элементов, которые и представляют ценность перовскита и сфена (титан), а также в сфене выделено содержание алюминия, поскольку он может играть роль лимитирующего компонента при вскрытии сфенового концентрата. 2. В СК присутствуют дополнительно компоненты примесного минерала нефелина в количестве 0,75 мас. % Na₂O и 0,35 мас. % K₂O.

Notes: 1. The content of the main elements that represent the value of perovskite and sphene (titanium) is highlighted in bold, as well as the content of aluminum in sphene, since it can play the role of a limiting component when opening sphene concentrate. 2. Additionally, components of the impurity mineral nepheline are present in the SC in an amount of 0.75 wt. % Na₂O and 0.35 wt. % K₂O

чей воды, тем самым снижая концентрацию серной кислоты до 65%. Продолжительность выдержки массы при температуре 110°C — 5—6 ч, это вторая стадия разложения. Также разложение смеси концентратов проводили в реакторе объемом 200 мл, представляющем собой термостойкий химический стакан с фторопластовой крышкой и погружными электродами из металлического титана или ниобия, с помощью которых нагревали реакцию массу.

В качестве реагента использовали концентрированную серную кислоту ГОСТ 4204-77 «хч», плотность 1,836 г/см³. Использование дешевой, менее «вредной» нелетучей серной кислоты (по сравнению с соляной и азотной кислотами) повысит безопасность основных технологических операций. Растворы кислоты заданной концентрации готовили с использованием дистиллированной воды.

Взаимодействие ПК и СК с серной кислотой сопровождается разрушением минералов с переходом титана (IV), редких и редкоземельных металлов, железа и тория в серноокислотную жидкую фазу, а кальция и кремния — в твердую фазу. Процесса состоит из двух стадий. Внешнедиффузионная стадия протекает достаточно быстро, поскольку процесс идет на поверхности активированных измельчением частиц концентратов. Далее взаимодействие кислоты и минералов переходит во внутридиффузионную стадию, которая включает транспорт реагента через слой продуктов реакции, находящихся на поверхности частиц, с последующим разрушением кристаллической решетки, что снижает скорость реакции и переход перечисленных компонентов в жидкую фазу. По достижении критической концентрации по растворимости компоненты, перешедшие в серноокислотный раствор, в частности титан, ниобий, тантал и железо, формируются в виде сульфатных соединений, которые вместе с сульфатом кальция, кремнеземом, а также РЗЭ, радиоактивными элементами и не разложившимися частицами концентратов образуют осадок. Осадок промывали водой с удалением кислого маточного раствора, после

чего подвергали его водной обработке при 50—60°C в течение 1 ч и затем проводили фильтрацию суспензии. Твердый остаток на фильтре промывали водой. Таким образом, проходит отделение основной массы титана, редких металлов (РМ) и железа в виде раствора от остальных компонентов и не разложившихся частиц ПК и СК, которые концентрируются в остатке [18]. Жидкие и твердые фазы являются прекурсорами для дальнейшей переработки с получением конечных продуктов (диоксида титана, концентратов РМ, РЗМ). Степень разложения коллективного концентрата оценивали по содержанию титана (IV) в объединенном титансодержащем растворе по отношению к его количеству в исходной смеси концентратов [19; 20].

Компонентный состав ПК и СК определяли с помощью рентгенофлуоресцентного анализа образца на спектрофлуоресцентном анализаторе МАКС-GV. Распределение компонентов в процессе сульфатизации определяли путем химического анализа твердых и жидких продуктов. Радиологический анализ образцов (определение эффективной удельной активности A_{эф}) проводили с помощью комплекса «Прогресс-АрБГ», методика сертифицирована.

Обсуждение результатов

Образование титансодержащего осадка в гетерогенной системе при взаимодействии минералов перовскита и сфена с серной кислотой происходит практически одновременно с процессом выщелачивания титана из минералов, но с различной скоростью. Судя по характеру кривых (рис. 2), показывающих зависимость между продолжительностью процесса и концентрацией титана (IV), можно выделить три стадии. На первой стадии скорость выщелачивания превышает скорость кристаллизации, на второй скорости примерно одинаковые, а на третьей превалирует скорость кристаллизации. Отмечено, что при содержании сфена в смеси концентратов ≥ 30 мас. % скорость выщелачивания титана (IV) и скорость кристаллизации титановой фазы сопо-

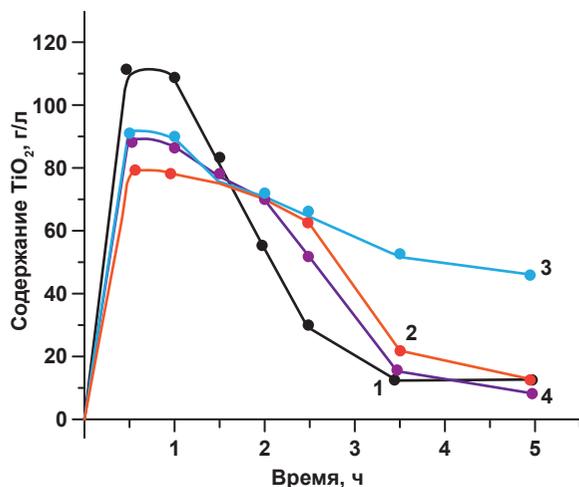


Рис. 2. Изменение содержания титана (по TiO_2) в жидкой фазе в процессе разложения коллективного концентрата СК и ПК при их массовом отношении (%): 1 – 20 : 80, 2 – 30 : 70, 3 – 50 : 50, 4 – 40 : 60

Fig. 2. Change of titanium content (by TiO_2) in the liquid phase in the process of decomposition of collective concentrate of SC and PC at their mass ratio (%): 1 – 20 : 80, 2 – 30 : 70, 3 – 50 : 50, 4 – 40 : 60

ставимы более длительное время (пологие участки на кривых 2—4), чем в других случаях, что связано с повышением содержания в системе примеси алюминия, который, как показано в [33; 34], образует с титаном (IV) комплексы, препятствующие образованию твердой титановой фазы.

Определена степень извлечения титана (по TiO_2) в объединенный титансодержащий раствор (табл. 2), по показателю которой можно судить и о степени разложения коллективного концентрата.

Таблица 2. Степень извлечение титана из коллективного концентрата

Table 2. Titanium extraction rate from the collective concentrate

Массовое отношение СК : ПК, %	Степень извлечения титана (IV) в титансодержащий раствор, %
20 : 80	88,0
30 : 70	90,2
40 : 60	85,9
50 : 50	80,8

По результатам экспериментов, представленных на рис. 2 и в табл. 2, можно сделать вывод, что скорость разложения перовскитового концентрата ниже, чем сфенового, что обусловлено более высокой прочностью связей компонентов в структуре перовскита.

Разложение коллективного концентрата при соотношении СК : ПК = 50 : 50 (мас. %) проводили также в аппарате с погружными электродами. Силу тока

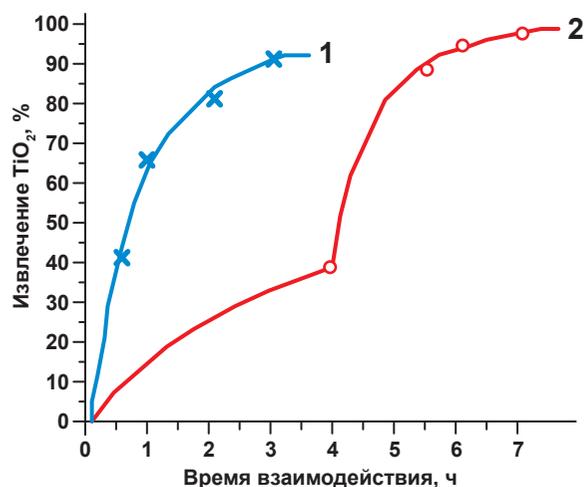


Рис. 3. Извлечение титана (IV) в жидкую фазу суспензии из смеси с массовым отношением СК : ПК = 20 : 80 (в %): 1 – условия первого варианта разложения, 2 – условия второго варианта разложения

Fig. 3. Extraction of titanium (IV) into the liquid phase of a suspension from a mixture with a mass ratio SC : PC = 20 : 80 (in %): 1 – conditions of the first variant of decomposition, 2 – conditions of the second variant of decomposition

регулировали ползунковым реостатом сопротивления марки РСР-1-8 (сила тока 1 А, сопротивление 95 Ом). Процесс проводили по двум вариантам в различных условиях:

- первый вариант: первая стадия: 80% H_2SO_4 , $T : V_{H_2SO_4} — 1 : 3,5$, $t = 165^\circ C$, время — 1 ч; вторая стадия: 65% H_2SO_4 , $T : V_{H_2SO_4} — 1 : 4,8$, $t = 130—140^\circ C$, время — 2 ч;
- второй вариант: первая стадия: 45% H_2SO_4 , $T : V_{H_2SO_4} — 1 : 1,2$, $t = 112^\circ C$, время — 4 ч; вторая стадия: 65% H_2SO_4 , $T : V_{H_2SO_4} — 1 : 4,8$, $t = 130—140^\circ C$, время — 3 ч.

Показано, что разрушение минералов под действием электрического разряда протекает более активно по сравнению с вышеописанным способом. Поскольку кристаллическая структура минералов претерпевает изменения под влиянием электроудара, связи между элементами ослабляются, значительно повышается степень перехода титана (IV) в титансодержащую жидкую фазу во втором варианте — до 97% по TiO_2 , когда реакционную массу последовательно обрабатывали в более «мягких» условиях, чем по первому варианту, — 80% по TiO_2 (рис. 3).

Объяснением выявленной зависимости может быть тот факт, что при обработке смеси концентратов 45%-ной H_2SO_4 в поликомпонентной титансодержащей системе растворимость титана (IV) высокая [21; 22]. Это создает условия для повышения его устойчивости и соответственно приводит к снижению вязкости реакционной массы, что ускоряет на второй стадии транспорт реагента (65%-ной H_2SO_4) к кристаллам минералов. Во всех экспериментах титансодержащая жидкая фаза, образовавшаяся после сернокислотной обработки смеси концентратов,

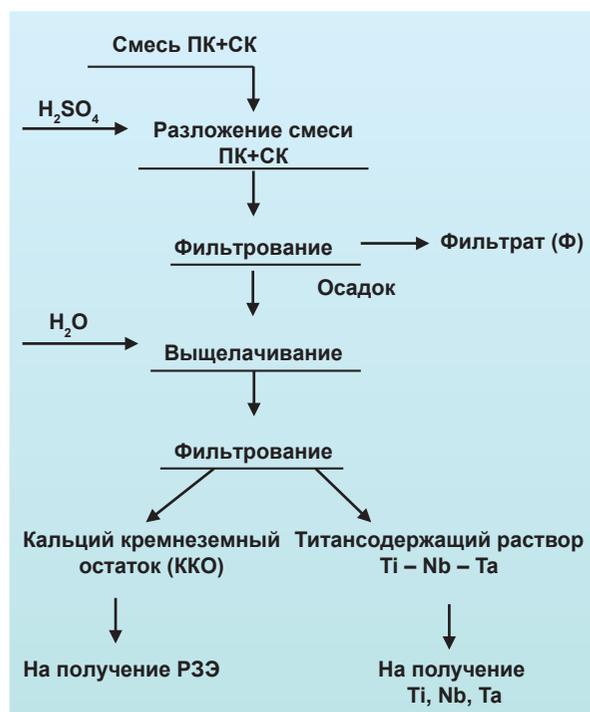


Рис. 4. Сернокислотная схема получения титаносодержащего раствора из коллективного концентрата (СК + ПК)
 Fig. 4. Sulfuric acid scheme for obtaining a titanium-containing solution from a collective concentrate (SC + PC)

была агрегативно устойчива к выделению титана (IV) в осадок в течение 2,5—3 ч. Это обеспечивает благоприятные условия для проведения фильтрации реакционной массы с получением сернокислотного титаносодержащего раствора без потери титана и редких металлов.

При реализации первого варианта, когда первая стадия протекает в «жестких» условиях разложения (80% H_2SO_4), устойчивость титана (IV) резко снижается, что вызывает формирование титанового соединения, соответствующего формуле $TiOSO_4 \cdot nH_2SO_4$ ($n = 0,2—0,4$), и снижает скорость реакции за счет диффузионных осложнений транспорта реагента к поверхности минерала.

На рис. 4 приведены основные операции сернокислотной технологической схемы (разложение смеси концентратов и выщелачивание полученного при этом сульфатного кека), при реализации которых были получены объекты для проведения радиационного анализа.

По данным, приведенным в табл. 3, можно констатировать, что титаносодержащие растворы, полученные после выщелачивания сульфатного осадка, относятся к нерадиоактивным материалам, поскольку показатель их эффективной удельной активности соответствует значению $A_{эф} < 101$ Бк/кг. Активность фильтрата после сернокислотного разложения смеси концентратов Φ рассчитана по разности между эффективными активностями исходной смеси концентратов (ККО) и титаносодержащего раствора. Распределение $A_{эф}$ между фильтратом и кальций

Таблица 3. Эффективная удельная активность жидкой и твердой фаз, образующихся в процессе сернокислотного разложения коллективного концентрата с различным массовым отношением СК и ПК

Table 3. Effective specific activity of liquid and solid phases formed in the process of sulfuric acid decomposition of a collective concentrate with different mass ratio of SC and PC

№ п/п	Отношение СК : ПК в смеси, мас. %	$A_{эф}$, Бк/кг
1	СК	558 ± 197
2	ПК	5036 ± 743
3	СК : ПК = 20 : 80	4186 ± 624
	ККО	1446 ± 689
4	СК : ПК = 30 : 70	3605 ± 572
	ККО	1578 ± 708
	Титаносодержащий раствор	< 101
5	СК : ПК = 40 : 60	2534 ± 727
	ККО	955 ± 516
6	СК : ПК = 50 : 50	2736 ± 467
	ККО	1118 ± 612

кремнеземным остатком после выщелачивания таково: Φ : ККО = (60—75) : (25—40) мас. %.

Выводы

Таким образом, определены наиболее благоприятные условия для сернокислотного разложения коллективного концентрата: соотношение смеси СК : ПК = 30 : 70 мас. %; двухстадийная обработка концентратов вначале 80%-ной H_2SO_4 , а затем 65%-ной H_2SO_4 с получением композиционного осадка, при последующей водной обработке которого при температуре 50—60°C удается перевести в сернокислотный раствор около 90% диоксида титана. Исследования по сернокислотной обработке смеси СК : ПК = 20 : 80 в реакторе с погружными электродами, в котором обогрев осуществляется посредством электродуара, показали, что степень извлечения титана (IV) в жидкую фазу повышается до 96—98% по TiO_2 , а кислотность в системе можно снизить — вначале 45%-ной H_2SO_4 , а затем 65%-ной H_2SO_4 .

Радиационный анализ показал, что титаносодержащие растворы, полученные после выщелачивания сульфатного осадка, относятся к нерадиоактивным материалам, поскольку их показатель эффективной удельной активности соответствует значению $A_{эф} < 101$ Бк/кг. Распределение основной активности между фильтратом после сернокислотного разложения смеси концентратов Φ и кальций кремнезем-

ным остатком после выщелачивания ККО соответствует отношению (в %) $\Phi : \text{ККО} = 60\text{—}75 : 25\text{—}40$.

Предлагаемые условия разложения коллективного концентрата с последующим выщелачиванием полученного при этом осадка позволяют получить титансодержащие растворы, которые являются прекурсором для дальнейшей переработки с разделением титана и редких металлов.

Финансирование

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по научной теме № 122022400094-1 (регистрационная FMEZ-2022-0015).

Литература/References

1. Быховский Л. З., Ремизова Л. И. Возможности обеспечения российской промышленности титановым сырьем // Титан. — 2021. — № 1 (70). — С. 4—14. Bykhovsky L. Z., Remizova L. I. Opportunities to provide the Russian industry with titanium raw materials. Titan [Titanium], 2021, no. 1 (70), pp. 4—14. (In Russian).
2. Манеев А. Б. Пижемское титановое месторождение — новый объект ближайшего освоения в Арктической зоне России // Арктика: экология и экономика. — 2021. — № 4 (39). — С. 541—556. — DOI: 10.25283/2223-4594-2021-4-541-556. Makeev A. B. Pizhenskoye titanium deposit is a new object of the nearest development in the Arctic zone of Russia. Arctic: Ecology and Economy, 2021, no. 4 (39), pp. 541—556. DOI: 10.25283/2223-4594-2021-4-541-556. (In Russian).
3. Мелентьев Г. Б., Быховский Л. З. Северные и альтернативные ресурсы титанового сырья России: перспективы импортозамещения // Сборник статей IV Всероссийской научно-практической конференции (с международным участием): В 3 частях. — Сыктывкар, 2018. — С. 3—18. Melentiev G. B., Bykhovsky L. Z. Northern and alternative resources of titanium raw materials of Russia: prospects for import substitution. Collection of articles of the IV All-Russian Scientific and Practical Conference (with international participation). In 3 parts. Syktyvkar, 2018, pp. 3—18. (In Russian).
4. Машковец Г. А., Быховский Л. З., Ремизова Л. И., Чеботарёва О. С. Об обеспечении промышленности России титановым сырьем // Минер. ресурсы России. — 2016. — № 5. — С. 9—15. Mashkovets G. A., Bykhovsky L. Z., Remizova L. I., Chebotaryova O. S. On providing the Russian industry with titanium raw materials. Mineral'nye resursy Rossii [Mineral Resources of Russia], 2016, no. 5, pp. 9—15. (In Russian).
5. Государственный баланс запасов полезных ископаемых Российской Федерации на 1 января 2020 г. — Вып. 7: Титан. — М.: ФГБУ «Росгеолфонд», 2020. — 60 с. State Balance of Mineral Reserves of the Russian Federation as of January 1, 2020. Iss. 7. Titanium. Moscow, FGBU "Rosgeolfond", 2020, 60 p. (In Russian).
6. Lv W., Liu F., Chu M., Barati M. Recovery of Titania Slag and Iron from Semi-molten State Reduced Ilmenite Concentrate: Liberation Characteristics and Magnetic Separation. J. Sustain. Metall., 2022, vol. 8, pp. 228—238. Available at: <https://doi.org/10.1007/s40831-021-00475-8>.
7. Kim D. H., Heo J. H., Park H. S. et al. Improving the production efficiency of high-titania slag in Ti extraction process: fluxing effect on formation of pseudobrookite. Sci Rep., 2020, vol. 10, 6530. Available at: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-63532-4>.
8. Николаев А. И., Герасимова Л. Г., Петров В. Б., Майоров В. Г. Перовскитовый концентрат — перспективное нетрадиционное сырье для производства титановой и редкометалльной продукции // Комплекс. использование минер. сырья. — 2015. — № 2. — С. 26—34. Nikolaev A. I., Gerasimova L. G., Petrov V. B., Mayorov V. G. Perovskite concentrate — a promising non-traditional raw material for the production of titanium and rare-metal products. Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya [Complex use of mineral raw materials], 2015, no. 2, pp. 26—34. (In Russian).
9. Мельник Н. А. Распределение радиоактивности при гидрометаллургической переработке перовскитового концентрата различными методами // Цветная металлургия. — 2003. — № 3. — С. 20—26. Melnik N. A. Radioactivity distribution at hydrometallurgical processing of perovskite concentrate by different methods. Tsvetnaya metallurgiya [Non-ferrous metallurgy], 2003, no. 3, pp. 20—26. (In Russian).
10. Salnikova E. B., Stifeeva M. V., Chakhmouradian A. R. et al. The U–Pb system in schorlomite from calcite–amphibole–pyroxene pegmatite of the Afrikanda complex (Kola Peninsula). Dokl. EarthSc., 2018, vol. 478, pp. 148—151. Available at: <https://doi.org/10.1134/S1028334X18020083>.
11. Potter N. J., Kamenetsky V. S., Chakhmouradian A. R. et al. Polymineralic inclusions in oxide minerals of the Afrikanda alkaline-ultramafic complex: Implications for the evolution of perovskite mineralisation. Contrib Mineral Petrol, 2020, vol. 175, 18. Available at: <https://doi.org/10.1007/s00410-020-1654-7>.
12. Будин О. Н., Кропачев А. Н., Агафонов Д. Г., Черепов Н. Н. Изучение карботермического способа вскрытия титанового сырья на примере искусственно синтезированного перовскита // Изв. вузов. Цветная Металлургия. — 2018. — № 5. — С. 23—30. — URL: <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2018-5-23-30>. Budin O. N., Kropachev A. N., Agafonov D. G., Cherepov N. N. Study of carbothermal method of opening of titanium raw materials on the example of artificially synthesized perovskite. Izvestiya vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya [News of universities. Non-Ferrous Metallurgy], 2018, no. 5, pp. 23—30. Available at: <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2018-5-23-30>. (In Russian).
13. Melnikov N. N., Mesyats S. P., Skorokhodov V. F. Ecological strategy of mining development — formation of new worldview for the natural resources exploitation. IMPC 2018 — 29th International Mineral Processing Congress. [S. l.], 2019, pp. 292—293.

14. Брыляков Ю. Е., Николаев А. И., Герасимова Л. Г. Перспективные направления технологии переработки концентратов комплексного обогащения апатито-нефелиновых руд // Гор. журн. — 2009. — № 9. — С. 62—65. *Vrylyakov Yu. E., Nikolaev A. I., Gerasimova L. G. Perspective directions of processing technology of concentrates of complex enrichment of apatite-nepheline ores. Gornyy zhurnal [Mining Journal], 2009, no. 9, pp. 62—65. (In Russian).*
15. Черноусенко Е. В., Перункова Т. Н., Артемьев А. В., Митрофанова Г. В. Совершенствование технологий флотационного обогащения руд Кольского полуострова // Гор. журн. — 2020. — № 9. — С. 66—72. — DOI: 10.17580/gzh.2020.09.09. *Chernousenko E. V., Perunkova T. N., Artemiev A. V., Mitrofanova G. V. Improvement of technologies of flotation enrichment of ores of the Kola Peninsula. Gornyy zhurnal [Mining Journal], 2020, no. 9, pp. 66—72. DOI: 10.17580/gzh.2020.09.09. (In Russian).*
16. Deng Y. H. Perovskite decomposition and missing crystal planes in HRTEM. *Nature*, 2021, 594, pp. E6—E7. Available at: <https://doi.org/10.1038/s41586-021-03423-4>.
17. Митрофанова Г. В., Марчевская В. В., Таран А. Е. Флотационное выделение титанитового концентрата из апатит-нефелин-титанитовых руд аномальных зон Хибинских месторождений // Зап. Гор. ин-та. — 2022. — Т. 256. — С. 560—566. — DOI: 10.31897/PMI.2022.81. *Mitrofanova G. V., Marchevskaya V. V., Taran A. E. Flotation separation of titanite concentrate from apatite-nepheline-titanite ores of anomalous zones of the Khibiny deposits. Zapiski Gornogo instituta [Journal of Mining Institute], 2022, vol. 256, pp. 560—566. DOI: 10.31897/PMI.2022.81. (In Russian).*
18. Корнеева У. В., Марчевская В. В. Проблемы обогащения апатит-нефелиновых руд хибинских месторождений // Будущее Арктики начинается здесь: Сборник материалов II Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. — Апатиты: Изд-во филиала МАГУ в г. Апатиты, 2018. — С. 53—62. *Korneeva U. V., Marchevskaya V. V. Problems of enrichment of apatite-nepheline ores of Khibiny deposits. The future of the Arctic begins here: collection of materials II All-Russian scientific-practical conf. with international participation. Apatity, Publishing house of the branch of MAGU in Apatity, 2018, pp. 53—62. (In Russian).*
19. Jung E. J., Kim J., Lee Y. R. A comparative study on the chloride effectiveness of synthetic rutile and natural rutile manufactured from ilmenite ore. *Sci Rep.*, 2021, vol. 11, 4045. Available at: <https://doi.org/10.1038/s41598-021-83485-6>.
20. А. с. 1249047 СССР, МКИ4 С 09 С 1/36. Способ получения пигментного диоксида титана из перовскита / Ж. Ю. Заонегина, Г. Ф. Мясников, В. Б. Петров, А. Г. Бабкин, Л. Г. Герасимова, Д. Л. Мотов, Х. Б. Авсарагов, Н. А. Мельник; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья. Кол. фил. АН СССР. — № 3768410/31-26; заявл. 17.06.84; опубл. 07.08.86, Бюл. № 29. Copyright certificate 1249047 SSSR, МК4 С 09 С 1/36. Method of obtaining pigment titanium dioxide from perovskite / Zh. Yu. Zaonegina, G. F. Myasnikov, V. B. Petrov, A. G. Babkin, L. G. Gerasimova, D. L. Motov, H. B. Avsaragov, N. A. Melnik; Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials. Col. phil. USSR Academy of Sciences. — No. 3768410/31-26; application 17.06.84; published 07.08.86, Bul. no. 29. (In Russian).
21. Герасимова Л. Г., Николаев А. И., Петров В. В., Бычченя Ю. Г. Nitric acid decomposition of perovskite with fluor-bearing agent. *Tsvetnye Metally*, 2017, no. 5, pp. 26—31. DOI: 10.17580/tsm.2017.05.07.
22. Hu Y., Tao B., Shang F. et al. Thermal decomposition of ammonium perchlorate over perovskite catalysts: Catalytic decomposition behavior, mechanism and application. *Applied Surface Science*, 2020, vol. 513, 145849. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145849>.

Информация об авторах

Герасимова Лидия Георгиевна, доктор технических наук, заведующая сектором, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН (184209, Россия, Апатиты, Академгородок, д. 26а), e-mail: l.gerasimova@ksc.ru.

Артеменков Анатолий Григорьевич, кандидат технических наук, научный сотрудник, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН (184209, Россия, Апатиты, Академгородок, д. 26а), e-mail: a.artemenkov@ksc.ru.

Николаев Анатолий Иванович, доктор технических наук, член-корреспондент РАН, заместитель директора, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН (184209, Россия, Апатиты, Академгородок, д. 26а), e-mail: a.nikolaev@ksc.ru.

Щукина Екатерина Сергеевна, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН (184209, Россия, Апатиты, Академгородок, д. 26а), e-mail: e.shchukina@ksc.ru.

TITANIUM-RARE-METAL CONCENTRATES FROM RAW MATERIALS OF THE KOLA REGION AND THE POSSIBILITY OF THEIR JOINT PROCESSING TO OBTAIN SCARCE PRODUCTS

Gerasimova, L. G., Artemenkov, A. G., Nikolaev, A. I., Shchukina, E. S.

Tananaev Institute of Chemistry and Technology of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences” (Apatity, Russian Federation)

The article was received on February 5, 2024

For citing

Gerasimova L. G., Artemenkov A. G., Nikolaev A. I., Shchukina E. S. Titanium-rare-metal concentrates from raw materials of the Kola region and the possibility of their joint processing to obtain scarce products. *Arctic: Ecology and Economy*, 2024, vol. 14, no. 2, pp. 217—225. DOI: 10.25283/2223-4594-2024-2-217-225. (In Russian).

Abstract

The current conditions in the world politics and economics determine the importance of solving the development problem of the Arctic zone of the Russian Federation. From this point of view, the use of the Kola Peninsula richest deposits to provide Russia’s high-tech industry with strategic materials is very promising. The researchers propose a new variant of combined sulfuric acid processing of the titanium-rare-metal material consisting of perovskite and sphene concentrates according to a safe scheme. Such technological method allows regulating kinetic parameters of their acid decomposition process due to different chemical activity of minerals and, thereby, contributes to the increase of titanium and niobium extraction into sulfuric acid liquid phase and its deactivation (thorium removal) due to the presence of surface-active silica in the system.

Keywords: *titanium deposits, strategic materials, perovskite, sphene, sulfuric acid decomposition, titanium, niobium, radioactive components.*

Funding

The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation under scientific topic no. 122022400094-1 (registration FMEZ-2022-0015).

Information about the authors

Gerasimova, Lydia Georgievna, Doctor of Engineering, Head of the Sector, Tananaev Institute of Chemistry and Technology of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences” (26a, Akademgorodok, Apatity, Russia, 184209), e-mail: l.gerasimova@ksc.ru.

Artemenkov, Anatoly Grigorievich, PhD of Engineering, Tananaev Institute of Chemistry and Technology of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences” (26a, Akademgorodok, Apatity, Russia, 184209), e-mail: a.artemenkov@ksc.ru.

Nikolaev, Anatoly Ivanovich, Doctor of Engineering, Corresponding member of RAS, Professor, Head of Laboratory, Tananaev Institute of Chemistry and Technology of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences” (26a, Akademgorodok, Apatity, Russia, 184209), e-mail: a.nikolaev@ksc.ru.

Shchukina, Ekaterina Sergeevna, PhD of Engineering, Senior Researcher, Tananaev Institute of Chemistry and Technology of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences” (26a, Akademgorodok, Apatity, Russia, 184209), e-mail: e.shchukina@ksc.ru.

© Gerasimova L. G., Artemenkov A. G., Nikolaev A. I., Shchukina E. S., 2024