

МИНОБРНАУКИ РОССИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР  
«КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»  
(ФИЦ КНЦ РАН)

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ  
И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ИМ. И.В. ТАНАНАЕВА  
(ИХТРЭМС КНЦ РАН)

*На правах рукописи*



Самбуров Глеб Олегович

**СИНТЕЗ АНАЛОГА МИНЕРАЛА ИВАНЮКИТА И ЕГО  
ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ СЕРЕБРА И  
СВИНЦА ИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ МЕДНО-  
НИКЕЛЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА**

Специальность

2.6.2 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов»

*Диссертация  
на соискание ученой степени  
кандидата технических наук*

Научный руководитель:  
доктор химических наук,  
член-корреспондент РАН,  
профессор Николаев А.И.

Апатиты  
2024

## Оглавление

Введение .....	4
1. Аналитический обзор .....	14
1.1. Источники титанового сырья.....	14
1.2. История исследования и получения титаносиликатных сорбентов фармакосидеритового типа.....	21
1.3. Проблемы современных медно-никелевых производств.....	26
1.4. Исследования сорбционных характеристик иванюкита .....	41
Выводы к главе 1 .....	43
2. Объекты и методы исследования .....	45
2.1. Объекты исследования .....	45
2.2. Материалы и реактивы .....	45
2.3. Аппаратура и методики экспериментов .....	47
2.3.1. Методика определения концентрации титана в растворе.....	47
2.3.2. Методика определения содержания серной кислоты.....	47
2.3.3. Методика йодометрического определения гидразина в растворе.....	48
2.3.4. Методика обогащения титанитовой руды .....	49
2.3.5. Сернокислотное разложение очищенного концентрата.....	51
2.3.6. Методика определения кинетики реакции сернокислотного разложения титанитового концентрата .....	52
2.3.7. Методика выделения титанилсульфата моногидрата из продуктов сернокислотного разложения титанитового концентрата .....	54
2.3.8. Методика получения двойного сульфата титанила и аммония.....	55
2.3.9. Перекристаллизация титанила сульфата и аммония .....	56
2.3.10. Методика гидротермального синтеза иванюкита .....	56
2.3.11. Методика получения гидразин-замещенных форм синтетического иванюкита.....	58
3. Синтез и модифицирование иванюкита.....	59
3.1. Получение титанового прекурсора из природного сырья.....	59
3.2. Сернокислотное разложение титанитового концентрата.....	64
3.3. Определение энергии активации реакции сернокислотного разложения концентрата .....	67
3.4. Получение сульфатных солей титана из растворов сернокислотного выщелачивания титанитового концентрата .....	70
3.5. Гидротермальный синтез иванюкита.....	73
3.6. Получение гидразин-замещенных форм синтетического иванюкита.....	81
3.7. Устойчивость синтетического иванюкита в агрессивных средах .....	84
4. Сорбция серебра и свинца.....	86
4.1. Сорбция серебра и свинца из модельных растворов.....	86
4.2. Сорбция серебра и свинца из маточных растворов от осаждения свинца и некондиционных растворов АО «Кольская ГМК» .....	94

5. Нормы расхода сырья и материалов по технологическим операциям.....	98
Основные выводы.....	105
Список сокращений и условных обозначений .....	111
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	112
Приложение 1.....	131
Приложение 2.....	134
Приложение 3.....	143

## Введение

### *Актуальность работы*

Синтетические аналоги минералов группы иванюкита зарекомендовали себя как эффективные сорбенты по отношению к изотопам  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  из жидких радиоактивных отходов [1-4] и катионам цветных металлов, таких как медь, кобальт и никель [5]. Сорбция происходит по пути ионного обмена внекаркасных катионов, и это, а также диаметр каналов в структуре сорбента, позволяет получать порошки синтетического иванюкита (SIV – аббревиатура от *Syntethic IVanyukite*), модифицированные различными одно- и двухзарядными катионами. Особенно интересна возможность получения гидразин-замещенных образцов [6]. Наличие жесткого отрицательно заряженного титаносиликатного каркаса с внекаркасными противоионами подразумевает возможность регенерации сорбента.

Первоначально для получения SIV применяли изопропилоксид титана [13], однако высокая стоимость этого реактива лишает перспективы промышленного применения иванюкита. Более дешевым источником титана при синтезе может быть тетрахлорид титана, но он неудобен в транспортировке и небезопасен в хранении и применении. Удачным аналогом подобных соединений являются водорастворимые сульфатные соли титана: титанил оксосульфат или титанилсульфат аммония в моногидратных формах.

Обе эти соли могут быть получены в процессе сернокислотной переработки титанитового концентрата, который ранее производился малыми партиями на АО «Апатит» (Мурманская область). Вследствие отсутствия спроса на рынке в настоящее время его совместно с титаномагнетитом и эгирином сбрасывают в хвостохранилища. При этом с одним только титанитом ежегодно теряется более 150 тыс. т. в пересчете на диоксид титана.

Из-за природных аномалий в массиве пород г. Коашва (Хибинский массив, Кольский полуостров) все чаще встречаются так называемые титанитовые «линзы» или «гнезда» – аномально обогащенные титанитом

участки размером около 25 м. При поступлении на обогатительную фабрику такая руда затрудняет выделение типового апатитового концентрата, но, вместе с тем, химическое обогащение ее с получением высокотитанового концентрата (до 30 мас.% по  $TiO_2$ ) может быть перспективным для производства титановых продуктов, в том числе и титаносиликатных сорбентов [14, 15].

В то же время, на предприятиях АО «Кольская ГМК» (пгт. Никель, г. Заполярный и Мончегорск, Мурманская область, Россия) при реализации мероприятий, направленных на снижение негативного влияния производства на окружающую среду, образуются значительные объемы некондиционных продуктов газоочистки, извлечение из которых микропримесей (ценных как самостоятельные продукты, но вредных для основной технологии) остается одной из наиболее актуальных задач. Например, образующиеся при обжиге никелевого концентрата в печах «кипящего слоя» пыли в настоящее время перерабатываются с целью извлечения свинца по схеме, включающей водное, затем хлоридное выщелачивание и осаждение свинцового кека без дополнительной переработки содержащего до 1 мас.% серебра (*здесь осаждение свинца и соосаждение серебра на сульфате свинца – он же свинцовый кек*). Притом маточные растворы также содержат остаточные количества свинца и серебра, что препятствует их использованию в действующей технологии.

Концепция Кольского химико-технологического кластера подразумевает использование отходов одних предприятий в технологии других. Так, необходимая для переработки титанитового концентрата на АО «Апатит». Серная кислота является сопутствующим продуктом переработки сульфидного сырья на АО «Кольская ГМК». В качестве серноокислого реагента могут также использоваться предварительно очищенные некондиционные растворы газоочистки [16]. В свою очередь, синтезированный из продуктов переработки титанитового концентрата иванюкит перспективен для сорбционной очистки производственных растворов АО «Кольская ГМК».

Таким образом, работа направлена на решение проблемы рационального использования не возобновляемых природных ресурсов и может являться связующим звеном между крупнейшими предприятиями Мурманской области.

### ***Цель работы***

Исследование использования SIV, полученного из нетрадиционного титанового сырья Кольского полуострова, в качестве сорбента по отношению к катионам серебра и свинца при очистке технологических растворов медно-никелевых производств от мешающих основной технологии примесей.

Поставленная цель была достигнута путем решения ряда ***задач***:

1. Выявление оптимальных условий получения сульфатных титановых солей из титанит-апатит-нефелиновой руды;
2. Изучение возможности получения синтетических титаносиликатных сорбентов из водорастворимых сульфатных солей титана;
3. Определение оптимальных условий получения гидразин-замещенных форм таких сорбентов;
4. Исследование сорбционного поведения синтетического иванюкита и его гидразин-замещенной формы по отношению к серебру и свинцу в модельных водных растворах;
5. Изучение возможности очистки маточного раствора осаждения выщелачивания пылей АО «Кольская ГМК» от микропримесей свинца и серебра.

### ***Научная новизна работы:***

1. Установлена возможность получения SIV из продуктов переработки титанит-апатит-нефелиновой руды;
2. В процессе исследования сорбционное поведение природного и синтетического иванюкита в растворах свинца и серебра установлен механизм сорбции свинца;

3. Впервые показана возможность применения SIV для очистки растворов выщелачивания пылей предприятий цветной металлургии от примесей свинца и серебра.

***Теоретическая и практическая значимость работы.***

Доказана возможность получения SIV из продуктов сульфатной переработки титанит-апатит-нефелиновых руд и его применения для очистки модельных водных растворов и растворов переработки пылей медно-никелевого производства от примесей серебра и свинца.

***Методы получения и исследования*** сорбентов включали гидротермальный синтез с использованием как автоклавов фирмы Parr Instrument Company, так и собственного производства (ЦНМ КНЦ РАН, ИХТРЭМС КНЦ РАН); рентгенофазовый анализ с помощью порошковых дифрактометров УРС-1 (ГИ КНЦ РАН, совместно с Е.А.) и Rigaku Miniflex 600 (ЦКП ФИЦ КНЦ РАН); изучение морфологии и определение состава с помощью электронного микроскопа Leo-1450 с энергодисперсионным микроанализатором Quantax (ГИ КНЦ РАН, совместно с А.В. Базай); исследование поверхностных свойств с помощью анализатора поверхности TriStar II 3020 (ИХТРЭМС КНЦ РАН, совместно с А.И. Князевой; ИК-спектроскопию с помощью ИК-Фурье спектрометров Bruker Vertex 70 (ресурсный центр СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», совместно с Т.Л. Паникоровским); исследование элементного состава растворов с помощью квадрупольного масс-спектрометра ELAN 9000 DRC-e (ЦКП КНЦ РАН, совместно с И.Р. Елизаровой и Д.С. Бернадской), спектрометров Shimadzu ICPE-900, Analyst 400, КВАНТ-2А (ИХТРЭМС КНЦ РАН); измерение pH растворов с помощью pH-метра HANNA Instruments EdgepH (HI2002-02) (ЦНМ КНЦ РАН); исследование состава сорбентов обменных форм SIV включало микронзондовый анализ с помощью электронно-зондового микроанализатора Cameca MS-46 (ГИ КНЦ РАН, совместно с А.В. Базай).

Природный иванюкит, использованный в настоящей работе, предоставлен автору В.Н. Яковенчуком. Для исследования его обменных форм использованы кристаллооптический метод с помощью микроскопа Leica Microsystems S6D (ресурсный центр СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», совместно с Т.Л. Паникоровским), рентгеноструктурный анализ с помощью монокристалльного дифрактометра Oxford Diffraction SuperNova (ресурсный центр СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», совместно с Т.Л. Паникоровским).

При обработке аналитических данных применяли компьютерные программы: CrysAlisPro, SHELX (уточнение кристаллических структур, совместно с Т.Л. Паникоровским), Topas 4.2 (уточнение кристаллических структур методом Ритвельда), OriginPro 8.0 (обработка дифрактограмм и ИК-спектров), MS Excel, Statsoft Statistica-9.0 (статистический анализ данных), MINAL (расчёт кристаллохимических формул, совместно с Т.Л. Паникоровским).

*Достоверность полученных результатов* подтверждена сходимостью результатов параллельных опытов по синтезу, сорбции, сопоставимостью полученных результатов для природных и синтетических аналогов с данными других авторов по аналогичным сорбентам; использованием современных подходов к изучению кристаллических соединений и общепризнанно высокой квалификацией специалистов в области минералогии, кристаллохимии и радиохимии, участвовавших в получении и интерпретации результатов.

*Личный вклад автора* состоит в обобщении литературных данных, подготовке аналитического обзора, определении условий обогащения и сернокислотного разложения титанитовой руды, подбора условий для приготовления титан-кремниевого золя-прекурсора и гидротермального синтеза SIV, определении оптимальных условий получения его гидразин-замещенной формы, планировании и проведении ионообменных экспериментов, интерпретации и обобщении полученных данных, подготовке



образцов для всех проведённых исследований, написании статей и тезисов для представления результатов работы, написании заявок на изобретения.

### ***Соответствие диссертации паспорту научной специальности***

Работа соответствует следующим направлениям исследований научной специальности 2.6.2. «Металлургия черных, цветных и редких металлов»:

- п.1. Рудное, нерудное, техногенное и энергетическое сырье;
- п.2. Твердое и жидкое состояние металлических, оксидных, сульфидных, хлоридных и смешанных систем;
- п.3. Рециклинг материалов, переработка отходов производства и потребления;
- п.8. Разработка принципов экологической безопасности и промышленного развития на примере металлургии;
- п.9. Энергосбережение, утилизация отходов металлургического производства, снижение выбросов, в том числе парниковых газов;
- п.19. Гидрометаллургические процессы и агрегаты;

### ***Положения, выносимые на защиту***

1. В гидротермальных условиях синтезирован аналог минерала иванюкита с использованием в качестве титанового прекурсора продуктов сернокислотной переработки химически очищенной от примесей минералов апатита и нефелина титанит-apatит-нефелиновой руды, а именно сульфатных солей титанила: титанилсульфата аммония моногидрата и титанила сульфата моногидрата;
2. Установлено, что синтетический иванюкит является эффективным сорбентом при очистке от свинца маточных растворов, образующихся на предприятиях медно-никелевого производства при переработке пылей обжига никелевого концентрата;
3. Установлено, что гидразин-замещенная форма SIV извлекает серебро из водных растворов с переводом его в металлическую форму. Продукт такого взаимодействия – покрытый металлическим серебром титаносиликатный сорбент – является перспективным функциональным

материалом для переработки жидких радиоактивных отходов, содержащих йод, цезий и стронций.

**Апробация работы** осуществлена представлением промежуточных результатов исследования на:

1. 75-й международной технической ярмарке в «International Technical Fair ITF 2019», Пловдив, Болгария, 2019;

2. XXII международной Черняевской конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов, Москва, Россия, 2019;

3. XII российском семинаре по технологической минералогии с международным участием «Минералого-технологическая оценка новых видов минерального сырья», Петрозаводск, Россия, 2019;

4. XIII межрегиональной научно-технической конференции молодых ученых, специалистов и студентов ВУЗов «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий», Апатиты, Россия, 2019;

5. XVIII международной конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», Томск, Россия, 2021;

6. XIV международной on-line Конференции «Металлургия цветных, редких и благородных металлов», посвященная 40-летию Института химии и химической технологии Сибирского отделения РАН, Красноярск, Россия, 2021.

По результатам работы оформлено 1 патентное свидетельство и получен акт о промышленных испытаниях.

**Связь работы с государственными заданиями и научными программами:** исследование выполнялось в рамках Государственного задания №0226-2018-0009.

Исследование проводилось при поддержке:

1. Проекта Российского фонда фундаментальных исследований № 20-33-90326 «Получение и использование минералоподобных титаносиликатов

группы иванюкита в качестве сорбентов цветных, благородных металлов и радионуклидов» 2020-2022 гг.

2. Проекта Российского фонда фундаментальных исследований № 18-29-12039 «Новые микропористые титаносиликаты и их синтетические аналоги: кристаллохимия, функциональные свойства, технологии получения и использование для переработки промышленных стоков и жидких радиоактивных отходов», 2018-2021 гг.;

3. Проекта Российского научного фонда №21-77-10103 «Создание новых функциональных материалов на основе минерального сырья в Арктической зоне РФ: кристаллохимия, тополого-геометрический анализ, ионный обмен, синтез, технологии производства», 2021-2024 гг.;

4. Совместного проекта PhosAgro/UNESCO/IUPAC по программе «Зеленая химия для жизни» в 2019-2021 гг.,

5. Министерства образования и науки Мурманской области в виде гранта в форме субсидий из областного бюджета некоммерческим организациям, не являющимся казенными учреждениями, на поддержку научно-исследовательских проектов молодых ученых Мурманской области в 2021 году на реализацию проекта «Применение сорбентов на основе редких минералов Кольского полуострова для очистки электролитов медно-никелевого производства от примесей серебра, свинца и кадмия с последующим их переводом в металлическую форму», 2021 г.

### ***Публикации***

Результаты проведенных исследований опубликованы в 3 статьях, входящих в международную базу данных «Сеть науки» (Web of Science), 1 патенте РФ и 12 статьях в прочих отечественных журналах, сборниках тезисов и материалов конференций.

### ***Структура и объем работы***

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка цитируемой литературы и 3 приложений. Работа изложена на 146

страницах, содержит 38 таблиц, 24 рисунка. Список цитируемой литературы включает 139 источников.

### ***Благодарности***

Работа выполнена в лаборатории химии и технологии сырья тугоплавких редких элементов ИХТРЭМС КНЦ РАН и Отделе исследований природных и синтетических нано- и микропористых веществ КНЦ РАН под руководством чл.-корр. РАН А.И. Николаева, которому автор выражает искреннюю благодарность за постоянную поддержку, помощь и полезные советы при выполнении данной работы.

По вопросам минералогии и кристаллографии автор консультировался с к.г.-м.н. Е.А. Селивановой, к.г.-м.н. В.Н. Яковенчуком, ак. РАН С.В. Кривовичевым (ЦНМ КНЦ РАН), к.г.-м.н. Т.Л. Паникоровским (ЛПТиТБА ФИЦ КНЦ РАН);

по вопросам синтеза – с к.т.н. Калашниковой Г.О., д.т.н. Л.Г. Герасимовой и В.Н. Коровиным;

по проблемам сорбции – с к.т.н. Щукиной Е.С. и к.т.н. Яничевой Н.Ю.;

по методам исследования – с Д.С. Бернадской, к.г.-м.н. Т.Л. Паникоровским, к.т.н. И.Р. Елизаровой, к.г.-м.н. А.В. Базай;

по вопросам патентования – с В.П. Ковалевским и В.Д. Константиновой.

В совместных экспериментах и исследованиях принимали участие к.т.н. Г.О. Калашникова, к.г.-м.н. А.В. Базай, В.Н. Коровин, к.х.н. А.Г. Касиков, А.И. Князева.

Предварительное обсуждение работы на Научно-техническом совете Центра наноматериаловедения ФИЦ КНЦ РАН и Ученом совете ИХТРЭМС КНЦ РАН позволило существенно улучшить работу.

Всем перечисленным лицам и коллективам автор выражает глубокую признательность за неизменный интерес к работе, обсуждение полученных результатов, помощь и поддержку на протяжении всех этапов исследования.

Неоценимый вклад в определении целей работы внесла монография к.х.н. А.Г. Касикова и к.т.н. Аршиной Н.С. «Утилизация и комплексная

переработка продуктов и отходов газоочистки медно-никелевого производства».

Особую благодарность автор выражает к.т.н. Калашниковой Г.О. за сопровождение работы на всех ее этапах, бесценные советы и поддержку.

Исследования выполнялись в рамках государственного задания №0226-2018-0009 при дополнительной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №20-33-90326 и №18-29-12039), Российского научного фонда (проект №21-77-10103), Министерства образования и науки Мурманской области (грант на реализацию проекта «Применение сорбентов на основе редких минералов Кольского полуострова для очистки электролитов медно-никелевого производства от примесей серебра, свинца и кадмия с последующим их переводом в металлическую форму»).

## 1. Аналитический обзор

### 1.1. Источники титанового сырья

В земной коре титан преимущественно присутствует в виде оксидных соединений и имеет степень окисления 4+, в условиях выветривания и осаждения в геохимическом плане схож с  $Al_2O_3$  и концентрируется в бокситах коры выветривания. Основными минералами титана, представляющими промышленную ценность, являются рутил, ильменит и титаномагнетит, а также титанит (таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Состав некоторых наиболее распространенных минералов титана [17]

Минерал		Идеальная химическая формула	Содержание $TiO_2$ , %
Оксидные	Рутил	$TiO_2$	>95
	Анатаз	$TiO_2$	>95
	Лопарит	$(Na,REE)_2Ti_2O_6$	40
	Ильменит	$FeTiO_3$	52*
	Перовскит	$CaTiO_3$	59*
	Магнетит	$Fe_3O_4$	0-15
Силикатные	Титанит	$CaTiSiO_5$	41*
*по стехиометрии			

На рубеже 80-90 гг. XX века считалось, что практическое значение в качестве титанового сырья имеют только такие минералы, как рутил, ильменит, перовскит и титаномагнетит [17], однако в настоящее время применение титанита становится все более актуальным [18].

Основные объемы мировой добычи приходятся на рутил и ильменит.

**Рутил** ( $TiO_2$ ) – теоретически состоит из оксида титана (IV), и является самой распространенной в природе аллотропной модификацией диоксида титана; реже встречаются другие две полиморфные модификации – анатаз и

брукит. По своему строению близки между собой анатаз и рутил – обе модификации имеют ромбическую симметрию кристаллической решетки, в отличие от брукита с орторомбической, но при нагревании и анатаз, и брукит необратимо переходят в рутил, поэтому их считают метастабильными, а рутил – стабильной формой существования диоксида титана [17, 19-22].

Основная мировая добыча рутила осуществляется из титановых руд, не требующих особых затрат на обогащение. Как правило, их генезис связан с метаморфизмом широко распространенных титановых минералов и принято считать, что этот процесс является обычно конечным в их лейкоксенизации. На практике это значит, что рутил накапливается в россыпях, приуроченных к побережьям океанов и, в частности, морей. Крупные месторождения такого типа сырья встречается в Украине, Бразилии, Австралии и на северном побережье Индийского океана.

В России рутил добывают на Урале в районе р. Кутим, где он содержится в кварцитах древних метаморфических толщ. Также, на Урале распространены различные рутилоносные сланцы, в т.ч. хлоритовые, тальковые и серицитовые. Отдельно стоит упомянуть графитовые сланцы Тувы, Шубинское месторождение знаменито обогащенными рутилом эклогитами.

В Норвегии встречаются обогащенные по рутилу апатитовые жилы в гнейсах, вмещающих массивы габбровых пород. В Крагерё (Норвегия) в альбитовых жилах обнаружена обогащенная титаном (более 20% рутила) порода крагерёит [23-25].

**Ильменит** ( $\text{FeTiO}_3$ ) – наиболее распространенный источник титанового сырья в настоящее время. Общая химическая формула может быть представлена как  $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ , но точный состав до настоящего времени не изучен. В области промышленной минералогии титана принято считать ильменитом указанного выше состава минерал, содержащий от 50 до 60 процентов  $\text{TiO}_2$ , а при содержании  $\text{TiO}_2$  выше 70% минерал называют лейкоксеном.

В России ильменит добывается из ильменит-цирконовых песков Туганского месторождения (Томская обл., Россия) Туганским горно-обогатительным комбинатом «Ильменит». Вместе с ильменитовым концентратом, который содержит не менее 54 мас.%  $TiO_2$  (таблица 1.2), производится рутил-лейкоксеновый концентрат с содержанием  $TiO_2$  не менее 65% (таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Химический состав ильменитового и рутил-лейкоксенового концентратов АО ТГОК «Ильменит» [26, 27]

Класс	Ильменитовый концентрат		Рутил-лейкоксеновый концентрат	
	Стандарт	Премиум	Стандарт	Премиум
$TiO_2$ , %	>54,0	>52,0	>65,0	>85,0
$Al_2O_3$ , %	<4,0	<2,0	<4,0	<2,0
$SiO_2$ , %	<4,0	<2,0	<4,0	<2,0
$Fe_2O_3$ , %	<30	<25	<15	<5

Крупные производства ильменитового концентрата существуют также в Австралии, Норвегии, США, Индии и некоторых других странах.

**Перовскит** ( $CaTiO_3$ ) – титанат кальция, относится к нетрадиционному титановому сырью. Крупнейшее месторождение перовскита в России находится в Африкандском массиве (Кольский полуостров, Россия), здесь сосредоточено 626,2 млн. тонн титановых руд (таблица 1.3), что составляет 52,2 млн. тонн в пересчете на  $TiO_2$ .



Таблица 1.3 – Запасы титановых руд Африкандского месторождения [28]

Категория	Запасы руд, млн. тонн	Запасы TiO <sub>2</sub> , млн. тонн
B	38,2	4,2
C <sub>1</sub>	152,4	13,4
C <sub>2</sub>	435,56	34,6
Итого	626,2	52,2

Перовскит Африкандского месторождения до настоящего времени не нашел применения в качестве титанового сырья, несмотря на большие запасы и наличие необходимой инфраструктуры. Наличие незначительной примеси <sup>232</sup>Th (в пересчете на ThO<sub>2</sub> около 0,1%), в перовскитовом концентрате не позволило его использовать для производства ферротитана на Ключевском заводе ферросплавов в 1938 году.

В Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук (ИХТРЭМС ФИЦ РАН) разработан ряд технологий комплексной переработки перовскитового сырья с получением титановых солей [29-31] и отделением радиоактивных примесей в голове процесса. Разработанные технологии делают перспективной разработку Африкандского месторождения, в связи с чем в 2020 году АО «Арктикминерал-ресурс» получило лицензию на разработку центральной части Африкандского месторождения и провело геолого-разведочные работы.

**Титанит** (CaTiSiO<sub>5</sub>) – часто встречается устаревшее название «сфен» - силикат титана и кальция, наравне с перовскитом считается нетрадиционным титановым сырьем.

Крупные запасы титанита содержатся в Хибинском массиве (Кольский полуостров, Россия), где он, наряду с апатитом, нефелином, эгирином и титаномагнетитом, является породообразующим минералом комплексных апатито-нефелиновых руд, в которых его среднее содержание составляет 2.5-3%. Несмотря на относительно невысокое его содержание, запасы сфена

огромны, так как нигде в мире, кроме территории Хибинского массива, не встречается месторождений, настолько богатых фосфатами. Химический состав данных руд представлен в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Минералогический состав апатито-нефелиновых руд Хибинских месторождений [32]

Минерал	Содержание, %
Нефелин	40,6-42,2
Апатит	33,7-35
Эгирин	8,7-9,5
Полевые шпаты	5,0-5,9
Титанит	2,4-2,9
Титаномагнетит	1,1-1,2
Гидрослюды	0,5-0,7
Ильменит	0,1-0,2
Биотит	0,1-0,2

Известны схемы комплексной переработки апатит-нефелиновых руд с выделением концентратов основных минералов [33]. Основной объем производства приходится на апатитовый концентрат, и к этим объемам производства привязано количество получаемых нефелинового, титанитового, титаномагнетитового и эгиринового концентратов, потребность в которых превышает предложение.

На обогатительные фабрики комбината АО «Апатит» поступает руда, содержащая 30-40% апатита, 35-45% нефелина, до 12% эгирина, 2-4% титанита, около полутора процентов титаномагнетита и до 9% полевых шпатов. Основной продукт предприятия – апатитовый концентрат. Ранее разработаны и внедрены схемы производства нефелинового и титанитового концентрата, однако стабильное их получение не обеспечивается [34].

Технологическая схема обогащения по апатитовому концентрату Хибинских руд (рисунок 1.1) включает в себя несколько этапов дробления и измельчения с классификацией [35], трехэтапную флотационную обработку руды с перечисткой и возвратом стоков в этап высшего порядка.

Возможно разделение осадков апатитовой флотации с получением нефелинового и титаномагнетитовых концентратов, но при современном состоянии рынка такой концентрат не находит своего потребителя и, поэтому, вместе с иными отходами в виде пульпы направляется в хвостохранилища. Нефелиновый концентрат выделяют из немагнитной фракции посредством обратной флотации, а пенный продукт этого этапа возможно разделить с получением титанитового и эгиринового концентратов. Подобно титаномагнетитовому эти концентраты не находят себя на рынке и направляются в отвальные хвосты.

Несмотря на то, что возобновление производства титанитового концентрата из отходов переработки апатит-нефелиновых руд не требует капитальных вложений, в настоящее время нет стабильно высокого спроса на этот продукт. Вероятно, спрос лимитируется относительно невысоким содержанием диоксида титана в концентрате по сравнению с более традиционным ильменитом.

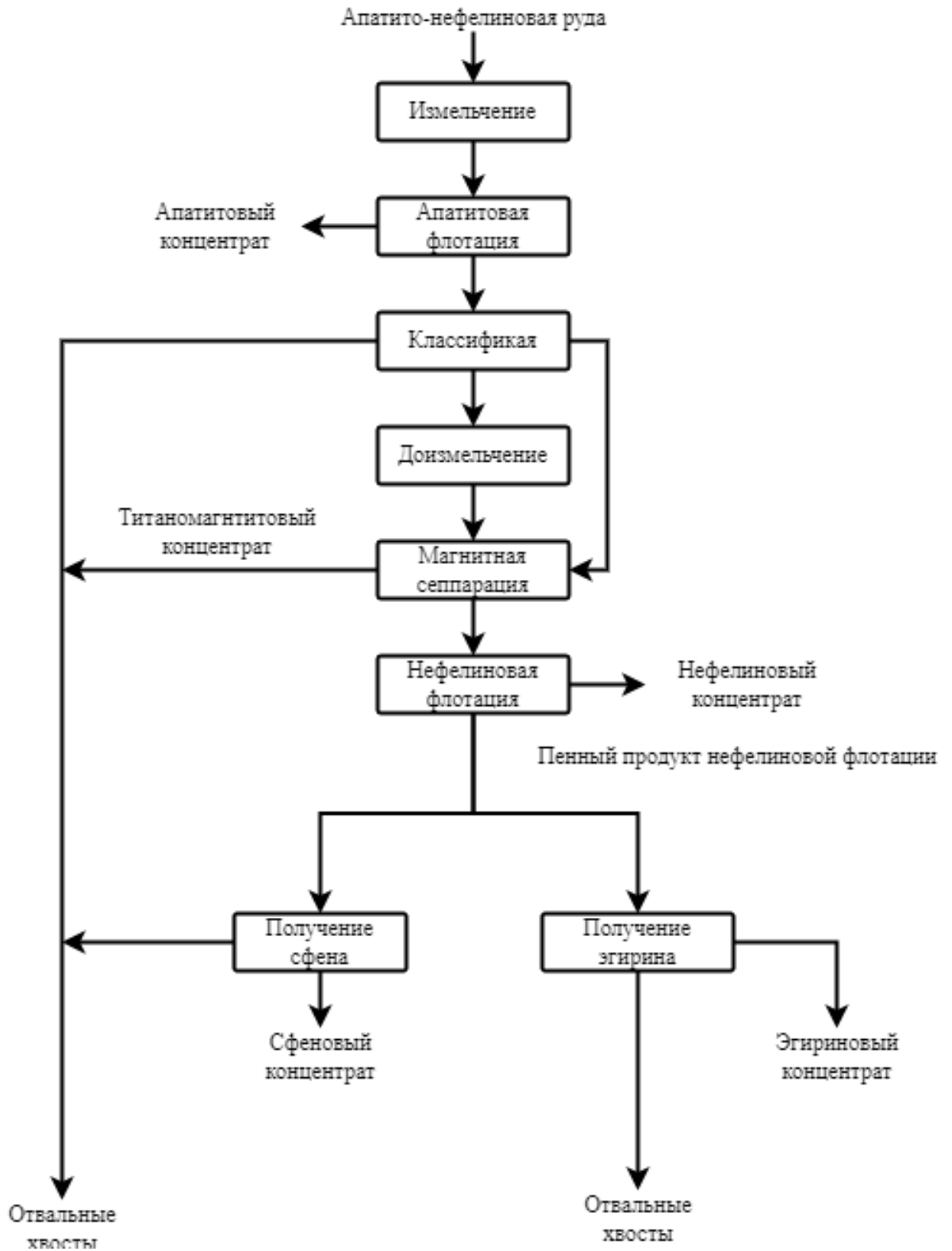


Рисунок 1.1 – Схема производства концентратов на АО «Апатит»

## 1.2. История исследования и получения титаносиликатных сорбентов фармакосидеритового типа

История получения каркасных титаносиликатов цеолитного типа начинается с синтеза в Д. Прустом в 1790 году соединения, которое в 1813 Д. Хаусман назвал фармакосидеритом и описал как кристаллы кубической формы [36, 37]. Вероятно, это вещество являлось гидратированным арсенатом железа и калия с формулой  $KFe_4(AsO_4)_3(OH)_4 \cdot 6-7H_2O$ . Впрочем, химическую формулу впервые попробовал установить в 1900 году Е. Хартли. Согласно его расчетам, соединение имело состав  $2FeAsO_4Fe[O(H,K)]_3 \cdot 5H_2O$ . Кроме того, Хартли обнаружил, что при взаимодействии с водным раствором аммиака фармакосидерит меняет окраску с зеленого на красный и обратно – при помещении в слабый раствор соляной кислоты [38]. Вероятно, имел место ионный обмен внекаркасных катионов  $K^+$  на катионы аммония  $NH_4^+$ , а затем на катионы  $H^+$ . Именно Хартли сделал важный вывод о «проницаемости фармакосидерита водой, несмотря на то, что поры невозможно увидеть». В развитии работы Хартли в 1928 Ф. Хайди исследовал образцы термогравиметрическим методом и обнаружил, что часть воды способна возвращаться в структуру соединения. Это позволило сделать вывод, что соединение относится к цеолитному типу [39]. В 1937 году Г. Агеле и Ф. Мачатски [40] синтезировали алюмофармакосидерит, заменив  $Fe^{3+}$  на  $Al^{3+}$ , и сравнили его с природным фармакосидеритом. Они определили, что оба соединения имеют кубическую пространственную группу  $R-43m$  с параметром элементарной ячейки  $7.75 \text{ \AA}$  для Al-аналога фармакосидерита и  $7.94 \text{ \AA}$  для природного фармакосидерита, но не смогли определить его кристаллическую структуру из-за того, что известный им химический состав не согласовывался с множеством позиций Вайкоффа.

Определить кристаллическую структуру, подтвердив её результатами расчета интенсивностей линий на дебаеграмме, удалось Ю. Земану в 1948 году [41]. Предложенная им модель предполагала химический состав

фармакосидерита  $KFe_4(OH)_4(AsO_4)_3 \cdot 6-7H_2O$ . С тех пор эта модель применяется для описания соединений фармакосидеритового типа.

Соединениями фармакосидеритового типа называют соединения, имеющие каркасное строение. Так, например, кристаллическая структура основоположника этого класса представляет собой жесткий железомышьяковый каркас, который образует связанные общими ребрами октаэдры  $FeO_6$ , образующие кластеры  $Fe_4O_{16}$ . Такого рода кластеры соединяются между собой вершинами через тетраэдры  $AsO_4$ . Отрицательный заряд каркаса  $[Fe_4(OH)_4(AsO_4)_3]^-$  компенсируется располагающимися в простирающихся в трех измерениях каналах катионами калия и молекулами воды [13, 36].

Общая для всех аналогов фармакосидерита формула может быть записана как:



где  $M$  – внекаркасный катион;

$A$  – катион в октаэдрической позиции ( $Fe$ ,  $Ge$ ,  $Ti$  и др.);

$B$  – анион в октаэдре (обычно  $O^{2-}$  или  $OH^-$ );

$T$  – катион в тетраэдрической позиции ( $As$ ,  $Ge$ ,  $Si$  и др.);

$O$  – анион (обычно  $O^{2-}$ ), связывающий тетраэдр и октаэдр;

$D$  – нейтральная молекула (вода и др.). [36]

В качестве катионов, компенсирующих отрицательный заряд матрицы, могут выступать катионы водорода, щелочных металлов от лития до цезия, щелочноземельные металлы от магния (II) до бария (II), а также катионы серебра (I), меди (II), кобальта (II), никеля (II), аммония и многие другие [3, 42]. В подавляющем большинстве случаев соединение со структурой, аналогичной фармакосидериту, кристаллизуются в  $R-43m$ , но бывают исключения, когда соединения принадлежат к пространственным группам  $R3m$ ,  $I23$ ,  $R-42m$ ,  $R-4b2$  [13].

Сорбционные свойства фармакосидерито-подобных соединений в основном зависят от 2 характеристик [43, 44]:

1. Заряд А-Т, в соответствии с формулой (1) каркаса, который, очевидно, отрицательный и должен компенсироваться положительно заряженными противоионами. При удалении М-катионов изменяется заряд соединения и через это – сорбционная активность.

2. Сильное влияние на селективность и сорбционную емкость оказывает эффективный диаметр каналов каркаса. Диаметр этих окон определяется размерами октаэдров и тетраэдров, зависящих, в свою очередь, от размера катионов, заселяющих эти полиэдры. Топология фармакосидеритового каркаса такова, что параметр кубической элементарной ячейки (который предположительно складывается из трех расстояний М-О и одного расстояния О-О, отвечающего длине ребра тетраэдра) характеризует размер окон каркаса: чем больше параметр кубической элементарной ячейки, тем больше эффективный диаметр микропор.

Как упоминалось выше, каркасные титаносиликаты фармакосидеритового типа могут быть описаны общей формулой  $\text{H}_4\text{-xM}_4[\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{SiO}_4)_3] \cdot \text{nH}_2\text{O}$  (где М - протоны, либо катионы Na, K, Cs и др., а n лежит в диапазоне от 4 до 8). Наиболее распространенный метод их получения – гидротермальное выдерживание титан-кремниевой композиции. Как правило, температура такого синтеза составляет 100...180°C и редко превышает 220°C, а продолжительность процесса варьируется от 24 до 96 часов. Особенностью такого метода является то, что размер частиц получаемого порошка редко превышает 10 мкм.

На свойства и характеристики конечного продукта сильно влияют условия в системе: соотношение исходных компонентов, давление, рН исходной смеси, продолжительность и температура синтеза, температурный режим [45, 46]. Следуя концепции природоподобных технологий можно имитировать условия роста природных кристаллов и получать их аналоги.

Синтез ведут в стальных автоклавах, часто – из нержавеющей стали. Для резервуаров малого объема (до 500 см<sup>3</sup>) распространено применение фторопластовых (рабочая температура до 230°C) или параполифенольных

(рабочая температура до 280°C) вкладышей. Автоклавы большего объема изготавливаются из коррозионностойкой стали, покрыты футеровкой или имеют коррозионностойкие металлические вкладыши.

Для успешного протекания процесса большое значение имеет мольное соотношение титана к кремнию в исходной смеси. Для гелеобразных титан-кремниевых композиций соотношение  $TiO_2:SiO_2$  обычно варьируют от 1:0,8 до 1:2 [47-54], в то время как для жидких смесей используют иные пропорции, от 1:3,1 до 1:10 [55-59], 1:4 [58], 1:10 [59]. Элементы, которые указаны в общей формуле ТСФТ как «М» традиционно вносят в форме их гидроксидов.

Первые технологии получения каркасных титаносиликатов описываемого типа подразумевают смешение в самом начале процесса титанового и кремниевого растворов с получением геля, который тщательно перемешивают на протяжении 8-12 часов, по истечении которых посредством центрифугирования отделяют осадок, промывают его дистиллированной водой, и только затем добавляют воду и раствор щелочи. Получившуюся гелеобразную суспензию переносят в автоклав и выдерживают при повышенном давлении и температуре. Маточный раствор декантируют, осадок отфильтровывают и промывают водой или этанолом, после чего сушат при температуре до 100°C. Такой способ требует избытка кремния в системе, поэтому часто конечный продукт имеет примесную фазу кремнезема [4, 47, 50, 54, 60, 61].

Известна методика, по которой осуществляют восстановление из титанового раствора

20-40% титана (IV) до титана (III) путем электрохимической обработки. Затем в титансодержащий раствор вводят кремний-натриевый реагент до обеспечения мольного соотношения  $TiO_2:SiO_2=1:(3,0-4,5)$  и добавляют раствор гидроксида натрия до pH 11,5-12,5. Образовавшуюся суспензию выдерживают на воздухе в течение 2-10 часов. Затем суспензию выдерживают в герметичных условиях при температуре 200-220°C в течение 100-120 часов с образованием натрийсодержащего титанокремниевого полупродукта [16].



В практике лабораторного синтеза титаносиликатов фармакосидеритового типа для приготовления титанкремниевого прекурсора используют особо чистые реактивы. Распространено применение изопропилоксида титана (IV)  $Ti(OC_3H_7)_4$  и полученного из него пероксотитаната натрия  $Na_4TiO_6$ . Распространенность на рынке наноразмерных порошков диоксида титана  $TiO_2$ , а также три- и тетрахлоридов титана ( $TiCl_3$  и  $TiCl_4$  соответственно) также обуславливают их выбор. Получению золя-геля титана и кремния способствует применение источников тонкодисперсного кремния. Это диоксид кремния с размером частиц до 200 микрон, 40% силикатные коллоиды на водяной основе, силикагели и, в редких случаях, тетраэтилортосиликат  $(C_2H_5O)_4Si$ . В некоторых случаях в раствор добавляют перекись водорода или соляную кислоту.

Способность продуктов синтеза изоморфно замещать внекаркасные катионы предоставляет возможность выбора способа модифицирования соединения катионами щелочных металлов. Так, например, SIV-Cs можно получить двумя способами: либо получить SIV-Na (добавив в качестве щелочи NaOH) и затем осуществить в цезий содержащем растворе ионный обмен натрия на цезий, либо вместо NaOH использовать CsOH [62]. Первый способ требует большего количества времени и практическом смысле полезен, скорее, в случае, когда конечная цель не столько получение SIV-Cs, сколько извлечение металла из раствора. Второй способ дороже из-за более высокой стоимости реактивов, зато позволяет получить SIV-Cs уже на этапе синтеза, если ставится такая задача.

### 1.3. Проблемы современных медно-никелевых производств

В последние десятилетия в развитых странах все больше внимания уделяют вопросам комплексного и рационального природопользования. Важнейшими задачами металлургических и химических производств являются более глубокая переработка сырья, снижение вредных выбросов, переработка бедных руд, промежуточных продуктов и отходов производства. В России методы комплексного природопользования начали развивать еще в 80-х годах XX века, однако экономические, социальные и политические пертурбации конца XX века заметно притормозили развитие этого направления.

В настоящее время государство вернулось к теме экологической безопасности и ресурсной стабильности. Правительством РФ установлены стратегии экологической безопасности, развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства [62].

Более половины всего объема меди и практически весь никель, производимый в России, выпускается на предприятиях ПАО ГМК «Норильский никель», в состав которого входят Норильская ГМК (Красноярский край, Россия) и комбинаты «Печенганикель» и «Североникель» в составе АО «КГМК» (Мурманская обл., Россия). В качестве сырья используют сульфидные медно-никелевые руды, для переработки которых применяются широкий спектр металлургических процессов, что сопровождается образованием значительных количеств промышленных продуктов и отходов [16, 63-65].

Основной причиной экологического неблагополучия вполне обоснованно считаются выбросы сернистого газа в атмосферу, однако, значительный вклад вносит недостаточная эффективность утилизации выбросов пыли и газа и большой объем отходов производства. В рамках настоящей работы проблема глубокой переработки отвалов и хвостов предприятий медно-никелевого комплекса не рассматривается, в отличие от

проблемы использования и утилизации улавливаемых пылей. Состав некоторых тонких пылей предприятия ПАО «Норильский никель» приведены в таблице 1.5.

Таблица 1.5 – Содержание некоторых токсичных элементов в тонкой пыли предприятий ПАО «ГМК «Норильский никель» [16]

Вид пыли	Содержание, мас.%					
	Ni	Pb	As	Cd	Se	Te
Пыль никелевой анодной плавки из электрофильтров	40-60	0,2-0,5	-	-	0,1	-
Пыль никелевой анодной плавки из рукавных фильтров	40-50	0,5-0,9	-	-	0,2	-
Пыль от обжига никелевого концентрата в печах КС	33-63	0,1-0,9	2-6	0,002	0,2-3,0	0,002
Пыль конвертирования комбината «Печенганикель»	3-10	8-13	2-6	0,25	0,1-0,2	0,02
Пыль конвертирования Никелевого завода	6-8	1,7-3,6	2-5	-	-	-

Мероприятия, имеющие целью снижение экологической нагрузки, усовершенствование технологий и оборудования, повышение степени извлечения сернистого газа, серы и пыли позволяют сделать осторожно-оптимистичный прогноз о том, что экологическая ситуация вокруг такого рода промышленных площадок будет улучшаться.

Однако, несмотря на положительную тенденцию, окрестности Мончегорска и Никеля остаются чрезвычайно загрязненными кислотами и тяжелыми металлами [66-72].

Развитие и усовершенствование переработки сырья методами гидрометаллургии могло бы оказать положительный эффект на сокращение

выбросом мелких твердых частиц [73-75], однако в настоящее время невозможно полностью отказаться от методов пирометаллургии при получении меди и никеля [76-79] ввиду их высокой эффективности в концентрировании цветных и благородных металлов.

Стоит принимать во внимание, что получение меди и никеля «от горы до металла» – это сложный, комплексный процесс, который включает в себя огромное количество взаимосвязанных и взаимозависимых технологий и материальных потоков. В каком-то смысле, сохранение эффективности и экологичности переработки руд с получением металла – это решение уравнения с множеством неизвестных и постоянно изменяющимися созависимыми переменными. В этом ключе надо понимать, что решение одной проблемы почти неизменно приводит к возникновению новых. Усовершенствование технологий очистки пылегазового потока от сернистого газа и взвешенных частиц – именно такой случай. Решая проблему выбросов в окружающую среду, мы сталкиваемся с новой проблемой – накоплением пылей на производстве. Широко распространенное решение этой проблемы – возврат пыли в производство, формирует, в свою очередь, новые цели и задачи. В частности, возникает проблема накопления таких вредных для основной технологии примесей, как цинк, свинец и мышьяк.

Современные технологии и оборудование делают рентабельной переработку бедных руд, отвалов, промежуточных продуктов и отходов производства. В частности, растет количество исследований, направленных на комплексную переработку пылей для извлечения ценных или токсичных компонентов, а также получения дополнительных продуктов.

Для решения этой проблемы разрабатывают и внедряют технологии переработки пылей как с целью снижения потерь целевых продуктов, так и с выделением концентратов из примесных металлов. Как отмечал С.С. Набойченко: «эффективное использование пылей цветной металлургии является одной из проблем в совершенствовании переработки полиметаллического сырья» [16, 80].

При изучении литературы по теме довольно часто можно встретить мнение, что возможность вторичной переработки отходов никелевого производства и их использования сможет стать весомым вкладом в сокращение количества отходов и потери полезных компонентов [81].

В ряде случаев необходимость очистки выбросов предприятия приводит не только к снижению нагрузки на окружающую среду, но и к образованию большего количества отходов. Например, очистка пылей и газов контактным способом на АО «Кольской ГМК» сопровождается образованием промывной серной кислоты, некондиционных сернокислых растворов, сильноокислых газоходных конденсатов [16].

Сульфатсодержащие растворы и пульпы, после этапа нейтрализации ранее направлялись в сброс на шлакоотвал в полном объеме, в настоящее время — частично. Очевидно, что такой способ утилизации растворов приводит к дополнительной экологической нагрузке и потере редких и благородных металлов. Избежать этих негативных последствий поможет разработка комплексной технологии, подразумевающей глубокую переработку отходов производства [16, 82-87].

Разработка и внедрение эффективных технологий утилизации и переработки промежуточных продуктов газоочистки медно-никелевого производства является перспективным направлением не только для повышения полноты использования сырья, но и для снижения экологической нагрузки от производственной деятельности, а также и для повышения экономической эффективности предприятия.

Нейтрализация стоков и направление их на хвостохранилища не требует больших финансовых затрат, по сравнению с переработкой, однако, при условии, что будет выполняться ряд условий, возможно компенсировать затраты на проведение экологических мероприятий. Для этого необходима разработка «зеленых» и мало затратных технологий, в рамках которых возможно применение отходов в исходном виде или если подготовка материалов к использованию не потребует существенных финансовых затрат.

Возможен обмен отходов с соседним предприятием, как это было предусмотрено, например, в рамках Кольского горно-минералогического кластера. Снижению расходов на извлечение товарных примесей способствует одновременная переработка нескольких видов отходов [88].

Свинец и цинк, входящие в состав пылей, улавливаемых в процессе обжига никелевого фанштейна, негативно сказываются на качестве получаемого катодного никеля [89]. Для повышения эффективности производства металла необходимо исключить накопления вредных элементов, в частности, возникающего в процессе оборотной переработки пылей.

Проблема переработки отходов сухой очистки пылегазовой смеси актуальна на комбинате «Североникель» (входит в состав АО «Кольская ГМК») уже несколько десятков лет. Ранее этот вопрос решался в плавильном цеху, где пыли перерабатывали совместно с рудой, поступавшей с месторождений Норильска.

Проблема вновь обострилась после закрытия в г. Мончегорск плавильного цеха и мероприятий, направленных на снижение производственных мощностей производственной площадки в г. Никель. Более того, руды, перерабатываемые в настоящее время, содержат большее количество сопутствующих металлов, и методы очистки газов стали более эффективными.

Изменения в основной технологии привели к реализации схемы [74], в рамках которой при переработке никелевого концентрата богатые свинцом и цинком пыли на этапе анодной плавки не образуются, и отсутствует необходимость удаления этих примесей из технологического контура

Эффективным решением, направленным на удаление цинка из технологической схемы, стало применение новой экстракционной очистки растворов гидрохлоридного выщелачивания, на которой третичными аминами добиваются извлечения до 80% цинка в реэкстракт при остаточном содержании цинка в рафинате до 0,3 мг/л. Недостаток установки заключается в невозможности экстракции свинца.

Для снижения содержания свинца в растворах прибегают к обособленной переработке свинецсодержащих продуктов в отдельных технологических контурах.

Извлечению свинца из промышленных продуктов посвящено множество исследований. Можно встретить публикации, описывающие применение растворов щелочей [90-92], кислот, в т. ч. органических [93-95, 96-101], нейтральных и подкисленных растворов солей щелочных металлов [102–108]. Изучалось влияние органических и неорганических добавок на скорость протекания процесса [109, 110]. Известны работы, посвященные извлечению свинца и серебра при их совместном присутствии [106, 107, 110–113].

Так, например, возможно регулировать степень извлечения свинца и серебра из растворов добавлением к раствору хлорида натрия серной или соляной кислоты (повышая тем самым активность хлорид-ионов).

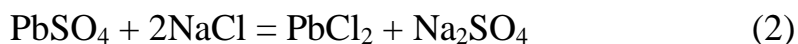
Б. Бахрам и его коллеги в своей работе [107] отмечают, что добавление к раствору хлорида натрия минеральных кислот позволяет повысить степень извлечения свинца на 28,5 % (с 70 до 90%) и серебра на 25% (с 16 до 20%).

Изучена возможность влияния различных добавок на селективность процесса. Вводя добавки перекиси водорода, хлоридов железа и кальция, гипохлоритов натрия и кальция, а также гидроксида кальция обнаружили, что серебро более полно извлекается из раствора при введении гидрохлоридов. Более того, повысить селективность разделения серебра и свинца позволяет введение гидроксида кальция, так как в этом случае наблюдается снижение выделения свинца.

В серии работ [111, 112] Миронкина Н.В. затрагивает вопросы выщелачивания свинца и серебра из пылей, которые улавливаются в процессе переработки электролизных шламов меди и никеля. Такие пыли насыщены этими элементами: содержание свинца колеблется на уровне 18-20 мас.%, серебра – 12-16 мас.%.

Исследуя закономерности выщелачивания таких пылей водными растворами хлорида натрия, авторы установили, что растворимость сульфата свинца возрастает практически линейно в диапазоне температур от 293°К до 363°К и концентрации хлорида натрия от 75 до 300 г/л. При максимальных значениях температуры и концентрации возможно достигнуть растворимости  $PbSO_4$  вплоть до 6 грамм на 100 см<sup>3</sup> воды.

Слаборастворимый в воде (0,0045 г/100 мл воды) сульфат свинца в таких условиях переходит в хорошо растворимый комплекс  $Na_2(PbCl_4)$ , образованию которого предшествует переход сульфата свинца в хлорид. Процесс может быть описан реакциями:



Осадить из раствора свинец можно как снижением температуры, так и разбавлением раствора. Снижение концентрации хлорида натрия с 300 до 150 г/л позволяет выделить в осадок до 50% свинца и до 70% серебра. Установлено, что растворимость свинца и серебра не зависят от концентрации друг друга, а только лишь от температуры и содержания хлорида натрия в растворе.

Таблица 1.6 – Растворимость свинца (г/л) в системе  $NaCl + PbSO_4$  и  $NaCl + AgCl + PbSO_4$  при  $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Концентрация $NaCl$ , г/л	150	200	250	300
$PbSO_4$	3,1	4,9	8,2	11,9
$AgCl + PbSO_4$	3,2	5,0	7,9	11,6



Таблица 1.7 – Растворимость серебра (мг/л) в системе NaCl + PbSO<sub>4</sub> и NaCl + AgCl + PbSO<sub>4</sub> при t = 20 °С

Концентрация NaCl, г/л	150	200	250
AgCl	98	183	8,2
AgCl + PbSO <sub>4</sub>	96	174	453

Присутствующие в растворе иридий и металлы платиновой группы (МПП) также осаждаются из раствора, однако, по всей видимости, важную роль в этом процессе играет образование осадка сульфата свинца, с которым соосаждается от 5 до 20% МПП. Кривая зависимости содержания платины и иридия в сульфате свинца от его содержания довольно точно описывается законом Генри и, вероятно, основным механизмом извлечения этих металлов является адсорбция. Это же справедливо и по отношению к серебру, однако близкие ионные радиусы Ag<sup>+</sup> и Pb<sup>2+</sup> и один тип кристаллической решетки не позволяют исключить механизм изоморфного соосаждения [113].

В ИХТРЭМС КНЦ РАН (г. Апатиты) в период с 1990 по 2005 гг. проводили исследования, направленные на разработку технологий переработки пылей комбината «Североникель» с извлечением из них вредных для основной технологии цинка, свинца, а также ценного элемента - серебра. Коллективу исследователей удалось разработать несколько технологических схем, которые позволяют выводить из производственного процесса эти металлы при одновременном снижении потерь серебра [114-117].

Пыли, улавливаемые на АО «Кольская ГМК» в процессе переработки на никель комплексных медно-никелевых руд состоят, в основном, из никеля, меди, железа, кобальта, при этом, что важно в рамках настоящей работы, они содержат свинец и серебро. В таблице 1.8. приведены данные по химическому составу пылей, отобранных на комбинате «Североникель».

Таблица 1.8 – Содержание металлов в тонких пылях никелевого производства, уловленных электрофильтрами [16]

Элементы	Содержание, мас.%		
	Пыли печи КС обжига никелевого производства	Пыли никелевой анодной плавки рафинировочного цеха	Пыли плавильного цеха анодного никеля
Ni	33,0-63,0	49-54	25-40
Cu	2,0-3,6	5,3-6,7	7,8-9,0
Co	0,6-1,2	1,2-1,5	0,6-1,0
Fe	2,6-6,4	5,1-5,3	3,4-4,4
Zn	0,002-0,005	0,026-0,066	0,08-0,11
Pb	0,13-0,15	0,10-0,049	0,15-0,28
Ag	0,061-0,062	0,06-0,09	0,065-0,11

В процессе очистки сернистых газов образуется промывная серная кислота с концентрацией порядка 500 г/л. Выщелачивание пылей такой кислотой, практически не приводит к переходу серебра и свинца в раствор. Добавка к промывной кислоте хлорида натрия и поддержание более высокого соотношения Т:Ж позволяет довести степень выщелачивания свинца до 70%, но даже в этих условиях серебро практически не переходит в раствор (таблица 1.9).

Ранее на комбинате «Североникель» практиковалось автоклавное выщелачивание пылей, в рамках которого при 140°С, давлении 14 атм и соотношении Т:Ж=1:10 в течение 2 часов в раствор переводили цинк, однако серебро и свинец остаются в остатке выщелачивания.

Для выщелачивания этих компонентов из остатков прибегали к использованию различных хлоридных растворов, в частности, таких как хлорид кальция (в диапазоне рН от 1,5 до 5), хлорид никеля и кальция.

Таблица 1.9 – Извлечение металлов из пыли никелевой анодной плавки промывной серной кислотой при 80°C в течение 3 часов [16]

Т:Ж	Извлечение в раствор, %						
	Zn	Pb	Ag	Ni	Co	Cu	Fe
При обработке промывной кислотой							
1:5	76,6	-	0,11	35,2	30,4	-	37,5
1:10	78,0	-	0,12	37,8	32,4	-	39,5
При обработке промывной кислотой с добавлением NaCl до 85 г/л							
1:10	84,2	71,9	0,33	50,4	41,9	24,6	41,0
1:5	82,0	14,8	0,25	49,0	38,8	0,8	40,9
1:2,5	80,0	3,2	0,15	47,4	38,5	1,4	40,5

Если пыли обрабатывают насыщенным раствором хлорида никеля, то в диапазоне рН от 1 до 2, в зависимости от происхождения пыли, в раствор переходит до 88% свинца. В случае, когда таким раствором обрабатывают кек после сернокислотного выщелачивания пыли, степень извлечения свинца достигает 96%. Более того, в пылях кипящего слоя возможно извлечение в раствор до 99% свинца.

Такие различия в степенях выщелачивания свинца из схожих объектов объясняются формой нахождения элементов. Анодные пыли содержат значительное количество свинца в силикатной форме, в то время как в остатках сернокислотного выщелачивания или в пылях кипящего слоя свинец представлен в виде сульфата, который в данных условиях легко переходит в водорастворимый хлоридный комплекс.

Возможно выщелачивание серебра из отходов растворами тиосульфата натрия. Так, например, согласно одному из методов [118], предлагается обрабатывать серебросодержащие остатки раствором тиосульфата натрия с концентрацией от 15 до 400 г/л (преимущественно в диапазоне от 40 до 150 г/л), при соотношении Т:Ж 1:1-5 и температуре от 40 до 80°C в течение 10-120 минут. По окончании процесса раствор фильтруют, и в фильтрат вносят

раствор сульфида натрия, тем самым переводя в осадок сульфидный концентрат серебра.

Раствор повторно фильтруют и фильтрат пускают в оборот, достигая степени извлечения серебра вплоть до 99%. Этот метод позволяет селективно выделить серебро из отходов цветной металлургии с переводом его в серебрясодержащий концентрат, и, при этом, экологически безопасен, дешев и не требует специального коррозионностойкого технологического исполнения.

Изменения в технологическом процессе переработки сырья, аппаратах и оборудовании, составе исходных руд способствовали развитию исследований Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра в области переработки пылей медно-никелевых производств Мурманской области. В частности, актуальным стал вопрос переработки пылей обжига никелевого концентрата в печах кипящего слоя.

Такие пыли образуются при обжиге, когда мелкие частицы сульфатизируются при высоких температурах в присутствии сернистого газа и воздуха. Установлено, что данные пыли содержат значительное количество водорастворимого фазы.

Для очистки пылегазовой фазы используют многопольные электрофильтры, в связи с чем состав улавливаемых полей сильно отличаются. В рамках настоящей работы наибольший интерес представляют пыли третьего поля, так как именно они имеют наибольшую концентрацию свинца и серебра (таблица 1.10). Совместно с никелем, свинцом и серебром в них содержится медь – до 3,5 мас.%, железо – до 1,6 мас.%, селен – до 3,9 мас.% и до 0,11 мас.% теллура [16].

Основа таких пылей, сульфаты никеля и меди, которые имеют хорошую растворимость в воде, в отличие от сульфатов серебра и свинца [119], именно поэтому серебро и свинец концентрируются в остатке при водном выщелачивании пыли [120].

Таблица 1.10 – Среднее содержание элементов в пылях электрофильтров печей КС [6]

Электрофильтр	Поле	Содержание, мас.%		
		Ni	Pb	Ag
1	1	56,0	0,17	0,06
	2	68,0	0,20	0,06
	3	46,0	0,45	0,13
2	1	62,0	0,32	0,11
	2	63,0	0,19	0,08
	3	27,0	0,42	0,10
3	1	68,0	0,54	0,13
	2	48,0	0,59	0,14
	3	44,0	0,66	0,13

Остаток после водного выщелачивания обрабатывают раствором хлорида натрия, что позволяет перевести в раствор до 90% содержащегося в них свинца, сохранив при этом серебро. Если целью является именно сохранение в остатке серебра, то стоит избегать повышения рН раствора.

Гидрометаллургия свинца широко изучена и современные научные знания позволяют выделять этот элемент из раствора многими методами [114, 121-124]. В целях экономии и упрощения производства, для выделения свинца из раствора его вновь переводят в малорастворимую сульфатную форму. Для этого хлоридный свинецсодержащий раствор разбавляют раствором, содержащий сульфат ионы, в том числе производственными некондиционными растворами.

По мере разбавления концентрация хлорид-ионов снижается при одновременном повышении содержания сульфат-ионов. В результате равновесие реакции (4), которую можно получить комбинацией уравнений реакций (2) и (3) смещается влево.



Сульфат свинца переходит в осадок. Как упоминалось выше, совместно со свинцом в осадок может извлекаться и серебро, причем возможно изоморфное замещение свинца серебром [119-121].

При использовании для осаждения сульфатного раствора водного выщелачивания возможно накопление в остатке примесных металлов – мышьяка, железа, теллура и благородных металлов. Избежать этого можно путем предварительной очистки раствора или применением чистого реагента – раствора сульфата натрия (таблица 1.11).

Таблица 1.11 – Применение раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  для осаждения свинцовистого кека [16]

Раствор	Остаточное содержание элементов в растворе, г/л	
	Ag	Pb
$\text{Na}_2\text{SO}_4$ реакционный, 50 г/л	0,006	0,035
$\text{Na}_2\text{SO}_4$ реакционный, 25 г/л	0,006	0,061
Сульфат натрия, пр-во «Кольская ГМК», 50 г/л	0,008	0,065
Сульфат натрия, пр-во «Кольская ГМК», 25 г/л	0,008	0,060

Остаточное содержание свинца и серебра весьма незначительно и дальнейшее их высаливание из такого раствора затруднено, однако даже такие незначительные примеси, с учетом объемов стоков, способны накапливаться и снижать эффективность получения чистового металла при использовании маточного раствора в основной технологии.

Технологическая схема переработки пылей АО «КГМК» включает в себя несколько операций:

1. На первом этапе пыли из электрофильтров обрабатывают водой, в процессе чего в раствор переходят легкорастворимые сульфаты, в основном – никеля. Образовавшийся раствор используется в дальнейшем, на этапе осаждения свинца в сульфат;

2. Полученный осадок содержит в себе малорастворимые сульфаты свинца и серебра. Для перевода свинца в раствор этот кек обрабатывают раствором хлорида натрия. Обессвинцованный кек направляют на обжиг совместно с никелевым концентратом, а фильтрат, содержащий до 5 г/л свинца, поступает на операцию высаливания свинца;

3. Хлоридный свинецсодержащий раствор разбавляют раствором сульфата никеля, образовавшегося при обработке пылей. Такой раствор может быть доукреплен по сульфат-ионам растворами сульфата натрия или промывной серной кислоты. Маточный раствор никеля после этой операции содержит до 0,1 г/л Рb и в настоящее время используется в цеху электролиза никеля.

В 2017–2018 гг. разработан технологический регламент, пусковая инструкция [115] и на комбинате «Североникель» введена в эксплуатацию промышленная установка по переработке обжиговых никелевых пылей. В результате промышленных испытаний отработаны оптимальные параметры процессов, уточнены количественные и качественные показатели [116].

Известны работы, посвященные сорбционному извлечению примесей из растворов водного выщелачивания пылей. Так, например, в серии работ Адаевой Л.Н. [125, 126] рассматривается сорбция и десорбция платины на ионитах Purolire S920. Арешина Н.С. рассматривает [127] возможность извлечения из такого раствора халькогенов и благородных металлов. В своей диссертации Мельников А.М. показывает возможность извлечения теллура [128].

Однако актуальным остается вопрос доизвлечения свинца из сульфатно-хлоридных растворов после выделения из них свинцовистого кека, которые согласно схеме, направляются в основной цикл рафинирования никеля, где повышенные содержания этого элемента недопустимы. Кроме того, важным является и вопрос извлечения серебра с целью снижения безвозвратных потерь благородного металла.



#### 1.4. Исследования сорбционных характеристик иванюкита

История синтетического получения титаносиликатов начинается в 1967 г., когда при попытке получить цирконотитаносиликат были синтезированы соединения состава  $(D_2/nO)_xTiO_2(SiO_2)_y$ , где D – моно- и бивалентные металлы, аммоний или водород; n – валентность D, x лежит в пределах от 0,5 до 3 и y лежит в пределах от 1,0 до 3,5. [6]. Эти соединения обладали ионообменными свойствами и авторы выделили их в класс «титановые цеолиты» [7]. Другой важной ступенью в развитии химии каркасных титаносиликатных сорбентов стало получение в 1986 г. аналогов минерала ситинакита. Это открытие привело к созданию нового класса микропористых титаносиликатов с общим названием ETS (Engelhard TitanoSilicate). Установлено [8-10], что ETS-4 представляет собой синтетический аналог минерала зорита, впервые открытого в Ловозерском массиве (Кольский полуостров, Россия). Низкая термическая устойчивость и относительно небольшая сорбционная емкость этого соединения препятствует его широкому применению. Более успешен в коммерческом плане другой представитель этого класса веществ – ETS-10, который обладает большими по размеру порами и термически более стабилен [11,12].

В 1990 году была опубликована статья [13] за авторством Д.М. Чапмана. В этом исследовании он совместно с коллегами получал синтетические титаносиликаты фармакосидеритового типа и исследовал их сорбционное поведение по отношению к катионам щелочных и щелочноземельных металлов, а также протонов.

Порошки, среди которых стоит выделить один, названный авторами «GTS-1» (Grace TitanoSilicate), получали гидротермальным методом, и размер получившихся кристаллов не позволял изучать их кристаллической структуры. Во второй половине 90-х годов XX века изучение ТСФТ стало очень активным, различные авторы синтезировали эти соединения с протонами и щелочными металлами во внекаркасных позициях, замещали

часть титана в октаэдрах атомами ниобия и германия, и, к тому же, на германий замещали часть атомов кремния в кремний-кислородных тетраэдрах [48, 51, 52, 56]. Несколько лет спустя после первого получения тонкокристаллического GTS-1 Харрисон с коллегами опубликовали статью [50], в которой описан опыт синтеза соединений подобного рода. В этой работе смесь  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CsOH}$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  помещали в золотую капсулу и нагревали до  $750^\circ\text{C}$ , причем расчетное давление в автоклаве превышало 2000 атмосфер. В таких условиях авторам удалось получить крупный (около 0,5 мм в длину) монокристалл состава  $\text{Cs}_3\text{H}[\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{SiO}_4)_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и изучить его структуру. Тогда, в 1995 году, не было известно минералов с такой структурой, но в 2008 году в натролитовых корках, отобранных на месторождении г. Коашва (Хибины, Кольский полуостров, Россия) были найдены несколько новых минералов схожего состава и структуры [129]. Эту группу минералов назвали иванюкитами – в честь Григория Юрьевича Иванюка, талантливого минералога и геолога Геологического института ФИЦ КНЦ РАН.

Тема исследования и применения соединений типа GTS-1 (сейчас также известных как SIV – **S**inthetic **I**vanyukite) вновь приобрела свою актуальность. Кристаллы природного иванюкита были найдены в небольшом количестве, однако этого хватило для проведения ряда экспериментов, направленных на изучение ионообменных свойств минерала [13]. Обнаружили, что иванюкит в тригональной модификации способен обменивать внекаркасные катионы натрия на катионы аммония, гидразиния, цезия и рубидия, таллия, лантана, серебра, меди, кобальта и никеля, стронция. Аналогичными свойствами обладает и синтетический иванюкит [1, 4, 130].

## Выводы к главе 1

Основные источники титана в мире – рутил, ильменит, перовскит и титанит. Все эти руды имеют свои преимущества и недостатки при добыче и переработке. Так, рутил практически не требует обогащения, так как представлен чистым диоксидом титана, но его месторождения не так распространены, как ильменитовые. Ильменит – ценный источник титана, наиболее популярный в настоящее время. Переработка таких руд позволяет совместно с титаном получать железо. Часто примесью является цирконий. Перовскит и титанит – нетрадиционные источники титана, соединения титана и кальция. Месторождение перовскита присутствует на Кольском полуострове, но его переработка осложнена, во-первых, относительно высоким содержанием в рудах тория, а, во-вторых, довольно трудоемкой процедурой гидрометаллургической переработки. Титанит также присутствует на Кольском полуострове, в составе комплексных апатито-нефелиновых руд. Титанитовый концентрат может быть отделен в торговый продукт в процессе комплексной переработки АНР, однако в настоящее время сбрасывается в хвосты, в ходе чего теряется до 150 тыс. тонн  $TiO_2$  ежегодно. Технологии получения водорастворимых сульфатных солей титана – титанила сульфата моногидрата и титанилсульфата аммония известны, но их стабильное производство не обеспечивается.

Среди широкого многообразия соединений фармакосидеритового типа в рамках настоящей работы представляют интерес титаносиликаты. Каркасные титаносиликаты зарекомендовали себя в качестве эффективных, селективных и устойчивых сорбентов для одно- и двухзарядных катионов. Такого рода соединения встречаются в природе, например, в виде минералов иванюкита или зорита, но их находки настолько редки, что не могут удовлетворить даже коллекционного спроса. С другой стороны, распространена практика получения в крупных масштабах аналогов этих минералов. Сорбенты получают в гидротермальных условиях, при

относительно невысокой температуре – до 230°C, используя в качестве прекурсоров тетра- и трихлориды титана.

В рамках реализации парадигмы «зеленой химии» растет потребность промышленности в эффективных селективных сорбентах. Так, например, на предприятиях медно-никелевой промышленности существует проблема удаления примесных количеств свинца и серебра из производственных некондиционных растворов, в частности, для обеспечения производства чистого катодного никеля.

SIV, в свою очередь, зарекомендовал себя в качестве эффективного сорбента по отношению к одно- и двухвалентных катионам металлов.

Можно предположить, что SIV сможет выступить в качестве связующего компонента между предприятиями, занимающимися добычей титанового сырья и производствами, нуждающимися в новых сорбентах.

Для проверки предположения были поставлены задачи:

1. Синтезировать аналог иванюкита из продуктов переработки титанитового концентрата;
2. Исследовать его в качестве сорбента серебра и свинца для растворов выщелачивания пылей медно-никелевого предприятия.

## **2. Объекты и методы исследования**

### **2.1. Объекты исследования**

Исходным объектом для изучения кристаллической структуры иванюкита являлись кристаллы природного иванюкита-Na размером около 0,1 мм, которые отирали вручную из образцов натролитизированного эгирино-содалито-микроклинового пегматита г. Коашва Хибинского массива (Кольский полуостров, Россия) и переданы для изучения в.н.с. ГИ КНЦ РАН к.г.-м.н. Яковенчуком В.Н.

Титанитовая руда была отобрана АО «Апатит» на месторождении г. Коашва (Хибины, Мурманская область, Россия) и передана для исследования в Кольский научный центр.

Образцы SIV получены автором совместно с коллективом лаборатории №21 ИХТРЭМС КНЦ РАН и ЦНМ КНЦ РАН с использованием технологии гидротермального синтеза, а также ионообменных экспериментов по известным методикам.

Реальные маточные растворы осаждения свинцового концентрата предоставлены Кольской ГМК при содействии зав. лаб. №34 ИХТРЭМС КНЦ РАН к.х.н. Касикова А.Г.

### **2.2 Материалы и реактивы**

В качестве прекурсоров для синтеза SIV различных модификаций использовали как химические реактивы промышленного производства (таблица 2.1), так и полученные лабораторно – титанитовый концентрат, титанилсульфат моногидрат и сульфат титанила и аммония.

Для получения титанитового концентрата использовали обогащенную по титаниту апатито-нефелиновую руду месторождения Коашва в г. Коашва Хибинского массива (Кольский полуостров, Россия).

Таблица 2.1 – Используемые в настоящей работе реактивы

№	Реактив	Формула	ГОСТ/ТУ/CAS	Квалификация/марка
1	Вода дистиллированная	$H_2O$	6709-72	-
2	Натрия гидроксид	$NaOH$	1310-73-2	Merck
3	Кислота соляная	$HCl$	14261-77	Осч
4	Кислота азотная	$HNO_3$	11125-84	Осч
5	Кислота серная	$H_2SO_4$	2184-2013	техн.
6	Кислота серная	$H_2SO_4$	14262-78	Осч
7	Натрия метасиликат пятиводный	$Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$	10213-79-3	Имп
8	Гидразин гидрат	$N_2H_4 \cdot H_2O$	19503-88	Чда
9	Гидразин солянокислый	$N_2H_5Cl$	22159-76	Чда
10	Гидразин сульфат	$(N_2H_5)_2SO_4$	5841-74	Чда
11	Серебра нитрат	$AgNO_3$	1277-75	Хч
12	Натрия хлорид	$NaCl$	4233-77	Чда
13	Натрия сульфат	$Na_2SO_4$	195-77	Чда
14	Аммония сульфат	$(NH_4)_2SO_4$	9097-82	Чда
15	Свинца нитрат	$Pb(NO_3)_2$	4236-77	Чда
16	Йод 0,1н фиксаж			Чда
17	Крахмал	$(C_6H_{10}O_5)_n$	10163-76	Чда
18	Натрия бикарбонат	$Na_2CO_3$	4201-79	Чда
19	Квасцы железо- аммонийные	$NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	4205-68	Чда
20	Тетрахлорид титана	$TiCl_4$	ТУ 6-09-2118- 77	Техн

## 2.3. Аппаратура и методики экспериментов

### 2.3.1. Методика определения концентрации титана в растворе

Для определения содержания титана в растворе применяли титриметрический метод [132]. Для этого пробу помещали в мерную колбу и доводили до метки 7% раствором серной кислоты (использование дистиллированной воды нежелательно ввиду возможного гидролиза и смены степени окисления титана). Из колбы отбирали аликвоту и помещали в стеклянный стакан, добавляли несколько капель концентрированной серной кислоты, добавляли 7-% раствор серной кислоты и переносили содержимое стакана в редуктор Джонса, наполненный гранулированным цинком, где выдерживали в течение 5 минут. Затем содержимое колонки сливали в колбу для титрования, а в стакан наливали дистиллированную воду, которую пропускали через колонку и собирали промывную воду в колбу для титрования.

Титровали раствором железоаммонийных квасцов с раствором роданида аммония в качестве индикатора до перехода окраски из сиреневой в красную. Концентрацию  $Ti(IV)$  в пересчете на  $TiO_2$  высчитывали по формуле (5):

$$C(TiO_2) = \frac{T(\text{ЖАК}) \cdot V_{\text{колбы}}}{V_a \cdot V_{\text{пр}}} \quad (5)$$

где  $T(\text{ЖАК})$  – титр раствора железоаммонийных квасцов, г/л;

$V_{\text{колбы}}$  – объем колбы, в которую перенесли пробу,  $см^3$ ;

$V_a$  – объем отобранной из колбы аликвоты,  $см^3$ ;

$V_{\text{пр}}$  – объем отобранной пробы,  $см^3$ .

### 2.3.2. Методика определения содержания серной кислоты

Концентрацию серной кислоты в растворе определяли титриметрией [138]. Для этого из раствора отбирали в мерную колбу пробу, доводили до

метки дистиллированной водой и отбирали из колбы аликвоту, которую переносили в колбу для титрования, приливали 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и титровали раствором гидроксида натрия с метиловым оранжевым в качестве индикатора до перехода окраски из желтой в синюю.

Концентрацию H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> определяли по формуле (6):

$$C(H_2SO_4) = \frac{T(NaOH) \cdot V_{\text{колбы}}}{V_a \cdot V_{\text{пр}}} \quad (6)$$

где T(NaOH) – титр раствора гидроксида натрия, г/л;

V<sub>колбы</sub> – объем колбы, в которую перенесли пробу, см<sup>3</sup>;

V<sub>a</sub> – объем отобранной из колбы аликвоты, см<sup>3</sup>;

V<sub>пр</sub> – объем отобранной пробы, см<sup>3</sup>.

### **2.3.3. Методика йодометрического определения гидразина в растворе**

Содержание гидразина в растворе определяли прямым титрованием йодом [133]. Для этого в коническую колбу 250 см<sup>3</sup> отбирали аликвоту, добавляли до 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и доводили значение рН до 6 - 7 (раствором серной кислоты или едкого натра).

В колбу вносили 0,3 грамма Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и в качестве индикатора 1 мл 1% раствора крахмала, титровали 0,1н раствором йода из микробюретки. Концентрацию гидразина определяли по формуле (7):

$$C(N_2H_4) = \frac{a \cdot N \cdot 8}{V} \quad (7)$$

где: a – объем аликвоты, см<sup>3</sup>;

N – нормальность раствора йода, мг.эquiv/л;

8 – грамм-эквивалент гидразина в данной реакции;

V – объем анализируемой пробы, см<sup>3</sup>.



### 2.3.4. Методика обогащения титанитовой руды

В настоящей работе использовали следующую методику [14, 15] переработки руды с получением титанитового концентрата: из партии титанит-апатит-нефелиновой руды отбирали образцы размером 0,2...0,4 м в диаметре с ярко выраженным преобладанием титанита и измельчали сначала на щековой дробилке с получением преобладающей фракции 2,5 мм, а затем в шаровой мельнице с фарфоровыми шарами в качестве мелющих элементов и соотношением мелющих элементов к загрузке 1:5 в течение 48 часов.

В то время как традиционная схема переработки подобных руд предполагает флотационное отделение апатита с получением концентрата, электромагнитную сепарацию хвостов апатитовой флотации (после классификации и доизмельчения) с отделением чернового титаномагнетитового концентрата, флотационное отделение нефелина эгирина и титанита в виде пенного продукта с последующим разделением их методом сухой электромагнитной сепарацией (рисунок 1.1). В настоящем исследовании прибегли к химической очистке сырья, так как имело значение лишь исследование возможности применения титанитовых руд в синтезе титаносиликатов, а не усовершенствование уже существующей технологии.

Такой способ позволяет удалить примеси кислоторастворимых апатита и нефелина и оставить в кеке титанит, титаномагнетит, эгирин и полевые шпаты.

После измельчения руду обрабатывали раствором серной (с концентрацией 80 г/л) или соляной (с концентрацией 50 г/л) кислоты при соотношении Т:Ж=1:4 и постоянном перемешивании в течение 2 часов, после чего отфильтровывали в колбу Бунзена посредством воронки Бюхнера и вакуумного насоса. Фильтрат отбирали для исследований его состава и возможности повторного использования, а остаток промывали дистиллированной водой.

В случае, если фильтрация была затруднена образованием тонкой взвеси, использовали анионные флокулянты NALCO 9601 PULV и Праестол 2660, которые вводили в пульпу за 15 минут до фильтрации. Технологическая схема представлена на рисунке 2.1.

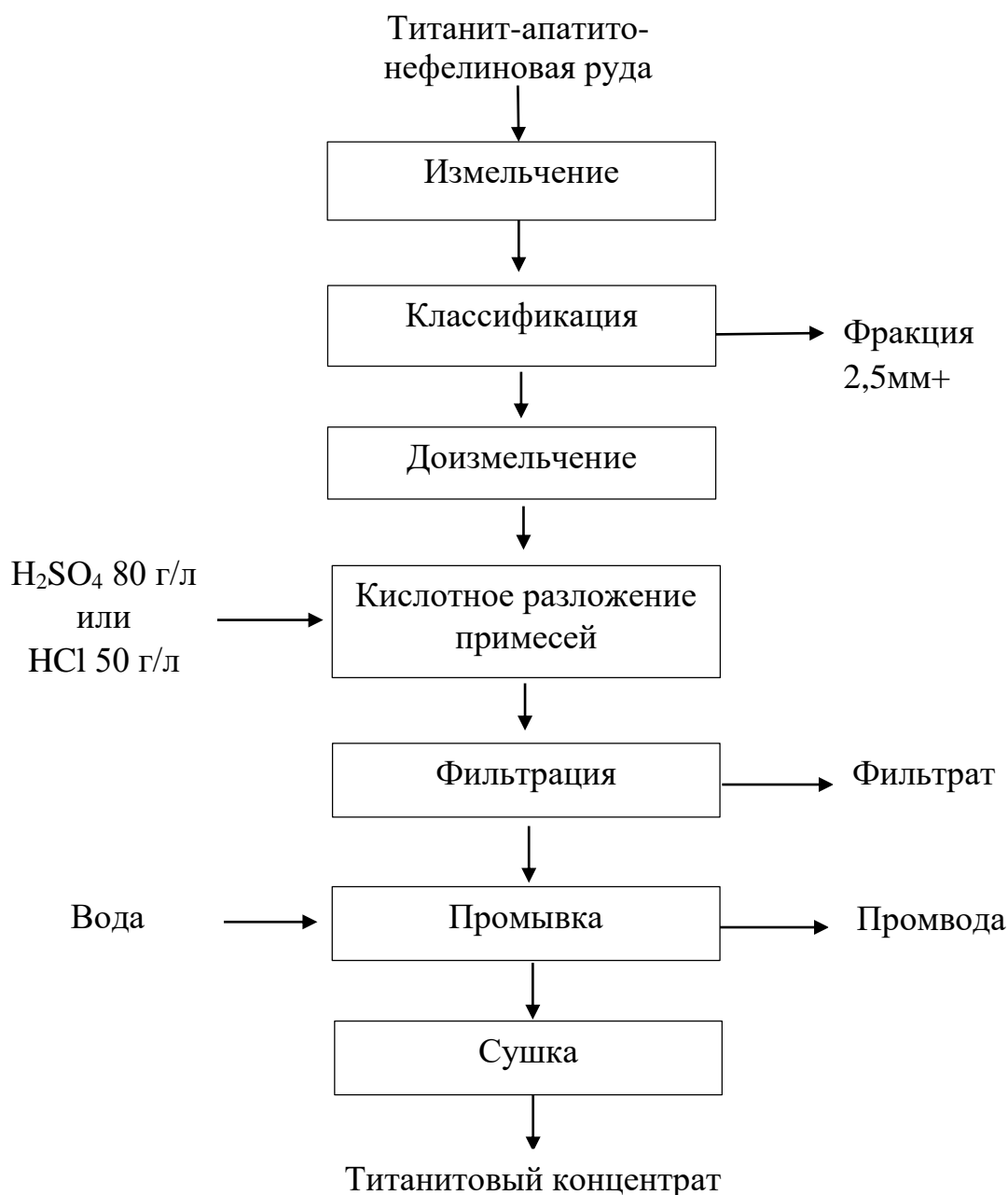


Рисунок 2.1 – Технологическая схема химической очистки титанит-апатито-нефелиновых руд

### 2.3.5. Сернокислотное разложение очищенного концентрата

В настоящем исследовании разложение титанитового концентрата осуществляли по двум схожим методикам [134]:

1. Разбавленной до 600 г/л серной кислотой – жидкофазный вариант;
2. Концентрированной серной кислотой (860-950 г/л  $H_2SO_4$ ) – твердофазный вариант.

В первом варианте навеску концентрата массой 360 грамм помещали в стеклянную трехгорлую колбу объемом 2000 см<sup>3</sup> с присоединенными к ней обратным холодильником, ртутным термометром и стеклянной лопастной мешалкой с гидрозатвором, приливали 1440 мл раствора серной кислоты с концентрацией 600 г/л и при постоянном перемешивании поддерживали при помощи колбонагревателя температуру в реакторе равной 114°C. Продолжительность процесса составляла 9 часов, соотношение Т:Ж = 1:4.

По окончании процесса нагрев отключали, а еще через час выключали перемешивание и давали смеси остыть естественным путем при комнатной температуре. Осадок отфильтровывали под вакуумом через стеклоткань, фильтрат отбирали для дальнейшего использования, а инфильтрат промывали водой до нейтрального рН выходящей промывной воды.

Методика разложения концентрата по второму варианту направлена на устранение выявленных недостатков с целью усовершенствования не только операции разложения титанита, но и технологии в целом.

Навеску концентрата массой 360 грамм помещали в лабораторную трехгорлую колбу объемом 2000 см<sup>3</sup>, оснащенную термометром и обратным холодильником. Вскрытие проводили серной кислотой с концентрацией  $H_2SO_4=850-950$  г/л при соотношении Т:V<sub>ж</sub>=1:4, постоянном перемешивании в течение 12 часов и температуре кипения реакционной массы – 132-135°C и 143-145°C соответственно. Полученную при разложении суспензию охлаждали, осадок отфильтровывали под вакуумом через стеклоткань и промывали холодной водой (Т = 10-12°C).

### 2.3.6. Методика определения кинетики реакции сернокислотного разложения титанитового концентрата

Для определения энергии активации реакции сернокислотного вскрытия титанитового концентрата необходимо было осуществить процедуру разложения при разных температурах.

Навеску титанитового концентрата массой 90 грамм обрабатывали серной кислотой в условиях, характерных для области существования моногидрата титанилсульфата, т.е. с концентрацией серной кислоты 950 г/л в течение 6 и 36 часов при температуре 146°C и 100°C соответственно. Ежечасно отбирали пробу пульпы пипеткой с отбитым носиком, отфильтровывали под вакуумом при помощи фильтра Шота с зернистостью 160 меш и определяли концентрацию  $TiO_2$  в растворе.

Для определения кинетической и диффузионной областей протекания процесса строили графическую зависимость в координатах концентрация диоксида титана в растворе – время.

Процесс сульфатизации титанитового концентрата развивается на поверхности раздела двух твердых фаз – исходного вещества и продукта взаимодействия, и схематично его можно представить следующим образом (8, 9) [139]:



где А – титанит;

В – серная кислота;

С – продукты реакции, включая кремнекислоту.

Для описания процесса использовали кинетическое уравнение (10):

$$\frac{1}{\sqrt[3]{1-a}} - 1 = k\tau^n \quad (10)$$

где  $a$  – доля прореагировавшего вещества (% перехода титана (IV) в жидкую фазу суспензии);

$\tau$  – продолжительность процесса;

$k$  – коэффициент, пропорциональный константе скорости;

$n$  – коэффициент, характеризующий зависимость изменения концентрации серной кислоты от времени.

Кинетическое уравнение (10) выведено для процесса растворения ильменитового концентрата или титановых шлаков в серной кислоте на основании общих представлений о гетерогенных реакциях и с учетом того, что продукты, полученные при растворении, можно обнаружить как в растворе, так и в твердой фазе. Уравнение (11) в прямолинейных координатах имеет вид:

$$\lg \frac{1}{\sqrt[3]{1-a}} - 1 = \lg k + n \lg \tau \quad (11)$$

Дифференцированием уравнения (11) по времени находили скорость процесса (12):

$$\frac{da}{d\tau} = K \left( \sqrt[3]{1-a} \right)^4 \cdot \left( \frac{1}{\sqrt[3]{1-a}} - 1 \right)^{1-\frac{1}{n}} \quad (12)$$

где  $K$  – константа скорости, связанная с постоянными  $k$  и  $n$  соотношением (13):

$$K = 3nk^{\frac{1}{n}} \quad (13)$$

С учетом вычисленных величин  $k$  и  $n$  по уравнению (13) рассчитывали средние значения констант скоростей процесса ( $c^{-1}$ ) сульфатизации при разных температурах:

$$K_{100C} = 2,38 \cdot 10^{15}; K_{150C} = 4,4 \cdot 10^5.$$

Энергию активации определяют по (14):

$$E = \frac{RT_1T_2 \ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}}}{T_2 - T_1} \quad (14)$$

где R – универсальная газовая постоянная;

$T_1, T_2$  – температуры, при которых проводились вскрытия (100°C и 146°C соответственно);

$k_{T_1}, k_{T_2}$  – константы скорости реакции.

### **2.3.7. Методика выделения титанилсульфата моногидрата из продуктов сернокислотного разложения титанитового концентрата**

Титанилсульфат моногидрат –  $TiOSO_4 \cdot H_2O$  (СТМ) получали двумя разными способами [135], исходя из избранного метода разложения титанитового концентрата.

В случае жидкофазного метода использовали раствор сернокислотного вскрытия, содержащий 600 г/л  $H_2SO_4$ .

В трехгорлую колбу объемом 2000 см<sup>3</sup> помещали 1200 мл исходного раствора, добавляли 296 мл концентрированной серной кислоты, нагревали при постоянном перемешивании до 140°C, после чего вносили 8 г зародышей в роли которых выступал титанилсульфт моногидрат. Смесь выдерживали при температуре кипения в течение 5-6 ч и после охлаждения при комнатной температуре суспензию отфильтровывали под вакуумом на воронке Бюхнера через стеклоткань. В фильтрате отбирали определяли Фетитана и серной кислоты по вышеописанным методикам, осадок промывали 280 мл холодной (6-7°C) воды, слегка подкисленной серной кислотой.

В случае, если титанитовый концентрат разлагали по твердофазной методике, то титанилсульфат моногидрат высаливался из раствора прямо во время вскрытия концентрации и оседал в сульфатном кеке.

### 2.3.8. Методика получения двойного сульфата титанила и аммония

Для получения аммония титанилсульфата –  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (СТА) использовали титанилсульфат моногидрат, выделенный на предыдущих этапах.

В случае монофазного метода разложения титанитового концентрата конечным продуктом являлся СТМ, в случае твердофазного метода – сульфатный кек, состоящий из сульфатов титана и кальция, а также кремнезема. Для получения СТА необходимо перевести титан в раствор [136].

Для этого 400 грамм СТМ растворяли в 1000 мл дистиллированной воды с получением раствора, содержащего 80-120 г/л по  $\text{TiO}_2$  при содержании  $\text{H}_2\text{SO}_4$  110-160 г/л. Для получения титанового раствора из продукта твердофазного вскрытия титанитового концентрата сульфатный кек обрабатывали дистиллированной водой с получением аналогичного раствора. На следующем шаге применяли единую методику высаливания СТА из раствора. Для этого раствор укрепляли концентрированной серной кислотой до 350 г/л и определяли содержание титана, после чего по уравнениям (15-19) рассчитывали необходимое количество сульфата аммония.

$$A = C(\text{TiO}_2) \cdot 1,23 \quad (15)$$

$$B = C(\text{TiO}_2) \cdot 1,66 \quad (16)$$

$$C = C(\text{H}_2\text{SO}_4) - A \quad (17)$$

$$D = 550 - C \quad (18)$$

$$E = B + D \quad (19)$$

где А – связанная кислота;

В – связанный сульфат аммония;

С – свободная кислота;

Д – свободный сульфат аммония;

Е – необходимое количество сульфата аммония, г.

1,23; 1,66; 550 – коэффициенты, найденные эмпирическим путем.

Необходимое количество сульфата аммония вносили в раствор при постоянном перемешивании и комнатной температуре в течение 2 ч, после чего суспензию перемешивали еще 2 ч и оставляли на 2 ч для формирования и роста кристаллов. Осадок СТА отфильтровывали под вакуумом и промывали насыщенным раствором сульфата аммония, после чего сушили при комнатной температуре.

### **2.3.9. Перекристаллизация титанила сульфата и аммония**

При хранении титанил сульфат аммония моногидрат склонен трансформироваться в безводную форму, растворимость которой сильно ниже. Хранящуюся более полугода СТА следует перекристаллизовать перед использованием [135]. Для этого соль растворяют в подкисленной серной кислотой воде так, чтобы получить раствор с концентрацией  $\text{TiO}_2 \sim 80 \dots 100$  г/л и концентрацией серной кислоты на уровне 350 г/л. Из полученного раствора осаждают СТА по методике получения титанила сульфата аммония.

### **2.3.10. Методика гидротермального синтеза иванюкита**

Синтетический иванюкит получали путем выдерживания титан-кремниевой композиции в гидротермальных условиях [137]. В качестве сосудов синтеза использовали автоклавы из нержавеющей стали с фторопластовыми вкладышами различного объема – от 20 до 200 см<sup>3</sup> (Toption Instrument, Китай) и 450 см<sup>3</sup> (сектор опытного производства ФИЦ КНЦ РАН, Россия, Апатиты). Для получения укрупненных партий использовали автоклавную систему Parr 4666-FH-SS (Parr Instrument Company, США, г. Молин) с объемом никелевого вкладыша 7000 см<sup>3</sup> и автоклавную систему на базе опытной установки по синтезу микропористых соединений ЦНМ КНЦ РАН из нержавеющей стали с объемом реактора 18000 см<sup>3</sup>.



Область кристаллизации иванюкита из реакционной смеси лежит в мольном соотношении компонентов:

1  $\text{TiO}_2$  - 6,4...7,8  $\text{Na}_2\text{O}$  - 0...1  $\text{K}_2\text{O}$  - 4,3...5,7  $\text{SiO}_2$  - 578...585  $\text{H}_2\text{O}$ .

Существует несколько технологий получения иванюкита с использованием этого мольного соотношения.

Первая методика предполагает использование автоклавов малого объема – до  $450 \text{ см}^3$  включительно. В качестве источника титана в системе выступает СТА. Для получения иванюкита по этой методике использовали мольное соотношение компонентов: 1  $\text{TiO}_2$  - 1  $\text{SiO}_2$  - 6,7  $\text{Na}_2\text{O}$  - 157  $\text{H}_2\text{O}$ . Степень загрузки автоклава не должна превышать 70%, ниже приводится расчет для получения SIV в автоклаве объемом  $100 \text{ см}^3$ .

Для приготовления исходного золь-геля в  $70 \text{ см}^3$  дистиллированной воды растворяли 6,3 грамма  $\text{NaOH}$ , 19,47 грамм  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , после чего раствор переливали во фторопластовый вкладыш, всыпали в него 11,58 грамм СТА, перемешивали стеклянной палочкой и закрывали. Автоклав выдерживали при 373К в течение 48 часов, после чего остужали, фильтровали суспензию и промывали осадок дистиллированной водой.

Иная методика применялась для получения SIV в автоклавах большего объема – 7 л и 18 л. Ниже приводится расчет для автоклава объемом 7 л.

350 грамм СТМ растворяют в смеси  $900 \text{ см}^3$  дистиллированной воды и  $200 \text{ см}^3$  7-% серной кислоты с получением 1,1 л раствора с содержанием титана в пересчете на диоксид 90...110 г/л при кислотном факторе 1,5...1,6. Путем последовательного растворения готовят раствор, состоящий из 3,1 л дистиллированной воды, 403 грамма  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  и 376 грамм  $\text{NaOH}$ , раствор остужают до комнатной температуры. Отбирают  $300 \text{ см}^3$  титансодержащего раствора и вносят в него 2 грамма цинкового порошка, предварительно промытого в  $200 \text{ см}^3$  7-% серной кислоты. Смесь перемешивают 2-3 минуты, после чего вливают в исходный титансодержащий раствор и перемешивают в течение 10 минут. По завершении перемешивания в титановый раствор при постоянном перемешивании тонкой струёй вливают щелочной раствор,

причем при переходе через изоэлектрическую точку раствор сильно густеет, после чего оставляют перемешиваться в течение 2 часов. Суспензию переливают в никелевый стакан объемом  $7000 \text{ см}^3$  и помещают в автоклавную систему на 60 часов при 473К. По окончании процесса смесь охлаждают, маточный раствор декантируют с осадка и фильтруют суспензию под вакуумом, после чего промывают на фильтре дистиллированной водой из расчета 5 л воды на 1 кг продукта. Сорбент сушат в сушильном шкафу при 333К.

### **2.3.11. Методика получения гидразин-замещенных форм синтетического иванюкита**

Иванюкит и его синтетические аналоги проявляют сорбционное поведение по отношению к катионам гидразиния [6, 131]. В настоящей работе это свойство применяли для получения гидразин-замещенных форм SIV.

Для насыщения сорбентов готовили водные растворы гидрата гидразина или сульфата гидразина с концентрацией по гидразину  $0,64 \text{ г/л}$  в обоих случаях [130]. Для приготовления раствора из гидразина гидрата навеску  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  массой 1 грамм переносят в мерную колбу объемом  $1000 \text{ см}^3$  и доводят до метки дистиллированной водой. Для приготовления сульфатного раствора  $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$  массой 1,6 грамм переносят в мерную колбу объемом  $1000 \text{ см}^3$  и доводят до метки дистиллированной водой. Концентрацию растворов устанавливают йодометрией по методике, описанной выше.

Сорбцию проводили при 293К и постоянном перемешивании и равным для всех опытов объемом раствора -  $20 \text{ см}^3$ , соотношение Т:Ж варьировалось от 1:500 до 1:33 изменением масс навесок в диапазоне от 50 до 600 мг. Время контактирования составляло от 4 до 72 часов. По окончании сорбции образцы отфильтровывали на бумажных фильтрах, промывали дистиллированной водой и сушили при 293К.

### 3. Синтез и модифицирование иванюкита

#### 3.1. Получение титанового прекурсора из природного сырья

Объектом исследования в данной части диссертационной работы является титанитовая руда, отобранная на месторождении Коашва (Хибинский массив, Кольский полуостров, Россия).

Для изучения особенностей обогащения и переработки подобных руд отобрали партию массой около 4 тонн, из которой выбрали образцы (глыбы 0,2...0,4 м в диаметре) с ярко выраженными скоплениями минерала титанита. Отобранную пробу измельчали в лабораторной щековой дробилке, после чего пропустили через сито с разделением на фракции 2,5+ и 2,5- , которые в дальнейшем исследовали отдельно. Раздробленные образцы измельчали в шаровой мельнице в течение 48 часов с фарфоровыми шарами в качестве мелющих тел, соотношение шаров к загрузке составляло 1:5. После измельчения проводили ситовой анализ, результаты которого представлены в таблице 3.1.

После ситового анализа определяли химический состав измельченного образца. Содержание основных компонентов в руде приведено в таблице 3.2.

Таблица 3.1 – Фракционный состав титанитовой руды после измельчения

Размер фракции после щековой дробилки	Содержание фракции, %	
	0,040 мм-	0,040мм+ 0,063мм-
2,5 мм-	75,3	24,7
2,5 мм+	79,5	19,5

Таблица 3.2 – Содержание основных компонентов в руде

Компонент	Содержание, %
TiO <sub>2</sub>	22,5
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,9
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4,1

Компонент	Содержание, %
SiO <sub>2</sub>	29,2
CaO	28,9
Сумма	99,0

Присутствие примесей согласуется с тем, что комплексные апатито-нефелиновые руды Хибинского массива состоят из пяти основных минералов: апатита, нефелина, титанита, эгирина и титаномагнетита. Высокое содержание примесей алюминия можно объяснить наличием нефелина ((NaK)AlSiO<sub>4</sub>), присутствие фосфора указывает на примесь апатита (Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F), а железа – на сопутствующие эгирин (NaFe(Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)) и титаномагнетит (Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>).

Так как в цели настоящего исследования модификация, применение и усовершенствование технологии обогащения руд не входили, а имело значение лишь исследование возможности применения титанитовых руд в синтезе титаносиликатов, прибегли к химической очистке сырья.

Для определения оптимальных условий очистки руды провели серию опытов. Выщелачивание проводили растворами серной кислоты с концентрацией 80 г/л (серии опытов 1.1 и 1.2 соответственно) и соляной кислоты с концентрацией 50 г/л (серии опытов 1.3 и 1.4 соответственно).

В серии опытов 1.1 раствором серной кислоты обрабатывали измельченную в шаровой мельнице руду, классифицированную как фракцию -2,5 мм после этапа измельчения в щековой дробилке.

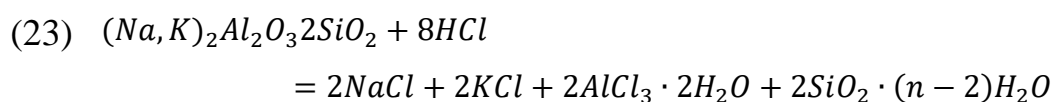
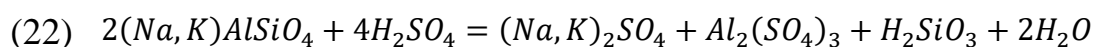
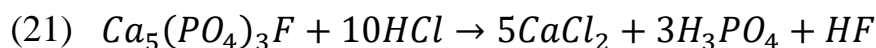
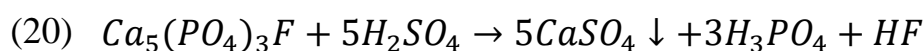
В серии опытов 1.2 раствором серной кислоты обрабатывали измельченную в шаровой мельнице руду, классифицированную как фракцию +2,5 мм после этапа измельчения в щековой дробилке.

В серии опытов 1.3 раствором соляной кислоты обрабатывали измельченную в шаровой мельнице руду, классифицированную как фракцию -2,5 мм после этапа измельчения в щековой дробилке.

В серии опытов 1.4 раствором соляной кислоты обрабатывали измельченную в шаровой мельнице руду, классифицированную как фракцию +2,5 мм после этапа измельчения в щековой дробилке.

В каждой серии опытов исследовалась эффективность очистки как при комнатной температуре, так и при нагреве до 50 °С. Длительность очистки в каждом случае составляла 2 часа, соотношение твердой и жидкой фаз 1:4 (г:мл).

Исследования показали, что обработка руды при комнатной температуре приводит к удалению примеси нефелина согласно уравнениям (20, 21), однако очистка от примеси апатита протекает неполно. При повышении температуры до 50 °С выщелачиваются и апатит (согласно уравнениям (22, 23), и нефелин, однако образующий кремнийсодержащий раствор нестабилен и склонен к гелеобразованию.



В лабораторных условиях желатинизация раствора не доставляет неудобств, однако в перспективе создания новой технологии переработки титанитсодержащих руд может затруднить технологический процесс, поэтому для предотвращения этого явления прибегли к двухэтапной очистке титанитовой руды.

Для этого сначала удаляли примесь нефелина раствором кислоты при комнатной температуре и отфильтровывали пульпу, после чего кек очищали от примеси апатита новой порцией кислоты, но при повышенной температуре 50 °С. В исходном и конечном продуктах определяли содержание основных компонентов, результаты анализа представлены в таблице 3.3.

Таким образом, процесс очистки следует проводить в две стадии:

1. Без нагревания, когда растворяется нефелин, для удаления апатита подходят условия стадии;

2. При нагревании (45-50°C) в режиме перемешивания при соотношении жидкой и твердой фазы 1:4. Концентрация серной кислоты 80 г/л. Проведение процесса в одну стадию при нагревании приводит к образованию неустойчивого к гелеобразованию фильтрата.

Таблица 3.3 – Условия экспериментов по сернокислотной очистке титанитовой руды и состав продуктов (по основным компонентам)

№	Условия экспериментов				Содержание контролируемых компонентов, мас.%		
	C(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), г/л	Т:Ж	Время, ч	Т, °С	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
1	80	1:4	4	20	30.5	0.97	4,23
2			4	50	30,5	0,47	2,05
3			4	20	32,0	0,27	1,25
			4	50			

Выявили, что в результате химической очистки часть пульпы образует тонкую взвесь, сильно замедляющую (до нескольких суток) процесс фильтрации. В лабораторных условиях самым быстрым и простым решением оказалось отстаивание пульпы в течение 1 часа и декантация тонкой взвеси, после чего фильтрация протекала существенно быстрее (не более 15 мин/л).

Альтернативным решением являлось применение анионных флокулянтов, в частности таких как Праестол 2660, Праестол 2540 и NALCO 9601 PULV.

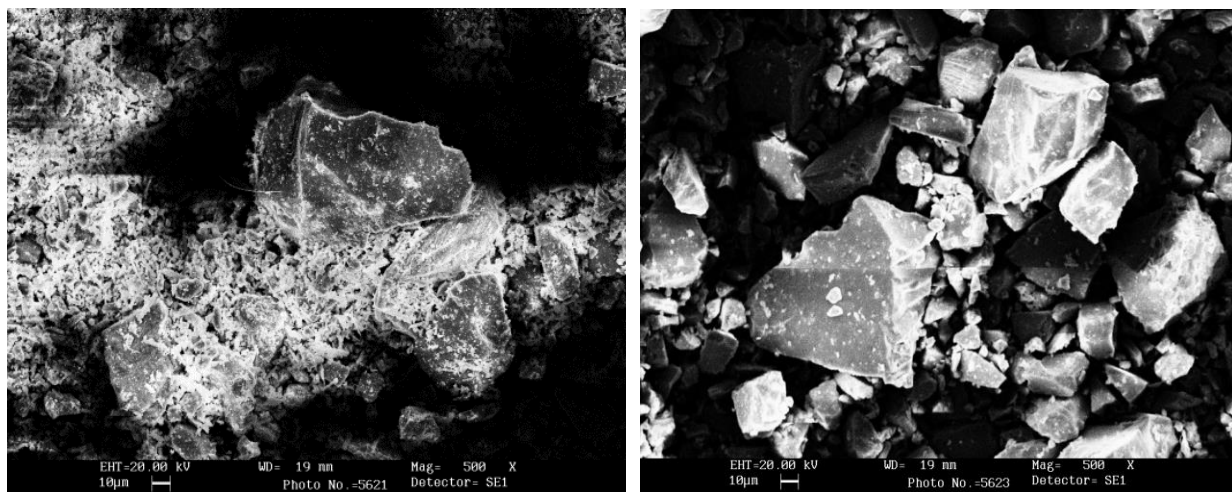
Обработанные осадки промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе.

После проведения химической очистки образуется фильтрат, который содержит целый ряд компонентов. Результаты представлены в таблице 3.4. Фильтрат предлагается использовать на стадии утилизации кальций-силикатного остатка.

Таблица 3.4 – Состав фильтрата после химической очистки титанитовой руды

	Na	K	Al	P	Si	Fe
Содержание элементов в растворе после 1 этапа очистки, г/л	3,45	1,36	5,81	0,80	6,48	0,48
Содержание элементов в растворе после 2 этапа очистки, г/л	1,16	0,81	2,64	1,21	2,83	0,30

При обработке раствором серной кислоты концентрации 80-100 г/л  $H_2SO_4$  измельченной руды, на частицах которой находится некоторое количество оксида кальция (за счет активации поверхности частиц сфена) образуется сульфат кальция в виде гипса ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ), а в раствор переходит фосфор и кислоторастворимые компоненты нефелина (алюминий и щелочные элементы). Сульфат кальция сосредоточен на поверхности частиц, о чем свидетельствуют микрофотографии образцов после их обработки (рисунок 3.1 а). При обработке титанитовой руды раствором соляной кислоты концентрации 50 г/л  $HCl$  в раствор переходит кальций и растворимые в соляной кислоте компоненты, входящие в состав нефелина. SEM изображения титанита после солянокислотной очистки (рисунок 3.1 б) показывают, что поверхность кристаллов практически не имеет оболочки из новообразования, а сами кристаллы имеют четкие грани.



а

б

Рисунок 3.1 – SEM-изображения частиц титанита после сернокислотной (а) и солянокислотной (б) обработки

### 3.2. Сернокислотное разложение титанитового концентрата

Исследовали два способа сернокислотного разложения концентрата:

1. Разбавленной серной кислотой (до 600 г/л  $H_2SO_4$ ) – жидкофазный вариант (т.е. конечный продукт – раствор);

2. Концентрированной серной кислотой (860-950 г/л  $H_2SO_4$ ) – твердофазный вариант (т.е. конечный продукт – осадок).

По первому варианту очищенный концентрат подвергали тонкому измельчению в керамической шаровой мельнице, соотношение шаров к загружаемой массе 1:5. Время помола составляло 12 часов. Измельченный продукт разделяли на фракции и использовали их для проведения экспериментов.

Продолжительность выдержки реакционной массы при перемешивании и кипении 6-9 часов, температура 114°C.

Соотношение Т:V=1:3 и Т:V=1:4. Полученную при разложении суспензию охлаждали, осадок отфильтровывали и промывали. В процессе взаимодействия кислоты с минералом отбирались пробы суспензии для определения в жидкой фазе содержания титана ( $TiO_2$ ). Полученные данные



приведены на рисунке 3.2. Степень разложения концентрата составляла 80-82% и более высокое значение относится к проведению процесса при  $T:V=1:4$ . Сульфатные титановые растворы, образующиеся при выщелачивании титана(IV) из концентрата, использовали для выделения СТМ методом кристаллизации.

Исходный сульфатный раствор содержит 74 г/л  $TiO_2$  и 576 г/л  $H_2SO_4$ . Из-за высокой кислотности такой раствор нежелательно использовать для прямого получения двойной соли сульфата титанила и аммония – СТА, поскольку снижается выход её и будет образовываться кислая фаза соли, что снизит её способность к полному растворению. Поэтому получение двойной сульфатной соли титанила и аммония из такого раствора предпочтительно через высаливание из раствора сульфата титанила моногидрата – СТМ.

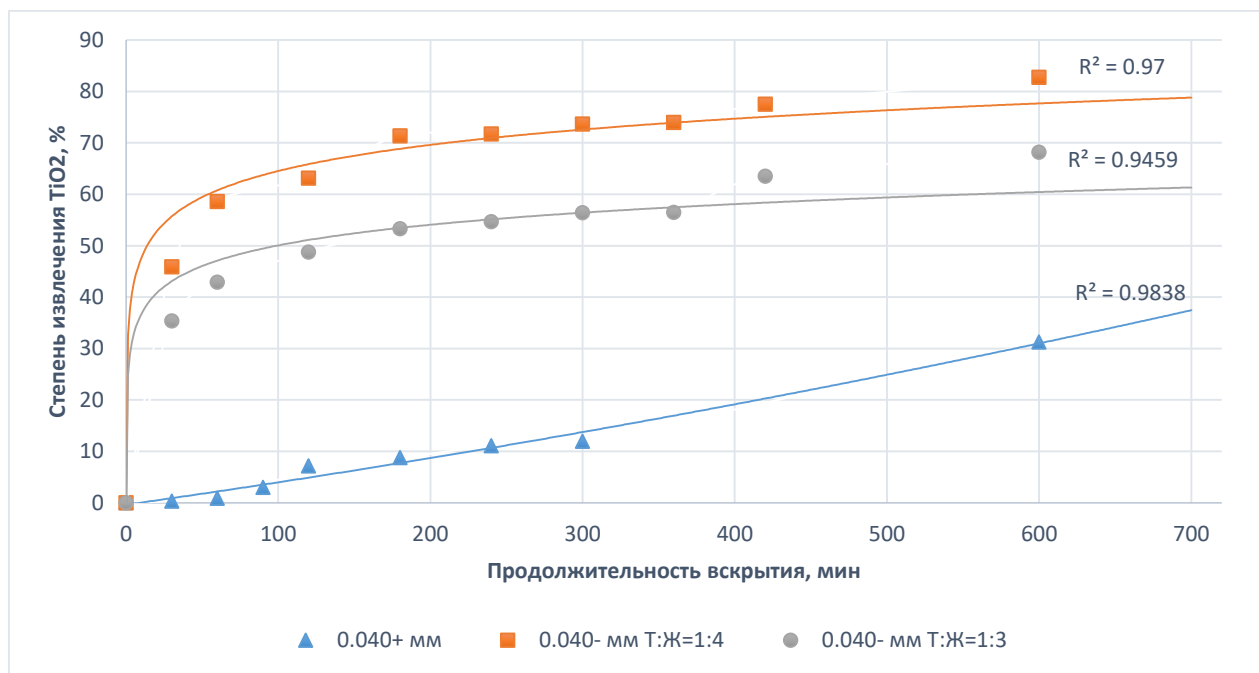


Рисунок 3.2 – Влияние условий разложения концентрата на степень извлечения титана

Анализ полученных результатов позволил сделать выводы о том, что концентрация серной кислоты 550-600 г/л не позволяет достичь желаемого

извлечения  $\text{TiO}_2$  в жидкую фазу. Более того, процесс выщелачивания титана занимает много времени.

Методика разложения концентрата по второму варианту направлена на устранение выявленных недостатков с целью усовершенствования не только операции сульфатизации титанита, но и технологии в целом.

Навеску концентрата массой 360 грамм помещали в лабораторную трехгорлую колбу объемом 2000 см<sup>3</sup>, оснащенную термометром и обратным холодильником. Концентрацию серной кислоты в отличие от прошлой методики поднимали до 850 – 950 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , вскрытие осуществляли при соотношении Т:V=1:4, постоянном перемешивании в течение 4-12 часов и температуре кипения реакционной массы – 132-135°C и 143-145°C соответственно. Полученную при разложении суспензию охлаждали, осадок отфильтровывали под вакуумом и промывали холодной водой (Т = 10-12°C).

В процессе взаимодействия серной кислоты с очищенным титанитом отбирались пробы суспензии для определения в жидкой фазе содержания титана (по  $\text{TiO}_2$ ) (рисунки 3.3, 3.4).

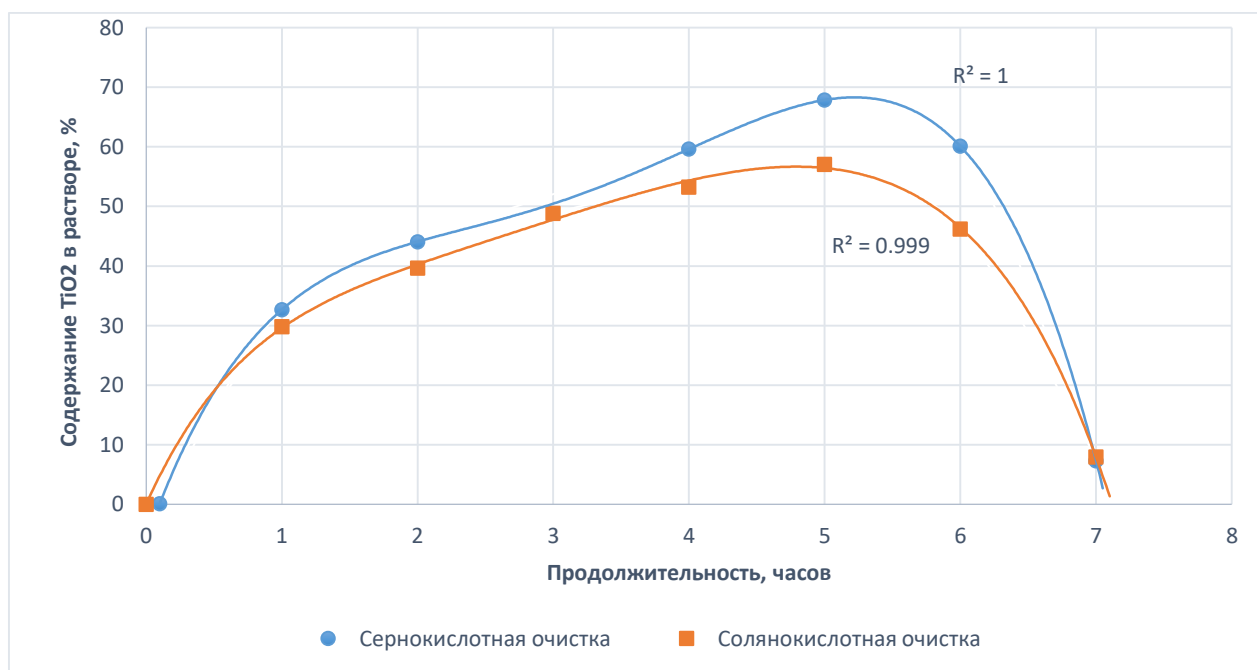


Рисунок 3.3 – Изменение содержания  $\text{TiO}_2$  в жидкой фазе от времени вскрытия серной кислотой концентрацией 850 г/л

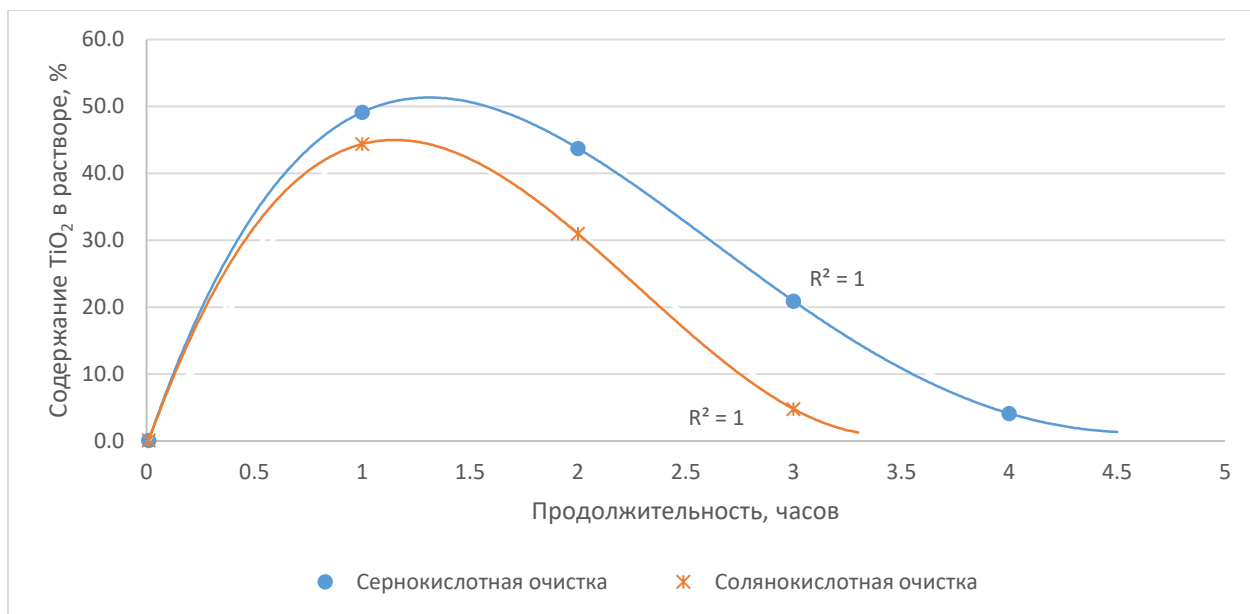


Рисунок 3.4 – Изменение содержания  $TiO_2$  в жидкой фазе от времени вскрытия серной кислотой концентрацией 950 г/л

На приведенных зависимостях заметно, что в начале процесса имеет место увеличение содержания в растворе титана (IV), которое обуславливается выщелачиванием титанита, а затем – постепенное снижение содержания титана, которое вызвано осаждением титанила сульфата моногидрата вместе с сульфатом кальция и кремнеземом. Скорость выщелачивания увеличивается с повышением концентрации кислоты, однако извлечение титана в жидкую фазу повышается на 25% в случае, когда для вскрытия используется серная кислота с концентрацией 850 г/л  $H_2SO_4$ . Комплексный осадок обрабатывали дистиллированной водой с получением титансодержащего раствора, из которого кристаллизацией выделяли сульфат титанила аммония.

### 3.3. Определение энергии активации реакции сернокислотного разложения концентрата

С целью нахождения оптимальных условий сульфатизации титанитового концентрата изучена кинетика этого процесса. Для вычисления

констант скорости реакции взаимодействия сфена с серной кислотой и оценки ее энергии активации в лабораторных условиях провели два опыта. Титанитовый концентрат разлагали серной кислотой с концентрацией 950 г/л при двух температурах – 100°C и 146°C в течение 36 и 6 часов соответственно, т.е. в условиях, характерных для области существования моногидрата титанилсульфата. Соотношение Т:Ж составляло 1:3, для исследования выбрали концентрат из опыта 1.1, т.е. титанитовую руду фракции -0,063мм +0,040мм, очищенную в два этапа раствором серной кислоты с концентрацией 80 г/л. По степени вскрытия рассчитывали концентрацию титана (IV) в пульпе (г/л). Результаты представлены на рисунках 3.5 и 3.6. На кривой, представленной на рисунке 3.6 видно, что процесс сначала протекает в кинетической области (резкое увеличение содержания  $TiO_2$  в растворе к концу первого часа вскрытия), а затем переходит в диффузионную стадию, в которой концентрация возрастает плавно.

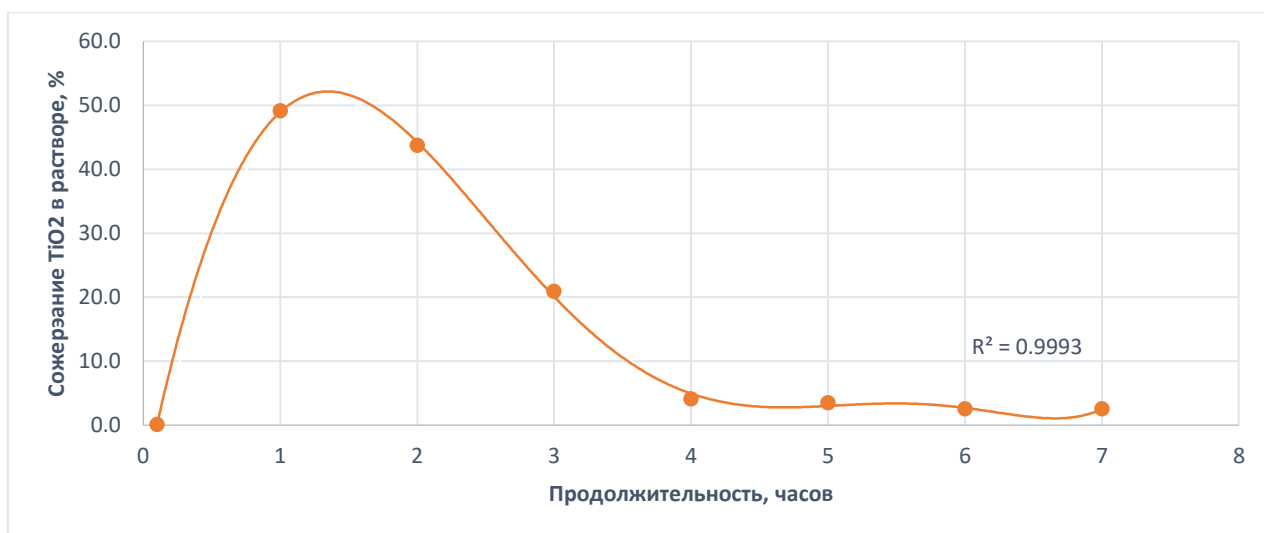


Рисунок 3.5 – Изменение содержания  $TiO_2$  в жидкой фазе от времени вскрытия ( $T=146^\circ C$ )

При температуре 146°C кинетическая стадия составляет 3-5 мин, при 100°C – до 60 мин и характеризуется весьма интенсивным взаимодействием компонентов. Через 10 мин при 146°C и через 60 мин при 100°C наступает более медленная диффузионная стадия реакции сульфатизации.

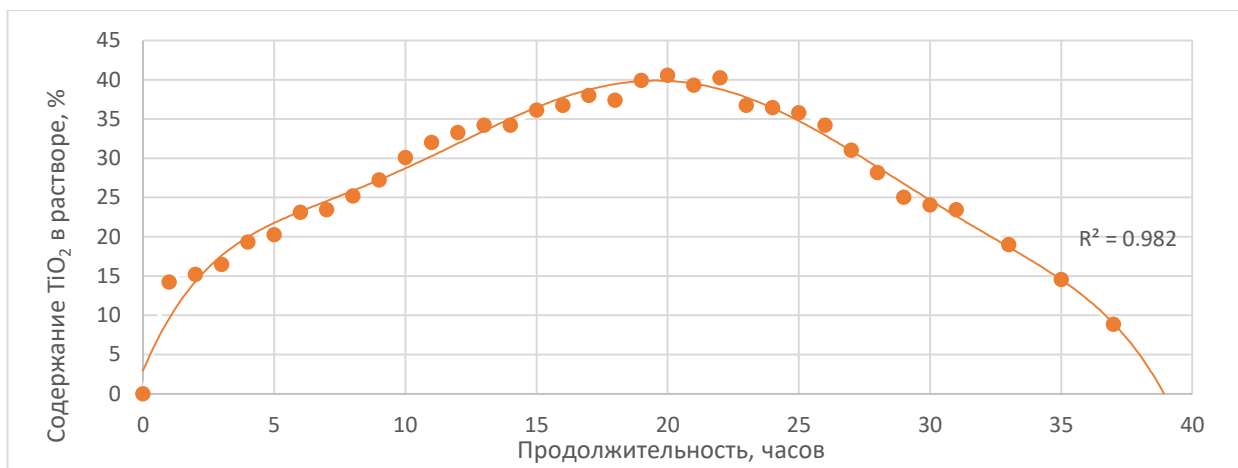


Рисунок 3.6 – Изменение содержания TiO<sub>2</sub> в жидкой фазе от времени вскрытия (T=100°C)

Экспериментальные данные кинетики сульфатизации титанитового концентрата обработанные в координатах уравнения (11) представлены на рисунке 3.7.

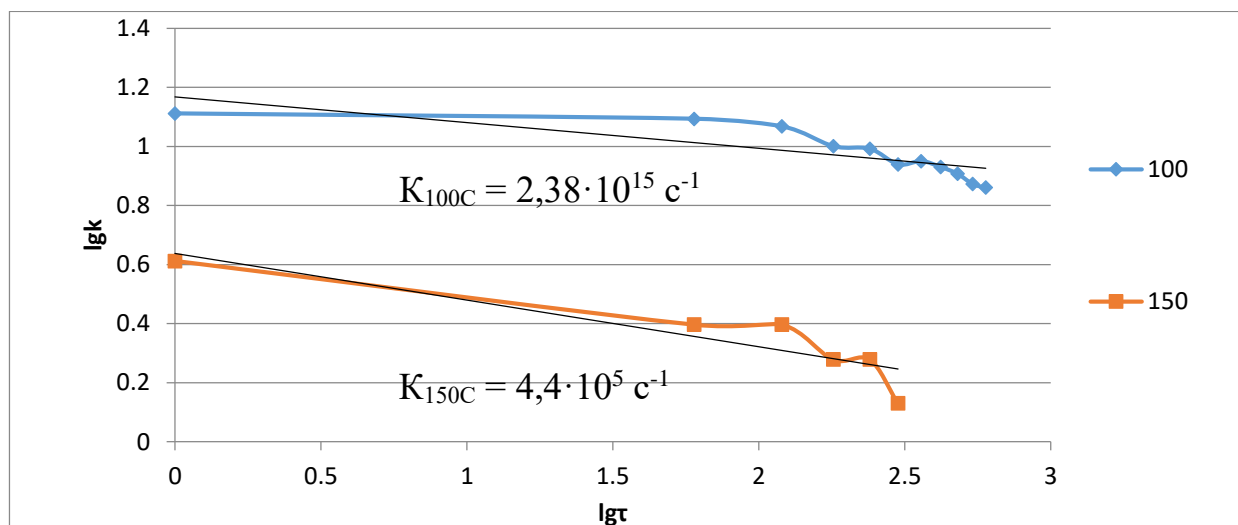


Рисунок 3.7 – Зависимость содержания титана в растворе от времени вскрытия, представленная в логарифмических координатах

По уравнению (13) рассчитаны средние значения констант скоростей процесса (с<sup>-1</sup>) сульфатизации при разных температурах:

$$K_{100C} = 2,38 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}; K_{150C} = 4,4 \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$$

Энергию активации была определена по (14) и для данного процесса она составляет 58,96 кДж/моль. Так как  $E_a < 40$  кДж/моль, можно сделать вывод, что

увеличить скорость протекания процесса можно только увеличением температуры.

### **3.4. Получение сульфатных солей титана из растворов сернокислотного выщелачивания титанитового концентрата**

Для получения титановой соли в виде титанилсульфата –  $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (СТМ) использовали раствор, полученный после разложения концентрата серной кислотой концентрации 550-600 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (жидкофазный вариант вскрытия). Титансодержащий раствор укрепляли до 950 г/л введением концентрированной серной кислоты.

В лабораторный реактор помещали 1200 мл исходного раствора, добавляли 296 мл концентрированной серной кислоты, нагревали при постоянном перемешивании до  $146^\circ\text{C}$ , после чего вносили 8 г зародышей в виде СТМ в виде кристаллической соли. После выдержки при кипении в течение 5-6 ч и последующего охлаждения суспензии проводили фильтрование под вакуумом на воронке Бюхнера, измеряя скорость фильтрации (таблица 3.5). Из фильтрата отбирали пробу и определяли содержание в нем титана (для определения степени осаждения титана) и серной кислоты (таблица 3.6), осадок промывали 280 мл холодной ( $6-7^\circ\text{C}$ ) - подкисленной воды.

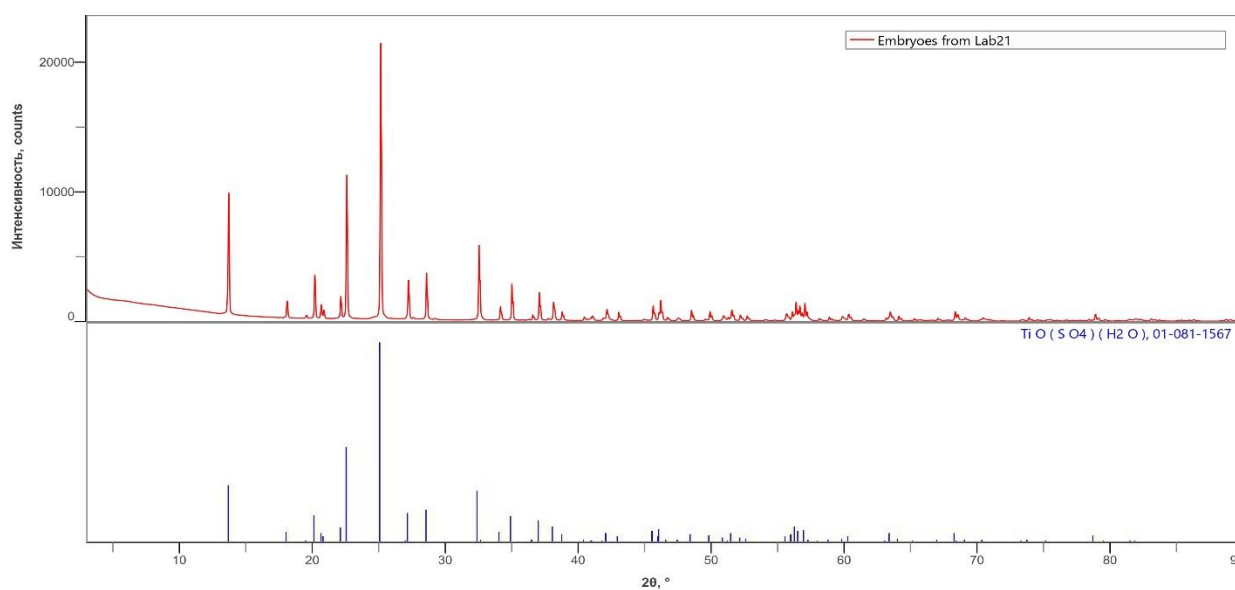
Также СТМ получали из упаренного при  $50-70^\circ\text{C}$  титанового сульфатного раствора. Упаривание с целью повышения концентрации в растворе титана и серной кислоты проводили при атмосферном давлении при перемешивании раствора, который находился в открытой емкости. На рисунке 3.8. приведена рентгенограмма титановой соли СТМ.

Таблица 3.5 – Определение скорости фильтрации суспензии СТМ

№ п/п	Объем фильтрата, л	Время фильтрации, мин	Диаметр фильтра, м	Скорость фильтрации, л·м <sup>2</sup> / мин
1	0,224	1	0,125	4,56
2	0,285	0,75		4,35
3	0,225	0,83		3,81

Таблица 3.6 – Состав фильтрата после кристаллизации СТМ

№ Опыта	Определяемый компонент	Концентрация компонента, г/л	Извлечение TiO <sub>2</sub> в СТМ, %
1	TiO <sub>2</sub>	3,04	96,3
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	880,4	-
2	TiO <sub>2</sub>	3,9	96,0
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	860	-
3	TiO <sub>2</sub>	2,5	97,1
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1000,4	-

Рисунок 3.8 – Рентгенограмма титанилсульфата – TiOSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O

Для получения аммония титанилсульфата –  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (СТА) использовали растворы, полученные по второму, твердофазному варианту вскрытия концентрата с промежуточным получением сульфатного кека, состоящего из сульфатов титана и кальция, а также кремнезема. Содержание титана в растворе полученного после выщелачивания сульфатного спека составляло 80-120 г/л по  $\text{TiO}_2$  при содержании  $\text{H}_2\text{SO}_4$  110-160 г/л. Этот раствор использовали для выделения СТА методом реагентной кристаллизации. Раствор укрепляли кислотой до 350 г/л, затем в него в течение 2 ч загружали сульфат аммония при перемешивании, после чего суспензию перемешивали еще 2 ч и оставляли на 2 ч для формирования и роста кристаллов. После проведения фильтрации суспензии осадок СТА на фильтре промывали насыщенным раствором сульфата аммония.

Данные рентгеноструктурного анализа (рисунок 3.9) подтверждают, что полученное соединение по структуре соответствует двойной сульфатной соли титана и аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

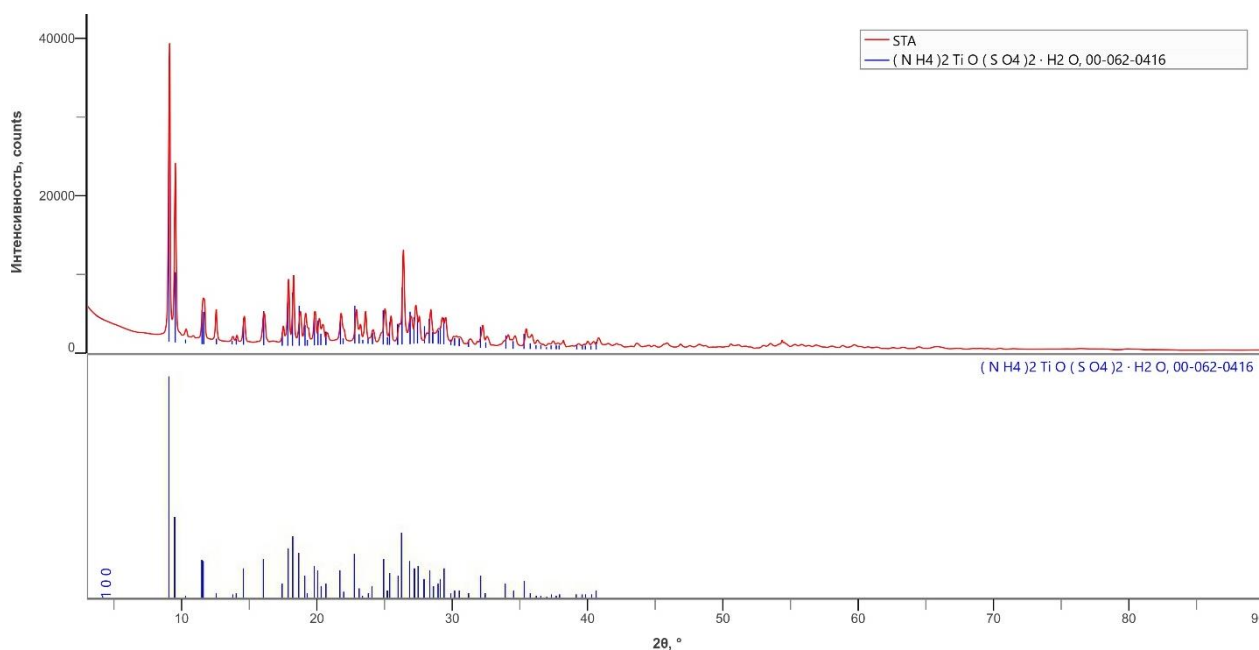


Рисунок 3.9 – Рентгенограмма  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$



### 3.5. Гидротермальный синтез иванюкита

Иванюкит получали по методике, согласующейся с общей для ТСФТ методике гидротермального синтеза: приготовление при постоянном перемешивании титан-кремниевой щелочной композиции с мольным соотношением  $Ti:Si:Na:H_2O=1:4,5:1:180$ . В качестве титанового соединения использовали полученные на предыдущих этапах титанил сульфат моногидрат и титанил сульфат аммония моногидрат, а также тетрахлорид титана производства Соликамского магниевого завода.

При синтезе из тетрахлорида титана щелочную составляющую золь-геля готовили путем последовательного растворения в дистиллированной воде гидроксида натрия и пятиводного метасиликата натрия, к которым при постоянном перемешивании и контроле температуры тонкой струйкой вносили тетрахлорид титана. Процесс сопровождается бурным выделением тепла и едкого аэрозоля соляной кислоты и хлоргидроскидов титана [131].

Полученный золь перемешивали в течение 2 часов, после чего переносили в никелевый стакан объемом 7 л, который помещали в автоклавную установку и выдерживали при  $180^{\circ}C$  в течение 96 часов.

По окончании синтеза  $2/3$  раствора декантировали, осадок распульповывали в оставшемся маточном растворе и фильтровали под вакуумом. Инфильтрат промывали дистиллированной водой и сушили при  $60^{\circ}C$  в течение 12 часов, после чего перетирали в фарфоровой ступке. Данные рентгеноструктурного анализа (рисунок 3.10) подтверждают, что структура получившегося порошка соответствует структуре иванюкита-*T*.

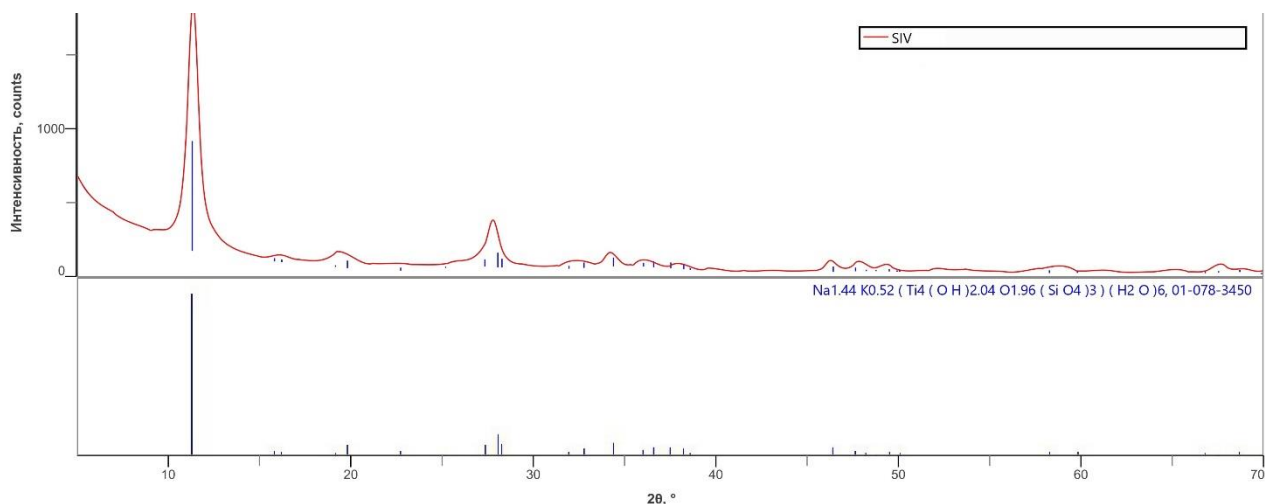


Рисунок 3.10 – Рентгенограмма иванюкита-Т, синтезированного из  $\text{TiCl}_4$

Неудобства использования в синтезе четыреххлористого титана очевидны: сложность транспортировки, опасность хранения, необходимость производительной вытяжной системы, а также заметные потери титана с парогазовой фазой в процессе приготовления титан-кремниевого щелочного прекурсора.

Альтернативой хлориду титана (IV) может выступить титанилсульфат моногидрат. Полученный в результате сернокислотной переработки обогащенной химическим путем титанитовой руды СТМ растворяли в дистиллированной воде подкисленной серной кислотой при  $50^\circ\text{C}$  с получением раствора, содержащего 100 г/л  $\text{TiO}_2$ . В полученный раствор при перемешивании вливали щелочную компоненту, приготовленную растворением в дистиллированной воде гидроксида и метасиликата натрия. В остальном технологию сохранили: золь перемешивали 2 часа, выдерживали в никелевом цилиндре в автоклавных условиях при  $180^\circ\text{C}$  в течение 96 часов, декантировали, распульповывали, фильтровали, промывали и растирали в ступке. Данные рентгенофазового анализа (рисунок 3.11) подтверждают соответствие полученной фазы иванюкиту-Т.

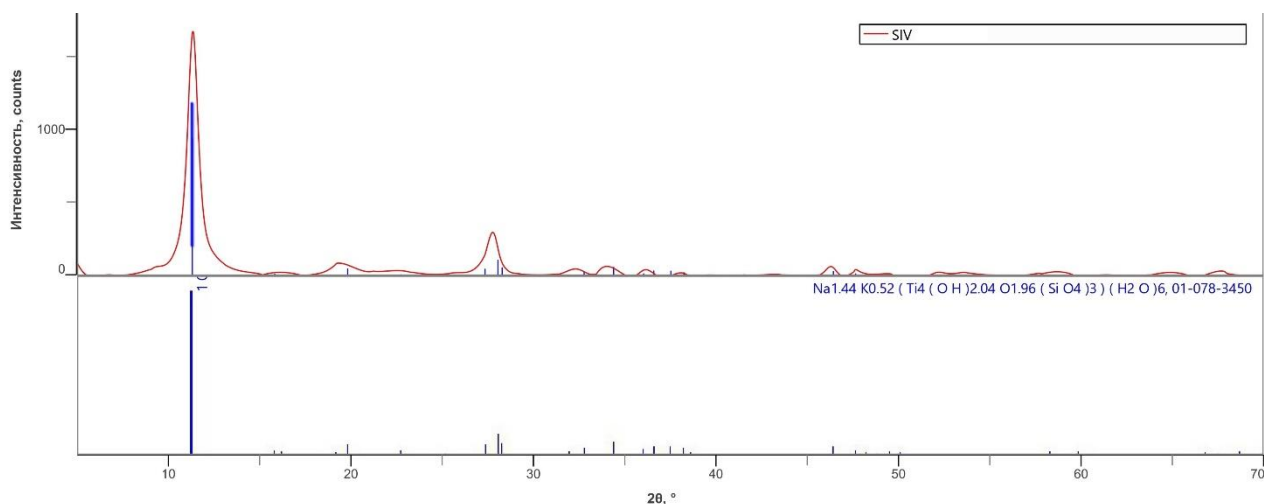


Рисунок 3.11 – Рентгенограмма иванюкита, синтезированного из титанила сульфата моногидрата

В сравнении с тетрахлоридом титана СТМ безопасней и удобней в хранении и применении, однако приготовление прекурсора из этого соединения требует дополнительного нагрева смеси. Вместе с тем, СТА обладает большей растворимостью в воде, чем СТМ, поэтому возможно избежать этапа растворения соли.

Для изучения возможности получения иванюкита из СТА использовали реакторы гидротермального синтеза с фторопластовыми вкладышами емкостью 40, 100, 200 и 450 см<sup>3</sup>. Мольное соотношение компонентов составляло 5,6 Na<sub>2</sub>O : 3,1 SiO<sub>2</sub> : TiO<sub>2</sub> : 130,4 H<sub>2</sub>O

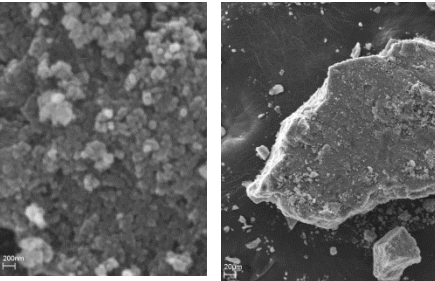
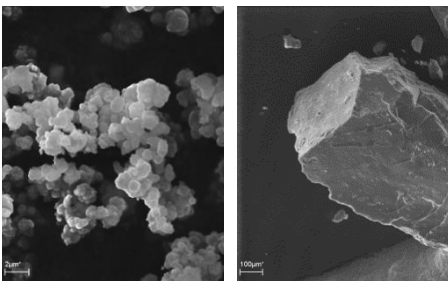
В автоклав помещали навеску метасиликата и гидроксида натрия, добавляли дистиллированную воду и перемешивали стеклянной палочкой до растворения, после чего вносили навеску СТА, повторно перемешивали и выдерживали в автоклаве при 100°C в течение 24 часов, после чего резервуар резко охлаждали в холодной (10-15°C) проточной воде. Маточный раствор декантировали, осадок отфильтровывали, промывали и сушили как указано выше.

Данные рентгенофазового анализа (рисунок 3.12) подтверждают соответствие полученной фазы иванюкиту-*T*. Условия синтеза представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Сравнение SIV, полученных из СТА и  $\text{TiCl}_4$ 

Условия	СТА	$\text{TiCl}_4$
Объем реактора, $\text{см}^3$	40	100
Максимальная температура, $^{\circ}\text{C}$	100	180

Таблица 3.7 – продолжение

Продолжительность синтеза, ч	24	36 часов
Мольное отношение компонентов	5,6 $\text{Na}_2\text{O}$ : 3,1 $\text{SiO}_2$ : $\text{TiO}_2$ : 130,4 $\text{H}_2\text{O}$	6,4 $\text{Na}_2\text{O}$ : $\text{K}_2\text{O}$ : 4,3 $\text{SiO}_2$ : $\text{TiO}_2$ : 578,4 $\text{H}_2\text{O}$
Морфология частиц	Белый кристаллический порошок или плотные агрегаты 	Белый кристаллический порошок или плотные агрегаты 

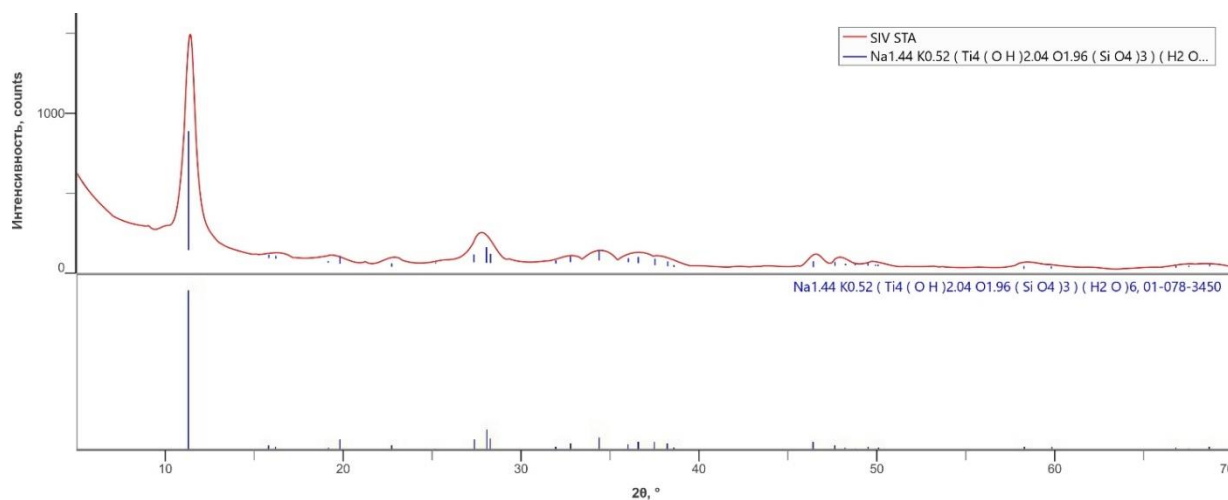


Рисунок 3.12 – Дифрактограмма иванюкита, синтезированного из сульфата титанила и аммония

Синтез из СТА был масштабирован на резервуар объемом 7 литров (установка гидротермального синтеза PARR).

Для получения SIV использовали СТА, приготовленный из титанитового концентрата на опытной установке ЦНМ ФИЦ КНЦ РАН. Состав соли представлен в Приложении 3.

Для установления возможности воспроизведения синтеза иванюкита в реакторе объемом вкладыша 7 л (рабочий объем 4,6 л) были выбраны условия, ранее использовавшиеся для его получения в реакторах объемом, не превышающих 450 мл.

Для приготовления титан-кремниевой композиции взяли 1041 г пятиводного силиката натрия, что соответствует 298,73 г  $\text{SiO}_2$ , 296,65 г  $\text{Na}_2\text{O}$ , 445,49 г  $\text{H}_2\text{O}$ . Дополнительно в систему вводили NaOH, для компенсации недостатка натрия, необходимого для сохранения должного мольного соотношения компонентов итоговой реакционной смеси, а именно добавили 336,5 г NaOH, что соответствует 258,96 г  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Щелочной раствор готовили при легком нагревании для лучшего растворения гранул метасиликата натрия, объем добавленной дистиллированной воды составил  $V(\text{H}_2\text{O})=4$  л, pH полученного продукта  $\gg 13$ .

Затем добавляли перекристаллизованную соль СТА,  $m(\text{СТА}) = 618,3$  г. После полного растворения сульфата титанила и аммония получается густая пастообразная смесь.

Общее содержание воды в системе составило 4454,49 г. Соотношение компонентов в прекурсорке представлено в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Соотношение компонентов исходной реакционной смеси

Компонент	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
Масса, г	557.38	298.73	117.48	4454.49
Количество вещества, моль	8,99	4,97	1,47	247,44

Мольное отношение компонентов реакционной смеси для синтеза составляет: 6,12 Na<sub>2</sub>O : 3,38 SiO<sub>2</sub> : TiO<sub>2</sub> : 168,35 H<sub>2</sub>O.

Полученный раствор помещали во вкладыше в автоклав (рисунок 3.13), который герметизировали при атмосферном давлении и нагревали до 120°C в течение 100 минут (скорость нагрева 1,25°C/мин), выдерживали в течение 24 часов при заданной температуре, после чего охлаждали до комнатной температуры за 1 час 20 минут (скорость охлаждения 1,5°C/мин). Изменение температуры и давления внутри автоклава представлены в таблице 3.9.



а



б

Рисунок 3.13 – Внешний вид вкладыша снаружи (а) и внутри (б)

Таблица 3.9 – Изменение температуры и давления при выводе автоклава на стабильный режим поддержания заданной температуры

Время от начала синтеза, мин	Температура, °С	Давление, бар
0	20	0
70	76	1,0
95	100	4,0
110	120	7,5
125	125	6,0
150	127	3,5
175	121	2,5

Небольшую порцию полученного белого осадка промывали дистиллированной водой при комнатной температуре и фильтровали под вакуумом, после чего сушили при 70°C в течение 5 часов.

По результатам рентгенофазового анализа данного продукта установили, что линии иванюкита на дифрактограмме только начали проявляться, поэтому было принято решение продолжить синтез на этом же

продукте, т.е. всю полученную смесь снова загрузили в автоклав и синтез вели еще 3 суток при тех же условиях. Изменение давления и температуры при выходе автоклава на режим представлены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Изменение температуры и давления при выводе автоклава на стабильный режим поддержания заданной температуры

Время от начала синтеза, мин	Температура, °С	Давление, бар
105	80	1,0
120	100	3,5
135	120	4,5
145	125	4,1
155	128	4,0
165	129	3,5
175	129	3,5

Рентгенофазовый анализ полученного продукта показал, что продукт является плохо раскристаллизованным тригональным иванюкитом с присутствием аморфной фазы (рисунок 3.14). Составы маточных растворов представлены в таблице 3.11.

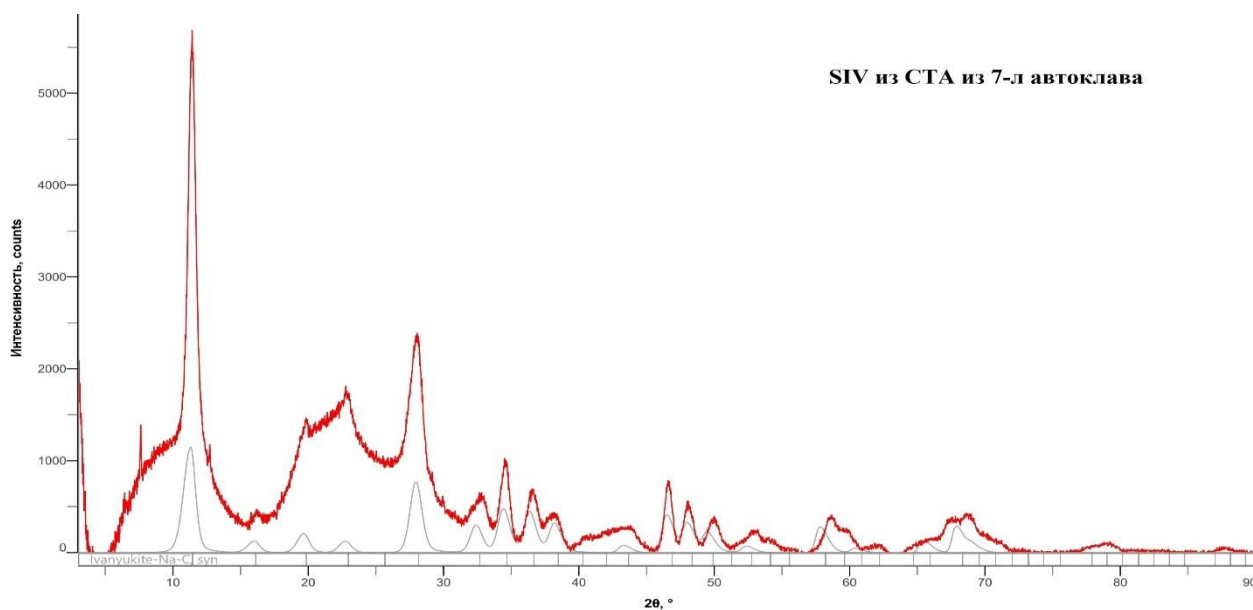


Рисунок 3.14 – Рентгенограмма полученного продукта



Таблица 3.11 – Химический состав маточных растворов после синтеза

Элемент	Содержание после 1 суток синтеза, г/л	Содержание после 4 суток синтеза, г/л
<b>Na</b>	73,34	81,1
<b>Si</b>	19,8	21,8
<b>Ti</b>	0,012	0,008
<b>Al</b>	не обнаружено	0,017

В процессе синтеза между стенками автоклава и вкладышем образуется конденсат, скапливающийся на дне автоклава. Провели химический анализ конденсата, который показал, что в нем содержится 0,10 мг/л Na и 0,21 мг/л Si, то есть потерями компонентов можно пренебречь.

### **3.6. Получение гидразин-замещенных форм синтетического иванюкита**

С целью определения оптимальных условий получения гидразин-замещенных форм SIV поставили ряд опытов. В рамках их выполнения сорбцию проводили при постоянном перемешивании, навесками сорбента от 50 до 600 мг, объемом раствора гидразина 20 мл во всех опытах, соотношении Т:Ж от 1:500 до 1:33, при комнатной температуре. Время контактирования составляло от 4 до 72 часов. По окончании сорбции образцы отфильтровывали на бумажных фильтрах, в фильтрах определяли концентрацию гидразина йодометрическим титрованием и измеряли рН.

На основании полученных данных построены графические зависимости (рисунки 3.15, 3.16). На графиках показано, что большая степень извлечения гидразиния достигается из растворов  $N_2H_5Cl$ , а не из  $N_2H_5OH$ .

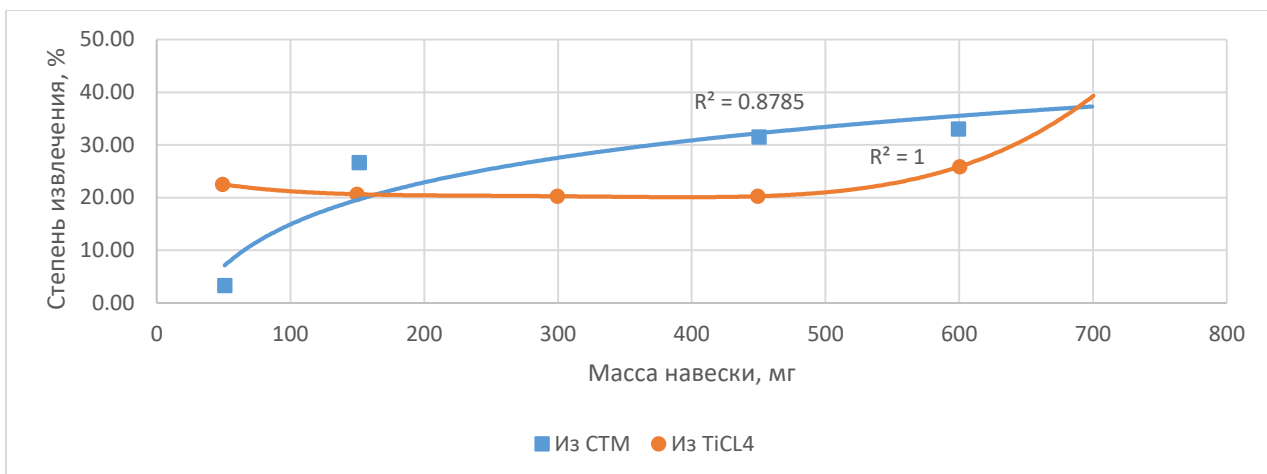


Рисунок 3.15 – Зависимость степени извлечения  $N_2H_5^+$  из 0,71 г/л раствора гидразина гидрата от массы навески сорбента

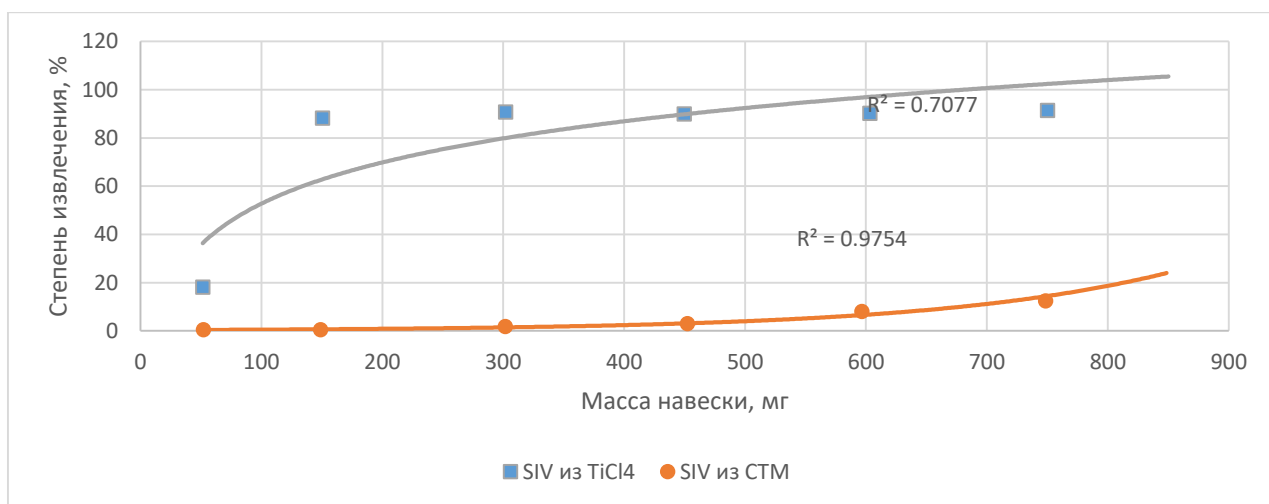


Рисунок 3.16 – Зависимость степени извлечения  $N_2H_5^+$  из 0,168 г/л раствора хлорида гидразина от массы навески сорбента

Сорбция гидразина из раствора гидразин гидрата более полно протекает на образце  $SIV_{TiCl_4}$  для  $SIV_{СТМ}$ . Возможным объяснением этого может служить то, что удельная площадь поверхности  $87 \text{ м}^2/\text{г}$  для  $SIV_{СТМ}$  и  $124 \text{ м}^2/\text{г}$  для  $TiCl_4$ .

Из раствора  $N_2H_5Cl$  степень извлечения ионов гидразиния  $SIV_{TiCl_4}$  возрастает по мере увеличения массы навески до 150 мг, после чего плавно понижается. Вероятно, это можно объяснить тем, что катионы натрия, выходя из каналов иванюкита и замещаясь на ионы  $N_2H_5^+$  повышают рН раствора, снижая эффективность сорбции.  $SIV_{СТМ}$ , несмотря на еще меньшие значения

pH в растворах после сорбции, сорбционных свойств по отношению к ионам гидразиния практически не проявил. Вероятно, оптимальный диапазон pH для протекания процесса находится в нейтральной области.

Для подтверждения гипотезы о замещении ионов натрия и калия на ионы гидразиния в растворах определяли концентрацию ионов щелочных металлов. Результаты представлены в таблице 3.12.

Таблица 3.12 – Значение pH и содержание натрия и калия в растворах после сорбции  $N_2H_5^+$  из раствора хлорида гидразина

Образец	Масса навески, мг	pH раствора после сорбции	C(Na), мг/л	C(K), мг/л
SIV из СТМ	52,1	1,63	0,31	0,16
	149,1	1,80	0,8	0,34
	301,7	2,02	1,2	0,39
	452,3	2,40	1,62	0,47
	596,7	2,13	1,99	0,55
SIV из $TiCl_4$	51,5	3,86	0,18	0,038
	150,7	9,78	0,4	0,039
	301,9	8,79	0,59	0,038
	449,7	9,26	0,68	0,046
	603,2	9,62	0,69	0,037

Для определения максимальной сорбционной емкости для ионов гидразиния построили графические зависимости сорбционной емкости от соотношения Т:Ж на основании данных сорбции на иванюките, синтезированным из тетрахлорида титана (рисунок 3.17).

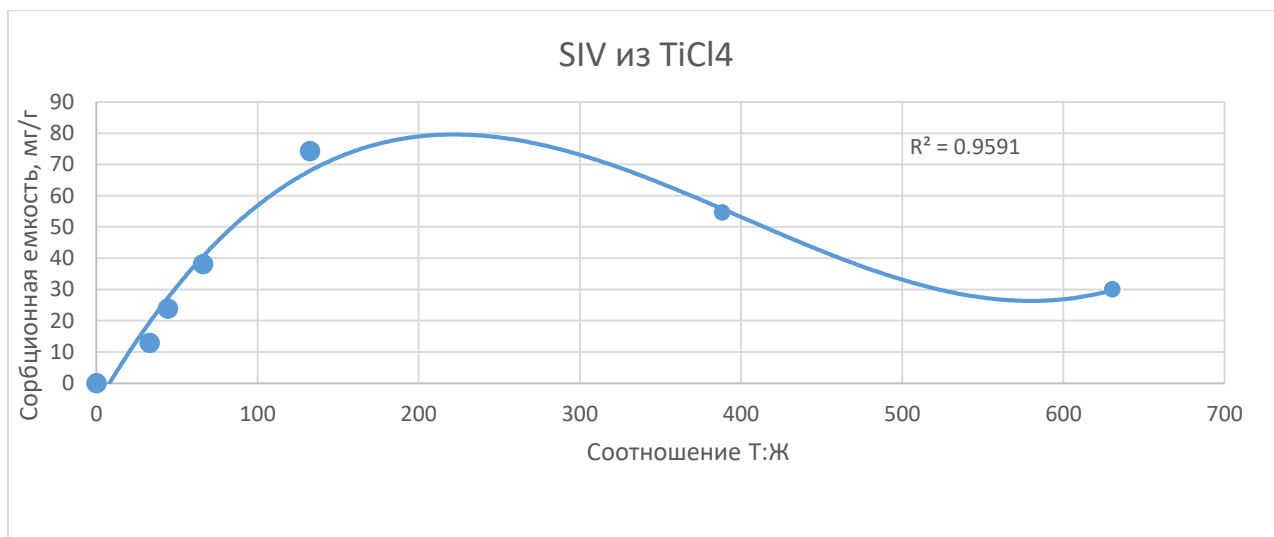


Рисунок 3.17 – Зависимость сорбционной ёмкости сорбентов по отношению к ионам  $N_2H_5^+$  в водном растворе хлорида гидразина от соотношения Т:Ж

Сорбционная емкость SIV по отношению к ионам гидразиния возрастает при увеличении соотношения Т:Ж от 1:44 до 1:133 (максимальная емкость по ионам гидразиния – 74 мг/г), после чего снижается при дальнейшем увеличении гидромодуля.

При контактировании сорбентов с водными растворами солей гидразина происходит замещение внекаркасных катионов иванюкита на ионы гидразиния, о чем может свидетельствовать повышение концентрации натрия в растворах после сорбции при увеличении соотношения Т:Ж. На характер извлечения гидразина влияет рН среды, так, в более кислом растворе хлорида гидразина существенно большую степень извлечения демонстрирует обладающий большей удельной площадью поверхности SIV, полученный из тетрахлорида титана. Вероятно, это свидетельствует о том, что одновременно протекает и адсорбция, и абсорбция.

### 3.7. Устойчивость синтетического иванюкита в агрессивных средах

Так как растворы, образующиеся на металлургических производствах, во многих случаях являются агрессивными, важно определить устойчивость образцов титаносиликатов в кислых средах. Для этого, согласно методике, на

аналитических весах отбирали навески  $\sim 0,5$  грамм порошка SIV и помещали в стеклянную коническую колбу объемом  $50 \text{ см}^3$ . В колбу приливали  $25 \text{ см}^3$  раствора, азотной или соляной кислоты с концентрацией 200 или 450 г/л. Холостой опыт проводили с дистиллированной водой.

Эксперимент вели при постоянном перемешивании в течение 4 часов при комнатной температуре, осадок отделяли под центрифугированием при 2500 об/мин в течение 15 минут в центрифужных пробирках, заранее высушенных и взвешенных на аналитических весах, после чего декантировали раствор, с колб смывали дистиллированной водой остатки порошка в соответствующие центрифужные пробирки и таким образом промывали осадок, после чего промывную воду удаляли, после повторного центрифугирования, декантацией, а порошки сушили вместе с пробирками при  $60^\circ\text{C}$  до постоянной массы. В качестве образца сравнения выбрали фожазит – распространенный в промышленности цеолитный сорбент. Результаты представлены в таблице 3.13.

Таблица 3.13 – Устойчивость синтетического иванюкита в кислых средах

Соединение		HCl	HNO <sub>3</sub>		H <sub>2</sub> O
Концентрация		200 г/л	200 г/л	450 г/л	
SIV <sub>TCl</sub>	Δ, г	0,0752	0,0488	0,0514	0,0875
	Δ, %	39,8	26,2	25,5	1,2
SIV <sub>CTA</sub>	Δ, г	0,1980	0,148	0,117	0,019
	Δ, %	39,6	29,6	23,4	3,8
SIV <sub>CTM</sub>	Δ, г	0,0717	0,0664	0,0570	0,0698
	Δ, %	35,0	27,3	22,3	4,5
Фожазит	Полностью растворился				

Во всех опытах отмечается значительная потеря массы сорбента (от 20 до 40%), но не потеря его кристалличности.

## 4. Сорбция серебра и свинца

### 4.1. Сорбция серебра и свинца из модельных растворов

Исследовано сорбционное поведение SIV по отношению к серебру в различных растворах с применением порошков, синтезированных из  $TiCl_4$ , СТМ, СТА. Для этого на аналитических весах брали навески сорбентов в диапазоне от 50 до 600 мг и помещали их в коническую колбу объемом 50 см<sup>3</sup>. В каждую колбу добавляли 25 см<sup>3</sup> раствора нитрата серебра с концентрацией серебра  $C(Ag) = 0,091$  г/см<sup>3</sup>. Процесс вели при постоянном перемешивании в течение 4 часов при комнатной температуре, после чего осадок отделяли центрифугированием при 2500 об/мин с декантированием фильтрата, в котором, наравне с исходным раствором, определяли содержание катионов Ag, Na, K (таблица 4.1). Осадки троекратно промывали дистиллированной водой с распульповыванием, центрифугированием и сушили при 60°C в течение 8 часов. Высушенный остаток исследовали методами рентгенофазового анализа и при помощи электронного микроскопа (рисунок 4.1)

Во всём диапазоне соотношения Т:Ж синтетический иванюкит не проявляет сорбционных свойств.

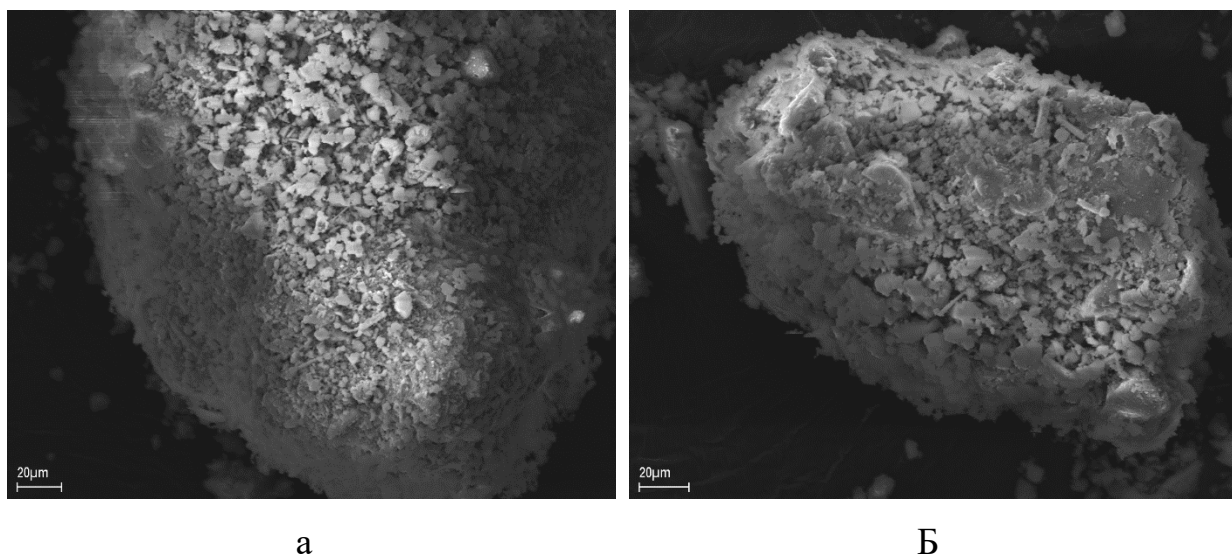


Рисунок 4.1 – Полученные на сканирующем электронном микроскопе в режиме обратных электронов изображения частиц синтетического иванюкита до (а) и после (б) выдерживания в растворе  $AgNO_3$  с концентрацией серебра  $C(Ag) = 0,91$  г/см<sup>3</sup>

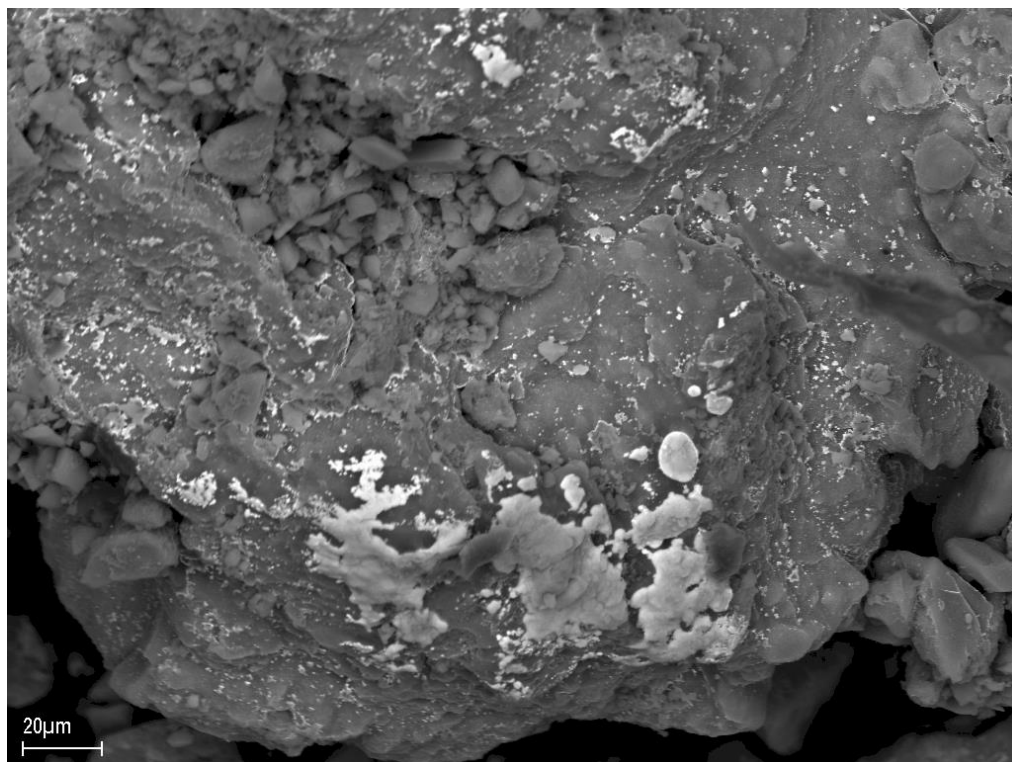


Рисунок 4.2 – Частица SIV-N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, покрытая металлическим серебром после выдерживания в растворе AgNO<sub>3</sub> с концентрацией серебра  $C(\text{Ag})=0,091$  г/л

Так как иванюкит способен сорбировать из водных растворов катионы гидразиния, исследовали возможность извлечения серебра из водного раствора SIV-N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, получение которого описано выше. Репрезентативность сравнения обеспечивали воспроизведением всех условий предыдущего эксперимента. Результаты представлены в таблице 4.1, на рисунке 4.2 представлены SEM-изображения частиц SIV после сорбции, на которых видно, что серебро восстанавливается на поверхности частиц сорбента с переходом в металлическую форму.

На рисунке 4.3 приведены дифрактограммы иванюкитов, снятые на разных этапах получения SIV-Ag.

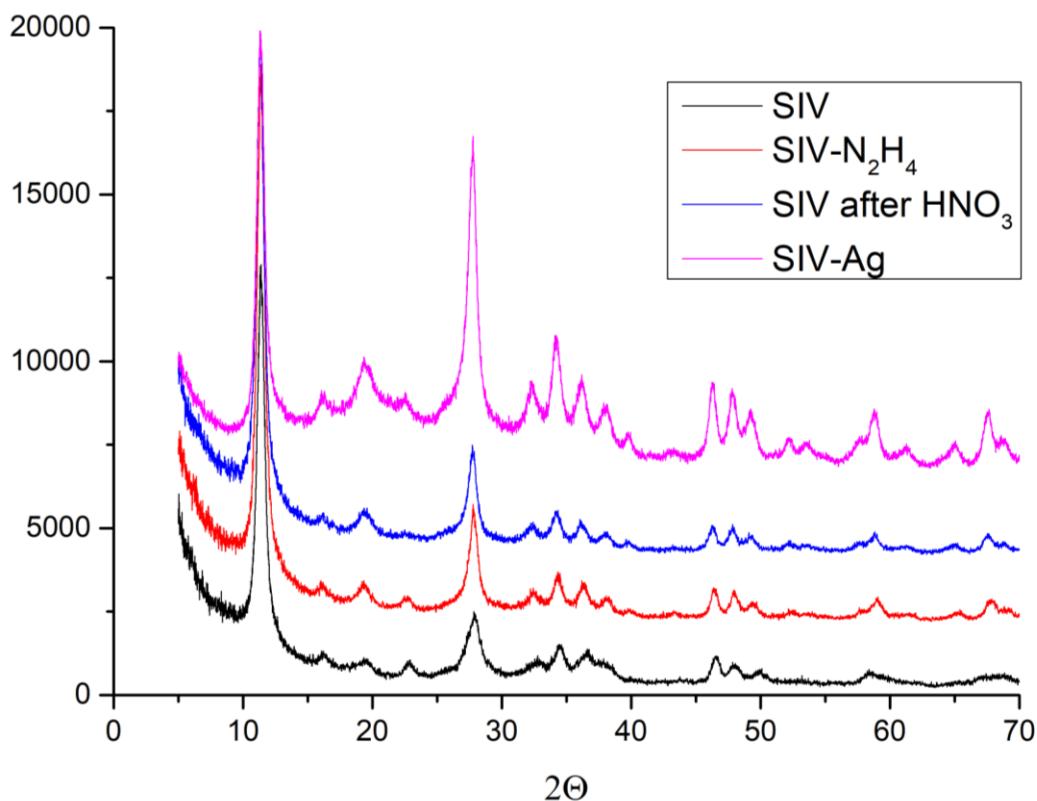


Рисунок 4.3 – Дифрактограммы иванюкита на разных этапах извлечения серебра из раствора.

Кривые на рисунке 4.3 показывают, что после контактирования SIV с раствором серебра на дифрактограмме появляется пик  $65,028^\circ$ , характерный для металлического серебра. Также проступают пики на  $38,435^\circ$  и  $44,677^\circ$

Исследовано поведение сорбента в условиях высокого содержания соляной кислоты. Для этого приготовили раствор, содержащий 180 г/л HCl и 0,025 г/л Ag (в виде AgNO<sub>3</sub>) и отфильтровали его через мембранный фильтр с размером пор 22 мкм.

Эксперимент вели в течение 4 часов при комнатной температуре и постоянном перемешивании, с массами навесок  $\sim 0,2$  г и объемом раствора 50 см<sup>3</sup>. В качестве объектов исследования опробованы SIV<sub>TiCl<sub>4</sub></sub>, SIV<sub>СТМ</sub>, SIV<sub>СТА</sub>, а также SIV<sub>TiCl<sub>4</sub></sub>-N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, SIV<sub>СТМ</sub>-N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, SIV<sub>СТА</sub>-N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Результаты анализа фильтратов представлены в таблице 4.1. Ни в одном случае ни один сорбент



не проявил способности к извлечению серебра из раствора подобного состава, ввиду этого данные РФА и SEM-изображения не приводятся.

Результаты исследований показывают, что SIV не склонен извлекать серебро из водного раствора путем ионного обмена. Вместе с тем, возможно применение сорбента в качестве носителя ионов гидразиния, которые, в свою очередь, проявляют восстановительные свойства по отношению к находящемуся в растворе серебру. Метод не применим в растворах с высоким содержанием соляной кислоты.

Таблица 4.1 – Результаты химического анализа растворов нитрата серебра до и после сорбции

Образец	$C_0(\text{Ag})$ , г/л	$C(\text{Ag})$ , г/л	СОЕ по Ag, мг/г	$R_{\text{Ag}}$ , %
Сорбция из раствора $\text{AgNO}_3$				
$\text{SIV}_{\text{TiCl}_4}$	0,091	0,091	-	-
$\text{SIV}_{\text{СТМ}}$		0,091	-	-
$\text{SIV}_{\text{СТА}}$		0,089	-	-
$\text{SIV}_{\text{TiCl}_4-\text{N}_2\text{H}_4}$		<0,0005	85,38	99,95
$\text{SIV}_{\text{СТМ}-\text{N}_2\text{H}_4}$				
$\text{SIV}_{\text{СТА}-\text{N}_2\text{H}_4}$				
Сорбция из раствора $\text{AgNO}_3$ в 5М HCl				
$\text{SIV}_{\text{TiCl}_4}$	0,025	0,029	-	-
$\text{SIV}_{\text{TiCl}_4-\text{N}_2\text{H}_4}$		0,028		
$\text{SIV}_{\text{СТМ}}$		0,027		
$\text{SIV}_{\text{СТМ}-\text{N}_2\text{H}_4}$		0,027		
$\text{SIV}_{\text{СТА}}$		0,028		
$\text{SIV}_{\text{СТА}-\text{N}_2\text{H}_4}$		0,027		

Для установления возможности извлечения свинца из водных растворов синтетическим иванюкитом провели серию экспериментов, в ходе которых навески  $SIV_{TiCl_4}$ ,  $SIV_{STM}$ ,  $SIV_{СТА}$  массой 0,5 грамм подвергали перемешиванию в растворах нитрата свинца трех различных концентраций: 0,5 г/л, 1,0 г/л и 2,0 г/л по  $Pb^{2+}$ .

Опыт проводили при постоянном перемешивании в течение 4 часов при комнатной температуре. Осадок отделяли на центрифуге в течение 15 минут при 3500 об/мин с декантацией фильтрата, в котором определяли содержание  $Pb^{2+}$  и  $Na^+$ . Осадок троекратно промывали дистиллированной водой и сушили при 60°C в течение 4 часов. Результаты представлены в таблице 4.2.

Полученные данные свидетельствуют о явной предрасположенности иванюкита извлекать из раствора катионы свинца. Для установления механизма процесса порошки исследовали методами рентгенофазового анализа и Рамановской спектроскопии (рисунки 4.3, 4.4), которые показали изменение кристаллической структуры иванюкита.

Таблица 4.2 – Сорбционное поведение сорбентов по отношению к катионам свинца из раствора  $Pb(NO_3)_2$

	С(Pb), г/л	СОЕ <sub>Pb</sub> , мг/г	А, %
<b>Сорбция из раствора С(Pb<sup>2+</sup>) = 0,5 г/л</b>			
Исходный	0,39	-	-
$SIV_{TiCl_4}$	0,009	71,93	97,72
$SIV_{STM}$			
$SIV_{СТА}$			
<b>Сорбция из раствора С(Pb<sup>2+</sup>) = 1,0 г/л</b>			
Исходный	0,88	-	-
$SIV_{TiCl_4}$	0,004	169,26	99,60
$SIV_{STM}$			
$SIV_{СТА}$			
<b>Сорбция из раствора С(Pb<sup>2+</sup>) = 2,0 г/л</b>			
Исходный	1,79	-	-
$SIV_{TiCl_4}$	0,001	356,31	99,99
$SIV_{STM}$			
$SIV_{СТА}$			

С целью уточнения кристаллической структуры природный кристалл иванюкита помещали в раствор  $Pb(NO_3)_2$  с концентрацией свинца  $C(Pb) = 2$  г/л на 24 часа при комнатной температуре, после чего промывали его дистиллированной водой и изучали при помощи монокристалльного рентгеновского дифрактометра. Образцы синтетического и природного иванюкита исследовали методом сканирующей электронной микроскопии с энерго-дисперсионной приставкой (рисунок 4.5). Результаты представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Составы иванюкита после сорбции свинца из раствора нитрата свинца

Компонент	Содержание компонента, %				
	$SIV_{TiCl_4}$	$SIV_{СТМ}$	$SIV_{СТА}$	Природный иванюкит	
$SiO_2$	18,11	19,08	19,40	18,23	19,23
$TiO_2$	30,74	30,01	31,64	31,65	32,50
$Al_2O_3$	0,45	-	0,23	-	-
$FeO$	-	-	-	0,22	0,31
$Nb_2O_5$	-	-	-	1,64	1,68
$K_2O$	0,44	0,32	1,85	-	-
$PbO$	38,60	38,40	36,03	37,59	34,87
$H_2O$	90,70	10,00	11,00	10,10	10,10
Сумма	98,04	97,81	100,15	99,43	98,69
$Si^{4+}$	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
$Ti^{4+}$	3,83	3,55	3,68	3,92	3,81
$Al^{3+}$	0,09	-	0,04	-	-
$Fe^{2+}$	-	-	-	0,03	0,04
$Nb^{5+}$	-	-	-	0,12	0,12
Сумма О	3,92	3,55	3,72	4,07	3,97
$K^+$	0,09	0,06	0,36	-	-
$Pb^{2+}$	1,72	1,69	1,50	1,67	1,46

Таблица 4.3 – Продолжение

Компонент	Содержание компонента, %				
	SIV <sub>TiCl<sub>4</sub></sub>	SIV <sub>СТМ</sub>	SIV <sub>СТА</sub>	Природный иванюкит	
Сумма А	1,81	1,69	1,86	1,67	1,46
ОН <sup>-</sup>	10,72	10,49	11,35	11,09	10,51

После исследования поведения иванюкита в моносолевом растворе свинца перешли к более сложной системе – модельному раствору, содержащему серебро. Для этого в 1 л дистиллированной воды последовательно растворили 40 грамм NaCl, 0,14 грамм PbCl<sub>2</sub> и 0,015 грамм AgNO<sub>3</sub>. Из раствора такого состава сорбции не наблюдалось.

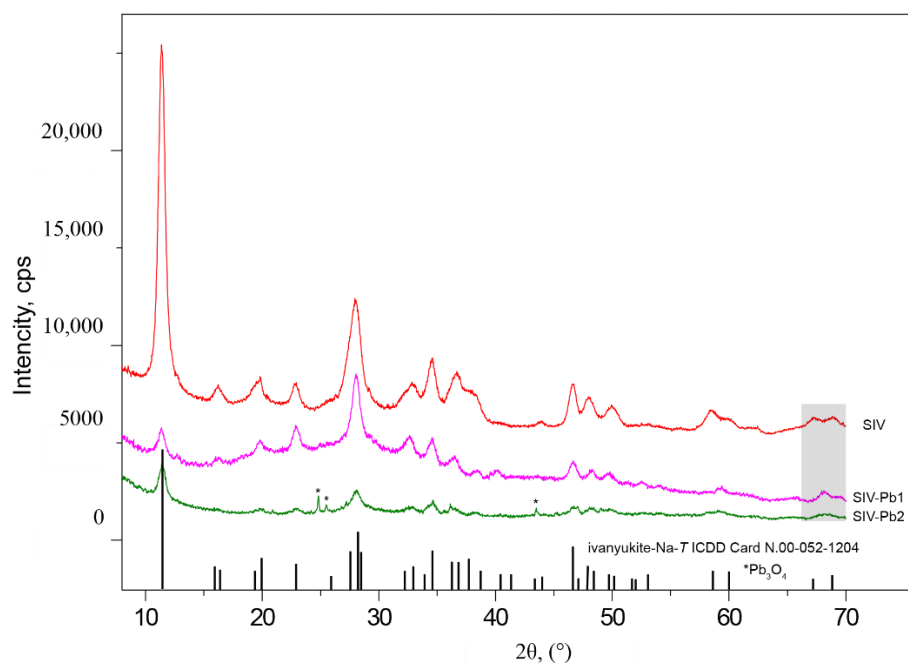


Рисунок 4.3 – Дифрактограммы синтетического иванюкита до и после сорбции свинца из раствора нитрата свинца

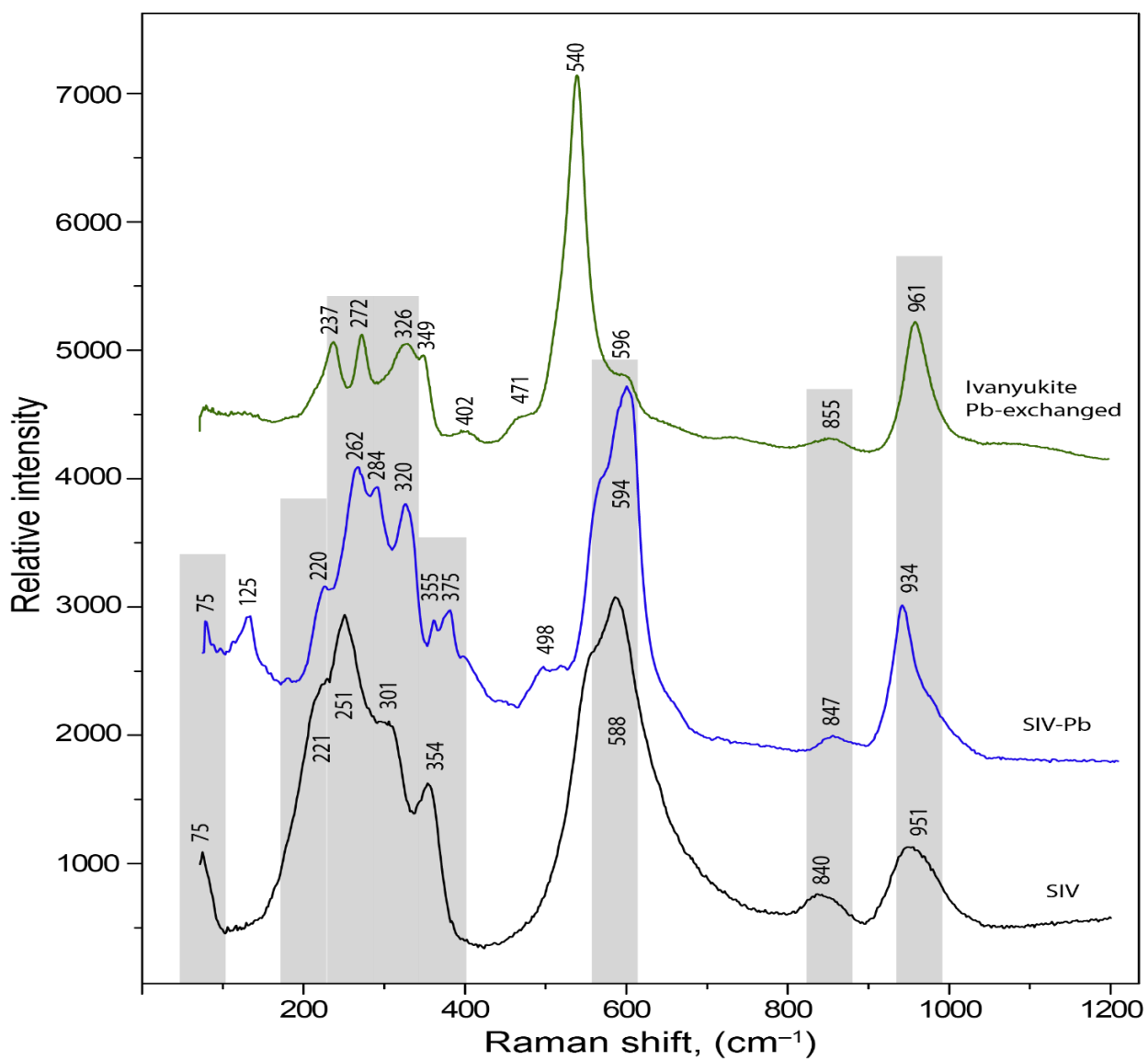


Рисунок 4.4 – Спектры рамановской спектроскопии синтетического иванюкита, свинцовой формы синтетического иванюкита и свинцовой формы природного иванюкита

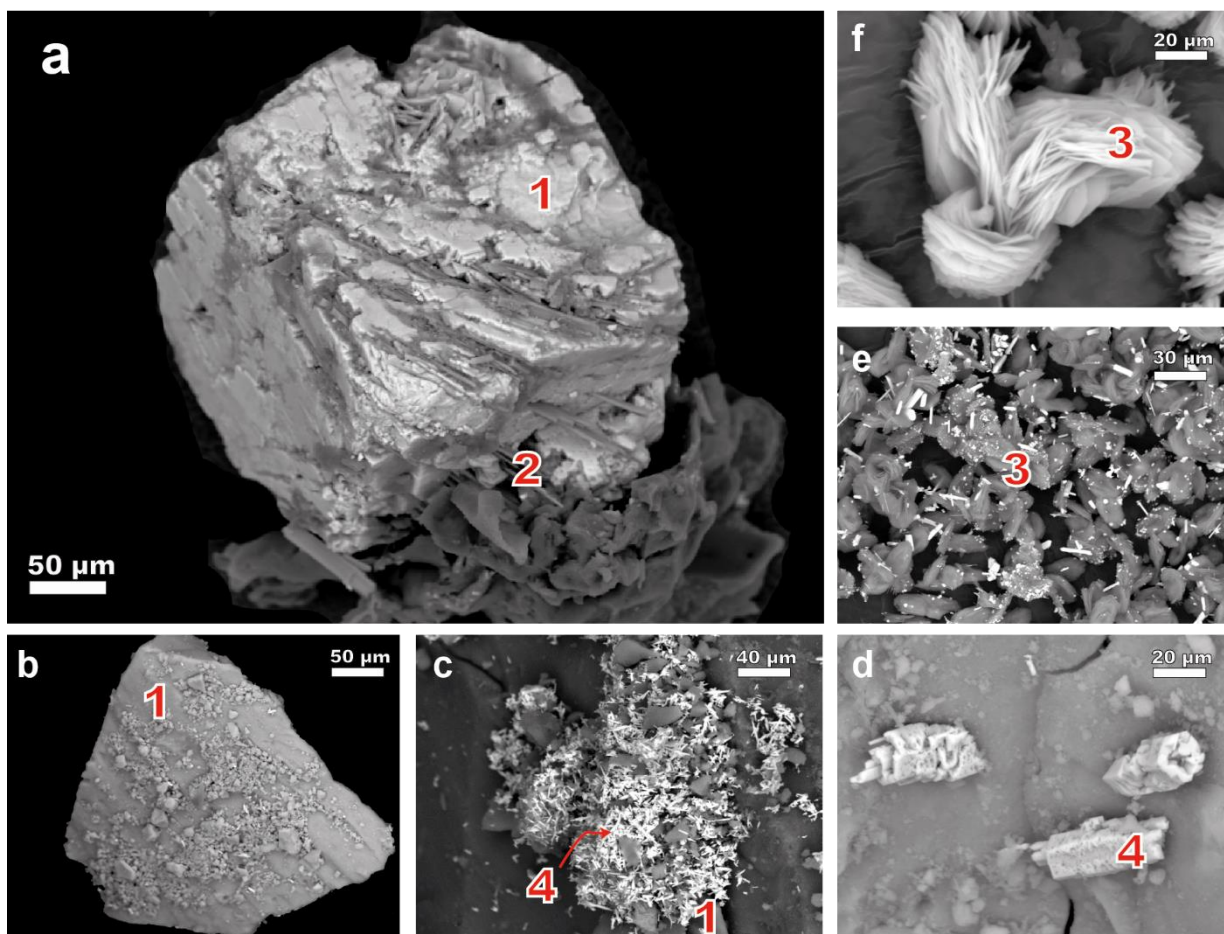


Рисунок 4.5 – SEM-изображения титаносиликатов после сорбции свинца:  
 а – кристалл природного иванюкита (1) на эгирине (2); б – частица SIV;  
 с – образование кристаллов  $Pb_3O_4$  на поверхности частиц SIV;  
 д – кристаллы  $Pb_3O_4$ ; е, ф – частицы АМ-4 после сорбции свинца  
 (изучался для сравнения характеристик)

#### 4.2. Сорбция серебра и свинца из маточных растворов от осаждения свинца из некондиционных растворов АО «Кольская ГМК»

С целью изучения возможности сорбции Ag из раствора осаждения свинцового концентрата готовили модельный раствор, содержащий  $65 \text{ г/см}^3 \text{ Na}^+$ ,  $135 \text{ г/см}^3 \text{ Cl}^-$  и  $0,15 \text{ г/см}^3 \text{ Ag}^+$ . Для обеспечения возможности соотнесения результатов эксперимента с полученными ранее (таблица 4.1), условия эксперимента не меняли.

Результаты представлены в таблице 4.4. Отмечено, что по сравнению с предыдущим экспериментом, где в системе отсутствовали катионы натрия и извлечения серебра не наблюдалось, серебро способно сорбироваться в данных условиях, но установление механизма процесса требует дополнительных исследований.

Таблица 4.4 – Результаты исследований сорбционного поведения различных образцов SIV по отношению к серебру в простых модельных системах

Образец	$C_0(\text{Ag})$ , г/л	$C(\text{Ag})$ , г/л	СОЕ по Ag, мг/г	$R_{\text{Ag}}$ , %
$\text{SIV}_{\text{TiCl}_4}$	0,095	0,013	20,50	85,3
$\text{SIV}_{\text{TiCl}_4-\text{N}_2\text{H}_4}$		0,013	20,50	
$\text{SIV}_{\text{СТМ}}$		0,014	20,25	
$\text{SIV}_{\text{СТМ}-\text{N}_2\text{H}_4}$		0,014	20,25	
$\text{SIV}_{\text{СТА}}$		0,013	20,50	
$\text{SIV}_{\text{СТА}-\text{N}_2\text{H}_4}$		0,013	20,25	

В соответствии с выводом, что гидразин-замещенные сорбенты функциональны в модельных растворах, перешли к исследованию сорбционного поведения по отношению к катионам серебра из реальных растворов металлургического производства КГМК «Североникель» следующего состава (г/л): Na – 180,8; Fe – 3,55 г/л; Ni – 85,9 г/л; Cu – 3,52 г/л; Ag – 340,1 мг/л; Pb – 1,03 г/л;  $\text{Cl}^-$  – 232,92 г/л. Показатель pH раствора составляет 0,65.

Для проведения эксперимента на аналитических весах отбирали навеску сорбента массой ~0,1 г и помещали в стеклянную коническую колбу объемом 25 мл<sup>3</sup>. В колбу вводили 15 см<sup>3</sup> раствора, закрывали пробкой и выдерживали при постоянном перемешивании в течение 4 часов при комнатной температуре. По окончании эксперимента сорбенты помещали в центрифугу и в течение 15 минут при 3500 об/мин отделяли осадок от раствора, который декантировали и определяли в нем содержание компонентов. Осадок

распульповывали в дистиллированной воде с дальнейшим центрифугированием, после чего сушили при 60°C в течение 4 часов.

Результаты анализа фильтратов (таблица 4.5) показывают, что образцы  $SIV_{TiCl_4}$ ,  $SIV_{STM}$ ,  $SIV_{СТА}$  из раствора данного состава серебро и свинец не извлекают.  $SIV_{TiCl_4-N_2H_4}$ ,  $SIV_{STM-N_2H_4}$ ,  $SIV_{СТА-N_2H_4}$  способны извлечь до 16,2 % от исходного содержания серебра в растворе (СОЕ – 8,25 мг/г).

Таблица 4.5 – Результаты химического анализа раствора до и после сорбции

	Na, г/л	Si, г/л	Ti, г/л	Ni, г/л	Cu, г/л	Ag, мг/л
Исх	180,8	0,66	20,2	85,9	3,52	340,1
SIV	84,5	16,9	418,4	96,2	3,99	345,8
SIV-N <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	58,3	14,6	409,9	76,9	3,27	285,1

Изучено поведение SIV в реальном растворе хлоридного выщелачивания никелевых пылей. Для этого 0,25 грамм SIV обрабатывали 25 см<sup>3</sup> реального раствора в течение 4 часов при постоянном перемешивании, осадок отделяли центрифугированием при 3500 об/мин в течение 15 минут, после чего промывали дистиллированной водой и сушили при 60°C в течение 4 часов. В фильтрате, декантированном с осадка определяли содержание свинца, натрия и кремния (для оценки устойчивости титаносиликатов). Результаты представлены в таблице 4.6.



Таблица 4.6 – Состав реальных растворов выщелачивания пылей до и после сорбции.

	Содержание элемента, г/л			Степень извлечения свинца, %
	Pb	Na	Si	
Раствор выщелачивания, полученный по схеме, подразумевающей применение раствора сульфата натрия для выщелачивания				
Исходный раствор	0,020	46,9	0,07	-
SIV <sub>TiCl4</sub>	0,0066	46,5	0,32	67
SIV <sub>CTM</sub>	0,0071			65
SIV <sub>CTA</sub>	0,0059			71
SIV <sub>N2H4</sub>	0,015	49,7	0,18	25

	Содержание элемента, г/л			Степень извлечения свинца, %
	Pb	Na	Si	
Раствор выщелачивания, полученный по схеме, подразумевающей использование серной кислоты для выщелачивания				
Исходный раствор	0,050	16,9	0,03	-
SIV <sub>TiCl4</sub>	0,060	19,1	2,69	-
SIV <sub>CTM</sub>				
SIV <sub>CTA</sub>				
SIV <sub>N2H4</sub>	0,020	17,2	2,61	60

При извлечении свинца из раствора, близкого к нейтральному, модифицирование сорбента гидразином снижает степень извлечения с 65-70% до 25%, однако в кислом растворе сорбционную эффективность демонстрирует только модифицированный сорбент.

## 5. Нормы расхода сырья и материалов по технологическим операциям

Технологическая схема получения сорбента из комплексных апатито-нефелиновых руд представлена на рисунке 2.1.

Она подразумевает химическую очистку обогащенной по титаниту комплексной апатито-нефелиновой руды от примесей апатита и нефелина с получением сфенового концентрата, сернокислотное разложение концентрата с получением титанила сульфата аммония, приготовление титанового раствора и щелочного реагента, непосредственно синтез сорбента, его фильтрацию и сушку.

Расход компонентов взят из расчета получения 1 кг титаносиликатного сорбента. Расходные нормы приведены без учета использования оборотных фильтратов и потери продукта в процессе его получения.

### *Очистка руды*

Очистку проводят раствором серной кислоты концентрацией 50 г/л. Процесс химической очистки ведут в полипропиленовой емкости с мешалкой при температуре 20-50°C в течение 2-4 часов. По окончании процесса пульпу фильтруют на нутч-фильтре под вакуумом, концентрат промывают на фильтре дистиллированной водой.

Таблица 5.1 – Расход компонентов при химической очистке титанит-apatит-нефелиновой руды

Приход			Расход		
№ п/п	Наименование	Кол-во, кг	№ п/п	Наименование	Кол-во, кг
1.	Титанит-apatит-нефелиновая руда	1,5	1.	Сфеновый концентрат	1,25
2.	Серная кислота концентрированная	0,3			
3.	Вода дистиллированная	18,0			
Итого		19,8 кг	Итого		1,25 кг

### *Разложение концентрата*

При получении титановых солей прекурсором служит полученный на предыдущем этапе сфеновый концентрат, который разлагают раствором серной кислоты с концентрацией 850 г/л при 140°C в течение 8 часов при постоянном перемешивании. По окончании процесса пульпу фильтруют под вакуумом на нутч-фильтре и промывают дистиллированной водой.

Фильтрат помещают в реактор с мешалкой, вносят зародыши титанила сульфата моногидрата и выдерживают при 140°C в течение 2 часов при постоянном перемешивании, после чего пульпу фильтруют под вакуумом на нутч-фильтре через фильтр из стеклоткани. Осадок промывают ледяной подкисленной водой и сушат при 50°C в течение 4 часов.

Таблица 5.2 – Расход компонентов при сернокислотном вскрытии титанитового концентрата

Приход			Расход		
№ п/п	Наименование	Кол-во, кг	№ п/п	Наименование	Кол-во, кг
1.	Сфеновый концентрат	1,25	1.	Титанилсульфат моногидрат	1,0
2.	Серная кислота концентрированная	4,7			
3.	Вода дистиллированная	7,0			
4.	Титанил сульфат моногидрат	0,05			
Итого		13,0 кг	Итого		1,0 кг

### *Приготовление титанового раствора*

Прекурсор при синтезе титаносиликатного сорбента готовят из титанила сульфата моногидрата, полученный на предыдущем этапе. Титановую соль растворяют с получением раствора, содержащего порядка 100 г/л TiO<sub>2</sub>,

концентрация серной кислоты при этом соответствует кислотному фактору ( $H_2SO_4/TiO_2$ ) равному – 1,4-1,5, что соответствует 140-150 г/л  $H_2SO_4$ . Раствор готовят в полипропиленовой емкости с мешалкой. Продолжительность процесса 2-4 ч при температуре 20-50°C.

Таблица 5.3 – Расход компонентов при приготовлении титансодержащего реагента

Приход			Расход		
№ п/п	Наименование	Кол-во, кг	№ п/п	Наименование	Кол-во, кг
1.	Титанил сульфат моногидрат	1,0	1.	Титансодержащий компонент	5,0
2.	Вода дистиллированная	4,0			
Итого		5,0 кг	Итого		5,0 кг

#### *Приготовление щелочного реагента*

Раствор готовят в полипропиленовой емкости при постоянном перемешивании. В емкость заливают вода и постепенно, при перемешивании, загружают силикат натрия, а затем натриевую и калиевую щелочи. Продолжительность процесса – до полного растворения силиката натрия без принудительного нагревания. Конечный щелочной раствор содержит 135-140 г/л  $SiO_2$ .

Таблица 5.4 – Расход компонентов при приготовлении щелочного реагента

Приход			Расход		
№ п/п	Наименование	Кол-во, кг	№ п/п	Наименование	Кол-во, кг
1.	Метасиликат натрия пятиводный	5,0	1.	Щелочной реагент	5,0

Таблица 5.4 – продолжение

Приход			Расход		
№ п/п	Наименование	Кол-во, кг	№ п/п	Наименование	Кол-во, кг
2.	Гидроксид натрия	0,17			
3.	Гидроксид калия	0,15			
4.	Вода дистиллированная	10,7			
Итого		16,0 кг	Итого		16,0 кг

*Приготовление титанокремниевого прекурсора*

Щелочной раствор и титановый прекурсор смешивают в полипропиленовой емкости при постоянном перемешивании. Вначале в реактор заливают щелочной реагент и добавляют в течение часа равными порциями титановый раствор. Для корректировки показателя рН смеси на уровне 12,0-12,5 добавляют натриевую щелочь. Полученная смесь перемешивается в течение 2 часов.

Таблица 5.5 – Расход компонентов при приготовлении титаносиликатного прекурсора

Приход			Расход		
№ п/п	Наименование	Кол-во, кг	№ п/п	Наименование	Кол-во, кг
1.	Титановый реагент	5,0	1.	Титаносиликатный прекурсор	21,0
2.	Щелочной реагент	16,0			
Итого		21,0 кг	Итого		21,0 кг

### *Гидротермальный синтез*

Гидротермальный синтез ведут в стальном автоклаве, оснащенном электрообогревом, мешалкой, термометром и манометром. В стальную емкость автоклава заливают титанокремниевый прекурсор при степени заполнения емкости-вкладыша не более 70%. После герметизации смесь нагревают при постоянном перемешивании, которое прекращают при выходе реактора на рабочий режим. Заданная температура реакционной массы 190-210°C, давление – 12-18 атм. Продолжительность процесса – 70 ч.

По окончании процесса смесь охлаждают при комнатной температуре и фильтрат отделяют от раствора с помощью фильтрующей центрифуги.

Расход промывки для отмывки осадка от маточника при использовании фильтрующей центрифуги составляет 6-7 литров на 1 килограмм сорбента. Промытый от маточного раствора влажный осадок в количестве (влажность – 20%) сушат при 60°C в течение 12 часов.

### *Отходы производства*

В технологическом процессе стоки образуются на следующих стадиях:

- избыточное количество кислых стоков от разложения концентрата;
- сточные воды от смыва проливов технологических сред,
- сточные воды от промывки оборудования;

Все сточные воды собирают и после нейтрализации CaO направляют в канализацию.

Твердые отходы представлены кальций-силикатным остатком после разложения сфенового концентрата – смесью сульфата кальция, гидратированного кремнезема и невскрытого концентрата. Такой остаток направляют на нейтрализацию известковым молоком или содой, после чего размывают водой и сбрасывают в канализацию.

Проводить очистку отходящих газов, содержащих в основном пары воды, нецелесообразно.

Таблица 5.6 – Общий материальный баланс реактивов для производства 1 кг иванюкита

Приход			Расход		
№ п/п	Наименование	Кол-во, кг	№ п/п	Наименование	Кол-во, кг
1.	Обогащенная титанитом апатито-нефелиновая руда	1,5	1.	Синтетический иванюкит	1,0
2.	Серная кислота концентрированная	5,0			
3.	Вода, включая очищенную	40,0			
4.	Титанил сульфат моногидрат	0,05			
5.	Силикат натрия пятиводный $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	5,0			
6.	Гидроксид натрия NaOH	0,17			
7.	Гидроксид калия	0,15			
8.	Оксид кальция	0,1			
9.	Карбонат натрия	0,1			
Итого		52,2 кг	Итого		1 кг

Ориентировочные затраты на сырье для производства 1 килограмма синтетического иванюкита представлены в таблице 5.7.

Таблица 5.7 – Ориентировочные затраты на сырье для производства 1 килограмма синтетического иванюкита

№ п/п	Наименование	Стоимость за 1 кг, руб.	Кол-во, кг	Затраты на сырье, руб.
1.	Обогащенная титанитом апатито-нефелиновая руда	31	1,5	46,5
2.	Серная кислота концентрированная	15,2	5,0	76,0

Таблица 5.7 – продолжение

№ п/п	Наименование	Стоимость за 1 кг, руб.	Кол-во, кг	Затраты на сырье, руб.
3.	Вода, включая очищенную	0,024	40,0	1,0
4.	Силикат натрия пятиводный	73,0	5,0	365
5.	Гидроксид натрия	90,0	0,17	15,3
6.	Гидроксид калия	158,0	0,15	23,7
7.	Оксид кальция	7,5	0,1	0,75
8.	Карбонат натрия	29	0,1	2,9
Итого				531,2

Получение SIV из отходов переработки комплексных апатито-нефелиновых руд позволит не только увеличить полноту использования сырья, но и уменьшит количество сбрасываемых в хвостохранилища отходов обогащения. Синтезированные высокоэффективные продукты могут найти применение в области селективного извлечения цветных металлов из сложных технологических растворов.

На данном этапе развития работы сложно оценить финансовую составляющую, которую принесет использование SIV при очистке технологических растворов медно-никелевых производств.



## Основные выводы

1. Установлена возможность химического обогащения комплексных апатито-нефелиновых руд, имеющих повышенное содержание титанита, с получением сфенового концентрата. Продукты сернокислотной переработки такого сырья, сульфатные соли титана – титанилсульфат моногидрат и сульфат титанила и аммония, могут быть использованы в качестве титанового прекурсора в гидротермальном синтезе аналогов минералов группы иванюкита;

2. Исследованы условия модификации SIV солями гидразина сорбционным методом. Выявлено, что значительно более полно ионы гидразиния извлекаются из раствора солянокислого гидразина, чем из раствора гидразина гидрата. Объяснением этому может являться предпочтительная область рН протекания процесса – нейтральная, именно в этой области рН наблюдается максимальная степень извлечения ионов гидразиния. Изначально кислый раствор солянокислого гидразина нейтрализуется внекаркасными катионами натрия и калия. Оптимальные условия для обработки сорбента – содержание ионов гидразиния в растворе на уровне 0,5...0,7 г/л при соотношении Т:Ж = 1:130.

3. Установлено, что для извлечения серебра из растворов предпочтительно применение модифицированного гидразином иванюкита. Механизм извлечения серебра заключается в восстановлении его на поверхности частиц сорбента до металлической формы. В то же время немодифицированный SIV не проявляет сорбционных свойств;

4. При исследовании сложных растворов с высоким хлоридным фоном (130...180 г/л) установлено, что присутствие хлорида натрия в растворе способствует извлечению серебра. Сорбционная емкость по отношению к серебру из хлоридного раствора, содержащего 130 г/л  $\text{Cl}^-$ , 60 г/л  $\text{Na}^+$  и 0,1 г/л  $\text{Ag}^+$  составляет 20 мг/г при степени извлечения серебра из раствора более 80%.

5. Показано, что для извлечения свинца из раствора, модифицирование сорбента гидразином не требуется. При сорбции из раствора с концентрацией свинца порядка 2 г/л сорбционная емкость  $SIV$  превышает 350 мг/г при степени извлечения компонента из раствора более 99%. Путем ионного обмена из природного кристалла получен иванюкит-Pb. На основании данных, полученных при помощи порошковой и монокристаллической дифрактометрии, а также Рамановской спектроскопии определена кристаллическая структура соединения. Установлено, что катион свинца занимает позицию в каналах иванюкита. При этом свинец не только входит в структуру сорбента, но образует на поверхности кристаллы  $Pb_3O_4$ ;

6. Исследование сорбции свинца из реального некондиционного раствора, полученного на действующей установке по переработке обжиговых пылей АО «Кольская ГМК» показало возможность извлечения 65-70% металла. Это позволит использовать раствор в основной технологии производства никеля, соответствующего требованиям ГОСТ 849-2008.

### Публикации автора по теме работы

#### Публикации в журналах, входящих в международную базу данных «Сеть науки» (Web of Science):

1. Samburov G.O. A synthetic analog of the mineral ivanyukite: sorption behavior to lead cations / G.O. Samburov, G.O. Kalashnikova, T.L. Panikorovskii et al. // Crystals. – 2022. – 12 (3). – P.311. – doi: 10.3390/cryst12030311.

2. Gerasimova L.G. Hydrochloric acidic processing of titanite ore to produce a synthetic analogue of korobitsynite / L.G. Gerasimova A.I. Nikolaev <...> G.O.Samburov // Minerals. – 2019. – Т.9, №5. – С. 315. – doi: 10.3390/min9050315.

3. Gerasimova L.G. Titanite ores of the Khibiny apatite-nepheline-deposits: selective mining, processing and application for titanosilicate synthesis / L.G. Gerasimova, A.I. Nikolaev <...> G.O.Samburov // Minerals. – 2018. – №10. – С. 446. – doi: 10.3390/min8100446.

4. XIX International meeting on crystal chemistry, X-RAY diffraction and spectroscopy of minerals. Book of Abstracts. / Gerasimova L.G., Ivanyuk G.Yu., Kalashnikova G.O., Krivovichev S.V., Nikolaev A.I., Pakhomovsky Ya.A., Panikorovskii T.L., Samburov G.O., Selivanova E.A., Yakovenchuk V.N., Под ред. С.В. Кривовичева. – Апатиты: 2019. – 164 с.

#### Публикации в прочих отечественных журналах, сборниках тезисов и материалов конференций:

1. Рамзайцева В.В. Подготовка Cu, Zn-содержащего соединения для получения металл-органических веществ на основе синтетического аналога линтисита / В.В. Рамзайцева, Г.О. Калашникова, Г.О. Самбуров // Труды Кольского научного центра РАН. – 2020. – № 3-4. – С.151-156.

2. Самбуров Г.О. Сорбция ионов гидразиния синтетическими аналогами иванюкита и фожазита / Г.О. Самбуров, В.В. Рамзайцева, Ю.Г. Киселев // Труды Кольского научного центра РАН. – 2019. – Т.10, №1-3. – С. 291-296.

3. Щукина Е.С. Нетрадиционные приемы в технологии получения титансодержащих функциональных материалов / Е.С. Щукина Ю.В. Кузьмич

Ю.Г. <...> Г.О. Самбуров // Труды Кольского научного центра РАН. – 2018. – Т.9, №2-1. – С. 380-385.

4. Самбуров Г.О. Усовершенствование технологии получения соединений титана из обогащенной сфенитовой руды / Г.О. Самбуров, Ю.Г. Киселев // Труды Кольского научного центра РАН. – 2018. – Т.9,1 №56. – С. 51-56.

5. Самбуров Г.О. Титансодержащий концентрат из "сфенитовых" руд / Г.О. Самбуров, Е.С. Щукина, Ю.Г. Киселев // Труды Кольского научного центра РАН. – 2017. – Т.8, №5-1. – С. 148-154.

6. Gerasimova L.G Nature-inspired synthesis technologies of functional titanosilicates / L.G. Gerasimova, G.Yu. Ivanyuk, <...> G.O. Samburov и др. // XIX International meeting on crystal chemistry, X-RAY diffraction and spectroscopy of minerals. Book of Abstracts., Под ред. С.В. Кривовичева. – Апатиты: 2019. – С.164.

7. Самбуров Г.О. Выделение серебра из водных растворов каркасными титаносиликатами / Г.О. Самбуров, Г.О. Калашникова, А.И. Николаев // Сборник тезисов докладов XIV международной конференции, посвященной 40-летию Института химии и химической технологии Сибирского отделения РАН. – 2021. – С. 11-12.

8. Самбуров Г.О. Синтетические титаносиликаты SIV и AM-4 для извлечения благородных металлов из водных растворов металлургических производств / Г.О. Самбуров, Г.О. Калашникова, Д.В. Грязнова // Сборник научных трудов XVIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Под редакцией И.А. Курзиной, Г.А. Вороновой. – 2021. – Т.2. – С.226-228.

9. Герасимова Л.Г. Фундаментальные исследования природных и синтетических титаносиликатов и их использование в решении экологических проблем Арктики / Л.Г. Герасимова, Г.О. Калашникова, <...> Г.О. Самбуров // Сборник материалов II Всероссийской научно-практической конференции. Министерство науки и высшего образования Российской Федерации,

Федеральное государственное образовательное учреждение высшего образования, Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова. – 2021. – С.363-366.

10. Калашникова Г.О. Новые материалы для гетеро- и фотокатализа на основе синтетических титаносиликатных аналогов минералов Хибин / Г.О. Калашникова, М.Н. Тимофеева, <...> Г.О. Самбуров // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. – 2020. – №17. – С. 231-235.

11. Герасимова Л.Г. Получение синтетического титаносиликата со структурой коробицынита / Л.Г. Герасимова, А.И. Николаев, Г.О. Самбуров и др. // Сборник статей по материалам докладов XII Российского семинара по технологической минералогии. – 2019. – С. 97-100. – doi: [https://doi.org/10.17076/tm13\\_15](https://doi.org/10.17076/tm13_15)

12. Герасимова Л.Г. Универсальная технология солянокислотной переработки титанита с получением функциональных материалов / Л.Г. Герасимова, Ю.Г. Киселев, <...> Г.О. Самбуров // Экологические проблемы северных регионов и пути их решения. Тезисы докладов VII Всероссийской научной конференции с международным участием, посвященной 30-летию Института проблем промышленной экологии Севера ФИЦ КНЦ РАН и 75-летию со дня рождения доктора биологических наук, профессора В.В. Никонова. Под ред. Е.А. Боровичёва, О.И. Вандыш. – Апатиты: 2019. – 321-322 с.

13. Самбуров Г.О. Технология и применение титаносиликатных сорбентов каркасной структуры для очистки стоков от радионуклидов и катионов токсичных металлов / Г.О. Самбуров, А.И. Николаев, Л.Г. Герасимова Л.Г. и др. // Теория и практика проектного образования. – 2019. – №3 (11). – С. 75-80.

### **Патенты автора по теме работы**

1. Патент № 2769193 С1 Российская Федерация, МПК С22В 11/00, С22В 3/06, С22В 7/02. Способ извлечения серебра из пирометаллургических отходов

: № 2021124566 : заявл. 17.08.2021 : опубл. 29.03.2022 / А. И. Николаев, Г. О. Самбуров, Г. О. Калашникова [и др.] ; заявитель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр "Кольский научный центр Российской академии наук".

## Список сокращений и условных обозначений

ГМК – горно-металлургическая компания

ИХТРЭМС КНЦ РАН – Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук

КС – «кипящий слой»

ОАО – открытое акционерное общество

ПАО – публичное акционерное общество

АО – акционерное общество

СТА – титанилсульфат аммония, двойная сульфатная соль титанила и аммония с формулой  $(\text{NH}_4)_2\text{TiOSO}_4$ ;

СТМ – титанилсульфат моногидрат, сульфатная соль титана с формулой  $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;

SIV – Synthetic Ivanyukite, общее обозначение синтетических аналогов минералов группы иванюкита;

SIV-C – синтетический аналог минерала иванюкита с кубической симметрией;

SIV-T – синтетический аналог минерала иванюкита с тригональной симметрией;

SIV<sub>TiCl<sub>4</sub></sub> – синтетический иванюкит, полученный из тетрахлорида титана;

SIV<sub>TiCl<sub>4</sub></sub>-N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> – то же, но насыщенный ионами гидразиния;

SIV<sub>СТМ</sub> – синтетический иванюкит, полученный из титанилсульфата аммония;

SIV<sub>СТМ</sub>-N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> – то же, но насыщенный ионами гидразиния;

SIV<sub>СТА</sub> – синтетический иванюкит, полученный из сульфата титанила и аммония;

SIV<sub>СТА</sub>-N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> – то же, но насыщенный ионами гидразиния.

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

1. **Сорбция цезия и стронция на кристаллических титаносиликатах щелочных металлов** / В.В. Милютин, Н.А. Некрасова, Н.Ю. Яничева, Г.О. Калашникова и др. // *Радиохимия*. – 2017. – Т.59. – №1. – С.59-62.
2. **Применение титансодержащих сорбентов для очистки жидких радиоактивных отходов с последующей консервацией радионуклидов в титанатных керамиках типа SYNROCK** / С.Н. Бритвин, Л.Г. Герасимова, Г.Ю. Иванюк, Г.О. Калашникова и др. // *Химическая технология*. – Т.16. – №4. – 2015. – С.229-238.
3. **Яничева, Н. Ю.** Синтез и применение титаносиликатных сорбентов группы иванюкита для очистки жидких радиоактивных отходов: диссертация на соискание звания кандидата технических наук: 05.17.01 / Яничева Наталья Юрьевна. – Апатиты, 2017. – 160 с.
4. **Яничева, Н.Ю.** Синтетический иванюкит – перспективный ионообменный материал / Н.Ю. Яничева, Г.О. // *Вестник МГТУ*. – 2014. – Т. 17. – № 1. – С. 106-111.
5. **Технология и применение титаносиликатных сорбентов каркасной структуры для очистки стоков от радионуклидов и катионов токсичных металлов** / Г.О. Самбуров, А.И. Николаев, Л.Г. Герасимова, Е.С. Щукина и др. // *Теория и практика проектного образования*. – 2019. – №3 (11). – С. 75-80.
6. **Pat. №3329481** Crystalline titano-silicate zeolites: № 318,829 : заявл. 18.10.1963. : опубл. 04.07.1967 / D.A. Young, Yo. Linda . заявитель, патентообладатель Union Oil Company of California. – *Электронная копия доступна на сайте Google Patents // Google Patents [сайт]*. – URL: <https://patents.google.com/patent/US3329481A/en> (дата обращения 30.10.2023).
7. **US Patent №4853202** Large-pored crystalline titanium molecular sieve zeolites : № 623357 : заявл. 20.12.1988 : опубл. 28.06.1990 / Kuznicki S.M.



: заявитель, патентообладатель Engelhard Corporation. *Электронная копия доступна на сайте Google Patents // Google Patents [сайт] – URL: [https://patents.google.com/patent/AU623357B2/en?q=\(Large-pored+crystalline+titanium+molecular+sieve+zeolites\)&oq=Large-pored+crystalline+titanium+molecular+sieve+zeolites](https://patents.google.com/patent/AU623357B2/en?q=(Large-pored+crystalline+titanium+molecular+sieve+zeolites)&oq=Large-pored+crystalline+titanium+molecular+sieve+zeolites) (дата обращения 30.10.2023).*

8. **EP 0405978 B1** Large-pored molecular sieves and their use as catalysts and ion exchangers : №90307089.4 : заявл. 28.06.1990: опубл. 02.01.1991 / S.M. Kuznicki, R.J. Madon, G.S. Koermer, K.A. Trush : заявитель, патентообладатель Engelhard Corporation. *Электронная копия доступна на сайте Google Patents // Google Patents [сайт]. – URL: [https://patents.google.com/patent/EP0405978B1/en?q=\(Large-pored+molecular+sieves\)&oq=Large-pored+molecular+sieves+](https://patents.google.com/patent/EP0405978B1/en?q=(Large-pored+molecular+sieves)&oq=Large-pored+molecular+sieves+)*

9. **Chaptman, D.M.** Synthesis, characterization and crystal chemistry of microporous titanium-silicate materials / D.M. Chaptman, A.L. Roe // *Zeolites*. – 1990. – Vol. 10. – P. 730-737.

10. **Crystal chemistry of ion-exchanged forms of zorite, a natural analogue of the ETS-4 titanosilicate material** / D.V. Spiridonova, S.V. Krivovichev, S.N. Britvin, V.N. Yakovenchuk // *Minerals as Advanced Materials II*. Springer. – 2011. – P. 199-204.

11. **Wang, X.** Crystal structure of the microporous titanosilicate ETS-10 refined from single crystal X-ray diffraction data / X. Wang, A. J. Jacobson // *Chemical Communications*. – 1999. – P. 973-974. – doi: <https://doi.org/10.1039/A901280J>.

12. **Structure of the Microporous Titanosilicate ETS-10** / M.W. Anderson, O. Terasaki, T. Oshuna, A. Philippou et al. // *Nature*. – 1994. – Vol. 367. – p. 347-351.

13. **Chapman, D.M.** Synthesis, characterization and crystal chemistry of microporous titaniumsilicate materials / D. M. Chapman, A. L. Roe // *Zeolites*. – 1990. – Vol. 10. – P. 730-741.

14. **Самбуров, Г.О.** Усовершенствование технологии получения соединений титана из обогащенной сфенитовой руды / Г.О. Самбуров, Ю.Г. Киселев // Труды Кольского научного центра РАН. – 2018. – Т.9. – №56. – С. 51-56.
15. **Самбуров, Г.О.** Титансодержащий концентрат из "сфенитовых" руд / Г.О. Самбуров, Е.С. Щукина, Ю.Г. Киселев // Труды Кольского научного центра РАН. – 2017. – Т.8. – №5-1. – С. 148-154.
16. **Касиков, А.Г.** Утилизация и комплексная переработка продуктов и отходов газоочистки медно-никелевого производства / А. Г. Касиков, Н. С. Арешина. — Апатиты: ФИЦ КНЦ РАН, 2019. — 196 с.: ил.
17. **Force, E.R.** Geology of titanium-mineral deposits / E.R. Force. – U.S. Geological Survey: Tucson Field Office Gould-Simpson Building University of Arizona. – 1991. – 102 с.
18. **Перспективы получения и применения функциональных материалов из отходов обогащения апатито-нефелиновых руд Хибин** / Л. Г. Герасимова, А. И. Николаев, М. В. Маслова, Е. С. Щукина // Инновационные процессы комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья (Плаксинские чтения - 2020) : Материалы международной конференции, Апатиты, 21–26 сентября 2020 года. – Апатиты: Кольский научный центр Российской академии наук, 2020. – С. 336-339.
19. **Локшин, Э.П.** Особенности перехода анатаза в рутил / Э. П. Локшин, Т. А. Седнева // Журнал общей химии. – 2011. – Т. 81. – № 9. – С. 1409-1414.
20. **О существовании и распространенности  $TiO_2$  — рутила, анатаза и брукита** / В.С. Грунин, М.В. Разумеенко, И.Б. Патрина, С.К. Филатов и др. // Доклады АН СССР. – 1983. – Т. 268. – № 3. – С. 686-688.
21. **А.А. Манташян.** Превращение анатаза в рутил под воздействием цепной газофазной реакции окисления природного газа / Манташян А.А., Вардересян Г.Ц., Давтян Г.Д. // Армянский химический журнал. – 1989. – Т.42. – №5. – С. 334-336.

22. **Izumi, F.** Growth of anatase (TiO<sub>2</sub>) crystals by chemical transport reactions with HBr and HCl. / F. Izumi, H. Kodama, A. Ono // Journal of Crystal Growth. – 1979. – Vol. 47. – №2. – P. 139.
23. **Watson, L.T.** Krageroite, a rutile-bearing rock from Kragerö / L.T. Watson // Norway American Journal of Science. – 1912. – №24. – С.509-514.
24. **Force, E.R.** Geology of titanium-mineral deposits / E.R. Force // Geological Society of America Special Papers. – 1991. – №259. – С. 24-36.
25. **Nijland, T. G.** Replacement of graphic pegmatite by graphic albite-actinoliteclinopyroxene intergrowths (Mjåvatn, southern Norway) / T.G. Nijland, J.L.R. Touret // European Journal of Mineralogy. – 2001. – №13(1). – С. 41-50. – doi:10.1127/0935-1221/01/0013-0041.
26. **ТУ 07.29.19-010-58914756-2020.** Концентрат ильменитовый Туганского месторождения. Технические условия. // Реестр технических условий : [сайт]. – URL: [https://ts.gostinfo.ru/tsregistry?tsuser=1&ts\\_id=1](https://ts.gostinfo.ru/tsregistry?tsuser=1&ts_id=1) (дата обращения 30.10.2023).
27. **ТУ 07.29.19-011-58914756-2020.** Концентрат рутил-лейкоксеновый Туганского месторождения. Технические условия. // Реестр технических условий : [сайт]. – URL: [https://ts.gostinfo.ru/tsregistry?tsuser=1&ts\\_id=1](https://ts.gostinfo.ru/tsregistry?tsuser=1&ts_id=1) (дата обращения 30.10.2023).
28. **Николаева, О. А.** Перспективы развития производств по титановому сырью месторождений Кольского полуострова / О. А. Николаева // Национальные интересы: приоритеты и безопасность. – 2012. – Т. 8. – № 47(188). – С. 31-36.
29. **Калинников В.Т.** Гидрометаллургическая переработка нетрадиционного титано-редкометалльного и алюмосиликатного сырья / В.Т. Калинников, А.И. Николаев, В.И. Захаров // Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 1999.
30. **Николаев, А.И.** Комбинированные технологии переработки комплексного титано-редкометалльного сырья / А.И. Николаев, В.Т. Калинников // Химическая технология. – 2001. №1. – С. 37-42.

31. **Николаев, А.И.** Переработка нетрадиционного титанового сырья Кольского полуострова / А.И. Николаев. – Апатиты: Изд-во Кольского научного центра. – 1991. – 118 с.

32. **Маслова, М.В.** Физико-химическое обоснование и разработка технологии титансодержащих сорбентов из сфенового концентрата: специальность 05.17.01 – «Технология неорганических веществ» : диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук / Маслова Марина Валентиновна – Апатиты. – 2015. – 404 с.

33. **Горбунов, Г.И.** Минеральные месторождения Кольского полуострова. / Г.И. Горбунов, И.В. Бельков, С.И. Макиевский. – Л.: Наука, 1981. – 272 с.

34. **Сфеновый концентрат – перспективное титансодержащее сырье для получения пигментов и сварочных материалов** / Ю.В. Плешаков, А.И. Алексеев, Л.Г. Герасимова, А.И. Николаев и др. // Обогащение руд. – 2005. – №4. – С.34-37.

35. **Титан и его соединения: ресурсы, технологии, рынки, перспективы** / А. И. Николаев, Ф. Д. Ларичкин, Л. Г. Герасимова, М.В. Маслова [и др.] . Рос. акад. наук, Кол. науч. центр, Ин-т химии и технологии ред. элементов и минер. сырья им. И. В. Тананаева, Ин-т экон. проблем им. Г. П. Лузина. – Апатиты : КНЦ РАН. – 2011. – 152 с. : ил. . 26 см. – Библиогр.: с. 130-138. – 100 экз. – ISBN 978-5-91137-170-8.

36. **Hartley, E.G.J.** Ueber die Zusammensetzung der natürlichen Arsenate und Phosphate / E. G. J. Hartley // Zeitschrift für Kristallographie. – 1900. – №32. – С.220-226.

37. **Heide, F.** Über eine hydrothermale Paragenesis von Quarz und Arsenmineralien im veränderten Quarzporphyr vom Saubach i. V. und über einige Eigenschaften des Pharmakosiderits und des Symplesits / F. Heide // Zeitschrift für Kristallographie. – 1928. – V. 67. – P. 33-90.

38. **Hagele, G.** Synthesen des Alumopharmakosiderits. Formel und Struktur des Pharmakosiderits / G. Hagele, F. Machatschki // Fort.Min. – 1937. – V. 21. – P. 77-81.

39. **Zemann, J.** Formel und Strukturtyp des pharmakosiderits / J. Zemann // Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen. – 1948. – V. 1. – P. 1-13.

40. **Спиридонова, Д. В.** Кристаллохимия и ионообменные свойства природных титаносиликатов групп зорита и иванюкита и их синтетических аналогов: диссертация на соискание звания кандидата геолого-минералогических наук: 25.00.05 / Спиридонова Дарья Валерьевна. – СПб., 2010. – 222 с.

41. **Ivanyukite-Na-T, ivanyukite-Na-C, ivanyukite-K, and ivanyukite-Cu: New microporous titanosilicates from the Khibiny massif (Kola Peninsula, Russia) and crystal structure of ivanyukite-Na-T** / V. N. Yakovenchuk, A. P. Nikolaev, E. A. Selivanova, Ya. A. Pakhomovsky [et al] // American Mineralogist. – 2009. – V. 94. – P. 1450-1458.

42. **Якубович, О. В.** Новый представитель в структурном типе фармакосидерита  $\{[Rb_{1.94}(H_2O,OH)_{3.84}(H_2O)_{0.1}]\{Al_4(OH)_4[PO_4]_3\}$  / О. В. Якубович, В. Масса, О. В. Димитрова // Кристаллография. – 2008. – Т. 53. – № 3. – С. 442-449.

43. **Пополитов В. И.** Выращивание монокристаллов в гидротермальных условиях / В.И. Пополитов, Литвин Б. Н. – М.: Наука, 1986. – 192 с.

44. **Byrappa, K.** Handbook of hydrothermal technology. A Technology for Crystal Growth and Materials Processing / K. Byrappa, M. Yoshimura. – United States: Noyes Publications, 2001 – 870 p.

45. **Chapman, D.M.** Synthesis, characterization and crystal chemistry of microporous titaniumsilicate materials / D. M. Chapman, A. L. Roe // Zeolites. – 1990. – V. 10. – P. 730-741.

46. **Xu, H.** Crystal chemistry and energetics of pharmacosiderite-related microporous phases in the  $(K_2O)-(Cs_2O)-(SiO_2)-(TiO_2)-(H_2O)$  system / H. Xu, A. Navrotsky, M. Nyman, T. M. Nenoff // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2004. – V. 72. – P. 209-218.

47. **Xu, H.** Thermochemistry of microporous silicotitanate phases in the  $Na_2O-Cs_2O-SiO_2-TiO_2-H_2O$  system / H. Xu, A. Navrotsky, M. Nyman, T. M. Nenoff // *Journal of Material Research*. – 2000. – V. 15. – P.815-823.

48. **Behrens, E.A.** Syntheses, crystal structures, and ion-exchange properties of porous titanosilicates,  $HM_3Ti_4O_4(SiO_4)_3 \cdot 4H_2O$  ( $M = H^+, K^+, Cs^+$ ), structural analogues of the mineral pharmacosiderite / E.A. Behrens, D. M. Poojary, A. Clearfield // *Chemical Materials*. – 1996. – V. 8. – P. 1236-1244.

49. **Dyer, A.** Ion exchange of caesium and strontium on a titanosilicate analogue of the mineral pharmacosiderite / A. Dyer, M. Pillingera, S. Amin // *Journal of Materials Chemistry*. – 1999. – V. 9. – P. 2481-2487.

50. **Harrison, W.T.A.** Single-crystal structure of  $Cs_3HTi_4O_4(SiO_4)_3 \cdot 4H_2O$ , a titanosilicate pharmacosiderite analog / W.T.A. Harrison, T.E. Gier, G.D. Stucky // *Zeolites*. – 1995. – V. 15. – P. 408-412.

51. **Dadachov, M.S.** Synthesis and crystal structure of  $Na_4TiO_4(SiO_4)_3 \cdot 6H_2O$ , a rhombohedrally distorted sodium titanium silicate pharmacosiderite analogue / M.S. Dadachov, W.T.A. Harrison // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1997. – V. – 134. – P. 409-415.

52. **Behrens, E.A.** Titanium silicates,  $M_3HTi_4O_4(SiO_4)_3 \cdot 4H_2O$  ( $M=Na^+, K^+$ ), with three-dimensional tunnel structures for the selective removal of strontium and cesium from wastewater solutions / E.A. Behrens, A. Clearfield // *Microporous Materials*. – 1997. – V. 11. – P. 65-75.

53. **Ferdov, S.** Photoluminescence of  $Eu^{3+}$ -doped nanosized microporous titanosilicate – A structural analogue of the mineral pharmacosiderite / S. Ferdov, R. A. S. Ferreira, Z. Lin // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2008. – V. 451. – P. 125-127.

54. **New data on crystal chemistry of nanosized microporous titanosilicates with pharmacosiderite structure** / V. Kostov-Kytin, R. Nikolova, N. Nakayama, S. Simova et all. // *Comptes rendus de l'Académie bulgare des Sciences.* – 2011. – Т. 64. – № 5. – P. 683-692.

55. **Калашникова, Г. О.** Получение новых сорбентов цезия, серебра и иода путем обратимой трансформации линтиситоподобных титаносиликатов: диссертация на соискание звания кандидата технических наук: 05.17.01 / Калашникова Галина Олеговна. – Апатиты, 2016. – 158 с..

56. **Tripathi, A.** Optimizing Cs-exchange in titanosilicate with the mineral pharmacosiderite topology: framework substitution of Nb and Ge / A. Tripathi, D. G. Medvedev, J. Delgado, A. Clearfield // *Journal of Solid State Chemistry.* – 2004. – V. 177. – P. 2903-2915.

57. **Kostov-Kytin, V.** Hydrothermal synthesis of microporous titanosilicates / V. Kostov-Kytin, S. Ferdov, Y. Kalvachev, B. Mihailova, O. Petrov // *Microporous and Mesoporous Materials.* – 2007. – V. – 105. – P. 232-238.

58. **Патент № 2699614 С1** Российская Федерация, МПК В01J 20/30, В01J 20/10, В01J 20/02. Способ получения натрийсодержащего титаносиликатного сорбента : № 2018144041 : заявл. 12.12.2018 : опубл. 06.09.2019 / Л. Г. Герасимова, Е. С. Щукина, М. В. Маслова [и др.]. заявитель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр "Кольский научный центр Российской академии наук" (ФИЦ КНЦ РАН) // ФИПС : [сайт]. – (дата обращения: 30.10.2023).

59. **Патент № 2680493 С1** Российская Федерация, МПК С01G 23/00, С22В 3/10, С01D 13/00. Способ получения титанокремниевого натрийсодержащего продукта : № 2018119831 : заявл. 29.05.2018 : опубл. 21.02.2019 / Л. Г. Герасимова, А. И. Николаев, М. В. Маслова, Е. С. Щукина . заявитель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр "Кольский научный центр Российской академии наук" (ФИЦ КНЦ РАН). ) // ФИПС : [сайт]. – URL: <https://www.fips.ru/iiss/document.xhtml?faces->

redirect=true&id=99090569ae3ff4c135a3dde1f2bba452 (дата обращения: 30.10.2023).

60. **Патент № 2539303 С1** Российская Федерация, МПК С01G 23/00, С22В 3/04. Способ получения титанокремниевой натрийсодержащей композиции : № 2013155111/04 : заявл. 11.12.2013 : опубл. 20.01.2015 / Л. Г. Герасимова, А. И. Николаев, Ю. В. Кузьмич [и др.] ; заявитель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук (ИХТРЭМС КНЦ РАН). // ФИПС : [сайт]. – URL: <https://www.fips.ru/iiss/document.xhtml?faces-redirect=true&id=9bca8a65bd3215bf7e1a7152a1abc38f> (дата обращения: 30.10.2023).

61. **Патент № 2568699 С1** Российская Федерация, МПК В01J 20/02, С01В 33/20. Способ получения натрийсодержащего титаносиликата : № 2014126038/05 : заявл. 26.06.2014 : опубл. 20.11.2015 / Л. Г. Герасимова, А. И. Николаев, Е. С. Щукина [и др.] ; заявитель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук (ИХТРЭМС КНЦ РАН). // ФИПС : [сайт]. – URL: <https://www.fips.ru/iiss/document.xhtml?faces-redirect=true&id=02fdcda4c024d9ff71784ad83f31180a> (дата обращения: 30.10.2023).

62. **Соколова, Н. Р.** Виды государственной поддержки инвестиционной деятельности в природоохранной сфере / Н. Р. Соколова, А. В. Кондратьев // Экология производства. – 2019. – № 8. – URL: <https://news.ecoindustry.ru/2019/08/vidy-podderzhki>. – Дата публикации: 26.08.2019.

63. **Позняков, В.Я.** Североникель (страницы истории комбината «Североникель») / В. Я. Позняков. Москва: Руда и металлы, 1999. – 432 с.



64. **Борзенко, Е. В.** Инновационное развитие Кольской горно-металлургической компании / Е. В. Борзенко // Цветные металлы. – 2018. – № 10. – С. 29-34.

65. **Gregurek, D.** Mineralogical fingerprints of emissions – example from Ni mining and smelting on the Kola Peninsula, NW Russia / D. Gregurek, C. Reimann, E. F. Stumpfl // The Science of the Total Environment. – 1998. – Vol. 221. – P. 189-200.

66. **Kashulina, G.** Snow and rain chemistry along the “Severonikel” industrial complex, NW Russia: Current status and retrospective analysis / G. Kashulina, Partice de Caritat // Atmospheric Environment. – 2014. – No. 89. – P. 672-682.

67. **Barcan, V.** Nature and origin of multicomponent aerial emissions of the cooper-nickel smelter complex / V. Barcan // Environment International. – 2002. – Vol. 28. – P. 451-546.

68. **Баркан, В. Ш.** Загрязнение почвы никелем и медью от промышленного источника металлургических пылей / В. Ш. Баркан // Проблемы разработки полезных ископаемых и стратегия устойчивого развития регионов России (на примере Воронежской области): материалы конференции. – Воронеж, 2014. – С. 95-104.

69. **Barcan, V.** Leaching of nickel and cooper from soil contaminated by metallurgical dust / V. Barcan // Environment International. – 2002. – Vol. 28, No. 1–2. – P. 63-68.

70. **Экологическая геология крупных горнодобывающих районов Северной Евразии (теория и практика)** / под редакцией И. И. Косиновой. – Воронеж, 2015. – 576 с.

71. **Касиков, А. Г.** К проблеме загрязнения комбинатом «Североникель» природной воды тяжелыми металлами / А. Г. Касиков, И. П. Кременецкая // Экология промышленного производства. – 2004. – Вып. 3. – С. 9-13.

72. **Касиков, А. Г.** Изучение состава и природы образования взвешенных частиц в речной и сточной воде в районе активного влияния комбината «Североникель» / А. Г. Касиков, А. М. Беляевский, Д. Б. Денисов // Экология и развитие общества: сборник докладов 8-й Международной конференции. – Санкт-Петербург, 2003. – С. 243-247.

73. **Борзенко, Е. В.** Инновационное развитие Кольской горно-металлургической компании / Е. В. Борзенко // Цветные металлы. – 2018. – № 10. – С. 29-344.

74. **Хомченко, О. А.** Разработка и внедрение хлорной технологии производства никеля и кобальта в ОАО «Кольская ГМК» / О. А. Хомченко [и др.] // Цветные металлы. – 2014. – № 9. – С. 38-44.

75. **Производство катодной меди электроэкстракцией в ОАО «Кольская ГМК»** / Д. Б. Максимов, А. В. Захаров, И. Э. Мальц, О. А. Хомченко и др. // Цветные металлы. – 2013. – № 10. – С. 65-68.

76. **Moskalyk, R. R.** Review of copper pyrometallurgical practice: today and tomorrow / R. R. Moskalyk, A. M. Alfantazi // Minerals Engineering. – 2003. – Vol. 16. – P. 893-919.

77. **Резник, И. Д.** Никель: в 3 томах. Т. 3 / И. Д. Резник, Г. П. Ермаков, Я. М. Шнеерсон. – Москва: Наука и технологии, 2003. – 608 с.

78. **Schlesinger, M. E.** Extractive Metallurgy of Copper / M. E. Schlesinger, M. J. King, K. C. Sole, W. G. Davenport. – Elsevier Ltd., 2011. – 456 с.

79. **Crundwell, F. K.** Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals / F. K. Crundwell, M. S. Moats, T. G. Robinson, W. G. Davenport. – Elsevier Ltd., 2011. – 610 с.

80. **Процессы и аппараты цветной металлургии** / С.С. Набойченко, Н.Г. Агеев, С.В. Карелов, С.В. Мамяченков и др.. под редакцией С. С. Набойченко. – Екатеринбург: Изд-во УГТУ, 1997. – 655 с.

81. **Производство никеля и кобальта: информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям** / Бюро НДС. – Москва: Бюро НДС, 2016. – 194 с.

82. **Березовский, П. В.** Экономическая оценка вторичных минеральных ресурсов / П. В. Березовский. – Санкт-Петербург: Изд-во СПГГИ (ТУ), 2006. – 163 с.

83. **Додин, Д. А.** Суперкрупные техногенные месторождения платиновых металлов / Д. А. Додин, В. М. Изойтко // Обогащение руд. – 2006. – № 6. – С. 19-23.

84. **Петров, Г. В.** Обзор способов вовлечения в переработку техногенных платиносодержащих отходов горно-металлургического комплекса / Г. В. Петров, М. Ламин дит Ладжи Диаките // Обогащение руд. – 2012. – № 1. – С. 25-28.

85. **Петров, Г. В.** Извлечение благородных металлов методом концентрирования из техногенного сульфидного медно-никелевого сырья / Г. В. Петров, М. Ламин дит Ладжи Диаките, В. Н. Ковалев // Metallurg. – 2012. – № 3. – С. 75-78.

86. **Ковалев, В. Н.** Современные технологии концентрирования платиновых металлов из техногенных отходов переработки сульфидных медноникелевых руд / В. Н. Ковалев // Записки Горного института. – 2011. – Т. 189. – С. 284-287.

87. **Паньшин, А. М.** Оценка и потенциальные возможности переработки различных отходов металлургического производства / А. М. Паньшин, П. А. Козлов // Экология и промышленность России. – 2013. – № 9. – С. 21-23.

88. **Касиков, А. Г.** Эколого-экономический подход к решению задачи утилизации металлургических отходов медно-никелевого производства / А. Г. Касиков // Инженерная экология. – 2002. – № 4. – С. 52-60.

89. **Баймаков, Ю. В.** Электролиз в гидрометаллургии / Ю. В. Баймаков, А. И. Журин. – Москва : Metallurgizdat, 1963. – 616 с.

90. **Маргулис, Е. В.** Щелочное выщелачивание свинца при комплексной гидрометаллургической переработке свинцово-цинковых возгонов / Е. В. Маргулис, Э. А. Арчинова // Цветные металлы. – 1989. – № 3. – С. 49-51.

91. **Маргулис, Е. В.** Гидрометаллургическое извлечение свинца из кеков и пылей / Е. В. Маргулис, Н. В. Ходов // Цветные металлы. – 1990. – № 6. – С. 29-30.

92. **Şahin, M.** Cleaning of high lead-bearing zinc leaching residue by recovery of lead with alkaline leaching / M. Şahin, M. Erdem // Hydrometallurgy. – 2015. – Vol. 153. – P. 170-178.

93. **Сергеев, В. А.** Разработка технологии комплексной переработки тонких пылей с применением оксиэтилдендифосфоновой кислоты: специальность 05.16.02 «Металлургия черных, цветных и редких металлов»: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Сергеев Василий Анатольевич. – Екатеринбург, 2013. – 23 с.

94. **Переработка техногенных свинецсодержащих промпродуктов с использованием растворов комплексообразователей** / Ю.Ф. Сергеева, С.В. Мамяченков, В.А. Сергеев, Н.Р. Галлямова // Metallurg. – 2013. – № 1. – С. 83-85.

95. **Гидрометаллургическая технология переработки тонких пылей медеплавильного производства с использованием комплексообразующего реагента** / Ю. Ф. Сергеева, С. В. Мамяченков, В. А. Сергеев, С. В. Карелов [и др.] // Цветные металлы. – 2013. – № 8. – С. 79-82.

96. **Струнников, С. Г.** Гидрометаллургические схемы переработки свинцовых концентратов / С. Г. Струнников, Ю. А. Козьмин // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – № 13. – С. 483-490.

97. **Aydogan, S.** Kinetics of galena dissolution in nitric acid solutions with hydrogen peroxide / S. Aydogan, M. Erdemoglu, G. Ucar, A. Aras // Hydrometallurgy. – 2007. – Vol. 88. – P. 52-57.

98. **Aras, A.** Determination of leaching conditions of galena / Ali Aras, Tevfik Ağaçayak // Academic Journal of Science. – 2013. – Vol. 2 (1). – P. 67-71.
99. **Карелов, С. В.** Комплексная переработка свинцово-оловянных кеков / С. В. Карелов // Цветная металлургия. – 1994. – № 2. – С. 17-20.
100. **Aydogan, S.** Dissolution kinetics of galena in acetic acid solutions with hydrogen peroxide / S. Aydogan, A. Aras, G. Ucar, M. Erdemoglu // Hydrometallurgy. – 2007. – Vol. 89. – P. 189-195.
101. **Сорокина, В. С.** Гидрометаллургический способ переработки свинцового сырья ацетатными растворами / В. С. Сорокина, М. П. Смирнов // Цветные металлы. – 1990. – № 6. – С. 28-29.
102. **Optimization of brine leaching of metals from hydrometallurgical residue** / Z. Guo, F. Pan, X. Xiao, L. Zhang [et al.] // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2010. – Vol. 20. – P. 2000–2005. - DOI: 10.1016/S1003-6326(09)60408-8.
103. **Optimization of operating parameters and kinetics for chloride leaching of lead from melting furnace slag** / M.H. Golpayegany, A.A. Abdollahzaden // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2017. – Vol. 27. – P. 2704-2714.
104. **Geidarov, A. A.** Kinetics of leaching of lead sulfate in sodium chloride solutions / A. A. Geidarov, M. M. Akhmedov // Russian Metallurgy (Metally). – 2009. – No. 9. – P. 469-472.
105. **Sinadinovic, D.** Leaching kinetics of lead from lead (II) sulphate in aqueous calcium chloride and magnesium chloride solutions / D. Sinadinovic, Z. Kamberovic, A. Sutic // Hydrometallurgy. – 1997. – Vol. 47 (1). – P. 137-147.
106. **Миронкина, Н. В.** Разработка технологии извлечения неблагородных металлов из исходных концентратов и промпродуктов аффинажного производства : специальность 05.16.02 «Металлургия черных, цветных и редких металлов» : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Миронкина Наталия Викторовна. – Иркутск, 2013. – с. 19.

107. **Bahram, B.** Chloride leaching of lead and silver from refractory zinc plant residue / B. Bahram, M. Javad // *Research Journal of Chemistry and Environment*. – 2011. Vol. 15 (2). – P. 1-8.

108. **Chloride leaching of silver and lead from a solid residue after atmospheric leaching of flotation copper concentrates** / T. Chmielewski, K. Gibas, K. Borowski, Z. Adamski [et al.] // *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. – 2017. – Vol. 53 (2). – P. 893-907.

109. **Выщелачивание полиметаллических руд серноокислотно-хлоридными растворами с добавкой некоторых реагентов** / Ю. И. Кондратьев, И. Ю. Кондратьева, А. В. Мирецкий, З. В. Малиева // *Известия вузов. Цв. металлургия*. – 2006. – № 4. – С. 34-37.

110. **Raghavan, R.** Hydrometallurgical processing of lead-bearing materials for the recovery of lead and silver as lead concentrate and lead metal / R. Raghavan, P. K. Mohanan, S. R. Swarnkar // *Hydrometallurgy*. – 2000. – Vol. 58. – P. 103-116.

111. **Изучение растворимости сульфата свинца и хлорида серебра в растворах хлористого натрия** / Н. В. Миронкина, О. Н. Вязовой, А. Д. Михнев, А. И. Рюмин // *Вестник Сибирского государственного аэрокосмического университета им. М. Ф. Решетнева*. – 2006. – С. 82-86.

112. **Выделение свинца из растворов выщелачивания** / Н. В. Миронкина, А. Д. Михнев, Н. В. Марченко, О. В. Сочнева // *Промышленные и бытовые отходы. Проблемы хранения, захоронения, утилизации, контроля : материалы X Международной научно-практической конференции*. – Пенза, 2006. – С. 48.

113. **Миронкина, Н. В.** Соосаждение благородных металлов в сульфат свинца / Н. В. Миронкина, А. И. Рюмин, Г. А. Соркинова // *Цветные металлы*. – 2009. – № 7. – С. 48-49.

114. **Дьякова, Л. В.** Экстракционная очистка от свинца хлоридных растворов кобальтового производства / Л. В. Дьякова, А. Г. Касиков // *Труды Кольского научного центра РАН*. – 2015. – № 5 (31). – С. 128-130.

115. **Патент № 2393244** Российская Федерация, МПК С22В 13/00, 3/24 (2006.01). Способ извлечения ионов свинца  $Pb^{2+}$  из кислых растворов: № 2008148641/02 : заявл. 09.12.2008 : опубл. 27.06.2010, Бюл. № 18 / Воропанова Л. А. [и др.]. – *Электронная копия доступна на сайте Федерального института промышленной собственности // ФИПС : [сайт]. – URL: <https://www.fips.ru/iiss/document.xhtml?faces-redirect=true&id=0053b53762888f4e9b7c3a8c5f4e21e0>* (дата обращения: 30.10.2023).

116. Научно-техническая продукция по договору № 3388 «Оказание услуг по сопровождению пуска в работу участка переработки Рb-содержащих пылей РЦ». Пусковой регламент для передела очистки от свинца пыли рафцеа и узла извлечения серебра. – Апатиты, 2017. – 53 с.

117. **Промышленные испытания технологии извлечения свинца из пыли от обжига никелевого концентрата в печах кипящего слоя** / Д. П. Тюкин, А. Г. Касиков, Н. С. Арешина, К. М. Волчек // Цветные металлы. – 2018. – № 10. – С. 35-40.

118. **Патент № 2077599** Российская Федерация, МПК6 С22В 11/00, 7/00. Способ выделения серебра из отходов, содержащих тяжелые цветные металлы : № 94028189/02 : заявл. 27.07.94 : опубл. 20.04.97, Бюл. № 11 / Касиков А. Г. [и др.] . Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. – *Электронная копия доступна на сайте Федерального института промышленной собственности // ФИПС : [сайт]. – URL: <https://www.fips.ru/iiss/document.xhtml?faces-redirect=true&id=59c46864fc18f926a3f10b6d878cf496>* (дата обращения: 30.10.2023).

119. **Полянский, Н. Г.** Аналитическая химия элементов. Свинец / Н. Г. Полянский. – Москва : Наука, 1986. – 357 с.

120. **Климов, Н. И.** Исследования по выщелачиванию тонкой пыли от обжига никелевого концентрата АО «Кольская ГМК» / Н. И. Климов, А. Г.

Касиков // Труды Кольского научного центра РАН. Серия «Химия и материаловедение». – 2017. – № 5, В. 1. – С. 77-83.

121. **Романтеев, Ю. П.** Металлургия свинца / Ю. П. Романтеев, А. Н. Федоров, С. В. Быстров, А. А. Комков. – Москва : Учеба, 2005. – 2014 с.

122. **Меретуков, М. А.** Процессы жидкостной экстракции в цветной металлургии / М. А. Меретуков. – Москва : Металлургия, 1985. – 221 с.

123. **Касиков, А. Г.** Экстракционное извлечение свинца (II) смесями на основе третичных аминов из хлоридных никелевых растворов / А. Г. Касиков, Л. В. Дьякова, Е. Г. Багрова // ЖПХ. – 2017. – Т. 90, вып. 5. – С. 629-634.

124. **Адеева, Л. Н.** Сорбция платины (IV) и палладия (II) на хелатной смоле Purolite S920 / Л. Н. Адеева, А. В. Миронов // Вестник Омского университета. – 2013. – № 4 (70). – С. 128-131.

125. **Адеева, Л. Н.** Электрохимическое извлечение платины со смолы Purolite S920 / Л. Н. Адеева, А. В. Миронов, В. Ф. Борбат // Цв. металлы. – 2014. – № 2. – С. 55-57.

126. **Арешина, Н. С.** Сорбция благородных металлов и халькогенов из растворов выщелачивания пыли от обжига сульфидного никелевого концентрата / Н. С. Арешина, А. Г. Касиков // Труды Кольского научного центра. Химия и материаловедение. Вып. 2. III Всероссийская научная конференция с международным участием, посвященная 60-летию ИХТРЕМС ФИЦ КНЦ РАН «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов». Ч. 1. – Апатиты, 2018. – С. 208-211.

127. **Мельников, А. М.** Изучение ионообменных равновесий и кинетики сорбции ионов платины (II, IV) и родия (III) в хлоридных и сульфатнохлоридных растворах с целью их разделения и концентрирования: специальность 02.00.04 «Физическая химия»: автореферат на соискание ученой степени кандидата технических наук / Мельников Алексей Михайлович. – Красноярск, 2013. – 21 с.

128. **First natural pharmacosiderite-related titanosilicates and their ion-exchange properties** / V. N. Yakovenchuk, E. A. Selivanova, G. Yu. Ivanyuk, Ya.



A. Pakhomovsky [et al] // Minerals as advanced materials I; edited by S.V. Krivovichev. – Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008. – P. 27-35.

129. **Патент № 2625118 С1** Российская Федерация, МПК С01G 23/00, С01В 33/32, С30В 29/34. Способ получения модифицированного титаносиликата фармакосидеритового типа : № 2016121043 : заявл. 27.05.2016 : опубл. 11.07.2017 / Н. Ю. Яничева, Я. Ю. Ганичева, А. Г. Касиков [и др.] ; заявитель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук (ИХТРЭМС КНЦ РАН). *Электронная копия доступна на сайте Федерального института промышленной собственности // ФИПС : [сайт]. – URL: <https://www.fips.ru/iiss/document.xhtml?faces-redirect=true&id=3b8c3af4bdad8fe9e3ac56a55f599164>* (дата обращения: 30.10.2023).

130. **Самбуров Г.О.** Сорбция гидразиния синтетическими аналогами иванюкита и фожазита / Г.О. Самбуров, В.В. Рамзайцева, Ю.Г. Киселев // Труды Кольского научного центра РАН, 2019. – Т.10. – №1-3. – С.291-296.

131. **Лучинский, Г.П.** Химия титана / Г.П. Лучинский – Изд-во «Химия», 1971 г.

132. **ГОСТ 25702.14-83** Концентраты редкометаллические. Методы определения двуокиси титана // М.: Издательство стандартов, 1994.

133. **ГОСТ 19503-88** Гидразин-гидрат технический // М.: Издательство стандартов, 1988.

134. **Патент № SU592756A1.** Способ разложения сфеновых концентратов : № SU752126325A : заявл. 21.04.1975 : опубл. 15.08.1978 / Давид Лазаревич Мотов, Галина Константиновна Максимова, Людмила Александровна Илюшкина – 4 с.

135. Авторское свидетельство № 1331828 А1 СССР, МПК С01G 23/00, С09С 1/36. Способ переработки сфенового концентрата : № 4009670 : заявл.

20.01.1986 : опубл. 23.08.1987 / Д. Л. Мотов, Л. Г. Герасимова, А. Г. Артеменков [и др.].

136. Патент № 668878. Способ получения сульфата титанила и аммония из железосодержащих сернокислых растворов : № 2017570/23-26 : заявл. 23.04.73 : опубл. 25.06.79 / Д.Л. Мотов, Л.Г. Герасимова, Л.П. Тюркина – 2 с.

137. З-ка № 2016121043 РФ, МПК C01G 23/00, C01B 33/32, C30B 29/34, B01J 20/10, 20/02, 20/30 (2006.01). Способ получения модифицированного титаносиликата фармакосидеритового типа / Яничева Н.Ю., Ганичева Я.Ю., Касиков А.Г., Яковенчук В.Н., Николаев А.И., Калашникова Г.О., Иванюк Г.Ю.; Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра РАН. – № 2016121043/05; заявл. 27.05.16. (5/16), решение о выдаче 01.06.17.

138. ГОСТ 2184-2013 Кислота серная техническая // М.: Стандартиформ. – 2019.

139. Черепанов, В. А. Химическая кинетика : [учеб. пособие] / В. А. Черепанов, Т. В. Аксенова ; М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2016. – 132 с.

## Приложение 1

УТВЕРЖДАЮ

Начальник Инженерного центра  
АО «Кольская ГМК»

  
«25» сентября 2022г.

  
В.В. Козлов  
АО «Кольская ГМК»

УТВЕРЖДАЮ

Зам. ген. директора ФИЦ КНЦ РАН

  
«31» сентября 2022г.

  
Е.А.Боровичев

### ОТЗЫВ НА ИСПЫТАНИЯ

сорбционных характеристик неорганических сорбентов, синтезированных в  
Центре наноматериаловедения Федерального исследовательского центра  
«Кольский научный центр Российской Академии наук»

Настоящий акт составлен о том, что в течение 2021г. в Центре наноматериаловедения КНЦ РАН были проведены испытания сорбционных характеристик неорганических сорбентов, синтезированных в Федеральном исследовательском центре «Кольский научный центр Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ РАН), г. Апатиты. Всего было испытано 3 образца сорбентов:

- образец №1 – SIV (синтетический аналог иваноюкита). Получен путем гидротермального синтеза по технологии, предусматривающей использование в качестве титанового прекурсора аммонийной соли оксосульфата титана, производитель – ФИЦ КНЦ РАН, Патент RU 2625118 и 2568699, Россия;

- образец №2 – AM-4 (синтетический аналог линтисита). Получен путем ступенчатого гидротермального синтеза по технологии, предусматривающей использование в качестве титанового прекурсора аммонийной соли оксосульфата титана, производитель – ФИЦ КНЦ РАН, Патент RU 2567314, Россия;

- образец №3 – SL3 (протонированная форма синтетического аналога линтисита). Получен на основе AM-4 в результате его предварительной обработки раствором соляной кислоты, производитель – ФИЦ КНЦ РАН, Патент RU 2567314, Россия.

Морфология сорбентов - мелкокристаллические порошки белого цвета.

### Методика испытаний

Сорбционные характеристики образцов определяли на примере сорбции микропримесей свинца из модельных и технологических водных растворов, содержащих свинец. Эксперименты проводили при постоянном перемешивании в течение 4 часов и комнатной температуре. Навеска сорбентов составляла 0,5 г и 0, 25 г для опыта 1 и 2, соответственно, объем раствора - 50 мл (для опыта 1) и 25 мл (для опыта 2). По окончании эксперимента твердую фазу сорбента отделяли от раствора центрифугированием, промывали трехкратным объемом дистиллированной воды при распулывании с дальнейшим центрифугированием. В растворах после сорбции с использованием метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICP AES, Optima 2100 DV, PerkinElmer) определяли содержание сорбированных и десорбированных катионов. На основании полученных данных рассчитывали сорбционную емкость сорбента Q и степень извлечения R по уравнению 1 и 2 соответственно:

$$Q = \frac{V \cdot (C_0 - C)}{m} \quad (1),$$

где Q – сорбционная емкость СОЕ, мг/г;

V – объем раствора, см<sup>3</sup>;

$C_0$  и  $C$  – концентрация (мг/л) компонента в растворе до и после сорбции, соответственно;  
 $m$  – масса навески, г.

$$R = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100(2),$$

где  $R$  – степень извлечения компонента, %;

$C_0$  и  $C$  – концентрация (мг/л) компонента в растворе до и после сорбции, соответственно.

### Результаты испытаний

#### Опыт 1. Сорбция свинца из модельных растворов

Для изучения сорбционного поведения образцов по отношению к катионам  $Pb^{2+}$  были приготовлены модельные растворы нитрата свинца (II) трех различных концентраций: 0,39 г/л, 0,88 г/л и 1,79 г/л по  $Pb^{2+}$ . Опыт проводили в статическом режиме, на магнитной мешалке при 100 об/мин в течение 4 часов при комнатной температуре. Масса навески сорбентов составляла 0,5 г., соотношение Т:Ж = 1:100. Твердую фазу сорбента после сорбции отделяли от раствора центрифугированием в течение 15 минут при 3500 об/мин. В фильтрате определяли содержание  $Pb^{2+}$  и  $Na^+$ .

Таблица 1. Сорбционное поведение сорбентов по отношению к катионам свинца из модельного раствора  $Pb(NO_3)_2$

	$C(Pb^{2+})$ , г/л	$C(Na^+)$ , г/л	$Q_{Pb}$ , мг/г	$R_{Pb}$ , %	$n(Na)/n(Pb)$
<b>Сорбция из раствора <math>C_0(Pb^{2+}) = 0,39</math> г/л</b>					
Исходный	0.39	0.002			
SIV	0.009	0.60	71.93	97.72	14.17
SL3	0.31	0.001	16.43	20.51	0.04
AM-4	0.001	0.19	78.58	99.80	4.39
<b>Сорбция из раствора <math>C_0(Pb^{2+}) = 0.88</math> г/л</b>					
Исходный	0.88	0			
SIV	0.004	0.60	169.26	99.60	6.16
SL3	0.80	0.001	23.51	9.09	0.03
AM-4	0.001	0,25	168.77	99.90	2.56
<b>Сорбция из раствора <math>C_0(Pb^{2+}) = 1,79</math> г/л</b>					
Исходный	1.79	0			
SIV	0.0003	0.61	356.31	99.99	3.07
AM-4	0.0009	0.38	637.59	99.95	1.91

Образцы SIV и AM-4 отлично проявили себя в качестве сорбентов свинца из его модельных водных растворов, причем при повышении концентрации сорбата в растворе значения сорбционной емкости и степени извлечения возрастают. SL3 проявил слабую сорбционную активность по отношению к свинцу, в связи с чем далее не рассматривался в качестве сорбента для извлечения свинца из подобных растворов.

#### Опыт 2. Сорбция катионов свинца из промежуточного технологического водного раствора КГМК, содержащего микропримеси свинца

Сорбцию проводили из промежуточных водных растворов КГМК в соответствии с представленной в описании методикой испытания.

Свойства сорбентов изучали по отношению к двум растворам с разной концентрацией свинца и натрия при содержании  $Cl^-$  ионов порядка 200 г/л. Эксперименты необходимы для понимания возможности применения выбранных сорбентов для доочистки растворов от микропримесей свинца с целью его полного удаления.

Таблица 2. Исходный состав реальных промежуточных технологических растворов

	Начальная концентрация Pb <sup>2+</sup> , мг/л	Начальная концентрация Na <sup>+</sup> , г/л	Концентрация свинца после сорбции, мг/л		Q, мг/г	R, %
			SIV	AM-4		
Раствор 1	23.70	46.8	SIV	<0.03	2.37	99.9
			AM-4	0.11	2.36	99.5
Раствор 2	56.23	16.85	SIV	55.04	0.12	2.12
			AM-4	55.68	0.06	0.98

Из раствора 1 образец SIV способен извлечь 99,5% от исходного содержания свинца в растворе (Q = 2,36 мг/г), AM-4 способен извлечь 99,9% от исходного содержания свинца в растворе (Q = 2,37 мг/г).

Из раствора 2 оба сорбента извлекают свинец в незначительном количестве.

### Заключение

1. Образцы титаносиликатных сорбентов, синтезированных в ФИЦ КНЦ РАН, способны проявлять сорбционные свойства по отношению к свинцу как в модельных растворах нитрата свинца, так и в реальных промежуточных технологических растворах металлургического производства КГМК.
2. Полученные результаты сорбции свинца являются интересными с точки зрения проведения доочистки технологических растворов предприятия от примеси свинца.
3. В ходе экспериментов все образцы титаносиликатов сохранили свою морфологию и кристалличность.
4. Образцы неорганических сорбентов, синтезированных в ФИЦ КНЦ РАН, могут быть рекомендованы для проведения дальнейших исследований по определению оптимальных условий сорбции свинца из технологических растворов и детального уточнения сорбционных свойств новых титаносиликатных сорбентов по отношению к катионам Ni, Cu, Fe, Ag и др., которые также могут содержаться в растворах металлургического производства.

Старший научный сотрудник  
ЦНМ КНЦ РАН, к.т.н.  
Младший научный сотрудник  
ЛПТиТБА КНЦ РАН, аспирант



Г.О. Калашникова



Г.О. Самбуров

СОГЛАСОВАНО

12.01.2022

Руководитель ЦНМ КНЦ РАН,  
чл.-корр. РАН, д.т.н.



А.И. Николаев

От АО «Кольская ГМК»  
Начальник отдела инициирования  
проектов Инженерного центра, к.т.н.



А.П. Тюкин

## Приложение 2

МПК  
*C22B 11/00* (2006.01)  
*C22B 7/02* (2006.01)  
*C22B 3/10* (2006.01)

### СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СЕРЕБРА ИЗ ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ОТХОДОВ

Изобретение относится к области цветной металлургии, в частности, к гидрометаллургической переработке сырья, содержащего тяжелые цветные и благородные металлы, и может быть использовано для извлечения серебра из растворов выщелачивания пылевидных промежуточных продуктов и отходов.

Переработка тонких пылей никелевого производства, образующихся в результате пирометаллургических процессов на металлургических предприятиях и улавливаемых электрофилтрами при сухой очистке пылегазовых фаз является актуальным вопросом многих аффинажных и металлургических заводов. При переработке бедного серебросодержащего сырья и различных отходов предпочтительными являются методы, позволяющие селективно и максимально полно извлекать серебро из растворов выщелачивания пылей. В связи с этим возникает необходимость эффективной доочистки хлоридных растворов выщелачивания пылей и остатков от первичной обработки пылей от примесей серебра.

В настоящее время активно развиваются и внедряются в промышленность экстракционные и сорбционные методы очистки растворов от благородных металлов с применением органических соединений и органических смол. Наиболее распространенными сорбентами при этом являются твердые анионообменные сорбенты полиаминного типа. Однако данные сорбенты склонны к гидролизу при длительном воздействии концентрированных минеральных кислот и образованию вязких масс. Кроме того, для таких сорбентов часто характерна полидисперсность и наличие примесей.

Известен способ извлечения серебра из пирометаллургических отходов (см. пат. 2164255 РФ, МПК С22В 11/00, 11/02, 7/02, 3/06, (2000.01), 2001), согласно которому исходный материал в виде водорастворимых остатков пылевозгонов аффинажных производств, содержащих хлорид серебра, золото, металлы платиновой группы, неблагородные элементы, подвергают плавке в присутствии флюса, содержащего оксиды щелочного металла на основе силикатов натрия и кальция, сплав с преимущественным содержанием серебра отделяют от шлака, растворяют в растворе азотной кислоты при нагревании, осаждают из азотнокислого раствора гидроксиды металлов-примесей при  $\text{pH}=2-5$ , а нитратный раствор серебра подвергают гидролизу для более полной очистки от примесей металлов платиновой группы.

К недостатком данного способа следует отнести то, что очистка нитратного раствора серебра от примесей серебра и металлов платиновой группы осуществляется только за счет гидролитической очистки при дополнительном расходе реагентов и нагревании раствора, что увеличивает энергозатратность способа и не позволяет достичь максимальной доочистки нитратного раствора от примесей серебра.

Известен также выбранный в качестве прототипа способ извлечения серебра из пирометаллургических отходов (см. пат. 2092597 РФ, МПК С22В 11/00 (1995.01), 1997), включающий обработку пылевидных отходов пирометаллургии, содержащих благородные металлы, раствором хлорида железа (III) концентрацией 50-300 г/л при  $\text{pH}$  не менее 1, сорбцию извлеченных в раствор серебра и золота с использованием в качестве сорбента анионообменной смолы полиаминного типа, содержащей вторичные и третичные аминогруппы, и десорбцию благородных металлов из насыщенного сорбента раствором тиомочивины и минеральной кислоты с последующим выделением металлов из полученного раствора цементацией. Длительность извлечения серебра из раствора выщелачивания в сорбент достигает 24 часов при степени извлечения 74%, а продолжительность десорбции серебра - 10 часов.

Известный способ характеризуется недостаточно высокой степенью извлечения серебра из раствора выщелачивания и относительно высокой длительностью извлечения серебра из раствора выщелачивания и десорбции серебра, а используемые для сорбции органические анионообменные смолы загрязняют сточные воды, нанося вред экологии. К недостаткам способа следует также отнести невозможность применения насыщенного органического сорбента в качестве функционального материала.

Настоящее изобретение направлено на достижение технического результата, заключающегося в повышении технологичности способа за счет увеличения степени извлечения серебра из раствора выщелачивания, снижения длительности сорбции и десорбции и обеспечения возможности использования насыщенного сорбента в качестве функционального материала, а также в повышении экологичности способа.

Технический результат достигается тем, что в способе извлечения серебра из пирометаллургических отходов, включающем обработку пылевидных отходов концентрированным хлоридным раствором с образованием раствора выщелачивания, выделение серебра сорбцией из раствора выщелачивания и десорбцию серебра концентрированным раствором минеральной кислоты согласно изобретению, обработку пылевидных отходов ведут раствором хлорида натрия концентрацией 90-250 г/л с образованием раствора выщелачивания, содержащего не более 1 г/л серебра, сорбцию проводят неорганическим титаносиликатным сорбентом при отношении Т:Ж=1:60-250 в течение 2-4 часов с отделением насыщенного сорбента, а десорбцию серебра ведут раствором азотной кислоты концентрацией 150-200 г/л с последующей сушкой очищенного сорбента.

Технический результат достигается также тем, что в качестве пылевидных отходов используют пыли от обжига никелевого концентрата.

Технический результат достигается также и тем, что в качестве титаносиликатного сорбента используют соединение каркасного типа  $\text{Na}_4\text{Ti}_4(\text{OH})\text{O}_3[\text{SiO}_4]_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{Na}_3(\text{Na},\text{H})\text{Ti}_2\text{O}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .



На достижение технического результата направлено то, что в качестве титаносиликатного сорбента используют соединение каркасного типа модифицированное ионами гидразиния ( $N_2H_5$ )<sup>+</sup>.

На достижение технического результата направлено также то, что в осиликатного сорбента используют соединение слоистого типа

На достижение технического результата направлено также и то, что сушку очищенного сорбента ведут при температуре 60-70°C.

Существенные признаки заявленного изобретения, определяющие объем правовой защиты и достаточные для получения вышеуказанного технического результата, выполняют функции и соотносятся с результатом следующим образом.

Проведение обработки пылевидных отходов раствором хлорида натрия концентрацией 90-250 г/л обеспечивает выделение в осадок до 70% серебра и образование раствора выщелачивания, содержащего около 1 г/л серебра, преимущественно не более 1 г/л серебра. Обработка отходов раствором хлорида натрия концентрацией менее 90 г/л существенно снижает извлечение серебра в раствор, а обработка раствором хлорида натрия концентрацией более 250 г/л не приводит к дальнейшему увеличению перехода серебра в раствор, но увеличивает расход реагентов и энергии, связанной с возрастающей вязкостью растворов.

Проведение сорбции серебра неорганическим титаносиликатным сорбентом при отношении Т:Ж=1:60-250 в течение 2-4 часов позволяет достичь степени извлечения серебра 80-87% без дополнительного нагревания остатка от раствора выщелачивания пылей. Сорбция серебра при содержании жидкой фазы в указанном соотношении менее 60 в течение менее 2 часов не позволяет достичь высокой степени извлечения серебра из раствора, а сорбция при содержании жидкой фазы в соотношении более 250 в течение более 4 часов не приводит к увеличению степени извлечения серебра.

Десорбция серебра раствором азотной кислоты концентрацией 150-200 г/л обеспечивает высокое концентрирование серебра в растворе и способствует повторному применению сорбента. Десорбция серебра раствором азотной кислоты концентрацией менее 150 г/л не обеспечивает полной очистки отработанного сорбента от извлеченного серебра, а десорбция раствором азотной кислоты концентрацией более 200 г/л нежелательна в связи с возможным разрушением структуры титаносиликатного сорбента, что сделает невозможным его повторное применение.

Сушка очищенного сорбента позволяет эффективно удалить адсорбированную воду с поверхности частиц сорбента и получить титаносиликатный сорбент заданного состава, пригодный для повторного использования.

Совокупность вышеуказанных признаков необходима и достаточна для достижения технического результата изобретения, заключающегося в увеличении степени извлечения серебра из раствора выщелачивания, снижении длительности сорбции и десорбции и обеспечении возможности использования насыщенного сорбента в качестве функционального материала, что повышает технологичность способа, а также в повышении экологичности способа.

В частных случаях осуществления изобретения предпочтительны следующие операции и режимные параметры.

Использование в качестве пылевидных отходов пыли от обжига никелевого концентрата обусловлено необходимостью их доочистки от примесей серебра и возможностью улучшения комплексной переработки пылей, и качества сточных вод.

Использование в качестве титаносиликатного сорбента соединения  $\text{Na}_4\text{Ti}_4(\text{OH})\text{O}_3[\text{SiO}_4]_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{Na}_3(\text{Na},\text{H})\text{Ti}_2\text{O}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  каркасного типа, являющихся синтетическими аналогами природных минералов иванюкита и линтисита, позволяет снизить временные и энергетические затраты на извлечение серебра из раствора выщелачивания за счет большей устойчивости

этих сорбентов в агрессивных средах, а также уменьшить загрязнение окружающей среды продуктами разрушения сорбентов.

Модифицирование соединения каркасного типа  $\text{Na}_4\text{Ti}_4(\text{OH})\text{O}_3[\text{SiO}_4]_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ионами гидразиния  $(\text{N}_2\text{H}_5)^+$  позволяет селективно извлекать серебро из раствора выщелачивания и восстанавливать его в металлической форме на поверхности частиц сорбента. Это способствует использованию насыщенного сорбента в качестве функционального материала в области фотокатализа и сорбции ионов йода.

Использование в качестве титаносиликатного сорбента соединения слоистого типа, являющегося синтетическим аналогом протонированной формы природного минерала линтисита позволяет селективно извлекать из раствора выщелачивания серебро на более устойчивом к кислым средам сорбенте.

Сушка очищенного сорбента при температуре 60-70°C обеспечивает эффективное удаление адсорбированной воды с поверхности частиц сорбента и получение титаносиликата заданного состава. Проведение сушки очищенного сорбента при температуре ниже 60° значительно увеличивает время сушки, а проведение сушки сорбента при температуре выше 70°C нежелательно по причине повышения энергозатрат для проведения процесса.

Вышеуказанные частные признаки изобретения позволяют осуществить способ в оптимальном режиме с точки зрения повышения технологичности и экологичности способа.

Сущность предлагаемого способа может быть проиллюстрирована следующими Примерами.

**Пример 1.** Производят извлечение серебра из пирометаллургических отходов. Обрабатывают пылевидные отходы от обжига никелевого концентрата массой 125 г хлоридным раствором натрия концентрацией 90 г/л с образованием раствора выщелачивания с  $\text{pH}=0,9$ , содержащего 0,85 г/л серебра. Из раствора выщелачивания серебро выделяют сорбцией неорганическим титаносиликатным сорбентом в течение 2 часов при

отношении Т:Ж=1:60 и постоянном перемешивании со скоростью 120 об/мин с последующим отделением насыщенного сорбента центрифугированием в течение 15 минут при скорости вращения ротора 2500 об/мин и декантации жидкой фазы. В качестве титаносиликатного сорбента используют соединение каркасного типа  $\text{Na}_4\text{Ti}_4(\text{OH})\text{O}_3[\text{SiO}_4]_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Степень извлечения серебра из раствора выщелачивания составляет 85% при обеспечении его остаточной концентрации 0,014 г/л. После завершения сорбции производят десорбцию серебра раствором азотной кислоты концентрацией 150 г/л в течение 8 часов с последующей сушкой очищенного сорбента при температуре 60°C и его возвратом на операцию извлечения серебра из раствора выщелачивания, что позволяет сократить производство новых партий сорбента, их переработку и улучшить экологию.

**Пример 2.** Производят извлечение серебра из пирометаллургических отходов. Обрабатывают пылевидные отходы от обжига никелевого концентрата массой 125 г хлоридным раствором натрия концентрацией 150 г/л с образованием раствора выщелачивания с  $\text{pH}=1,0$ , содержащего 0,95 г/л серебра. Из раствора выщелачивания серебро выделяют сорбцией неорганическим титаносиликатным сорбентом в течение 2 часов при отношении Т:Ж=1:150, постоянном перемешивании со скоростью 120 об/мин и отделением насыщенного сорбента центрифугированием. В качестве титаносиликатного сорбента используют соединение каркасного типа выщелачивания составляет 86,32% при обеспечении его остаточной концентрации 0,013 г/л. После завершения сорбции производят десорбцию серебра раствором азотной кислоты концентрацией 180 г/л в течение 4 часов с последующей сушкой очищенного сорбента при температуре 65°C и его возвратом на операцию извлечения серебра из раствора выщелачивания.

**Пример 3.** Производят извлечение серебра из пирометаллургических отходов. Обрабатывают пылевидные отходы от обжига никелевого концентрата массой 125 г хлоридным раствором натрия концентрацией 250 г/л

с образованием раствора выщелачивания с  $\text{pH}=1,2$ , содержащего 1,0 г/л серебра. Из раствора выщелачивания серебро выделяют сорбцией неорганическим титаносиликатным сорбентом при отношении Т:Ж=1:250 в течение 4 часов при постоянном перемешивании со скоростью 120 об/мин с последующим отделением насыщенного сорбента центрифугированием. В качестве титаносиликатного сорбента используют соединение слоистого типа выщелачивания составляет 86%, при обеспечении его остаточной концентрации 0,013 г/л. После завершения сорбции производят десорбцию серебра раствором азотной кислоты концентрацией 200 г/л в течение 4 часов с последующей сушкой очищенного сорбента при температуре 65°C и его возвратом на операцию извлечения серебра из раствора выщелачивания.

Насыщенный серебром сорбент  $(\text{Ag}_{0,4}, \text{H}_{3,6})\text{Ti}_2\text{O}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  может быть использован в качестве функционального материала для связывания ионов йода из водных растворов его солей. Сорбционная емкость насыщенного серебром сорбента по йоду составляет 14 мг/г.

**Пример 4.** Производят извлечение серебра из пирометаллургических отходов. Обработывают пылевидные отходы от обжига никелевого концентрата массой 125 г концентрированным хлоридным раствором натрия концентрацией 230 г/л с образованием раствора выщелачивания с  $\text{pH}=1,1$ , содержащего 0,95 г/л серебра. Из раствора выщелачивания серебро выделяют сорбцией неорганическим титаносиликатным сорбентом в течение 4 часов при отношении Т:Ж=1:250 и постоянном перемешивании со скоростью 120 об/мин с последующим отделением насыщенного сорбента центрифугированием. В качестве титаносиликатного сорбента используют соединение каркасного типа  $\text{Na}_4\text{Ti}_4(\text{OH})\text{O}_3[\text{SiO}_4]_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , модифицированное ионами гидразиния 87% при обеспечении его остаточной концентрации 0,012 г/л. После завершения сорбции производят десорбцию серебра раствором азотной кислоты концентрацией 200 г/л в течение 8 часов с последующей сушкой

очищенного сорбента при температуре 70°C и его возвратом в процесс извлечения серебра.

Таким образом, приведенные Примеры показывают, что предлагаемый способ позволяет при меньшей длительности сорбции и десорбции серебра обеспечить достаточно высокое (до 87%) извлечение серебра из раствора выщелачивания. Способ по сравнению с прототипом является более экологичным, благодаря использованию неорганического титаносиликатного сорбента. Способ согласно изобретению, позволяет использовать насыщенный сорбент в качестве функционального материала для связывания ионов йода из водных растворов его солей. Он относительно прост и может быть реализован в промышленных условиях с привлечением стандартного оборудования.

### Приложение 3

Химический состав СТА, полученной на пилотной установке (масс-спектрометр Perkin Elmer ELAN 9000 DRC-e)

Элемент	Концентрация, мг/кг	
	СТА	Титанит
<b>Li</b>	0,196	2,647
<b>Be</b>	0,00700	0,330
<b>B</b>	<10	<10
<b>Na</b>	217,6	5966
<b>Mg</b>	97,56	563,92
<b>Al</b>	3263	5778
<b>Si</b>	<10	не определяли
<b>P</b>	477,4	2796
<b>K</b>	1177	4355
<b>Ca</b>	не определяли	не определяли
<b>Sc</b>	<10	<10
<b>Ti</b>	114811	222501
<b>V</b>	3,758	513,7
<b>Cr</b>	159,1	5,149
<b>Mn</b>	37,34	416,7

Элемент	Концентрация, мг/кг	
	СТА	Титанит
<b>Co</b>	0,129	4,050
<b>Cu</b>	58,08	110,4
<b>Zn</b>	<10	99,74
<b>Ga</b>	0,801	25,32
<b>Ge</b>	<10	6,916
<b>As</b>	0,0521	71,71
<b>Rb</b>	6,170	25,18
<b>Sr</b>	1,689	4073
<b>Y</b>	0,160	261,6
<b>Zr</b>	26,80	1888
<b>Nb</b>	73,40	3201
<b>Mo</b>	0,0530	3,097
<b>Ag</b>	0,841	10,50
<b>Cd</b>	0,0113	0,561
<b>In</b>	<1	<1
<b>Sn</b>	0,512	13,52
Элемент	Концентрация, мг/кг	



	<b>СТА</b>	<b>Титанит</b>
<b>Sb</b>	0,0359	0,347
<b>Cs</b>	0,135	0,275
<b>Ba</b>	0,350	1333
<b>La</b>	0,914	1234
<b>Ce</b>	1,042	2653
<b>Pr</b>	0,0916	296,8
<b>Nd</b>	0,317	1060
<b>Sm</b>	0,0222	172,6
<b>Eu</b>	0,00641	50,59
<b>Gd</b>	0,0390	151,4
<b>Tb</b>	<0,001	19,77
<b>Dy</b>	0,0101	85,01
<b>Ho</b>	<0,001	13,11
<b>Er</b>	0,00528	26,32
<b>Tm</b>	<0,001	0,9593
<b>Yb</b>	<0,001	13,11

<b>Элемент</b>	<b>Концентрация, мг/кг</b>
----------------	----------------------------

	<b>СТА</b>	<b>Титанит</b>
<b>Lu</b>	0,00044	1,213
<b>Hf</b>	0,766	55,24
<b>Ta</b>	4,211	264,9
<b>W</b>	0,0926	1,859
<b>Re</b>	0,00412	0,00324
<b>Tl</b>	0,00596	0,00545
<b>Pb</b>	0,266	6,173
<b>Bi</b>	<1	4,565
<b>Th</b>	0,717	141,7
<b>U</b>	0,0488	15,61