

Научная статья
УДК: 622.349:661.882
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.017

ПЕРСПЕКТИВНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТИТАНСОДЕРЖАЩЕЙ И РЕДКОМЕТАЛЛЬНОЙ ПРОДУКЦИИ

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

^{1–4}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*

¹*l.gerasimova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7609-4651>*

²*a.nikolaev@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9457-7761>*

³*m.maslova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9738-3797>*

⁴*a.artemenkov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-8428-0833>*

⁵*e.shchukinal@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1018-0012>*

Аннотация:

Механоактивация твердых материалов, в частности гидратированного титанониобиевого осадка (гидратного продукта — ГП), образующегося при азотнокислотной переработке перовскитового концентрата, сопровождается интенсивным уменьшением размера частиц, аморфизацией их поверхности и образованием микродефектов, что значительно увеличивает их химическую активность при взаимодействии с минеральными кислотами. Интерес представляет добавка в концентрат перед разложением фторидного соединения (NH_4HF_2), инициирующего кислотное выщелачивание компонентов в жидкую фазу. Полученные результаты могут быть использованы при реализации азотно-серноокислотного варианта технологии перовскита с получением титансодержащей и редкометалльной продукции.

Ключевые слова:

перовскит, гидратный продукт, механоактивация, амортизация частиц, кислотная обработка, функциональные материалы

Финансирование:

статья выполнена при финансовой поддержке Научно-образовательного центра (НОЦ) мирового уровня «Российская Арктика: новые материалы, технологии и методы исследования», договор № Д-1440.2023, тема НИР «Исследование и разработка способа разложения перовскитового концентрата».

Для цитирования:

Перспективное сырье для получения титансодержащей и редкометалльной продукции / Е. С. Щукина [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 5. С. 96–101. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.017.

Original article

PERSPECTIVE RAW MATERIAL FOR THE PRODUCTION OF TITANIUM AND TINAN-CONTAINING PRODUCTS

**Ekaterina S. Shchukina, Lidia G. Gerasimova, Anatoly I. Nikolaev,
Marina V. Maslova, Anatoly G. Artemenkov**

^{1–4}*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

¹*l.gerasimova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7609-4651>*

²*a.nikolaev@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9457-7761>*

³*m.maslova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9738-3797>*

⁴*a.artemenkov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-8428-0833>*

⁵*e.shchukinal@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1018-0012>*

Abstract

The mechanical activation of a hydrated product (GP), isolated during the treatment of perovskite with nitric acid, leads to the dispersion of particles, amorphization of their surface and the formation of microdefects, which significantly increases its chemical activity during interaction with sulfuric acid. Of interest is the addition of a fluoride compound (NH_4HF_2) to the concentrate prior to decomposition, initiating acid leaching of the components into

the liquid phase. The obtained results can be used for realization of nitrogen-sulfuric acid variant of perovskite technology with obtaining titanium-containing and rare-metal products.

Keywords:

perovskite, hydrated product, mechanical activation, amorphization of particles, acid treatment, functional materials

Financing:

The article was carried out with the financial support of the world-class Scientific and Educational Center (REC) "Russian Arctic: new materials, technologies and research methods", contract No. D-1440.2023, research topic "Research and development of a method for decomposition of perovskite concentrate".

For citation:

Perspective raw material for the production of titanium and tinan-containing products / E. S. Shchukina [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 5. P. 96–101. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.017.

Введение

Работы, связанные с кислотными способами переработки титано-редкометалльного сырья, в частности перовскита, проводятся в Институте химии Кольского научного центра РАН уже в течение длительного времени [1, 2]. Основная задача, которую решают исследователи, — достижение максимальной степени перевода компонентов из минерала в состояние, удобное для их разделения. Среди многочисленных вариантов особое место занимает технология, основанная на азотнокислотном разложении перовскитового концентрата, осуществляемом в атмосферных условиях или в автоклаве [3] с переводом титана в титановые соли или вместе с редкими металлами в гидратный продукт, которые в дальнейшем перерабатываются с получением диоксида титана [4]. Следует отметить, что степень разложения концентрата в условиях повышенного давления возрастает, а временные характеристики процесса значительно снижаются. Однако структурные особенности титанового продукта не позволяют при последующей его серноокислотной обработке полностью перевести титан (IV) в раствор для последующего получения пигментного диоксида титана. Проведение процесса при обычном давлении протекает значительно медленнее в течение 28–30 часов и сопровождается образованием ГП с рыхлой (несформированной) структурой, что затрудняет его отделение и не обеспечивает его должной «чистоты». В этих условиях степень разложения концентрата не превышала 75 %. Опубликованы данные по гидрофторидной технологии разложения титансодержащих концентратов: перовскитового концентрата [5], лопарита [2], лейкоксена, рутила [6]. Однако реализация этих технологий не позволяет решить все проблемы, связанные с рациональным разделением основных компонентов, содержащихся в титано-редкометалльном сырье. Поэтому, на наш взгляд, рациональнее было бы усовершенствовать существующий достаточно глубоко проработанный азотно-серноокислотный способ переработки перовскита.

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

Методика экспериментов

Состав перовскитового концентрата, полученного в Горном институте КНЦ РАН по исключаяющей флотацию схеме, приведен в табл. 1.

Таблица 1

Состав исходного перовскитового концентрата по основным компонентам

Компонент	TiO ₂	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	CaO	ThO ₂	TR ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Содержание, мас. %	53,75	1,22	0,084	30,43	0,078	3,3	3,31

В перовскитовый концентрат добавляли порошок бифторида аммония NH₄HF₂ (БФА) в количестве 0–5 мас. % по отношению к массе концентрата, загружали в раствор азотной кислоты концентрации 50 % HNO₃. Объемный расход кислоты к массе концентрата $V_{ж} : T = 4,5 : 1$. Далее пульпу постепенно нагревали до кипения (113–115 °C) и выдерживали при перемешивании в течение 10 часов

с возвратом парогазовой фазы в зону реакции. По окончании нагревания реакционную суспензию охлаждали и фильтровали, осадок промывали методом водной репульпации с удалением маточного раствора.

Полученный гидратный продукт, фильтрат и промывка были объектами наших исследований, цель которых заключалась в определении влияния добавки фтора на степень разложения концентрата и на распределение компонентов по формирующимся при разложении фазам. Исследование образцов исходных материалов, промежуточных и конечных продуктов проводилось с использованием химических и физико-химических методов. Фазовый состав определяли с помощью рентгенофазового анализа. Рентгенограммы снимались на приборе Shimadzu. Удельную поверхность определяли на приборе TriStar 3020 по методу BET с адсорбцией-десорбцией азота.

При взаимодействии перовскита с азотной кислотой в жидкую фазу вначале выщелачиваются титан и редкие металлы, расположенные на внешней поверхности кристаллической решетки минерала. Медленнее протекает выщелачивание экранированных кальция, РЗЭ. Из-за низкой растворимости выщелоченные в азотнокислотную жидкую фазу титан, редкие металлы и железо (III) осаждаются в виде гидроксида. Примерное содержание фаз в ГП приведено в табл. 2.

Таблица 2

Фазовый состав образцов гидратного продукта после их сушки при 110°C

Номер опыта	Добавка NH_4HF_2 , %	C_{HNO_3} , %	Фазовый состав (РФА), мас. %			ППП, %
			анатаз	рутил	перовскит	
1	0	50	52	13	28	6,5
2	1	50	55	18	21	4,4
3	3	50	60	27	8	3,8
4	5	50	55	37	10	2,3

Примечание. Содержание фаз дано ориентировочно.

Присутствие бифторида аммония в концентрате и соответственно в азотнокислотной реакционной массе оказывает влияние на структурирование гидроксидного осадка. Увеличение расхода фторсодержащего реагента (от 0 до 5 мас. %) сопровождается ростом степени его рутилизации от 13 до 37 %. С учетом данных табл. 3 степень разложения концентрата, %: опыт 1 — 70, опыт 2 — 79,2, опыт 3 — 89,7 и опыт 4 — 85.

Таблица 3

Условия осаждения и характеристика осадка ГП (просушены при температуре 100 °C)

Условия получения	Фазовый состав осадка, мас. %	Общие потери массы после прокаливании при 850 °C, мас. %
При атмосферном давлении (ГП-I)	Рутил — 35, анатаз — 50, перовскит — 15	8,2
При повышенном давлении (ГП-II)	Рутил — 75, анатаз — 15, перовскит — до 5–7	3,5

Жидкие азотнокислотные объекты (фильтраты после азотнокислотного разложения перовскита) будут использованы для получения железоториевого кека и концентрата РЗЭ с использованием результатов ранее установленных при проведении поисковых исследований [5].

Азотно-серноокислотный вариант переработки, наряду с преимуществами (отделение радиоактивных и редкоземельных элементов в виде жидкой фазы в «голове» процесса, удобной к ее дальнейшей переработке и захоронению активных отходов), имеет и недостатки — это низкая растворимость ГП в серной кислоте для его дальнейшей переработки с получением различных

соединений титана и редких металлов. Для инициирования этого процесса предложен прием механического высокоэнергетического воздействия (МА) на ГП. Условия получения ГП и его фазовый состав, а также условия его проведения приведены в табл. 3.

Результаты и обсуждения

Интерпретацию результатов проводили по основному компоненту — TiO_2 . Навеску гидратного продукта, выделенного из перовскита в атмосферных условиях и в автоклаве, загружали в нагретый до 70–80 °С раствор серной кислоты концентрации 700–900 г/л H_2SO_4 . Расход кислоты из расчета достижения отношения $T : V_{\text{ж}} = 1:4-6$. Пульпу нагревали до кипения, через 10 часов кипячения суспензию охлаждали и отделяли твердый остаток.

Для механоактивации ГП использовали планетарную мельницу Fritsch Pulverisette-7. Скорость вращения барабанов мельницы — 650 об/мин, соотношение массы шаров к массе материала — 10:1, продолжительность обработки — 2, 5 и 10 часов.

Низкая растворимость ГП обусловлена преимущественно присутствием рутила с плотной структурой. Воздействие мелющих тел на обрабатываемый материал сопровождается изменением крупности частиц, нарушением структурного порядка зерен, вплоть до появления дефектов и трещин в кристаллах вещества. На рентгенограммах исследуемых образцов этот факт выражается уширением характерных пиков и снижением их интенсивности. Механизм морфологического генезиса в исследуемой твердофазной системе (ГП-I и ГП-II) одинаков, тем не менее степень преобразования фаз отличается. В частности, в составе ГП-I уже после 2 часов МА практически отсутствует анатаз, а после 10 часов значительно снижается и интенсивность пика рутила (рис. 1). Морфология частиц минеральной фазы (перовскит) также изменяется в значительной степени, что связано с аморфизацией поверхности его частиц. Более прочная структура ГП-II препятствует преобразованию фаз и даже после длительного измельчения в составе осадка остается до 20 % рутила (рис. 2). Пики, относящиеся к перовскиту из-за значительной степени аморфизации поверхностного слоя частиц минерала, отсутствуют.

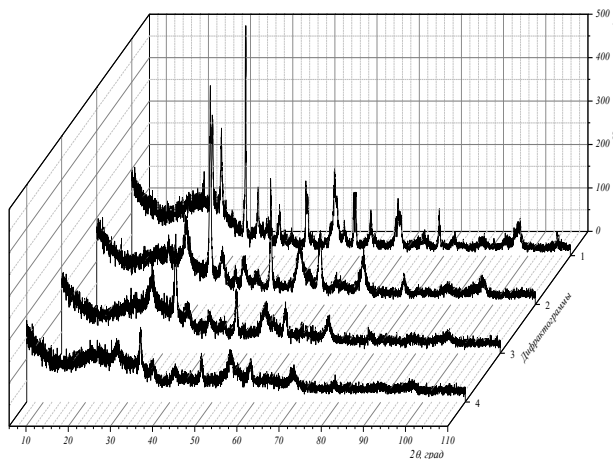


Рис. 1. Дифрактограммы ГП-I: 1 — без МА; 2, 3, 4 — МА в течение 2, 5 и 10 часов соответственно

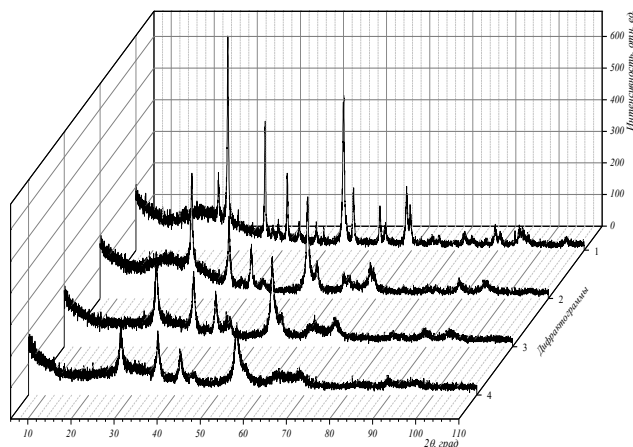


Рис. 2. Дифрактограммы ГП-II: 1 — без МА; 2, 3, 4 — МА в течение 2, 5 и 10 часов соответственно

Показатели поверхностных свойств ГП после его МА ($S_{\text{уд}}$ — удельная поверхность, $V_{\text{пор}}$ — общий объем пор) приведены в табл. 4.

Показатели $S_{\text{уд}}$ исходных образцов ГП (перед механоактивацией) равны соответственно 14,2 и 8,9 $\text{см}^2/\text{г}$ соответственно. При МА наблюдается увеличение удельной поверхности частиц за счет

изменения морфологии их поверхности. Аналогичная тенденция характерна и для показателя пористости частиц.

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 H_2SO_4 увеличивается и составляет для ГП-I 85 % и ГП-II 76 %, что выше соответственно на 22 и 40 %, чем при использовании не активированного ГП, при этом скорость растворения ГП-II меньше, чем ГП-I.

Таблица 4

Влияние МА на поверхностные свойства гидратного продукта

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

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 3–5 мас. % NH_4HF_2 способствует более интенсивному разрушению зерен минерала за счет высокой активности реагента. Также показано, что проведение предварительной обработки ГП механоактивацией способствует повышению извлечения компонентов до 85 и 76 % из ГП-I и ГП-II соответственно. При этом происходит также 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 разработке азотно-сернокислотного варианта технологии перовскита.

Список источников

1. Оценка эффективности комплексной переработки бедных апатитонелефиновых руд, содержащих редкие и редкоземельные металлы / Г. В. Митрофанова [и др.] // Цв. металлы. 2018. № 8. С. 7–15.
2. Вскрытие перовскитового концентрата гидрофторидом аммония / Г. Ф. Крысенко [и др.] // Хим. технология. 2015. Т. 16, № 4. С. 219–223.
3. Солянокислотная технология перовскитового концентрата и ее радиоактивная оценка / Л. Г. Герасимова [и др.] // Экология промышленного производства. 2015. № 1 (59). С. 54–59.
4. Азотнокислотное разложение перовскита в присутствии фторсодержащего реагента / Л. Г. Герасимова [и др.] // Цв. металлы. 2017. № 5. С. 50–53.
5. Мудрук Н. В., Коровина Ю. В., Елизарова И. Р. Выделение железо-ториевого кека из технологических растворов после азотнокислотного вскрытия перовскитового концентрата // Цв. металлы. 2017. Т. 89, № 6. С. 63–68.
6. Линкевич Е. Г., Соколов С. В. Поведение перовскита в процессе гидрометаллургического передела // Технологическая минералогия природных и техногенных месторождений: сб. ст. IX Рос. семинара по технологической минералогии. Петрозаводск, 2015. С. 33–37.

References

1. Mitrofanova G. V., Gromov E. V., Artemyev A. V., Chernousenko E. V. Otsenka effektivnosti kompleksnoy pererabotki bednykh apatito-nefelinovykh rud, soderzhashchikh redkiye i redkozemel'nyye

- metally [Assessment of the efficiency of complex processing of low-grade apatite-nepheline ores containing rare and rare earth metals]. *Tsvetnyye metally* [Non-ferrous metals], 2018, No. 8, pp. 7–15. (In Russ.).
2. Krysenko G. F., Epov D. G., Medkov M. A., Sitnik P. V., Nikolaev A. I. Vskrytiye perovskitovogo kontsentrata gidrodifloridom ammoniya [Decomposition of perovskite concentrate by ammonium hydrodifluoride]. *Khimicheskaya tekhnologiya* [Chemical Technology], 2015, Vol. 16, No. 4, pp. 219–223. (In Russ.).
 3. Gerasimova L. G., Melnik N. A., Nikolaev A. I., Shchukina E. S., Petrov V. B., Bychenya Yu. G. Solyanokislotnaya tekhnologiya perovskitovogo kontsentrata i yeyo radioaktivnaya otsenka [Hydrochloric acid technology of perovskite concentrate and its radioactive evaluation]. *Ekologiya promyshlennogo proizvodstva* [Ecology of industrial production], 2015, Vol. 1, No. 59, pp. 54–59. (In Russ.).
 4. Gerasimova L. G., Nikolaev A. I., Petrov V. B., Bychenya Yu. G. Azotnokislotnoye razlozheniya perovskita v prisutstvii ftorsoderzhashchego reagenta [Nitric acid decomposition of perovskite in the presence of a fluorine-containing reagent]. *Tsvetnyye metally* [Non-ferrous metals], 2017, No. 5, pp. 50–53. (In Russ.).
 5. Mudruk N. V., Korovina Yu. V., Elizarova I. R. Vydeleniye zhelezo-toriyevogo keka iz tekhnologicheskikh rastvorov posle azotnokislotnogo vskrytiya perovskitovogo kontsentrata [Isolation of iron-thorium cake from technological solutions after nitric acid opening of perovskite concentrate]. *Tsvetnyye metally* [Non-ferrous metals], 2017, Vol. 89, No. 6, pp. 63–68. (In Russ.).
 6. Linkevich E. G., Sokolov S. V. Povedeniye perovskita v protsesse gidrometallurgicheskogo peredela [Behavior of perovskite in the process of hydrometallurgical processing]. *Tekhnologicheskaya mineralogiya prirodnikh i tekhnogennykh mestorozhdeniy: sbornik statey IX Rossiyskogo seminar po tekhnologicheskoy mineralogii* [Technological mineralogy of natural and technogenic deposits: Collection of articles of the IX Russian Seminar on Technological Mineralogy]. Petrozavodsk, 2015, pp. 33–37. (In Russ.).

Информация об авторах

Лидия Георгиевна Герасимова — доктор технических наук, главный научный сотрудник
Анатолий Иванович Николаев — доктор технических наук, член-корр. РАН, зам. директора института
Марина Валентиновна Маслова — доктор технических наук, зам. директора института
Анатолий Григорьевич Артеменков — кандидат технических наук, технолог
Екатерина Сергеевна Щукина — кандидат технических наук, старший научный сотрудник

Information about the authors

L. G. Gerasimova — Dr. Sc. (Engineering), Chief Researcher
A. I. Nikolaev — Dr. Sc. (Engineering), Corr. member RAS, Deputy director of the Institute
M. V. Maslova — Dr.Sc.(Engineering), Deputy director of the Institute
A. G. Artemenkov — PhD (Engineering), technologist
E. S. Shchukina — PhD (Engineering), Researcher

Статья поступила в редакцию 27.11.2023; одобрена после рецензирования 05.12.2023; принята к публикации 05.12.2023.
The article was submitted 27.11.2023; approved after reviewing 05.12.2023; accepted for publication 05.12.2023.