

ерітіндіге рений, кальций, күкірт, йод, хлор өтеді. Ал, ерітіндіні біраз ұстасақ тұздар: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 (гексагональды және кубтық құрылымды түрде), $\text{Ca}_3(\text{SO}_3)_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ шөгіндіге түседі. Зерттелініп отырған көрсеткіштер мен олардың аралықтары, балқымадан ерітіндіге бөліп алғанда. Балқымадан ерітіндіге $\geq 83\%$ рений және $\geq 1\%$ осмий бөліп алынады, олардың арақашықтығы мен зерттелінген көрсеткіштері оған тәуелді емес. Балқымадағы кальций құрамды қосылыстардың барлығын сумен шаймалаған кезде $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ауысады, тек аз мөлшерде ғана CaSO_4 және CaCO_3 түрінде қалады.

Түйінді сөздер: балқыма, шаймалау, рений, осмий, су, минералды қышқылдар, кек, сүзінді.

SUMMARY

Rhenium and osmium behaviour at hydrometallurgical opening of sinter containing, mass.%; 3,7 Re, 0,049 Os, 60,0 S (total), in the forms of CaSO_4 (basis), $\text{Ca}_5\text{Re}_2\text{O}_{12}$, $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , CaO is investigated. Sinter is obtained from industrial precipitate and calcium oxide. Influence of the leaching reagents nature: water, sulfuric and hydrochloric acids, sodium chloride was studied. Influence of S:L (1:2÷1:5) ratio, duration (30-120 min) and temperature (25-70 °C) on rhenium and osmium behaviour is studied by giving an example of water leaching process. The analysis of leached products was conducted by chemical, X-ray-phase, atomic emission and atomic fluorescence spectrometry methods. It is established, that hydrometallurgical opening of sinter allows to selectively extract metals into different phases: rhenium into solution, osmium into cake. The leaching reagent nature does not influence on extraction of rhenium and osmium from sinter into a solution, but influences on cake output: 109,5 % (H_2O), 144 % (H_2SO_4), 11,8 % (HCl), 93,55 % (NaCl), and as consequence the cake output affects the content of metals in it: 0,56-0,68 mass. % of Re; 0,042-0,416 mass. % of Os. It is established, that S:L ratio, duration and temperature practically do not influence on extraction of metals into solution, on cake output (~110 %) and on metals content in cake at the sinter leaching by water in the studied intervals. Under the chosen optimum conditions for sinter leaching (leaching reagent – water, S:L=1:5, temperature 20-30 °C, time 30 min.) rhenium, calcium, sulfur, iodine and chlorine are passed into solution. At the solution aging salts $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 (hexagonal and cubic structures), $\text{Ca}_3(\text{SO}_3)_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ precipitate from the solution. Rhenium $\geq 83\%$ and osmium $\geq 1\%$ are extracted from sinter into the solution irrespective of studied parameters and their intervals. At water leaching all containing in the sinter compounds of calcium are transformed into $\text{Ca}(\text{OH})_2$, and insignificant quantities of CaSO_4 and CaCO_3 remain.

Key words: sinter, leaching, rhenium, osmium, water, mineral acids, cake, filtrate.

Поступила 17.04.2015



УДК: 566:(546.7+546.8+546.161+543.53):621.039

Комплексное использование
минерального сырья № 2. 2015

А. И. НИКОЛАЕВ, Л. Г. ГЕРАСИМОВА, В. Б. ПЕТРОВ, В. Г. МАЙОРОВ*

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И. В. Тананаева*

*КНЦ РАН. Анатимы, Россия, *nikolaev@chemy.kolasc.net.ru*

ПЕРОВСКитОВЫЙ КОНЦЕНТРАТ – ПЕРСПЕКТИВНОЕ НЕТРАДИЦИОННОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ТИТАНОВОЙ И РЕДКОМЕТАЛЛЬНОЙ ПРОДУКЦИИ

Приведена характеристика месторождения титано-редкометалльного сырья (перовскитовые руды), находящегося на территории Мурманской области в п. Африканда. Нетрадиционный состав его создает определенные трудности при обогащении и гидрометаллургической переработке. С другой стороны, позволяет получать в одном технологическом цикле дефицитные продукты, такие, как диоксид титана пигментных и непигментных марок, редкие металлы, их соединения и сплавы. Редкоземельные металлы принято считать индикаторами состояния промышленности страны в целом. Разработано несколько вариантов переработки перовскитового концентрата, основанных на его кислотном разложении с последующим разделением компонентов в виде солей, гидроксидов или оксидов. Измельченный перовскитовый

концентрат постепенно загружается в 28-32 %-ную соляную кислоту при перемешивании и нагревании суспензии в течение 5 ч до 95-100 °С. Отделенный твердый осадок, содержащий перовскит, используется в обороте. Из фильтрата, который содержит кальций, титан, редкие и редкоземельные элементы, проводится отгонка свободной соляной кислоты. Дальнейшая переработка продуктов кислотного разложения основана на использовании современных технологических приемов – экстракции, кристаллизации, гидролизе, термолизе и др. При утилизации отходов получается ряд товарных побочных продуктов. Приведены технологические и экономические показатели схем переработки, их преимущества и недостатки, что послужило обоснованием для выбора наиболее рациональной технологии для переработки перовскитового концентрата.

Ключевые слова: перовскит, титано-редкометалльное сырье, диоксид титана, редкие и редкоземельные металлы, кислотные технологии.

Введение. Россия обладает заметной долей мировых запасов минеральных ресурсов и в то же время ощущается дефицит многих видов продукции, в том числе металлического титана, диоксида титана пигментных и непигментных марок, редких металлов, их соединений и сплавов, редкоземельных металлов. Данные продукты принято считать индикаторами состояния промышленности страны в целом. Отсутствие титановой и редкометалльной продукции сдерживает развитие передовых отраслей промышленности, химическое машиностроение, судо- и автомобилестроение, авиационно-космическую промышленность, атомную энергетику, производство катализаторов, огнеупоров, керамики, лакокрасочных материалов, сверхпроводящих материалов и т. д. [1-3].

Так, мировое производство диоксида титана в настоящее время превышает 5 млн. т/год. Стран-производителей чуть выше 10 и среди них на первом месте американская фирма «DuPont» (с дочерними предприятиями) – более 1 млн. т. Практически столько же производит диоксида титана и Китай. Крупные производители диоксида титана – фирмы «Kemira», «DuPont», «Bayer», «Tioxide» – выпускают несколько десятков марок диоксида титана, способных удовлетворить требования многочисленных потребителей. Качество продукции этих фирм высокое и цена на него повышалась примерно на 2 % ежегодно. В последний год она выросла почти на 5 %. Производство этого вида продукции в России отсутствует, в то время как потребность в диоксиде титана составляет около 100 тыс. т. Эта цифра могла быть значительно выше, если бы существовало отечественное предприятие по производству этого вида продукции. Для производства лакокрасочных материалов в России используют диоксид титана пигментных марок предприятий Украины – 70 %. Стоимость его с учетом таможенных сборов и НДС 1800-

2300 долл./т. Качество такого диоксида титана (белизна, дисперсность, укрывистость), его ассортимент значительно уступают «европейскому» пигменту. Стоимость диоксида титана известной фирмы «DuPont» в зависимости от марочного ассортимента колеблется в пределах 3200-3800 долл./т. Использование отечественными потребителями низкокачественного диоксида титана отрицательно сказывается на качестве лакокрасочной продукции и снижает её конкурентную способность на потребительском рынке. Российская лакокрасочная отрасль испытывает в связи с этим экономические трудности [4].

Для производства ферротитана, содержащего 30 % титана, требуется до 5 тыс. т; для получения сварочных электродов – более 60 тыс. т по диоксиду титана; в производстве катализаторов – 70 тыс. т по диоксиду титана. При производстве нетоксичных титановых дубителей кож (вместо хромсодержащих материалов) требуется до 20 тыс. т титановых солей в расчете на диоксид титана.

Производство металлического титана в мире составляет 60-70 тыс. т. В силу расширения областей использования металлического титана предполагается, что в течение 10 лет объем может возрасти до 500 тыс. т. в год (данные X Международной конференции «Титан – 2012» в СНГ, 20-25 апреля 2012 г.). Российские производители металлического титана используют для его производства рутилсодержащее сырье и титановые шлаки в основном украинских производителей.

Что касается ниобия, то он используется для микролегирования сталей (на 40-50 % от общего количества), при получении нержавеющей и жаростойких сталей (20-30 %), при получении жаропрочных сплавов на основе Ni или Fe (20-25 %), а также в виде металла и сплавов на основе ниобия, которые находят применение в соплах ракет и ядерных реакторах (1-3 %).

В электролитических конденсаторах порошок ниобия является заменителем тантала. Карбид ниобия – материал высокотемпературных нагревателей в конструкциях высокотемпературных газохлаждаемых ядерных реакторов. Нитрид ниобия NbN применяют для изготовления сверхпроводящих болометров, мишеней передающих телевизионных трубок. Карбонитрид $NbC_{0,25}N_{0,75}$ используют при изготовлении сверхпроводящих квантовых интерференционных устройств, высокочастотных резонаторов с высокими значениями добротности; он перспективен для использования в магнитных системах реакторов термоядерного синтеза. Металлиды Nb_3Sn и Nb_3Ge применяют при изготовлении соленоидов сверхпроводящих устройств. Также Nb_3Ge перспективен для использования в магнитах МГД-генераторов и других электротехнических устройств.

Редкоземельные элементы используют в различных отраслях техники: в радиоэлектронике, приборостроении, атомной технике, машиностроении, химической промышленности, металлургии и др. Широко применяют La, Ce, Nd, Pr в стекольной промышленности в виде оксидов и других соединений. Эти элементы повышают светопрозрачность стекла. Редкоземельные элементы входят в состав стекол специального назначения, пропускающих инфракрасные лучи и поглощающих ультрафиолетовые лучи, кислотно- и жаростойких стекол. Большое значение получили редкоземельные элементы и их соединения в химической промышленности, например, в производстве пигментов, лаков и красок, в нефтяной промышленности как катализаторы. Редкоземельные элементы применяют в производстве специальных сталей и сплавов, как газопоглотители. Монокристаллические соединения редкоземельных элементов (а также стекла) используют для создания лазерных и других оптически активных и нелинейных элементов в оптоэлектронике.

Уникальные по составу и нетрадиционные с точки зрения их переработки минеральные месторождения находятся на Кольском полуострове. Среди них следует отметить перовскитовые руды Африкандского месторождения. Среди другого редкометалльного сырья перовскитовые руды считаются достаточно перспективными, поскольку их переработка может обеспечить получение целого ряда названной выше дефицитной продукции в рамках одной комплексной технологической схемы [5-7].

Африкандское месторождение практически подготовлено к эксплуатации. Общие запасы руд в нем составляют 626,2 млн. т (52,2 млн. т TiO_2 , 1146 тыс. т. P_2O_5 и 382 тыс. т $(Nb+Ta)_2O_5$). Перовскитовый концентрат (ПК), технология выделения которого разработана в Горном институте КНЦ РАН, имеет следующий состав (мас. %): TiO_2 – ≥ 48 , CaO – 34-35, $(Nb, Ta)_2O_5$ – 1,0-1,2, Ln_2O_3 – 3,5-4, ThO_2 – 0,1 [8-10]. С учетом отсутствия эксплуатируемых месторождений титанового сырья в России получение ПК и его переработка, на наш взгляд, весьма перспективны для получения титана, его соединений и попутной продукции, способной заменить дорогостоящий импорт. Выполненные исследования и испытания различных технологических схем, вплоть до опытно-промышленных, подтвердили перспективность ПК для производства пигментного диоксида титана, потребность которого на внутреннем рынке составляет не менее 150 тыс. т в год, а производство отсутствует. Еще в 1982 г. ЛНПО «Пигмент» разработало ТЭО производства 100 тыс.т/год диоксида титана из ПК по сернокислотной схеме, близкой к реализованной в Эстонии для лопарита. Подготовлены данные для ТЭО по солянокислотной переработке 45 тыс. т в год ПК с получением 20 тыс. т диоксида титана и попутно 1125 т карбоната РЗМ в пересчете на оксиды и 450 т пентаоксида ниобия (таблица 1).

Таблица 1 – Характеристика основной продукции при переработке 45 тыс. т в год ПК

Продукт	Выход, кг с 1 т ПК	Количество, т в год	Цена за 1 т, долл. США	Общая стоимость, млн долл. США
Пигментный TiO_2	445	20000	1800	36,00
Nb_2O_5	10	450	17000	7,65
Ta_2O_5	0,3	13,5	110000	1,485
Карбонаты РЗМ*	25	1125	3000	3,375
Титаногипс	500	25000	40	1,0
Железоториевый кек**	2-4	90-180	–	–
Итого				48,385

* Карбонаты РЗМ в пересчете на Ln_2O_3 .

** Железо-ториевый кек ($ThO_2 \sim 50-80\%$) на захоронение.

Результаты и их обсуждение. Если сделать экскурс в историю исследований по разработке технологических схем перовскита, то можно увидеть большое количество публикаций,

посвященных этому вопросу. Ниже приведено краткое описание наиболее перспективных вариантов и степени их подготовки к внедрению.

Азотно-сернокислотная технология (рисунок 1) заключается в азотнокислотной обработке перовскита в автоклаве или в атмосферных условиях с переводом в раствор кальция, РЗЭ, тория и последующей переработке титанониибиотанталового гидратного осадка (титанового полупродукта) по сернокислотной схеме или методом хлорирования с получением четыреххлористого титана, из которого получается диоксид титана и металлический титан. Основные переделы технологии испытаны в опытно-промышленном масштабе на Приднепровском химическом заводе (ПХЗ, г. Днепропетровск) в 1973 г. Переработано 20 т перовскитового концентрата. Модельные испытания процесса переработки титанового и редкометалльного полупродуктов, полученных при опытно-промышленной проверке, выполнены на установках КНЦ РАН. Схема характеризуется высокими технико-экономическими показателями. Расчетная рентабельность производства по переработке 54 тыс. т концентрата и при его размещении на площадях ПХЗ по расчетам 1972 г. составляла 32 %, а прибыль – 11 млн. руб. и срок окупаемости капитальных вложений по промышленному строительству с учетом стоимости основных производственных фондов – 2,7 года. Вне-

дрение схемы не было осуществлено по объективным причинам.

При проведении азотнокислотной обработки в автоклаве удалось на порядок снизить продолжительность операции и тем самым сократить выброс вредных веществ в атмосферу. При разложении концентрата получают обогащенный титановый продукт (TiO_2 – 75-90 %) и нитратные растворы, в которые из концентрата переходит основное количество кальция, РЗЭ, тория. Степень извлечения в раствор составила, % : CaO – 83-92, Ln_2O_3 – 85-87, Fe_2O_3 – 2-4, ThO_2 – 88-99. Переработка таких растворов осуществлялась посредством предварительной отгонки азотной кислоты с последующей экстракцией РЗЭ и тория. Из рафината – раствора нитрата кальция – электродиализом можно выделить гидроксид кальция и регенерировать кислоту. Важным преимуществом метода является то, что он не требует дополнительного использования реагентов. Регенерацию азотной кислоты можно осуществлять обработкой растворов серной кислотой с отделением сульфата кальция от HNO_3 . Сульфат кальция может использоваться в производстве строительных материалов [11].

Обогащенный титаноредкометалльный гидратный продукт пригоден для переработки как сернокислотным методом, позволяющим получать титановые соединения различного назначения и индивидуальные редкие металлы, так и методом хлорирования, позволяющим более эффективно разделять титан, ниобий, тантал и получать из четыреххлористого титана высококачественный пигментный диоксид титана по отработанной в промышленности технологии.

Сернокислотная технология с выделением сульфата титанила моногидрата (рисунок 2) отличается от предыдущей схемы тем, что титан выделяется в виде кристаллического соединения – титанилсульфат – $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (СТМ), а также условиями переработки ниоботанталовых растворов, позволяющими резко снизить удельный расход серной кислоты и практически исключить передел по получению сульфата аммония, как это предусмотрено в схеме сернокислотной переработки лопарита [6].

Основные операции технологической схемы испытаны в опытно-промышленном масштабе с переработкой 3 т концентрата на установках: НПО «Пигмент» (г. Санкт-Петербург), ИХТ РЭМС (г. Апатиты), НИПРОИНС (г. Че-



Рисунок 1 – Принципиальная азотно-сернокислотная схема переработки перовскита

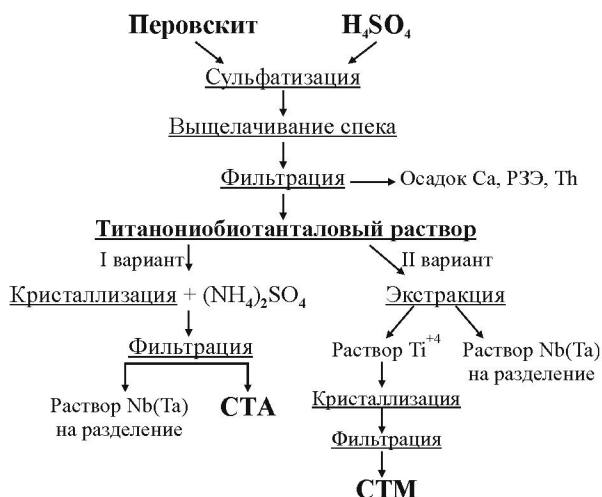


Рисунок 2 – Принципиальная сернокислотная схема переработки перовскита

лябинск). По результатам научных исследований и опытно-промышленных работ выданы исходные данные для проектирования опытно-промышленного цеха на площадке ИХТРЭМС, строительство которого было остановлено в годы перестройки из-за отсутствия финансирования.

Отход сернокислотной переработки перовскита – титаногипс, как показали наши исследования и испытания, является эффективной заменой природного гипса, необходимого в производстве портландцемента [11]. При переработке 51 тыс. т концентрата получается 40 тыс. т титаногипса. Учитывая, что расход гипса в производстве цемента составляет 3-10 %, потребление титаногипса вполне реально. Техно-экономические показатели крупномасштабной переработки перовскита по этой технологии, установленные в НПО «Пигмент», достаточно высокие (таблица 2).

Радиационная оценка продуктов сернокислотной переработки перовскита выполнена специализированной организацией Минздрава РСФСР – НИИРГом (г. Санкт-Петербург). В соответствии с его заключением титаногипс и другие титановые продукты – диоксид титана и сульфат титанила моногидрат – могут использоваться без ограничений по радиационному фактору.

Перовскит Африкандского месторождения в зависимости от минеральных разновидностей содержит до 0,10 % ThO_2 . Удельная активность использованного концентрата составля-

Таблица 2 – Расход основных реагентов и выход продуктов на 1 т ПК

Реагенты и продукция	Вариант	
	A-C	C
Расход реагентов, т		
Серная кислота (92.5 %)	2,1	3,09
Аммиак (100-ый)	0,6	0,75
Плавиковая кислота (40 %)	–	0,01
Сульфат натрия	–	0,076
Азотная кислота (40 %)	1,4	–
Продукция		
Пигментный диоксид титана, т	0,41	0,460
Пентаоксид ниобия, кг	8,7	9,35
Пентаоксид тантала, кг	0,46	0,50
Редкоземельный концентрат, кг	100	24
Сульфат аммония, т	2,3	2,3
Титаногипс, т	0,3	0,85
Нитрат кальция, т	0,81	–

ла 0,8-1,4·10⁻⁶ Кюри/кг. Работа с такими концен-тра-тами регламентируется нормативными документами:

1. Нормы радиационной безопасности (НРБ-99). Гигиенические нормативы. СП 2.6.1.758-99. – М.: Минздрав России, 1999. – 116 с.
2. Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности (ОСПОРБ-99): СП 2.6.1.799-99. – М., Минздрав России, 2000. – 98 с.
3. Обращение с минеральным сырьем и материалами с повышенным содержанием природных радионуклидов. СП.2.6.1.798-99 – М.: Минздрав России, 2000. – 16 с.

Хранение перовскитового концентрата (независимо от его количества), фильтрация и обработка осадка сульфатов редкоземельных элементов при сернокислотной переработке относятся к работам по 3-му классу, все остальные операции проводятся обычным порядком как с нерадиоактивными веществами.

Солянокислотная переработка перовскита. Исследования по разработке этого варианта технологии проводятся и в настоящее время. Принципиальная технологическая схема приведена на рисунке 3.

Эксперименты проводили с использованием перовскитового концентрата, химический состав которого (мас. %) приведен ниже:

Компонент	TiO ₂	CaO	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	Ln ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ThO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	SiO ₂
Содержание	50,0	33,0	1,0	0,05	3,8	3,8	0,06	0,90	0,50	0,25	3,8

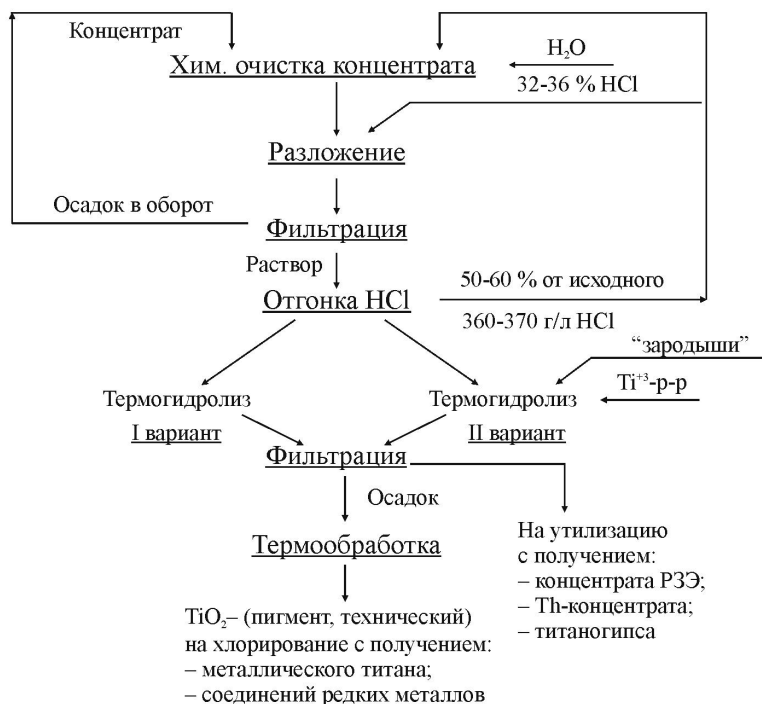


Рисунок 3 – Принципиальная схема солянокислотной переработки перовскита

Основой усовершенствованной технологии является операция *разложения (растворения)* очищенного перовскита при взаимодействии его с концентрированной соляной кислотой.

Кратко описать технологический передел можно следующим образом. Измельченный перовскитовый концентрат постепенно загружается в 28-32 %-ную соляную кислоту при перемешивании и нагревании суспензии в течение 5 ч (температура процесса 95-100 °С). По окончании загрузки суспензия выдерживается 3-5 ч. В этих условиях происходит выщелачивание компонентов из концентрата в солянокислотную жидкую фазу. Далее суспензия охлаждается и фильтрованием отделяется твердый остаток (неразложившийся перовскит и кремнезем). Отделенный с помощью гидроциклона перовскит используется в обороте. Из фильтрата, который содержит кальций, титан, редкие и редкоземельные элементы, проводится отгонка свободной соляной кислоты. Количество конденсата может составлять от 20 до 30 % от объема солянокислотного раствора перед отгонкой [12].

Гидролиз солянокислотного раствора. Процесс гидролиза проводится в режиме кипения в присутствии иницирующей образование осадка добавки (зародыши гидроксида титана) [13]. Степень осаждения компонентов при гидролизе составляет не менее 95 % для TiO_2 и

90 % для ниобия и тантала. Гидролиз заканчивается при содержании диоксида титана в жидкой фазе менее 4-5 г/л TiO_2 . После этого суспензию охлаждают до 60-70 °С и фильтруют. Отфильтрованный гидроксидный осадок поступает на промывку, которая осуществляется методом репульсации в две стадии с использованием конденсата и воды. Промытый осадок направляется на прокаливание, а фильтрат на выделение редкоземельных элементов и тория.

Прокаливание гидроксидного осадка. Влажный осадок прокаливается во вращающейся прокалочной печи с максимальной температурой 850 °С, после чего измельчается с помощью вибрационной мельницы. Содержание примесей в порошке устанавливали рентгенофлуоресцентным анализом с использованием спектро스코па МАКС-GV. Показатели свойств

диоксида титана устанавливали по методикам ГОСТ 9808-84 (таблица 3).

Таблица 3 – Состав и свойства диоксида титана

Показатель	Значение
Белизна, %	95,2
Разбеливающая способность, усл. ед.	1580
Маслосмкость, г/100 г порошка	27,1
Укрывистость, г/м ²	42,4
pH водной вытяжки	6,4
Содержание рутила, %	85-90
Содержание частиц на сите 45 мкм, %	1,02

Состав, мас. %: TiO_2 – 95,8, Nb_2O_5 – 1,8, Ta_2O_5 – 0,015, CeO_2 – 0,4.

Такой диоксид титана может использоваться в качестве пигмента с повышенной термостойкостью, например для производства терморегулируемых герметиков, применяемых в авиационном строительстве [14]. Также хлорированием из него могут быть получены продукты на основе ниобия и тантала. Проведение термогидролиза по второму варианту обеспечивает получение пигментного диоксида титана, свойства которого соответствуют требованиям ГОСТ 9808-84.

Получение концентрата тория. Солянокислотный фильтрат после термогидролитического осаждения титана и редких металлов упа-

ривается с улавливанием парогазовой смеси в виде конденсата, который используется в обороте. В кубовом остатке содержится, г/л: CaCl_2 – 430-470, HCl – 70-90, ThO_2 – 1-1,4, Ln_2O_3 – 25-30, Fe_2O_3 – 27-32, TiO_2 – 2-3, Al_2O_3 – 2-3. Из кубового остатка методом экстракции октанолом извлекается железо, а затем трибутилфосфатом концентрируется торий. Степень перехода тория в концентрат – 85 % по ThO_2 [15-17].

Получение концентрата РЗЭ. Операция выделения концентрата осуществляется путем введения в раствор, полученный после концентрирования тория, известкового молока до достижения pH-7. После чего из образовавшейся суспензии осадок отделяется фильтрованием. Степень извлечения РЗЭ из раствора в концентрат – 80 % [18].

Утилизация раствора хлорида кальция. Фильтрат после отделения РЗЭ-концентрата утилизируется по двум вариантам:

- конверсия хлорида кальция в сульфат кальция с выделением последнего в виде гипса;
- упаривание раствора хлорида кальция с выделением кристаллической соли – CaCl_2 .

Раствор соляной кислоты, образующийся в процессе утилизации, используется в обороте.

Сравнение основных показателей при освоении Африканского и Ярегского месторождений приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Сопоставление основных технико-экономических показателей проектов освоения Ярегского и Африканского месторождений

Показатель	Африканда	Ярега
Срок реализации проекта, лет	10	20
В т.ч.: горнообогатительный комплекс	1-3	более 3
ГОК + химический комплекс	10	20
Годовая добыча:		
руда, тыс. т	500	650
содержание TiO_2 , %	12,03	11
нефть, тыс. т	-	1200
карбонаты РЗМ, т	2500	-
Nb_2O_5 , т	1000	-
Среднегодовая чистая прибыль, млн. долл. США	121	13,8
Первоначальные капиталовложения, млн. долл. США	86	266,5
Срок окупаемости, лет	менее 3	8-11
Индекс доходности, доли ед.	7,3	1,12
Внутренняя норма доходности, %	более 50	9

Выводы. Каждая из описанных выше технологических схем имеет как преимущества, так и недостатки. Для реализации также может быть выбран тот или иной вариант с учетом обеспечения: доступности сырья, энергией и транспортом, ассортимента выпускаемой продукции. Авторы для продвижения к внедрению рекомендуют технологию переработки титано-редкометалльного концентрата, содержащего минерал перовскит, которая основана на соляно-кислотном разложении (растворении) концентрата с получением комплексного продукционного раствора, из которого с применением традиционных и усовершенствованных технологических приемов, выделяются в виде конечных продуктов титана (диоксида титана), редких металлов, РЗЭ, торий-концентрата. При утилизации отходов получается ряд других побочных продуктов. Технология может быть реализована в малоотходном варианте. Технологическая схема разработана в лабораторных условиях, составлен разовый технологический регламент, по которому проведены укрупненные эксперименты.

В связи с принятой правительством России стратегией развития страны, направленной на организацию производств импортозамещающей продукции, можно предположить, что внедрение усовершенствованной технологии переработки перовскита внесет вклад в решение принятых директив.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Быховский Л.З., Кудрин В.С., Тигунов Л.П. Нетрадиционные источники получения титана и редких металлов. Геология, методы поисков, разведки и оценки месторождений твердых полезных ископаемых // Обзорная информация. Вып. 4-5. – М.: Геоинформцентр, 2003. – 100 с.
- 2 Смирнов Л.А., Тигунов Л.П., Масловский П.А. Куранахское ильменит-титаномагнетитовое месторождение. Геологическое строение. Комплексная переработка руд. – Екатеринбург: УрО РАН, 2004. – 310 с.
- 3 Тигунов Л.П., Быховский Л.З., Зубков Л.Б. Титановые руды России: состояние и перспективы освоения. – М.: ФГУП ВИМС, 2005. – 104 с.
- 4 Николаев А.И., Ларичкин Ф.Д., Герасимова Л.Г. Титан и его соединения. Ресурсы, технологии, рынки, перспективы. – Апатиты: КНЦ РАН, 2011. – 164 с.
- 5 Калинин В.Т., Николаев А.И. Особенности сырьевой базы Кольского полуострова для производства титановой и редкометалльной продукции // Минеральное сырье. – 2000. – № 6, Т. 1. – С. 77-85.
- 6 Николаев А.И. Переработка нетрадиционного титаносодержащего сырья Кольского полуострова – Апатиты: КНЦ АН СССР, 1991. – 116 с.

7 Калинин В.Т., Николаев А.И. Титановая и редкометалльная продукция на базе минерального сырья Кольского полуострова. – Апатиты: КНЦ РАН, 2005. – 24 с.

8 Найфонов Т.Б. Флотация титановых минералов при обогащении комплексных титаносодержащих руд. – Л.: Наука, 1979. – 203 с.

9 Николаев А.И. Перспективы использования Африкандского месторождения перовскитовых руд как сырьевой базы для обеспечения отечественной промышленности стратегическими материалами, содержащими титан и редкие металлы // Север промышленный. – 2007. – № 8. – С. 62-64.

10 Николаев А.И., Ларичкин Ф.Д., Герасимова Л.Г., Николаева О.А. Кольский полуостров – титановая провинция России. Перспективы ее использования // Титан. – 2009. – № 3 (25). – С. 12-20.

11 Гуревич Б.И. Вяжущие вещества из техногенного сырья Кольского полуострова. – Апатиты: КНЦ РАН, 1996. – 179 с.

12 Герасимова Л.Г., Охрименко Р.Ф., Бычкова Ю.Г. Получение диоксида титана при солянокислотной переработке перовскита // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2004. – № 4. – С. 3-7.

13 Герасимова Л.Г., Маслова М.В., Щукина Е.С. Получение титаносодержащих материалов при переработке сфена и перовскита // Химическая технология. – 2009. – № 11. – С. 674-680.

14 Герасимова Л.Г., Николаев А.И., Маслова М.В., Щукина Е.С. Наноразмерный диоксид титана для термостойких герметиков // Клеи. Герметики. Технологии. – 2014. – № 4. – С. 9-15.

15 Майоров В.Г., Николаев А.И., Копков В.К., Сафонова Л.А., Короткова Г.В. Выделение тория (IV) при утилизации растворов солянокислотного вскрытия перовскита // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т. 77. – № 5. – С. 715-719.

16 Майоров В.Г., Николаев А.И., Авсаров Х.Б. Выделение тория при переработке хлоридных растворов в технологии перовскита // Цветные металлы. – 2005. – № 3. – С. 85-87.

17 Майоров В.Г., Николаев А.И., Копков В.К., Сафонова Л.А. Экстракция тория в солянокислотной технологии перовскита // Цветная металлургия. – 2004. – № 2. – С. 15-20.

18 Майоров В.Г., Николаев А.И., Копков В.К. Изучение условий отделения тория от редкоземельных и других элементов осаждением из растворов с высоким содержанием хлорида кальция при переработке перовскита // Цветные металлы. – 2007. – № 1. – С. 69-71.

19 Николаев А.И., Калинин В.Т. Попутное производство РЗМ при переработке перовскитового концентрата Африкандского месторождения // Цветные металлы. – 2013. – № 3. – С. 58-63.

REFERENCES

1 Bykhovskij L.S., Kudrin V.C., Tiginov L.P. *Netraditsionnye istochniki polucheniya titana i redkikh metallov. Geologiya, metody poiskov, razvedki i otsenki mestorozhdenij tverdykh poleznykh iskopayemykh.* (Non-traditional sources for obtaining of titani-

um and rare metals. Geology, search methods, explore and evaluation of mineral deposit) *Obsornaya informatsiya. (Review information).* V. 4-5. Moscow: Geoinfomtsentr, 2003, 100 (in Russ.).

2 Smirnov L.A., Tiginov L.P. Maslovskij P.A. *Kuranakhscoe il'menit-titanomagnetitovoe mestorozhdenie. Geologicheskoe stroenie. Kompleksnaya pererabotka rud.* (Kuranakhscoe ilmenite-titanium magnetite deposit. Geological structure. Complex processing of ores). Yekaterinburg: UrO RAN. 2004, 310 (in Russ.).

3 Tiginov L.P., Bykhovskij L.Z., Zurbkov L.B. *Titanovye rudy Rossii: sostoyanie i perspektivy.* (Titanic ores of Russia: State and prospects of developing). Moscow: FGUP VIMS. 2005, 104 (in Russ.).

4 Nikolaev A.I., Larichkin F.D., Gerasimova L.G. *Titan i ego soedineniya. Resursy, tekhnologii, rynki, perspektivy.* (Titanium and its compounds. Resources, technologies, markets, prospects). Apatity: Kola scientific center of RAS. 2011, 164 (in Russ.).

5 Kalinnikov V.T., Nikolaev A.I. *Osobennosti syr'evoy bazy Kol'skogo poluostrova dlya proizvodstva titanovoy i redkometall'noj produktsii* (Features of raw materials source of the Kola Peninsula for titanic and rare metals production). *Mineral'noye syr'ye = Mineral raw materials.* 2000. 1, 6, 77-85 (in Russ.).

6 Nikolaev A.I. *Pererabotka netraditsionnogo titanosoderzhashchego syr'ya Kol'skogo poluostrova* (Processing of non-traditional titanium raw materials of the Kola Peninsula). Apatity: Kola scientific center of AS of the USSR. 1991, 116 (in Russ.).

7 Kalinnikov V.T., Nikolaev A.I. *Titanovaya i redkometall'naya produktsiya na baze mineral'nogo syr'ya Kol'skogo poluostrova.* (Titanic and rare metals production on mineral raw materials base of the Kola Peninsula). Apatity: Kola scientific center of RAS. 2005, 24 (in Russ.).

8 Najfonov T.B. *Flotatsiya titanovykh mineralov pri obogashchenii kompleksnykh titanosoderzhashchikh rud.* (Flotation of titanic minerals at ore beneficiation of complex titanium ores). Leningrad: Nauka. 1979, 203 (in Russ.).

9 Nikolaev A.I. *Perspektivy ispolzovaniya Afrikandskovogo mestorozhdeniya perovskitovykh rud kak syr'evoy bazy dlya obespecheniya otechestvennoj promyshlennosti strategicheskimi materialami, sodержashchimi titan i redkie metally* (Prospects for using of Africanda perovskite ores deposit as raw material base for provision of domestic industry by strategical materials containing titanium and rare metals). *Sever promyshlennyj = North industrial.* 2007. 8, 62-64 (in Russ.).

10 Nikolaev A.I., Larichkin F.D., Gerasimova L.G., Nikolaeva O.A. *Kol'skij poluostrov – titanovaya provintsiya Rossii. Perspektivy ispol'zovaniya* (The Kola Peninsula-titanic province of Russia. The prospects of using). *Titan = Titanium.* 2009, 3, 12-20 (in Russ.).

11 Gurevich B.I. *Vyazhushchie veshchestva iz tekhnogennogo syr'ya Kol'skogo poluostrova* (Cementing materials from technogenic raw material of the Kola Peninsula). Apatity: Kola scientific center of RAS. 1996, 179 (in Russ.).

12 Gerasimova L.G., Okhrimenko R.F., Bychenya Yu.G. *Poluchenie dioksida titana pri solyanokislotnoy pererabotke perovskita* (Obtaining of titanium dioxide at hydrochloric acid processing of perovskite). *Lakokrasochnye materialy i ikh primeneniye*= *Paint and varnish materials and their application*. **2004**, 4, 3-7 (in Russ.).

13 Gerasimova L.G., Maslova M.V., Shchyukina E.S. *Poluchenie titansoderzhashchikh materialov pri pererabotke sfena i perovskita* (Obtaining of titanium containing materials at grothite and perovskite processing). *Khimicheskaya tekhnologiya*= *Chemical technology*. **2009**, 11, 674-680 (in Russ.).

14 Gerasimova L.G., Nikolaev A.I., Maslova M.V., Shchyukina E.S. *Nanorazmernyj dioksid titana dlya termostojkikh germetikov* (Nanosized titanium dioxide for heat-resistant hermetic). *Klei. Germetiki. Tekhnologii*=*Glue, Hermetic, Technologies*. **2014**, 4, 9-15 (in Russ.).

15 Majorov V.G., Nikolaev A.I., Kopkov V.K., Safonova L.A., Korotkova G.V. *Vydelenie toriya (IV) pri utilizatsii rastvorov solyanokislotnogo vskrytiya perovskita* (Separation of thorium (IV) at solutions utilization of hydrochloric acid opening of perovskite). *Zhurnal prikladnaya khimiya*=*Journal of Applied Chemistry*. **2004**, 77, 5, 715-719 (in Russ.).

16 Majorov V.G., Nikolaev A.I., Avsaragov Kh.B. *Vyde-*

lenie toriya pri pererabotke khloridnykh rastvorov v tekhnologii perovskita (Separation of thorium (IV) at hydrochloric acid solutions processing in perovskite technology) *Tsvetnye metally*=*Non-ferrous metals*. **2005**, 3, 85-87 (in Russ.).

17 Majorov V.G., Nikolaev A.I., Kopkov V.K., Safonova L.A. *Ehkstraktsiya toriya v solyanokislotnoj tekhnologii perovskita* (Extraction of thorium in hydrochloric acid technology of perovskite). *Tsvetnaya metallurgiya*=*Non-ferrous metallurgy*. **2004**, 2, 15-20 (in Russ.).

18 Majorov V.G., Nikolaev A.I., Kopkov V.K. *Izuchenie uslovij otdeleniya toriya ot redkozemel'nykh i drugih ehlementov osazhdeniem is rastvorov s vysokim sodержaniem khlorida kaltsiy pri pererabotke perovskita* (Studying of conditions for thorium separation from rare earth and others elements precipitated from solutions with high chloride calcium content at perovskite processing). *Tsvetnye metally*=*Non-ferrous metals*. **2007**, 1, 69-71 (in Russ.).

19 Nikolaev A.I., Kalinnikov V.T. *Poputnoe proizvodstvo RZM pri pererabotke perovskitovogo kontsentrata Afrikanskogo mestorozhdeniya* (Secondary constituents production of rare earth metals at Afrikand deposit's perovskite concentrate processing). *Tsvetnye metally*=*Non-ferrous metals*. **2013**, 3, 58-63 (in Russ.).

ТҮЙІНДЕМЕ

Мурманск облысының Африканда п. аумағында орналасқан титан-сирекметалдық шикізат (перовскитті кендер) кенорнының сипаттамасы келтірілген. Оның дәстүрлі емес құрамы – байытқанда және гидрометаллургиялық өндегенде белгілі бір қиыншылықтарды туғызады. Бір себептен бұл бір технологиялық циклде титан диоксидінің пигментті және пигментті емес маркалары, сирек металдар, олардың қосылыстары мен қорытпалары сияқты тапшы өнімдерді алуға мүмкіндік береді. Сирек жер металдарын жалпы алғанда ел өнеркәсібі күйінің көрсеткіші деп есептеу қабылданған. Перовскитті концентратты өңдеудің бірнеше нұсқалары жасалған. Олар компоненттері ары қарай тұздар, гидроксидтер немесе оксидтер түрінде бөлінетін қышқылдық айыруға негізделген. Өңдеу қазіргі заманауи технологиялық тәсілдер – экстракцияға, кристаллизацияға, гидролизге, термолизге және т. б. негізделген. Өңдеу сұлбаларының технологиялық және экономикалық көрсеткіштері, олардың артықшылықтары мен кемшіліктері келтірілген. Ол көрсеткіштер перовскитті концентратты өңдеу үшін ең тиімді технологияны таңдауға себепші болды.

Түйінді сөздер: перовскит, титан-сирекметалдық шикізат, титан диоксиді, сирек және сирек жер металдары, қышқылдық технологиялар.

SUMMARY

Characterization of titanium – rare-metal (perovskite) ore located in Afrikanda settlement of Murmansk region is presented. Being nonconventional in composition, the ore is rather challenging both in concentration and hydrometallurgical processing. On the other hand, one process cycle of perovskite can yield such products as titanium dioxide of pigment and non-pigment brands, rare metals and their compounds and alloys, and rare-earth metals, which are regarded as indirect indicators of the level of a country's industrial development. The perovskite concentrate decomposed in acid is processed using various advanced techniques including liquid-liquid extraction, crystallization, hydrolysis, thermolysis, etc to separate the components as salts, hydroxides or oxides. Crushed perovskite concentrate is gradually loaded into 28-32 % hydrochloric acid at hashing and heating of suspension during 5 h up to 95-100 °C. The separated solid deposit containing perovskite is recycled. From a filtrate containing calcium, titanium, rare and rare-earth elements a free hydrochloric acid is removed by distillation. At waste recycling a number of commodity by-products is obtained. The paper discusses the technological and economic characteristics of the flowsheets, their advantages and disadvantages, which formed the basis for selecting the most advantageous technology for the perovskite concentrate processing.

Key words: perovskite, titanium – rare metal raw material, titanium dioxide, rare and rare earth metals, acid-based technologies.

Поступила 16.03.2015