**МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО НЕДРОПОЛЬЗОВАНИЮ**

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ИМ. Н.М. ФЕДОРОВСКОГО»**

**РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК**

## НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

**МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВАЯ БАЗА МЕТАЛЛОВ ВЫСОКИХ ТЕХНОЛОГИЙ.**
*ОСВОЕНИЕ, ВОСПРОИЗВОДСТВО, ИСПОЛЬЗОВАНИЕ*

# СБОРНИК ДОКЛАДОВ

**3-4 декабря 2019 г.**

**Москва 2020**

**УДК 553.04:533.493(063)**
**С 23**

**С 23 Труды научно-практической конференции «Минерально-сырьевая база металлов высоких технологий. Освоение, воспроизводство, использование». М.: ФГБУ «ВИМС», 2020, 185 с. ISBN 978-5-6044426-3-0**

В сборнике представлены доклады участников Конференции «Минерально-сырьевая база металлов высоких технологий. Освоение, воспроизводство, использование», состоявшейся 3-4 декабря 2019 г. в ВИМСе. Проблематика Конференции:

- Направления использования металлов высоких технологий
- Минерально-сырьевая база металлов
- Геология, поиски и разведка
- Добыча и переработка
- Перспективы освоения отечественных месторождений

The book includes abstracts of authors for the «Mineral Resource Base of High Technology Metals. Development, Reproduction, Use» Conference (3-4 December, 2019 at VIMS). It covers following issues:

- Metals for high-technology applications
- Mineral resource base of metals
- Geology, prospecting and exploration
- Extraction and processing
- Prospects for the development of domestic deposits

**ОРГАНИЗАТОРЫ КОНФЕРЕНЦИИ**

- Федеральное агентство по недропользованию (Роснедра)
- Федеральное государственное бюджетное учреждение «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского» (ФГБУ «ВИМС»)
- Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук (ИГЕМ РАН)

**Оргкомитет конференции**
***Председатель:*** Аксенов С.А.
***Заместители председателя:*** Бортников Н.С., Машковцев Г.А., Руднев А.В.
***Члены оргкомитета:***
Артамонов М.С., Верчеба А.А., Гришаев С.И., Гуров В.А., Захаров В.Н., Камнев Е.Н., Курков А.В., Петров В.А., Петров В.Л., Рогожин А.А., Сарычев Г.А., Святецкий В.С., Семёнов В.В., Смирнов Л.А., Спиридонов И.Г., Чантурия В.А., Черных А.И.

Все статьи данного сборника представлены в авторской редакции.

**ISBN 978-5-6044426-3-0** **© ФГБУ «ВИМС», 2020 г.**

***Организации – участники конференции***

*Акционерное общество «Всероссийский научно-исследовательский институт химической технологии» (**АО «ВНИИХТ»**), г. Москва*

*Акционерное общество «РУСТИТАН» (**АО «РУСТИТАН»**), г. Москва*

*Акционерное общество «Сибирский научно-исследовательский институт геологии, геофизики и минерального сырья», (**АО «СНИИГГиМС»**), г. Новосибирск*

*Акционерное общество «Чепецкий механический завод» (**АО ЧМЗ**), г. Глазов*

*Государственное Предприятие «Институт минеральных ресурсов» Госкомгеологии РУз (**ГП «ИМР» Госкомгеологии РУз**),*
*г. Ташкент*

*Государственное Предприятие «Центральная лаборатория» Госкомгеологии РУз (**ГП «Центральная лаборатория» Госкомгеологии РУз**),*
*п. Эшонгузар, Ташкентская обл.*

*Государственный научный центр Федеральное государственное унитарное предприятие «Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П.Бардина (**ГНЦ ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина»**), г. Москва*

*Институт общей и неорганической химии АН РУз (**ИОНХ АН РУз**), г. Ташкент*

*Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации (**Минприроды России**), г. Москва*

*Министерство промышленности и торговли Российской Федерации (**Минпромторг России**), г. Москва*

*Обособленное подразделение Институт Химии ФИЦ Коми научного центра Уральского отделения РАН (**Институт химии Коми НЦ УрО РАН**), г. Сыктывкар*

*Обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева (**ИХТРЭМС КНЦ РАН**), г. Апатиты*

*Общество с ограниченной ответственностью «АРМЗ-Сервис» (**ООО «АРМЗ-Сервис»**), г. Москва*

*Общество с ограниченной ответственностью «Исследовательская группа «Инфомайн» (**ООО «ИГ «Инфомайн»**), г. Москва*

*Общество с ограниченной ответственностью «Лаборатория Инновационных Технологий» ГК «Скайград» (**ООО «ЛИТ»**), г. Королёв*

*Общество с ограниченной ответственностью «Научно-производственная компания «Русредмет» (**НПК «Русредмет»**), г. Санкт-Петербург*

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «Московский государственный институт стали и сплавов» (**НИТУ «МИСиС»**), г. Москва*

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева» (**ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева**), г. Москва*

*Федеральное государственное бюджетное учреждение «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им.Н.М. Федоровского» (**ФГБУ «ВИМС»**), г. Москва*

*Федеральное государственное бюджетное учреждение «Гидроспецгеология» (**ФГБУ «Гидроспецгеология»**), г. Москва*

*Федеральное государственное бюджетное учреждение «Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов» (**ФГБУ «ИМГРЭ»**), г. Москва*

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук (**ИГЕМ РАН**), г. Москва*

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова Российской академии наук (**ИМЕТ РАН**), г. Москва*

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем комплексного освоения недр Российской академии наук (**ИПКОН РАН**), г. Москва*

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского Российской академии наук (**ГЕОХИ РАН**), г. Москва*

*Общество с ограниченной ответственностью «ТриАрк Майнинг» (**ООО «ТриАрк Майнинг»**), г. Санкт-Петербург*

# СОДЕРЖАНИЕ


*Стр.*

*Абрамов А.М., Волобуев О.И., Галиева Ж.Н., Соболь Ю.Б., Рогов Г.Ю., Беспрозванных А.С., Чекмарев А.М.* — *КОМПЛЕКСНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ФОСФОГИПСА С ПОЛУЧЕНИЕМ РЗК И ГИПСОВОГО ВЯЖУЩЕГО: РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЯ, ПЕРСПЕКТИВЫ ОСВОЕНИЯ ПРОИЗВОДСТВА* ..... 8

*Аллабергенов Р.Д., Сабиров Х.С., Гуро В.П., Расулова С.Н.* — *ГЕОЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕСУРСЫ МЕТАЛЛОНОСНЫХ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ УЗБЕКИСТАНА И ПУТИ ИХ ОСВОЕНИЯ* ..... 13

*Богатырева Е.В., Ермилов А.Г.* — *ПРОГНОЗИРОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ТАНТАЛИТ-КОЛУМБИТОВ ПОСЛЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ* ..... 18

*Богатырева Е.В., Мельник Ф., Семенов А.А., Кулагин Б.Р., Пудовкина Г.И.* — *ПОЛУЧЕНИЕ КАРБОНАТА НЕОДИМА ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ДЛЯ ОПТИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ* ..... 21

*Быховский Л.З., Пикалова В.С., Лихникевич Е.Г.* — *РЕДКОЗЕМЕЛЬНОЕ И СКАНДИЕВОЕ СЫРЬЕ: АЛГОРИТМ ОСВОЕНИЯ ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ ИСТОЧНИКОВ* ..... 24

*Вацура Ф.Я., Руденко А.А., Трошкина И.Д.* — *РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СКАНДИЯ ПРИ ФРАКЦИОНИРОВАНИИ КОРЫ ВЫВЕТРИВАНИЯ* ..... 34

*Волков А.В., Галямов А.Л., Сидоров А.А.* — *РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ МЕТОДАМИ ГИС ГЕОДИНАМИЧЕСКИХ ОБСТАНОВОК ФОРМИРОВАНИЯ КРУПНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ СТРАТЕГИЧЕСКИХ МЕТАЛЛОВ В АРКТИЧЕСКОЙ ЗОНЕ РОССИИ* ..... 37

*Волков А.И.* — *ПРИМЕНЕНИЕ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ В ЧЁРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ РОССИИ* ..... 45

*Волкова Н.М., Ключарев Д.С.* — *СУРЬМА В ИНТЕРЬЕРЕ ЭПОХИ* ..... 50

*Галиева Ж.Н., Абрамов А.М., Соболь Ю.Б., Геря В.О.* — *РАЗДЕЛЕНИЕ РЗЭ В ЦЕНТРОБЕЖНЫХ ЭКСТРАКТОРАХ: РАЗРАБОТКА УНИВЕРСАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЯ, СОЗДАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА, ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ* ..... 56

*Герасимова Л.Г., Николаев А.И., Артеменков А.Г.* — *ПЕРОВСКИТ – ПЕРСПЕКТИВНОЕ СЫРЬЁ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ТИТАНА И ТИНАНСОДЕРЖАЩЕЙ ПРОДУКЦИИ* ..... 63

*Зубкова М.Ю., Копарулина Е.С., Зиганшин А.Г., Свиридов А.М., Штуца М.Г.* — *ПРОИЗВОДСТВО ГАФНИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ В АО ЧМЗ* ..... 69

*Когарко Л.Н.* — *РУДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ЩЕЛОЧНЫХ МАГМ* ..... 71

*Курков А.В., Мамошин М.Ю., Ануфриева С.И., Авдонин Г.И.* — *НОВАЯ СТРАТЕГИЯ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИЙ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ВЫСОКИХ ТЕХНОЛОГИЙ* ..... 83

*Ключарев Д.С., Михеева Е.Д.* — *ЛИТИЙ И ПОПУТНЫЕ КОМПОНЕНТЫ В ПРОМЫШЛЕННЫХ ВОДАХ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ПЛОЩАДЕЙ ТЕРРИТОРИИ РОССИИ* ..... 97

*Левченко Е.Н.* — *ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ НЕКОНДИЦИОННЫХ ТИТАНОВЫХ И ЦИРКОНИЕВЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ И ПОЛУЧЕНИЯ ЛИКВИДНЫХ ТОВАРНЫХ ПРОДУКТОВ* ..... 106

*Левченко Е.Н., Ключарев Д.С.* — *НЕТРАДИЦИОННЫЕ ИСТОЧНИКИ КРИТИЧЕСКИХ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ* ..... 116

*Лихникевич Е.Г., Ожогина Е.Г.* — *ПРОГНОЗНЫЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ВЫБОРА ТЕХНОЛОГИЙ ПЕРЕРАБОТКИ НИОБИЙ-РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ РУД КОР ВЫВЕТРИВАНИЯ* ..... 128

*Лоскутов И.Ю., Старосельцев В.С.* — *ПРОГНОЗ ШАМАНСКОГО МАССИВА НА ХРОМИТИТЫ И УЛЬТРАБАЗИТЫ СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ* ..... 131

*Макеев А.Б., Садыхов Г.Б.* — *ПИЖЕМСКОЕ ТИТАНОВОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЕ, ОСОБЕННОСТИ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ И СОСТАВА РУД* ..... 135

*Мовланов Ж.Ж., Абдуллаев Л.А., Баев Г.А., Седельников Л.В.* — *ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОРЕОЛЫ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИ ПОИСКАХ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ В НУРАТИНСКОМ РЕГИОНЕ ЮЖНОГО ТЯНЬ-ШАНЯ* ..... 141

*Нечаев А.В., Поляков Е.Г.* — *ПРОБЛЕМА БАЛАНСА ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ РЗМ И ПУТИ ЕЁ РЕШЕНИЯ* ..... 143

*Петров И.М., Белоусова Е.Б., Петрова А.И.* — *ОСНОВНЫЕ ОБЛАСТИ ПОВЫШЕННОГО СПРОСА НА ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧНЫЕ РЕДКИЕ МЕТАЛЛЫ* ..... 150

*Семенов А.А., Кулагин Б.Р., Пудовкина Г.И., Богатырева Е.В., Шиманец А.С.* — *ЭКСТРАКЦИОННОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ПРОДУКЦИОННЫХ РАСТВОРОВ ЛАНТАНА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ* ..... 152

*Соколова Ю.В., Тер-Акопян М.Н.* — *ОТРАБОТАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРООЧИСТКИ: ХАРАКТЕРИСТИКИ И ПОЛУЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ* ..... 155

*Степанов С.И., Бояринцев А.В., Хтет Йе Аунг, Чекмарев А.М., Гозиян А.В.* — *ИЗВЛЕЧЕНИЕ СКАНДИЯ ИЗ КРАСНЫХ ШЛАМОВ И ОТХОДОВ МОКРОЙ МАГНИТНОЙ СЕПАРАЦИИ ТИТАНОМАГНЕТИТОВЫХ РУД* ..... 160

*Сычева Н.А., Галин К.Р., Якушина О.А., Ожогина Е.Г.* — *НИКЕЛЬ- И КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИЕ МИНЕРАЛЫ В РУДАХ БУРУКТАЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ* ..... 168

*Трошкина И.Д., Балановский Н.В., Ванин И.А., Вацура Ф.Я., Тарганов И.Е.* — *ПОВЫШЕНИЕ КОМПЛЕКСНОСТИ СОРБЦИОННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ УРАНСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ ПОДЗЕМНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ* ..... 171

*Трошкина И.Д., Шляпникова А.А., Булгакова П.А., Гакиев А.Л., Удоратина Е.В., Кучин А.А.* — *СОРБЦИЯ РЕНИЯ МАТЕРИАЛАМИ НА ОСНОВЕ ДРЕВЕСНЫХ ОТХОДОВ* ..... 177

*Алёшин А.В., Воронин Д.Ю.* — *ТЕКУЩИЙ СТАТУС РЕАЛИЗАЦИИ ПРОЕКТА ОСВОЕНИЯ УЧАСТКА БУРАННЫЙ ТОМТОРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ* ..... 180

# КОМПЛЕКСНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ФОСФОГИПСА С ПОЛУЧЕНИЕМ РЗК И ГИПСОВОГО ВЯЖУЩЕГО: РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЯ, ПЕРСПЕКТИВЫ ОСВОЕНИЯ ПРОИЗВОДСТВА

***А.М. Абрамов[1], О.И. Волобуев[1], Ж.Н. Галиева[1], Ю.Б. Соболь[1], Г.Ю. Рогов[1], А.С. Беспрозванных[2], А.М. Чекмарев[3]***

*1 – ООО «ЛИТ», г. Королёв,*
*2 – Минпромторг России, г. Москва,*
*3 – ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва*

Фосфогипс является многотоннажным отходом производства фосфорных удобрений при переработке апатитовых или фосфоритовых концентратов. В зависимости от принятой технологии на 1 тонну произведенной фосфорной кислоты образуется около 3-х тонн фосфогипса. В настоящее время в отвалах промпредприятий России накоплено свыше 200 млн тонн фосфогипса. Ежегодно эти цифры увеличиваются на десятки миллионов тонн. В отвалах фосфогипса содержится более 1 млн т РЗЭ в пересчете на ΣTREO. Организация производства по выделению РЗЭ из фосфогипса может существенно изменить ситуацию в редкоземельной отрасли не только в России, но и в мире.

Вовлечение фосфогипса в переработку решает не только вопрос выбора новых сырьевых источников РЗЭ и гипса, а также ряд экологических проблем, связанных с загрязнением окружающей среды токсичными примесями фтора, фосфора, стронция, тяжелыми металлами и др. [1-2].

В Лаборатории Инновационных Технологий (ЛИТ) ГК «Скайград в период с 2011 по 2018 год были проведены исследования по разработке технологии комплексной переработки фосфогипса [3-6] с получением редкоземельного концентрата и гипсового вяжущего. Исследования проводились на отвальном фосфогипсе Воскресенского завода минеральных удобрений, полученном по дигидратной и полугидратной технологии и свежем фосфогипсе, полученном непосредственно из технологического процесса переработки апатитового концентрата по полугидратной технологии. По результатам исследования были разработаны две технологии, принципиально отличающиеся подходом к извлечению РЗЭ.

**Вариант 1 – сущность технологии:**

- Отмывка фосфогипса от примесей тяжелых металлов и РЗЭ, а также солей фосфора и фтора проводится раствором серной кислоты 80-100г/л с получением:

- отмытого фосфогипса;
- сернокислого раствора, содержащего примеси фосфора, фтора и РЗЭ.

- Переработка сернокислого раствора от промывки фосфогипса с получением редкоземельного концентрата (РЗК), пригодного для его последующего разделения, проводится с использованием технологии селективного осаждения или сорбционного извлечения с последующей доочисткой РЗК экстракцией.
- Переработка отмытого от примесей фосфогипса с получением гипсового вяжущего α- и β-модификаций марок Г-3-4 и Г7-8 проводится последовательной сушкой и прокалкой нейтрализованного до pH 6,5-8,0 фосфогипса по типовой технологии с использованием стандартного оборудования.
- ***Достоинства технологии:***
- Простота для реализации, высокая степень извлечения РЗЭ (до 70%) и отмывки ФГ от примесей.
- Широкий ассортимент товарной продукции.
- Практически полное отсутствие твердых и жидких отходов достигается циркуляцией оборотных маточных растворов без предварительной очистки.
- ***Недостатки:***
- Трудность дальнейшей переработки РЗК, полученного осадительным методом.

• Технология применима только для отвального ФГ, или ФГ, полученного по дигидратной технологии.

• Высокая рентабельность достигается только при глубокой переработке ФГ.

**Вариант 2 – сущность технологии:**

• Извлечение РЗЭ проводится сорбцией из подготовленной и классифицированной по размеру частиц пульпы фосфогипса, обработанного ПАВ с добавкой серной кислоты.

• Полученный из ионита РЗК проходит дополнительную очистку экстракцией с получением концентрата, пригодного для разделения.

• Переработка отмытого от примесей фосфогипса включает стадии его нейтрализации, сушки и прокалки с получением гипсового вяжущего α- и β-модификаций марок Г-3-4 и Г7-8 по типовой технологии с использованием стандартного оборудования.

• ***Достоинства технологии:***

• Пригодна для переработки как для отвального ДГ ФГ, так и полугидратного свежего ФГ.

• Высокая степень извлечения РЗЭ (до 70%) достигается в противотоке за 3-4 ступени сорбции и отмывки ФГ.

• Широкий ассортимент товарной продукции.

• ***Недостатки:***

• Трудность для реализации в аппаратурном оформлении.

• Для циркуляции оборотных маточных растворов от сорбции в голову процесса их необходимо дополнительно очищать от примесей.

• Высокая рентабельность достигается только при глубокой переработке ФГ.

Для проверки разработанных вариантов технологии были спроектированы и изготовлены пилотные установки производительностью по переработке фосфогипса 200-500 кг/час. На рисунке 1 представлен фрагмент пилотной установки по извлечению РЗЭ из растворов после обработки пульпы ФГ раствором серной кислоты сорбцией на сильнокислотном катионите.

Рис. 1. Каскад колонн по извлечению РЗЭ из растворов после обработки пульпы ФГ раствором серной кислоты
1– стадия сорбции-десорбции РЗК

На рисунке 2 представлена пилотная установка по сорбционному извлечению РЗЭ из пульпы ФГ в каскаде пульс-колонн.

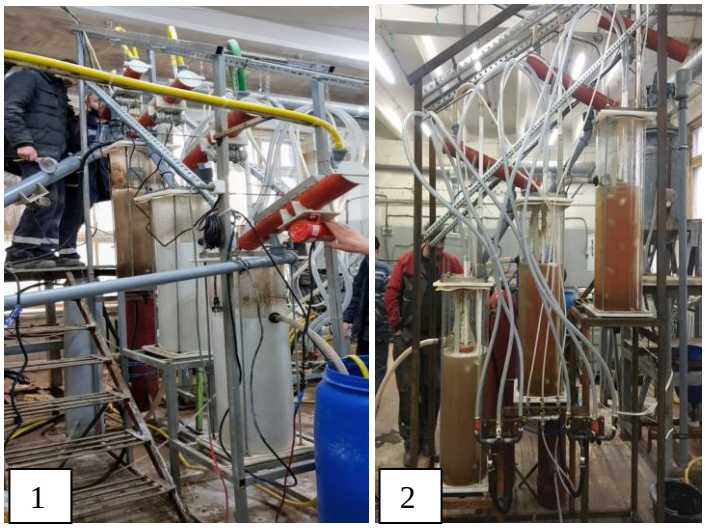



Рис. 2. Каскад противоточного сорбционного выщелачивания РЗЭ из пульпы ФГ в пульсколоннах 1 – стадия сорбции, 2 – стадия десорбции

На рисунке 3 представлена пилотная установка по извлечению РЗЭ из пульпы ФГ в каскаде пульс-колонн (1 – стадия сорбции, 2 – стадия десорбции).

Рис. 3 Каскад сорбционного выщелачивания РЗЭ из пульпы ФГ в колоннах со шнековой мешалкой; 2 –вибросито для отделения ионита от пульпы ФГ

В таблице 1 приведено содержание радионуклидов в РЗК, полученном из фосфогипса по технологии 2 (анализ выполнен в АО «Радиевый институт им. Г.В. Хлопина», научно-экспериментальный отдел по обращению с ОЯТ и РАО, протокол №118/0090 от 24.10.2019 г.), и основного вещества ΣTREO, в таблице 2 – состав РЗК по индивидуальным РЗЭ.

Таблица 1

Содержание естественных радионуклидов в РЗК, полученном из ФГ по технологии 2

| Наименование продукта | Определяемые показатели | Норма по НРБ-99/2009 | Факт | Резюме |
|---|---|---|---|---|
| Редкоземельный, концентрат, полученный из ФГ по технологии 2 | А эффект; Бк/кг | Не более 370 | | Норма |
| | Σα; Бк/г | | отс. | |
| | Σβ;Бк/г | | отс. | Норма |
| | Σγ;Бк/г | | отс. | Норма |
| | ΣTREO;% | Не менее 99,0 | 99,8 | Норма |

Таблица 2

Состав РЗК по индивидуальным элементам

| РЗЭ | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Y | Yb |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| % | 26 | 46 | 4,3 | 14,9 | 1,6 | 0,65 | 1,7 | 0,17 | 0,97 | 0,14 | 0,35 | 3,2 | 0,02 |

Как показывают результаты анализа, РЗК содержит ≥ 99% ΣTREO, содержание в нем естественных радионуклидов соответствует требованиям НРБ-99/2009, предъявляемым к продукции народно-хозяйственного назначения. Концентрат отличается повышенным содержанием средних (Gd, Eu, Sm), тяжелых РЗЭ (Dy, Er) и Y и пригоден для использования в технологии разделения.

В таблицах 3-4 представлены анализы исходного фосфогипса и гипсового вяжущего, полученного из отмытого фосфогипса по варианту 2 технологии, на содержание естественных радионуклидов, тяжелых металлов, фосфора и фтора. Анализы выполнены в ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии» в Московской обл. «Испытательный лабораторный центр», протокол № 6399 от 20.09.2019 г.

Таблица 3

Содержание естественных радионуклидов, тяжелых металлов и примесей фосфора и фтора в исходном фосфогипсе

| Наименование продукта | Определяемые показатели | Норма по СанПиН 2.6.1.2523-09, НРБ-99/2009 | Факт | Резюме |
|---|---|---|---|---|
| Фосфогипс исходный | А эффект; Бк/кг | Не более 370 | 100 | Норма |
| | Cd; мг/кг | Не более 2 | 6 | **Превышение в 3 раза** |
| | Pb; мг/кг | Не более 130 | 10 | Норма |
| | Ni;мг/кг | Не более 80 | 8 | Норма |
| | As; мг/кг | Не более 2 | 20 | **Превышение в 10 раз** |
| | *$P_2O_5$ общ.; % | Не более 1,5 | 1,4 | Норма |
| | $P_2O_5$ в.р.; % | Не более 0,6 | 0,65 | **Превышение в 1,1 раза** |
| | F в.р., % | Не более 0,8 | 0,4 | Норма |

Проведенные исследования показали, что разработанные технологии комплексной переработки фосфогипса позволяют получить РЗК, пригодный для использования в технологии разделения, и отмытый от примесей фосфогипс, пригодный для производства гипсового вяжущего. Ориентировочно себестоимость РЗК в зависимости от варианта переработки фосфогипса составляет 350-400 руб./кг в пересчете на ΣTREO, гипсового вяжущего марки Г3-7 – 750-800 руб./т.

В настоящее время ГК «Скайград» решает две основные задачи:

***Задача 1*** – Создание производства по комплексной переработке ФГ.

На первом этапе планируется реализация пилотного проекта по комплексной переработке ФГ с получением гипсового вяжущего на базе китайского завода и получением РЗК по технологии и оборудованию производства ГК «Скайград» производительностью по переработке ФГ – 50 000 т/год (150 т по ΣTREO). Далее будет проводиться масштабирование производства с увеличением объема переработки ФГ до 300 000 т/год (1000 т по РЗО).

***Задача 2*** – Расширение производства по разделению РЗК до объема переработки 1000 т/год, затем 4000 т/год по ΣTREO. Ассортимент разделенной продукции РЗЭ будет расширяться по мере освоения производства. К 2025 году планируется запуск линии разделения среднетяжелой группы.

Таблица 4

Содержание естественных радионуклидов, тяжелых металлов, фосфора и фтора в гипсовом вяжущем, полученном из отмытого по варианту 2 технологии переработки ФГ

| Наименование продукта | Определяемые параметры | Норма по СанПиН 2.6.1.2523-09, НРБ-99/2009 | Факт |
|---|---|---|---|
| Гипсовое вяжущее, получено ГК «Скайград» из отмытого ФГ | А эффект; Бк/кг | ≤370 | 69 ±12 |
| | Кадмий, мг/кг | Не более 2 | Менее 1 |
| | Кобальт, мг/кг | Не более 5 | Менее 1 |
| | Марганец, мг/кг | Не более 1500 | 9,8± 2,9 |
| | Медь, мг/кг | Не более 132 | 5,5± 1,6 |
| | Мышьяк, мг/кг | Не более 2 | Менее 0,05 |
| | Никель, мг/кг | Не более 80 | 1,3 ±0,4 |
| | Ртуть, мг/кг | Не более 2,1 | 0,38 ±0,1 |
| | Свинец, мг/кг | Не более 130 | 1,3 ±0,4 |
| | Никель, мг/кг | Не более 80 | 1,3 ±0,4 |
| | Цинк, мг/кг | Не более 220 | 6,3 ±1,9 |
| | $P_2O_5$ общ.; % | Не более 1,5 | 0,6 |
| | $P_2O_5$ в.р.; % | Не более 0,6 | 0,05 |
| | Фтор в.р.; % | Не более 0,8 | Менее 0,05 |

**Литература**


1. Мещеряков Ю.Г., Фёдоров С.В. Промышленная переработка фосфогипса. Санкт-Петербург. Стройиздат, 2007. 104 с.
2. Левин Б.В. Фосфогипс: выбор стратегически перспективных направлений переработки и использования // Фосфогипс: хранение и направления использования как крупнотоннажного вторичного сырья. Материалы Второй Международной научно-практической конференции. М., 2010. С.10-24.
3. Абрамов А.М., Галиева Ж.Н., Галиев Р.С., Сабинина О.Р., Соболь Ю.Б. Способ извлечения редкоземельных металлов из фосфогипса: патент 2487834 РФ: МПК51 C01F 17/00; заявл. 27.12.2011; опубл. 20.07.2013. – Бюл. №20.
4. Абрамов А.М., Галиева Ж.Н., Галиев Р.С., Соболь Ю.Б., Солодовников А.В. Способ переработки редкоземельного концентрата: патент 2573905 РФ: МПК51 C01F 17/00, C22B 59/00, C01F 15/00; заявл. 23.09.2014; опубл. 27.01.2016. – Бюл. №3. – 7 с.
5. Галиева Ж.Н., Абрамов А.М., Соболь Ю.Б., Пироженко К.Ю., Савенко В.П., Солодовников А.В., Ячменев А.А. Гидропневматическое устройство: патент 2645136 РФ: МПК51 B01F 5/00, F15B 21/12; заявл. 30.05.2017; опубл. 15.02.2018. – Бюл. №5.
6. Галиева Ж.Н., Абрамов А.М., Соболь Ю.Б., Пироженко К.Ю., Кулагин Б.Р., Дронов Д.В. Способ извлечения РЗЭ из фосфогипса: патент 2689631 РФ: МПК51 C01F 17/00, C22B 59/00, C22B 3/00; Общество с ограниченной ответственностью «Лаборатория Инновационных Технологий»; заявл. 30.12.2016; опубл. 28.05.2019. – Бюл. №16.

# ГЕОЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕСУРСЫ МЕТАЛЛОНОСНЫХ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ УЗБЕКИСТАНА И ПУТИ ИХ ОСВОЕНИЯ

***Р.Д. Аллабергенов[1], Х.С. Сабиров[1], В.П. Гуро[2], С.Н. Расулова[2]***

*1 – ГП «Центральная лаборатория» Госкомгеологии РУз, п. Эшонгузар, Ташкентская обл.,*
*2 – ИОНХ АН РУз, г. Ташкент*

Анализ ресурсного, экономического и технологического потенциалов месторождений горючих сланцев (ГС) Узбекистана показывает, что для их переработки приемлем способ поверхностного ретортинга – наземной термической обработки. Но он экономически оправдан при условии учета металлоносности сырья (табл. 1, 2) и нахождения способа извлечения ценных металлов из него.

Таблица 1

Сравнение ресурсов и показателей горючих сланцев:
глобального и локального по Узбекистану

| Показатель | Глобальный | Локальный по Узбекистану |
|---|---|---|
| Ресурс горючих сланцев | 3,5 трлн т | 47 млрд т |
| Содержание керогена – «протонефти» | ≈40%<br>1,4 трлн т | ≈24%<br>11,28 млрд т |
| Выход нефти из керогена (≈50%) | 0,70 трлн т | 5,87 млрд т |
| Содержание суммы Me: Fe,V, Mo, Zn, Ni, Sr, Cu, Zr, Rb, Co, La, Ce, U, Th, Sb | - | ≈5,40%<br>2,538 млрд т |

Таблица 2

Данные масс-спектрометрического анализа ГС месторождения Актау Узбекистана,
в %* и г/т, в пересчете на воздушно-сухое вещество

| V | Mo | Zn | Ni | Cu | Co | Sr | Rb | Zr | La | Ce | Fe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.17* | 0.12* | 380 | 450 | 190 | 22 | 55 | 130 | 91 | 34 | 54 | 5,0* |

Принято считать, что при дешевой нефти (до 60 долл. США за баррель) базовая технология переработки ГС не выдерживает конкуренции. А с учетом роста коммерческого интереса к сланцам как нефте-металлоносному сырью возникает мотивация к разработке «high-tech» технологий с диверсификационной направленностью, также решающих проблемы экологии и ресурсосбережения, в том числе в отношении РЗЭ (редкоземельных элементов).

В этой связи актуальной проблемой нефтегазовой и металлургической отраслей Узбекистана стал поиск технологии переработки нетрадиционных сланцев, отличающихся пониженным содержанием керогена и повышенным – металлов (табл. 3). В итоге рекомендована технологическая блок-схема переработки местных горючих металлоносных сланцев (рис. 1).

Альтернативная разработка (вариант № 1 в табл. 3) обладает преимуществами перед известными схемами. Основными технологическими решениями ее являются: получение концентрата керогена из ГС с ультразвуковой обработкой (УЗО) сырья; низкотемпературный пиролиз керогена с утилизацией газов; ультразвук-флотационная (УЗФ) очистка полукокса от остатков аморфной сажи, а также пиро-гидрохимические способы извлечения ценных металлов.

Технология осуществляется путем ультразвуковой обработки предварительно подготовленной водной суспензии дробленой массы ГС в течение 6-7 мин. с частотой 22-35 кГц и интенсивностью излучения 2-3 Вт/см$^2$. Опыты проводили с применением лабораторного ультразвукового диспергатора марки УЗДН-2Т (изготовитель Сумское ПО «Электрон», 1987 год) с потребляемой мощностью 1,0 кВт (с выходной – 0,4 кВт).

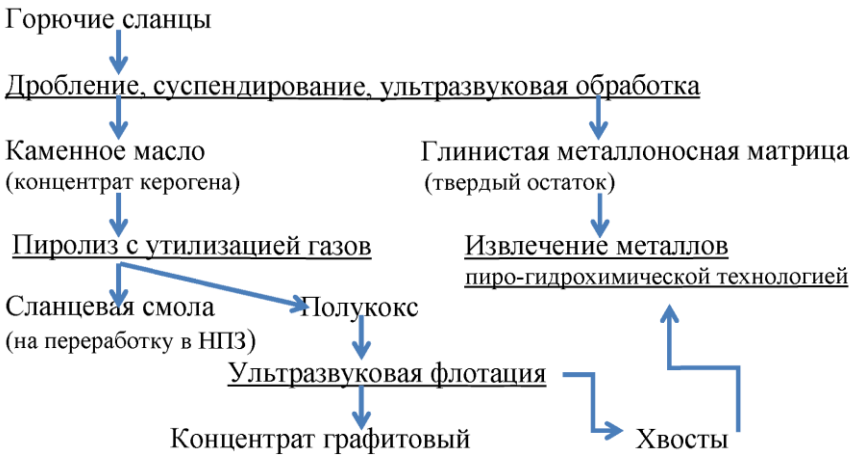



Рис. 1. Технологическая блок-схема переработки горючих металлоносных сланцев Узбекистана

Таблица 3

Сравнительный анализ альтернативного и известных вариантов переработки горючих сланцев

| Варианты и технологическая сущность | Показатели и проблемы |
|---|---|
| **№ 1.** *Альтернативная прикладная разработка ГП «Центральная лаборатория» (патент на изобретение № IAP 05957 РУз).* Отделение керогена ультразвуковой технологией. Термодеструкция каменного масла: пиролиз при 310-330 $^0$C с утилизацией газов. Очистка полукокса от сажи ультразвуко-флотационным способом. Пиро-гидрохимическая технология извлечения ценных металлов из очищенного от сажи полукокса | Сланцевая смола: выход 94-110л с 1 тн ГС. Расход эл. энергии 1,2 кВт-ч на 1 тн ГС. Пиролиз осуществляется при относительно низких температурах. Исключается процесс высокотемпературного обжига полукокса. Минимизируются потери ценных металлов с газами термодеструкции. Достигнуто полное извлечение основных металлов из матрицы сланцев в продуктивные растворы |
| **№ 2.** *Природный процесс образования нефти.* Трансформация керогена в классическую нефть с участием микроорганизмов и гидротермальных процессов в течение n млн лет | Стоимость нефти (на XII 2018 г.) $55 за 1 баррель или ≈ $350 за 1 т. Проблема в истощении запасов классической нефти на Земле |
| **№ 3.** *Базовая технология с биокс-обработкой* (прикладная, имитирующая природную технологию). Заключается в бактериальном воздействии на дробленый сланец→ пиролиз→ обжиг | Повышает выход сланцевой смолы на 40-60%; снижает потери металлов с газами пиролиза. Проблемы: сезонность работы, необходимость поддержания жизнедеятельности бактерий: их выращивание, защита от низких температур, ультрафиолета, питание, недостатки базовых технологий |
| **№ 4.** *Промышленная базовая технология* (действующая). Сущность: термодеструкция сланцев: пиролиз при 450-600$^0$C, обжиг при 850-950$^0$C, утилизация золы как агроруды, как сырья для производства цемента или извлечения ценных металлов | Сланцевая смола:<br>выход с 1 тн ГС ≈ 68л.<br>Расход эл. энергии 3,2 кВт-ч на 1тн ГС<br>Проблемы:<br>экология, потери металлов с газами |
| **№ 5.** *Инновационный проект* ОАО «Ленинградсланец». Сущность в использовании горючих сланцев и продуктов их обогащения в цветной металлургии благодаря их восстановительным и флюсующим свойствам | Проект реализуется с 2008 года. Применяется в процессах окомкования, агломерации, шахтной плавки, а также в качестве сырья для извлечения ценных металлов |

Продуктом УЗО является каменное масло с высоким содержанием «органики» – 75-76% по сравнению с 23-24% в исходном сланце. Твердым остатком является глинистая матрица, более металлоносная (табл. 4) по сравнению с исходным сланцем (табл. 2).

Таким образом, лабораторными опытами показано, что УЗ вызывает диспергирование сырья с разрушением и разделением «органоминеральной системы» на керогеновый концентрат и минеральную глинистую матрицу.

Таблица 4

Результаты масс-спектрометрического (ICP-MS) анализа ГС
месторождения Актау Узбекистана, очищенного от керогена
ультразвуковой технологией, в %* и г/т, на воздушно-сухое вещество

| V | Mo | Zn | Ni | Cu | Co | Sr | Rb | Zr | La | Ce | Fe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,25* | 0,19* | 593 | 702 | 296 | 34 | 86 | 203 | 142 | 53 | 84 | 7,6* |

Пиролиз керогенового концентрата – каменного масла – осуществляется термической деструкцией при более низких температурах: 280-310$^0$C (вместо 450-550$^o$C для ГС) и позволяет получать выход сланцевой смолы в 1,5-1,7 раз выше по сравнению с пиролизом исходного сланца.

Способ утилизации газов [2] термической обработки горючих сланцев обеспечивает полное улавливание газов и концентрирование содержащихся в них ценных металлов в продуктивных растворах. Процесс реализуется в гидродинамическом аппарате под разрежением благодаря активной прямоточной циркуляции раствора и газов, которая обеспечивается циркуляционным насосом и эжектором, в совокупности создающими условия для «засасывания» газов в поток циркулирующего раствора в одном направлении, обеспечивая контакт фаз. В результате возникающего при этом «насосного эффекта» обеспечивается диспергирование газов и полнота их взаимодействия с водно-солевым раствором в аппарате, в результате которого газы трансформируются в жидкофазное состояние (в этом физический смысл образования разрежения в аппарате). Таким образом, создана нестандартная система полного улавливания газов, образующихся как при пиролизе исходных сланцев, так и обжиге полукокса. Система разработана на лабораторной установке ГП «Центральная лаборатория» и проверена в полупромышленном масштабе на базе ГП «Ингичкинская ОТЭ».

Способ ультразвук-флотационной (УЗФ) очистки полукокса от остатков органических компонентов (сажи и др.): испытание этой технология по способу прямой пенной флотации с ультразвуковой обработкой водной суспензии полукокса со вспенивателем – соляровым маслом показало возможность очистки полукокса, содержащего 1-12% «органики». Технология предусматривает флотацию углерода с получением чернового (стартового) концентрата углерода и его перечистку в два последовательных этапа способом УЗФ. Лабораторные испытания способа выявили положительный результат при применении ультразвука частотой 20-35 кГц, интенсивностью 2-3 Вт/см$^2$, температуре 25-30$^0$C и присутствии соснового масла (вспенивателя) с расходом 0,10-0,15 г на 1 кг пульпы, с продолжительностью основной флотации 5-7 мин., контрольной флотации – 3-4 мин., перечистки – 4-6 мин. (количество перечисток – две).

Способ позволяет достичь 97-98%-ную степень очистки благодаря эффекту тонкого ультразвукового диспергирования сырья с получением хвостов флотации – матрицы сланца, максимально концентрирующих ценные металлы. Основными показателями технологии являются: выход концентрата основной флотации 18-21%, при этом чистовые продукты характеризуются высоким содержанием графитного углерода (91%) и низкой зольностью (8%).

Полученные результаты могут способствовать минимизации энергетических затрат и потерь ценных металлов с газами в случае промышленной реализации способа за счет исключения из проекта высокотемпературного обжига полукокса.

Пиро-гидрохимические процессы извлечения ценных металлов из матрицы горючих сланцев (рис. 1 и табл. 4) являются завершающим этапом комплексной переработки горючих сланцев. К ценным металлам, имеющим промышленное значение, относят V, Mo, Zn, Ni, Cu, La, Ce и др.

Известны труды ГП «ИМР» (С.И. Борминский) [3, 4] по выщелачиванию металлов из металлоносных горючих сланцев. Установлено [3], что наиболее эффективным реагентом разложения сланцев является соляная кислота (20% HC1; Т:Ж=1:3; кипячение). При этом выход шлама составил 77,3%; конечный pH раствора 1,15; окислительно-восстановительный потенциал раствора относительно хлорид-серебряного электрода составил 410 мВ; содержание основных элементов, мг/л: Mo – 1,6; Mn – 8,13; Cu – 5,3; Zn – 9,7 и Ni – 8,75. Показано также [4], что выщелачивание горючих сланцев в 15%-ной $H_2SO_4$ при Т:Ж=1:3, 95-105$^0$С позволяет извлекать в раствор Mo, V, U, Re, Ni, Li, Cu, Mn, Co, Zn, Sc, Cr, Se, Ru, Y, Zr, Nb, Cd, Ta, Cs, Hf и суммы лантаноидов на не менее 60%, U – 90%. Их содержание в растворах также составляют единицы мг/л. Извлечение металлов из таких растворов известными методами затруднено.

Таким образом, выщелачивание исходных сланцев (подземное или наземное) не рекомендуется потому, что содержание ценных элементов в растворах выщелачивания неприемлемо низкие (единицы мг/л), а органическая компонента сланцев при этом обесценивается или усложняется дальнейшая технологическая переработка твердых остатков выщелачивания с целью извлечения из них органических компонентов сырья. Кроме того, для варианта подземного выщелачивания металлов велик риск заражения подземных вод химическими реагентами.

Известны работы Ингичкинской ОТЭ (ГП «ИМР») по выщелачиванию отдельных металлов из золы полукокса, полученной по стандартной схеме. Актуальность поставленной цели очевидна, потому что зола является общей проблемой базовых термических технологий переработки горючих сланцев, а именно: они являются источником потерь ценных металлов. Для извлечения металлов из золы оптимальным признан метод автоклавного выщелачивания под давлением 11 атм. с использованием 10%-ного сернокислотного раствора при Т:Ж=1:3 в течение 1 ч. При этом извлечение составило, %: 87,9 Mo; 88,2 $V_2O_5$; 78,6 Cu; 76,5 Zn; 71,9 Ni и 84,5 U. При этом концентрация металлов в растворе достигала, мг/л: 202,7 Mo; 517,3 $V_2O_5$; 13,7 Cu и 43,3 Zn.

Опыты по извлечению в раствор ценных металлов из матрицы горючих сланцев по пиро-гидрохимической технологии показали, что обжиг или спекание сланца с разными химическими реагентами (серной кислотой или кальцинированной содой) позволяют трансформировать сырье в разные водорастворимые формы в составе спеков или огарков.

В этой связи установлено, что сульфатизирующий обжиг ГС позволяет получать огарки, содержащие растворимые формы цветных и редких металлов, а вариант прокалки сырья с кальцинированной содой – получать спек, содержащий растворимые формы редких и редкоземельных элементов и нерастворимые в воде формы цветных металлов.

Таким образом, вариант с сульфатизирующим обжигом позволяет разделять редкие и цветные металлы от РЗЭ и пустой породы ($SiO_2$, Ca и др.). Технология включает: смешивание сырья с концентрированной серной кислотой в соотношении [1 кг сырья : 0,53-0,55 дм$^3$ $H_2SO_4$]; обжиг смеси при 300-330$^o$С в течение 1,5-3,0 ч. и аммиачное выщелачивание огарка при соотношении Т:Ж=1:2-3, 50-60$^o$С в течение 4-6 ч. с применением 25% $NH_4OH$, с расходом 2,0-2,1 дм$^3$ на 1 кг огарка. Продуктами являются многокомпонентные растворы и твердые остатки (кеки выщелачивания) – хвосты. Растворы содержат молибдаты [$(NH_4)_2MoO_4$] и соли стойких аммиакатов сульфатов цветных металлов [$Me(NH_3)_4SO_4$, где Me = Cu, Zn, Ni, Co], а также ванадат аммония $NH_4VO_3$. Их содержание достигает сотен мг/л.

В хвостах концентрируются $Fe(OH)_3$ [образуется из FeO в сырье, который при сульфатации трансформируется в $Fe_2(SO_4)_3$ и, при аммиачном выщелачивании огарка, переходит в гидроксид], а также $SiO_2$, $TiO_2$, гидроксиды и соли Al и Ca, а также соли РЗЭ в виде ванадатов $ЭVO_4$ (Э = La, Ce и др.) и моно-, окси и тетрамолибдатов $Э_2(MoO_4)_3$, $Э_2MoO_6$, $Э_2O_3 \cdot 4MoO_3$. Ванадаты не растворяются в воде и не взаимодействуют с минеральными кислотами, а молибдаты взаимодействуют с HCl и разлагаются в $HNO_3$ при нагревании, но не растворяются в воде.

Условиями оптимальной реализации этого варианта являются: обеспечение избытка катионов аммония при выщелачивании цветных металлов из огарка (сульфатпродукта), что достигается поддержанием pH раствора на уровне pH 9-10 и механоактивацией спека измельчением до фракции 74 мкм.

Вариант со спеканием сырья с кальцинированной содой позволяет разделять РЗЭ от редких и цветных металлов. Осуществляется технология по схеме: шихтовка сырья с $Na_2CO_3$, увлажнение водой, мокрое измельчение, сушка шихты при $110^0$C и прокалка при $760^0$C. В спеке образуются водорастворимые $Na_2MoO_4$, $NaAlO_2$, $Na_2WO_4$, $NaFeO_2$, аморфный $Na_2O.SiO_2$, карбонаты цветных металлов $MeCO_3$ (Me = Cu, Zn, Ni) и смешанные оксиды $Al_2O_3 \cdot SiO_2$, а также оксид-гидроксидные или комплексные соли цветных металлов. Спек выщелачивается водой, затем содой с получением в растворе натриевых солей редких металлов (Mo, W, Nb, Ta и др.) и твердого остатка, обогащенного глиноземом и цветными металлами (Co, Ni, Cu, Zn и др.).

Эксперименты по оптимизации технологии комплексной переработки металлоносных горючих сланцев комбинированными схемами продолжаются, в том числе, в отношении последующего извлечения ценных металлов из продуктивных растворов выщелачивания спеков или огарков с применением известных сорбционных, экстракционных и др. методов.

**Литература**

1. Дембинская Н. «Большая ошибка»: в США распродают сланцевые компании [интернет-ресурс, 23 июля 2019 г. М.: РИА Новости]

2. Турамуратов И.Б., Аллабергенов Р., Сабиров Х. Способ утилизации газов термической обработки горючих сланцев Узбекистана. // Патент РУз. № IAP 05957, 2015 г.

3. Борминский С.И. Комплексная технология переработки горючих сланцев // Прикладной проект. ГП «НИИМР» Госкомгеологии РУз. 2012 г.

4. Борминский С.И. Состояние работ по горючим сланцам перспективных территорий РУз. // Протокол №3 заседания НТС Госкомгеологии РУз от 28.04.2012 г.

# ПРОГНОЗИРОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ТАНТАЛИТ-КОЛУМБИТОВ ПОСЛЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ

***Е.В. Богатырева, А.Г. Ермилов***

*НИТУ «МИСиС», г. Москва*

Стратегической целью промышленной политики России является создание энергоэффективных и ресурсосберегающих технологий добычи и переработки твердых полезных ископаемых, расширение минерально-сырьевой базы, рост производительности труда, рост конкурентоспособности продукции. Согласно государственной программе РФ "Развитие промышленности редких и редкоземельных металлов" индекс промышленного производства критичных редких металлов (тантала, ниобия) ежегодно в среднем должен составлять 104 %. Россия располагает большим сырьевым потенциалом по танталу и ниобию, однако в эксплуатации сейчас находится единственное месторождение лопарита на Кольском полуострове. В связи с этим вовлечение в производство новых месторождений ниобий-танталового сырья и разработка эффективных технологий получения продукции на основе тантала и ниобия является актуальной задачей.

В мире одним из широко распространенных источников получения ниобия и тантала [1,2] является колумбит, тогда как в России промышленная переработка собственных колумбитовых концентратов отсутствует. Анализ мировой практики переработки танталит-колумбитов показывает, что наиболее эффективный способ разложения такого сырья предполагает использование смеси серной и плавиковой кислот [3]. Укрупненные лабораторные испытания с колумбитовым концентратом Зашихинского месторождения (Россия) смесью плавиковой и серной кислот также подтвердили эффективность такого способа [4]. Однако реализация такого варианта переработки возможна при использовании специальной футеровки оборудования и концентратов с низким содержанием титана. Опыты альтернативных пирометаллургических подходов, в том числе многоступенчатого совмещенного пиро-гидрометаллургического щелочного разложения, рассмотрены в [5,6]. Отмечается, что набор и содержание примесных элементов в танталит-колумбитах разных месторождений не позволяет унифицировать технологию их переработки и вынуждает разработчиков в каждом отдельном случае искать собственные подходы.

Актуальность исследования реакционной способности танталит-колумбитов также обусловлена их высокой химической стойкостью и переменным составом.

Механоактивация является эффективным методом интенсификации химических и металлургических процессов.

Сотрудниками Австралийского Национального Университета исследовано влияние продолжительности механической активации в воздушной среде танталит-колумбитового концентрата (66 % $(Ta,Nb)_2O_5$, 21 % (Fe,Mn)O, 6 % $TiO_2$) крупностью 100 мкм на разложение концентрата смесью 20 % HCl+0.1 M NaF. После 50 часов измельчения степень разложения колумбита за 2 ч возрастает до 80 % [7]. Оптимизация продолжительности процесса МА обеспечит энергосбережение процесса разложения танталит-колумбитовых концентратов.

Однако в настоящее время нет четкого представления о том, как и в каком виде может запасаться энергия в процессе предварительной МА, каковы объективные критерии эффективности процесса. В связи с вышеизложенным разработка критериев прогнозирования реакционной способности целевых фаз механоактивированных танталит-колумбитовых концентратов имеет фундаментальное и прикладное значение.

Для прогнозирования реакционной способности танталитов (колумбитов) после МА определено теоретически необходимое количество энергии ($\Delta E_{eff}$) – энергосодержание, которое должно быть усвоено минералом при МА для последующего эффективного гидрометаллургического вскрытия. Для расчета использована зависимость [8]:

$$\Delta E_{eff} = \frac{|E_V - 80|}{\rho} \cdot Mr \text{, кДж/моль}$$

где для минерала $E_V$ – энергоплотность (рисунок 1), кДж/см$^3$; $\rho$ – плотность, г/см$^3$; $Mr$ – молярная масса, г/моль.

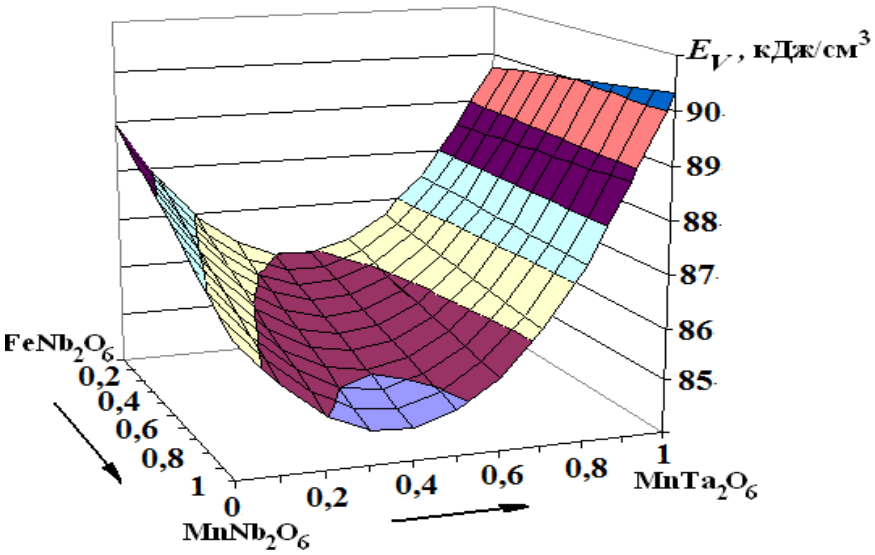



Рис. 1. Изменение $E_V$ от состава танталита (колумбита)

На основании расчетов $\Delta E_{eff}$ составила 300-660 кДж/моль минерала.

Объект исследования – колумбитовый концентрат, содержащий в % масс.: 47,4 $(Fe_{0,5}Mn_{0,5})(Nb_{0,77}Ta_{0,23})_2O_6$; 20,2 $TiO_2$. Крупность измельченного концентрата менее 300 мкм.

Для контроля эффективности предварительной механоактивации использована методика оценки энергетического состояния кристаллической решетки (ЭСКР) кислородсодержащих минералов редких металлов после МА с применением рентгеноструктурного анализа (РСА). Это позволило оценить изменение структуры минерала и величину каждого из видов энергий, связанных с изменением параметров кристаллической решетки минерала ($\Delta E_d$), размеров областей когерентного рассеяния ($\Delta E_s$) и микродеформаций ($\Delta E_\varepsilon$). Методика оценки ЭСКР разработана в НИТУ "МИСиС", не имеет аналогов и прошла успешную апробацию на вольфрамитовом, шеелитовом, перовскитовом, лопаритовом и ильменитовом концентратах [8].

Оценка эффективного количества энергии, аккумулированного минералом ($\Delta E_{eff}^*$), в зависимости от энергии структурных изменений ($\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon$) в минерале после МА по данным РСА, с применением методики оценки ЭСКР проведена с применением зависимости [1]:

$$\Delta E_{eff}^* = 0{,}56 \cdot (\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon)^{1{,}95}, \text{ кДж/моль.}$$

Зависимость $\Delta E_{eff}^*$ от продолжительности МА приведена на рисунке 2.

Зависимость степени щелочного разложения колумбита при $t$ =130 $^oC$; [NaOH] = 40 %; за 6 ч от продолжительности МА приведена на рисунке 3.

Наблюдается корреляция $\Delta E_{eff}^*$, рассчитанной с применением методики оценки ЭСКР, и степени разложения колумбитового концентрата в процессе низкотемпературного щелочного выщелачивания.

Исследования продолжаются в направлении набора статистического материала по разложению танталит-колумбитов различного состава.

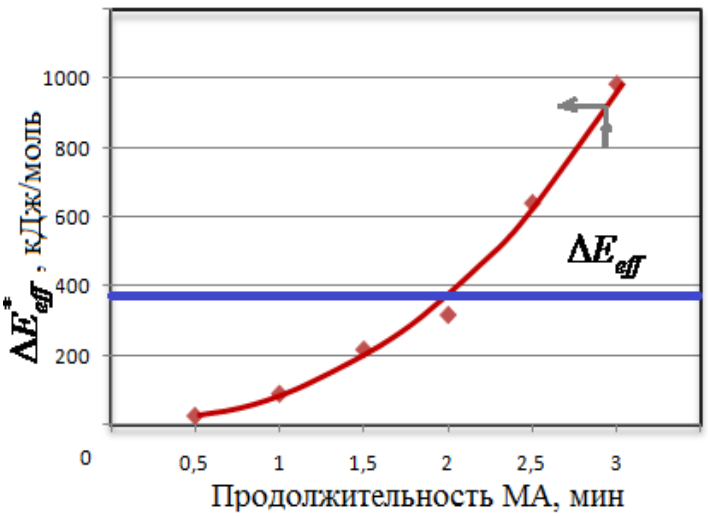



Рис. 2. Зависимость $\Delta E_{eff}^*$ от продолжительности МА

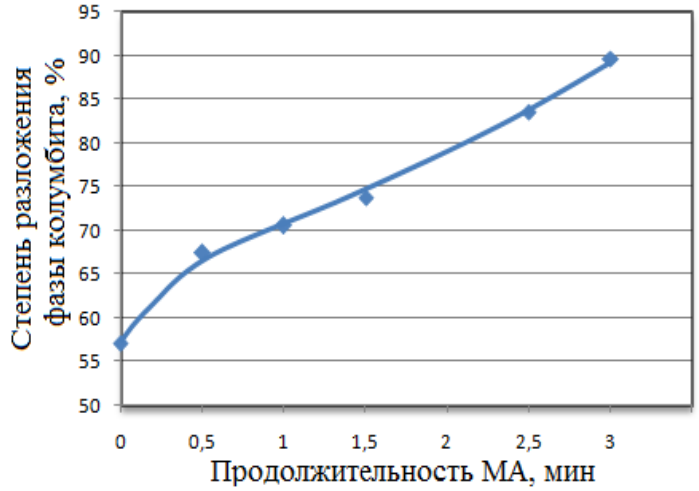



Рис. 3. Зависимость степени разложения колумбита ($t$=130 °C; [NaOH] =40 %; 6 ч) от продолжительности МА

**Литература**

1. Gupta C.K., Suri A.K. Extractive Metallurgy of Niobium. Florida, USA: CRC Press, 1994. 272 p.

2. Ayanda O.S., Adekola F.A. A review of niobium-tantalum separation in hydrometallurgy // Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering. 2011. Vol. 10, No. 3. P. 245-256.

3. Eckert J. Hydrometallurgical processing of tantalum and niobium compounds // Proc. Int. Symp. on Tantalum and Niobium (Goslar, 18-20 Aug. 1995). Goslar, 1995. P. 51-64.

4. Смирнов А.В., Нечаев А.В., Кознов А.В., Соклов В.Д. Комплексная технология переработки колумбитового концентрата (Зашихинское месторождение). Сборник материалов международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы получения и применения РЗМ-2015». Москва, 25 июня 2015 г. С. 36-39.

5. Поляков Е.Г., Полякова Л.П. Современные тенденции производства тантала и ниобия // Металлург. 2003. № 1. С. 54-59.

6. Chizhevskaya S.V., Petrova N.V., Chekmarev, Panov V.A. Environmental Improvement of Sulfatization Process of Resistant Oxide Raw Material of Rare Metals Using Mechanical Activation / Environmental Improvements in Mineral Processing and Extractive Metallurgy . Edited by M.A. Sanchez, F. Vergara and S.H. Castro. University of Conception. Proceedings of the V International Conference on Clean Technologies for the Mining Industry. V. II. Santiago-Chile, May 9-13, 2000. P. 257-265.

7. Welham N.J.Enhanced dissolution of tantalitercolumbite following milling// International Journal of Mineral Processing, 2001, Vol. 61, Issue 3, pp. 145–154.

8. Богатырева Е.В. Эффективность применения механоактивации: моногр. – М.: Изд. Дом НИТУ «МИСиС», 2017. – 334 с.

# ПОЛУЧЕНИЕ КАРБОНАТА НЕОДИМА ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ДЛЯ ОПТИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

***Е.В. Богатырева[1], Ф. Мельник[1], А.А. Семенов[2], Б.Р. Кулагин[2], Г.И. Пудовкина[2]***

*1 – НИТУ «МИСиС», г. Москва,*
*2 – ООО «ЛИТ», г. Королёв*

В настоящее время высокотехнологичные области применения соединений неодима значительно расширились. Стекло и гранаты, легированные неодимом, применяют в качестве активной среды лазеров, генерирующих излучение в ближнем инфракрасном спектре, использующиеся как в мощных лазерах для проведения экспериментов по термоядерному синтезу, так и в миниатюрных источниках когерентного излучения для управления процессами обработки информации, а также в медицине – хирургии и офтальмологии; в военных целях, обработке металлов и таких областях науки, как физика плазмы, физика высоких плотностей энергии, физика взаимодействия лазерного излучения с веществом, в обеспечении безопасности и надежности ядерного оружейного комплекса. В настоящее время этот тип лазеров является единственным, с помощью которого предполагается осуществить управляемую термоядерную реакцию с положительным энергетическим выходом (зажигание). Установки для этой цели проектируются и создаются в США, Франции, Китае и России. Спектральные свойства неодимовых стекол и гранатов крайне чувствительны к микропримесям, предельные концентрации меди и железа в лазерных стеклах не должны быть больше, чем 0,25 и 8 ppm соответственно, что повышает необходимость в производстве высокочистых реагентов, в частности, оксида неодима [1]. В волоконной оптике особочистый фторид неодима используется для производства оптоволоконных световодов для высокоскоростной передачи информации. Теллурид неодима является перспективным термоэлектрическим материалом, а также добавкой в термоэлектрические сплавы, который придает улучшенные прочностные и электрофизические свойства. Основные исследования термоэлектрических материалов происходят в двух направлениях: 1) выработка электроэнергии для повышения к.п.д. двигателей внутреннего сгорания по топливу; 2) охлаждение для миниатюризации и упрощения охладительных систем.

В настоящее время Россия, обладая значительными запасами редкоземельных элементов (РЗЭ) на своей территории, не в состоянии удовлетворить внутренний рынок редкоземельными металлами и соединениями на их основе [2]. Единственным перерабатываемым редкоземельным сырьем в России является лопаритовый концентрат (ОАО «СМЗ»), который преимущественно содержит РЗЭ легкой (цериевой) группы. Дефицит на внутреннем рынке России неодима, празеодима и РЗЭ среднетяжелой группы, вызванный отсутствием мощностей по разделению РЗЭ в РФ, удовлетворяется за счет самого крупного поставщика в мире – Китая, что отрицательно сказывается на ценообразовании и конкурентной способности конечных продуктов и промышленности. К наиболее востребованным критическим технологиям развития российской промышленности в рамках развития редкоземельной промышленности относятся: а) технологии извлечения, разделения и получения РЗЭ и их соединений, б) технологии получения чистых и высокочистых индивидуальных РЗЭ и их соединений, в) технологии получения материалов и высокотехнологичной продукции нового поколения на основе и с применением РЗЭ.

ООО «Лаборатория инновационных технологий» наряду с ПАО «Акрон» являются единственными производителями индивидуальных РЗЭ и их соединений. Технологическая блок-схема переработки группового редкоземельного концентрата (ГРЗК) ОАО «СМЗ» с получением оксида неодима приведена на рис. 1.

Рис. 1 Технологическая блок-схема получения оксида неодима
из ГРЗК производства ОАО «СМЗ» [3]

С 2018 года на экспериментальном производстве ООО «ЛИТ» освоено малотоннажное производство высокочистого оксида неодима из азотнокислого раствора неодима, полученного в процессе экстракционного разделения РЗК. Марки оксида неодима, выпускаемые ООО «ЛИТ» (ТУ 20.13.65-004-92697718-2018), представлены в табл. 1 [3].

Таблица 1

Марки оксида неодима, выпускаемые ООО «ЛИТ», ТУ 20.13.65-004-92697718-2018

| Марка оксида неодима | Чистота не менее, % |
|---|---|
| НО А | 99,9994 |
| НО Б | 99,995 |
| НО В | 99,9 |

Высокая чистота получаемого оксида неодима позволяет его использовать для изготовления специальных стекол, гранатов, световодов и лазерных материалов, которые критичны к содержаниям примесей.

Для уменьшения себестоимости, и, следовательно, повышения конкурентной способности конечного продукта без потери качества целесообразно получать оксид неодима из карбоната неодима. Однако описанные в литературе способы получения карбонатов РЗЭ не обеспечивали оптимальные технологические показатели производства. Противоречивость данных [4], а также необходимость получения карбонатов неодима из азотнокислых растворов производства ООО «ЛИТ» обусловили необходимость проведения настоящего исследования.

Изучено влияние температуры на режимы осаждения карбоната неодима из азотнокислых растворов ООО «ЛИТ», доли $NH_4HCO_3$ в растворе $(NH_4)_2CO_3$, скорости дозирования реагента на скорость фильтрования продукта (рис. 2).

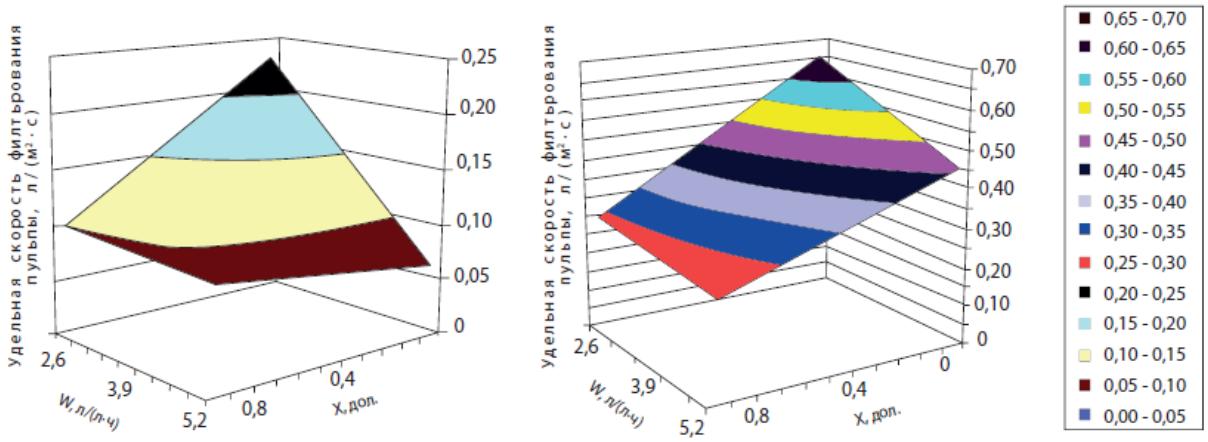



Рис. 2. Поверхности отклика изменения удельной скорости фильтрации пульпы карбоната неодима от скорости дозирования реагента (W, л/(л·ч)) и доли $NH_4HCO_3$ в растворе $(NH_4)_2CO_3$ (X, дол. от ед.) при температуре 25 (а) и 40 ˚С (б)

Приемлемая скорость фильтрования достигается при использовании чистого карбоната аммония при температуре 40 ˚С и оптимальной скорости дозирования карбоната аммония.

Предложенные оптимальные режимы осаждения карбоната неодима из азотнокислых растворов успешно апробированы в ООО «ЛИТ».

Достигнутая скорость фильтрования принадлежит интервалу от 1,08 до 2,4 $м^3/(м^2$ ч) – наилучших показателей, опубликованных в литературе и обеспечиваемых в ООО «ЛИТ» для других карбонатов РЗЭ.

**Литература**

1. Влияние технологических факторов на предельные характеристики неодимовых фосфатных стекол для крупногабаритных дисковых и стержневых активных элементов / В.И. Арбузов, Ю.К. Федоров, С.И. Крамарев и др. // Санкт-Петербург, Оптический журнал, - 2013, - т. 80, с. 83-88.

2. Годовой отчет ОАО «Соликамский магниевый завод» за 2018 год. – Режим доступа. – URL: смз.рф/index/godovye_otchety/0-11 (дата обращения: 25.10.2019).

3. ООО «Лаборатория Инновационных технологий» – Режим доступа.– URL: http://rzm.sky-grad.ru (дата обращения: 25.10.2019).

4. Коммисарова Л.Н., Пушкина Г.Я., Шацкий В.М. Соединения редкоземельных элементов. Карбонаты, оксалаты, титанаты. – М.: Наука, 1984. – 234 с.

# РЕДКОЗЕМЕЛЬНОЕ И СКАНДИЕВОЕ СЫРЬЕ: АЛГОРИТМ ОСВОЕНИЯ ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ ИСТОЧНИКОВ

***Л.З. Быховский, В.С. Пикалова, Е.Г. Лихникевич***

*ФГБУ «ВИМС», г. Москва*

Значительное расширение областей применения редкоземельных металлов (далее – РЗМ) и скандия обеспечивает прогресс во многих сферах промышленности, способствуя созданию принципиально новых технологий, материалов, приборов, технических устройств.

Практически монопольным поставщиком РЗМ в мире в настоящее время является КНР. В последнюю четверть 20 века в стране реализовывалась государственная программа по добыче и переработке РЗМ, за счет чего уже к концу 1990-х – началу 2000-х Китай обеспечивал 90-95% мировых поставок редкоземельных концентратов, промежуточных продуктов и оксидов по демпинговым ценам, что привело к закрытию многих редкоземельных предприятий в других странах. Однако в 2010-2011 гг. КНР значительно снизила экспорт редкоземельного сырья, на что мировой рынок отреагировал резким увеличением цен (в 5-10 раз и более), спровоцировав редкоземельный бум, плавно перетекший в скандиевый.

В ответ на возникший на рынке искусственный дефицит многие страны (США, Австралия, Гренландия (Дания), Канада, Япония, ЮАР, Казахстан, Киргизия, Индия, Вьетнам, КНДР и др.) начали возрождать или создавать заново мощности по добыче и переработке РЗМ и скандия [7, 13]. Было разработано несколько десятков проектов, из которых в итоге реализовывается не более 5; остальные либо остановлены, либо «заморожены» в связи со снижением цен на РЗМ до «докризисного» уровня и, как следствие, неконкурентоспособностью товарной продукции по себестоимости. На начало 2019 г. доля КНР в мировых поставках РЗМ снизилась до ~80%.

Необходимость восстановления и развития редкоземельной отрасли стала очевидной и для России [17]. До 1990 г. СССР занимал 2 место в мире по производству редких земель – 8,5 тыс. т/год при потреблении 6 тыс. т, остаток направлялся на экспорт. В настоящее время Россия производит около 2,5 тыс. т РЗМ в виде суммарных карбонатов, которые большей частью экспортирует; внутренние потребности (1,1 тыс. т) удовлетворяются за счет импорта.

Страна располагает различными источниками редкоземельных металлов и скандия, которые представлены природными и техногенными месторождениями, учтенными государственным балансом запасов полезных ископаемых РФ; техногенными образованиями с неучтенными запасами, но значительными прогнозными ресурсами; а также существенным количеством монацитового концентрата в Госрезерве (рис. 1). Среди этих источников целесообразно выделить реальные, потенциальные и перспективные и определить очередность их освоения.

Задача разработки сценариев освоения минерально-сырьевой базы и техногенных образований РЗМ России является актуальной и широко обсуждаемой [2, 7-8, 10, 12-13, 15-16, 19]. Основные положения предлагаемых различными авторами «дорожных карт» во многом перекликаются. Нами предпринята попытка рассмотреть современное состояние всего спектра отечественных источников РЗМ, и в развитие ранее высказанных нами и другими авторами идей сформировать обоснованные предложения по последовательности их освоения.

*1. Природные месторождения*

По балансовым запасам РЗМ (~33 млн т $TR_2O_3$ по состоянию на 01.01.2019) Россия занимает второе место в мире. Балансовые запасы скандия также весьма значительны – 13,4 тыс. т. Ощутимый прирост запасов редких земель и скандия осуществлен в 2018 г. в основном за счет завершения геологоразведочных работ разведочной и оценочной стадий и переоценки Чуктуконского и Томторского месторождений [9].

Госбалансом учтено 20 месторождений редких земель, в т.ч. одно техногенное, и 9 месторождений скандия (рис. 1). Наряду с комплексными редкометалльными месторождениями, в рудах которых редкие земли и скандий являются одним из основных или попутных полезных компонентов, запасы РЗМ учтены в апатит-нефелиновых рудах (9 хибинских месторождений), апатитовых рудах Селигдарского месторождения и в лейкоксен-кварцевых нефтеносных песчаниках (Ярегское месторождение). Скандий учтен только в двух редкометалльных месторождениях (Томторское и Чуктуконское), остальные его балансовые запасы связаны с бокситами, оловянными, урановыми и комплексными циркон-рутил-ильменитовыми рудами. Кроме того прогнозные ресурсы скандия определены на месторождениях титаномагнетитовых руд (Собственно-Качканарское и Гусевогорское) и осадочных железных и силикатных никелевых руд (Серовское) в Свердловской области.

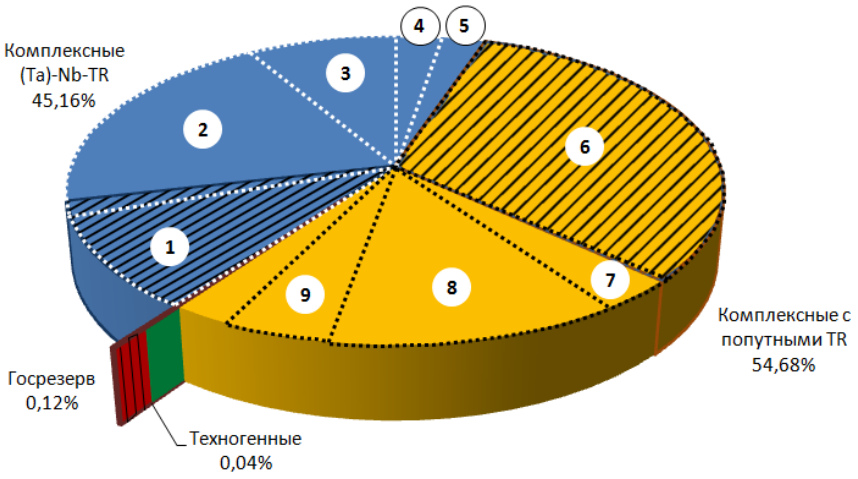
Доля комплексных редкометалльных месторождений, в рудах которых *РЗМ являются одним из основных полезных компонентов*, в балансовых запасах кат. $B+C_1+C_2$ России составляет 45% (рис. 2). К ним относятся: Ловозерское (Nb, Ta, TR, Ti), Катугинское (Ta, Nb, TR, Zr), Чуктуконское (Nb, TR, Mn) и Томторское (Sc, TR, Nb) [3]. В последнем в качестве основного полезного компонента также рассматривается скандий (рис. 3).

Ловозерское титан-редкоземельно-ниобий-танталовое месторождение (Мурманская обл.) разрабатывается с 1951 г., переработка получаемых на нем лопаритовых концентратов осуществляет АО «СМЗ» с получением карбонатов редких земель, пентоксидов тантала и ниобия, соединений титана и другой товарной продукции. Ловозерский ГОК работает на 1/3 проектной мощности с низкой экономической эффективностью. Производимые карбонаты РЗМ практически целиком отправляются на экспорт [5, 11]. Возможно увеличение мощности производства, в т.ч. за счет вовлечении в разработку эвдиалитовых руд участка Аллуайв, но для этого потребуется государственная поддержка предприятия (в виде льготных займов и других преференций).

Катугинское месторождение (Забайкальский край), до конца 2017 г. находившееся в распределенном фонде недр, детально разведано и подготовлено к освоению. На объекте выделены 2 промышленных типа руд – танталовые и иттриевые, в которых кроме тантала и редких земель подсчитаны запасы ниобия и циркония. Технология обогащения руд разработана в ВИМСе в 1970-е гг. и проверена в опытно-промышленном масштабе с получением пирохлорового (Nb, Ta), цирконового (Zr) и гагаринит-иттрий-флюоритового (TR) концентратов, но требует усовершенствования. При гидрометаллургической переработке могут быть получены товарные продукты ниобия, тантала, РЗМ и др. [11]. Преимуществом объекта являются высокая доля иттриевой группы (~50%) в РЗМ-концентрате и его приуроченность к осваиваемому горнопромышленному узлу региона, включающему Удоканское медное, Чинейское Ti-Fe-V и Pd-Cu, Апсатское угольное и др. месторождения. В настоящее время месторождение находится в нераспределенном фонде.

Рассмотрение комплексных Томторского (Республика Саха (Якутия)) и Чуктуконского (Красноярский край) месторождений в качестве первоочередных объектов освоения сомнительно. Их значимым недостатком являются технологические свойства руд, представляющие собой природный практически необогатимый черновой концентрат, который будет подвергаться дорогостоящей химико-металлургической переработке. И если извлечение РЗМ составляет более 80%, то извлечение скандия – лишь около 50%, и то в бедные концентраты (от 0,11% до 6% $Sc_2O_3$), требующие дальнейшей доводки для получения товарной продукции. При этом, требуются значительные инвестиции (например, общий бюджет проекта по освоению Буранного участка Томторского месторождения составляет более 60 млрд руб.). Масштабное освоение этих месторождений может быть осуществлено только после проведения опытно-промышленной добычи и подтверждения технологии переработки руд с получением товарных продуктов с высокой добавленной стоимостью на основе полузаводских испытаний, а также проведения маркетинговых исследований для всего спектра возможной к получению товарной продукции [4]. Отметим также, что на Буранном участке запланированная на 2014-2017 гг. опытно-промышленная разработка, к сожалению, так и не была осуществлена, а прогнозируемые сроки начала эксплуатации объекта постоянно переносятся.

Рис. 1. Схема размещения основных источников редких земель и скандия и перерабатывающих предприятий России




1 - Томтор, уч. Бурранный; 2 - Ловозеро; 3 - Чуктукон; 4 - Томтор, уч. Северный и Южный; 5 - Кутугинское; 6 - апатит Хибин; 7 - Ярега; 8 - Селигдар; 9 - Белозиминское

Рис. 2. Структура запасов (сумма кат. $A+B+C_1+C_2$) сырьевых источников редких земель
Примечание. Заштрихованные сегменты – запасы в распределенном фонде недр

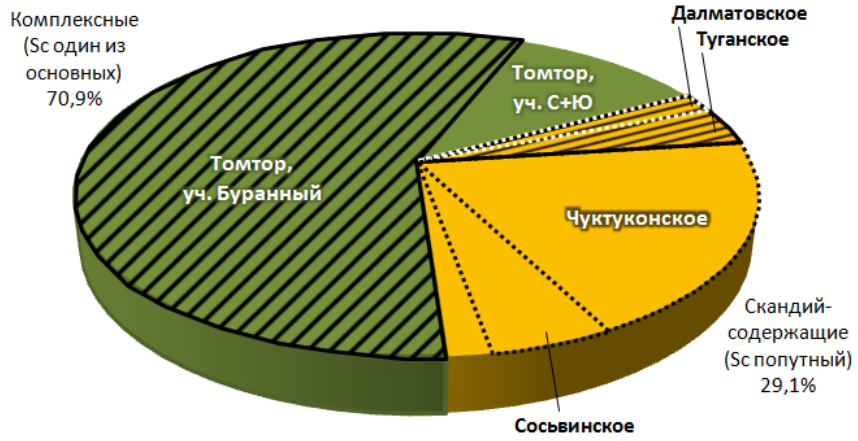



Рис. 3. Структура запасов (сумма кат. $A+B+C_1+C_2$) скандия
Примечание. Заштрихованные сегменты – запасы в распределенном фонде недр

Первоочередным источником *попутного получения РЗМ* являются 8 хибинских нефелин-апатитовых месторождений (Мурманская обл.), а *скандия* – растворы подземного выщелачивания пластово-инфильтрационных месторождений урана (Далматовское и др., Курганская обл.).

В советское время до середины 1980 г. РЗМ извлекались при переработке хибинских апатитовых концентратов на двух предприятиях Минсредмаша СССР, а также в ГДР, Польше и Норвегии (сейчас в Дании). После появления на рынке дешевого китайского редкоземельного сырья производство РЗМ было прекращено. Авария на Чернобыльской АЭС в 1986 г. привела к переоценке не только перспектив развития атомной энергетики в мире, но и потребовала увеличения производства первичной редкоземельной продукции в СССР. В 1988 г. была сформирована отраслевая программа увеличения производства РЗМ до 30 тыс. т в год к 1995 г. на базе трех сырьевых источников – хибинского апатита, костного детрита месторождения Меловое и попутного извлечения при добыче урана месторождений Средней Азии и Казахстана. В соответствии с программой в 1990 г. был построен и сдан Государственной комиссии первый объект (на одной из двух веток Кирово-Чепецкого химкомбината). Это производство функционировало почти 6 лет и произвело более 16,5 тыс. т $TR_2O_3$. В связи с распадом СССР не были построены: вторая очередь объекта в

Кирово-Чепецке, производственные мощности по извлечению попутных РЗМ на химических заводах гражданской отрасли в городах Россошь, Дорогобуж и Великий Новгород [10].

В последние годы в России ежегодно списывается с баланса более 100 тыс. т редких земель. Так, в 2018 г. из руд апатит-нефелиновых месторождений было добыто 121,8 тыс. т $TR_2O_3$ (98% от добычи по России), и в отдельный продукт редкоземельные металлы практически не извлекались. При реализации «Программы развития промышленности редких и редкоземельных металлов» были созданы опытные установки на 12 и 200 т РЗМ в год, но первая в настоящее время законсервирована, вторая в 2018 г. произвела 140 т оксидов редких металлов. Учитывая стабильный состав хибинского апатитового концентрата, содержащего около 1% $TR_2O_3$, наличие технологии и огромные объемы передела этого сырья, можно утверждать, что его комплексная переработка позволила бы не только покрыть практически любые потребности промышленности в редкоземельных металлах и стронции, но и обеспечить их значительный экспорт.

На Далматовском урановом месторождении, отрабатываемом методом подземного выщелачивания, в настоящее время работает опытная установка по попутной добыче скандия. Возможные объемы производства приведены в табл. 2.

Среди второстепенных источников редких земель внимания заслуживает такой комплексный редкометалльный объект как Белозиминское месторождение (Иркутская обл.), скандия – титановые концентраты Туганского месторождения (Томская обл.).

Белозиминское фосфор-ниобиевое месторождение с попутными редкими землями и танталом представлено коренными рудами (карбонатитами) и развитыми по ним корами выветривания (КВ). Руды КВ детально разведаны и могут быть отработаны открытым способом без применения буровзрывных работ, разработана технология получения ниобиевого и редкоземельного концентратов с их последующим переделом на товарную продукцию гидро- и пирометаллургическими методами (табл. 1). Кроме того из руд месторождения, содержащих ~15% $P_2O_5$, может быть получен дефицитный в азиатской части России апатитовый концентрат, не уступающий по качеству хибинскому [18].

На Туганском циркон-титановом месторождении скандий утвержден в качестве попутного компонента. Он связан с цирконом, ильменитом, рутилом, лейкоксеном и каолином, т.е. при обогащении, в целом, переходит в рудные концентраты. Скандий может быть извлечен только при последующей переработке ильменитового концентрата (табл. 2), поскольку и рутил, и циркон, в основном, будут использоваться как индустриальные минералы (без металлургической переработки).

*2. Техногенные месторождения*

На государственном балансе РФ учитываются запасы одного техногенного месторождения редкоземельных металлов – хвостов обогащения золотоносных россыпей Куларского района в Республике Саха (Якутия), состоящего из двух участков Центральная Нижняя и Центральная Верхняя россыпи долины р. Урасаалах. Месторождение представляет собой эфельные отвалы отработки аллювиальной россыпи золота, которая эксплуатировалось в 1982-1995 гг. Положительная особенность редкоземельного минерала куларита (разновидность монацита) – повышенное содержание европия и низкое – тория и урана. В 2014-2016 гг. на месторождении проведены геологоразведочные работы оценочной стадии. Разработана гравитационная схема обогащения песков с получением куларитового (редкоземельного) и золотосодержащего концентратов (табл. 1).

*3. Государственный резерв*

Реальными источниками РЗМ могут стать также монацитовые концентраты Госрезерва в количестве 82 тыс. т (~44 тыс. т $TR_2O_3$), хранящиеся в Красноуфимске Свердловской области, находящиеся в распределенном фонде недр. Их переработка позволит обеспечить прогнозные потребности России в редких землях на ближайшие 5 лет, а с учетом возможного увеличения производственной мощности Ловозерского ГОКа и на более длительную перспективу. Однако необходимость выделения из монацитовых концентратов тория, содержание которого составляет 4-5% $ThO_2$, в отдельный продукт с поиском дальнейших путей его утилизации (продажи или захоронения) тормозит вовлечение данного сырья в переработку.

Таблица 1

Возможный выпуск редкоземельной продукции из различных источников

| Объект | Содержание $TR_2O_3$, % | | Запасы $TR_2O_3$ | | Мощности по переработке руд/сырья, тыс. т/год | Возможный выпуск продукции в год | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | в руде/ сырье | в концентрате | кат. $B+C_1+C_2$, тыс. т | доля от РФ, % | | $TR_2O_3$, тыс. т | прочие редкие металлы |
| Собственно редкометалльные комплексные месторождения | | | | | | | |
| Ловозерское | 1,21 | 31 | 7180,8 | 21,7 | 500 | 3,3 | 70 т $Ta_2O_5$, 870 т $Nb_2O_5$ |
| Катугинское | 0,37 | 15 | 791,8 | 2,4 | 600 | 1,4 | 62 т $Ta_2O_5$, 1150 т $Nb_2O_5$, 6900 т $ZrO_2$ |
| Чуктуконское | 4,75 | | 2862,3 | 8,6 | 100 | 4,0 | 720 т $Nb_2O_5$, 3 т $Sc_2O_3$ в 0,11% концентрате |
| Томторское, уч. Буранный | 10,59 | | 3232,9 | 9,7 | 150 | 13,5 | 4520 т Nb в ферониобии, 34 т $Sc_2O_3$ в 6% концентрате |
| Комплексные месторождения с попутными РЗМ | | | | | | | |
| Хибинские апатиты, всего | 0,31 | 1,1 | 10473,8 | 31,6 | 8500 | 36,4 | 60 тыс. т SrO |
| – по сернокислотной схеме | | | | | 7300 | 29,2 | |
| – по азотнокислотной схеме | | | | | 1200 | 7,2 | |
| Белозиминское (КВ) | 0,90 | 46 | 1645,9 | 5,0 | 3600 | 6,0 | 5200 т Nb в ферониобии |
| Зашихинское | 0,07 | 2,2 | 44,4 | 0,1 | 1020 | 0,1 | 220 т $Ta_2O_5$, 2300 т $Nb_2O_5$, 3500 т $ZrO_2$ |
| Техногенные месторождения | | | | | | | |
| Кулариты | 0,28 | 53 | 12,9 | 0,04 | 1073 | 2,3 | – |
| Техногенные образования | | | | | | | |
| Фосфогипс | 0,45 | 60 | – | – | 1000 | 2,0 | – |
| Красные шламы | 0,21 | – | – | – | 1500 | 0,6 | 36 т $Sc_2O_3$, 9 т Ga, 4200 т Ti-Zr концентрата |
| Государственный резерв | | | | | | | |
| Монацит | – | 54 | – | – | 8 | 4,0 | – |
| **Итого** | | | | | | **73,6** | |

*4. Техногенные образования*

Наряду с комплексными природными месторождениями редких металлов в качестве источника получения редких земель и скандия можно рассматривать техногенные отходы добычи и переработки целого ряда других видов полезных ископаемых, в составе которых они присутствуют в виде попутных компонентов. Запасы техногенных образований разного происхождения, не учтенные (за редким исключением) государственным балансом полезных ископаемых, по масштабам соответствуют мелким, средним и даже крупным месторождениям и, безусловно, могут – при определенных условиях – представлять промышленный интерес.

Среди наиболее перспективных для извлечения редких земель и скандия техногенных образований в настоящее время позиционируются:

– красные шламы – отходы глиноземного производства;

– стоки гидролизной кислоты завода «Крымский титан»;

– фосфогипс – отходы получения фосфорных удобрений из апатитовых руд сернокислотным методом;

– хвосты Качканарского ГОКа, отрабатывающего Гусевогорское титаномагнетитовое месторождение (Свердловская обл.).

При переработке бокситов на глинозем до 99% редких металлов, в т.ч. РЗМ (с большой долей Y) и Sc, переходит в красные шламы (КШ), накопленные запасы которых представляют собой не только вторичный источник получения полезных компонентов, но серьезную экологическую проблему. Количество накопленных КШ в мире превышает 3 млрд т, а в России – 200 млн т. Возможность и экономическая целесообразность извлечения скандия и РЗМ из КШ обсуждались более полвека назад [6], но до сих пор не нашла оптимального решения в промышленном масштабе в связи с необходимостью их комплексной переработки с максимальной утилизацией накопленных объемов отходов. Работы по опытной переработке части текущих КШ с получением скандия в последние годы ведутся на Уральском и Богословском алюминиевых заводах [14].

В шламонакопителе «Крымского титана» (Республика Крым) к настоящему времени накоплено не менее 300 т оксида скандия и ежегодно со стоками гидролизной кислоты его поступает около 15 т, а также диоксид титана, редкие земли, серебро и другие ценные компоненты. Предприятиями группы ЯВА совместно с Уральским федеральным университетом предложена экономически эффективная технология переработки гидролизной кислоты, поступающей как с текущего производства, так и сконцентрированной в накопителе, с получением ликвидной товарной продукции [14]. Возможные объемы производства скандия – около 10 т в год.

Накопленное количество фосфогипса при перерабатывающих предприятиях колеблется от 10 до 80 млн т (суммарно в российских отвалах – не менее 200 млн т, ежегодно добавляется до 15 млн т). Специалистами ООО «ЛИТ» ГК «Скайград» разработана технология извлечения редких земель из фосфогипса (и другого фосфорного сырья) с последующим разделением на индивидуальные оксиды [1]. На основе данных разработок в Московской области (г. Королев) создана первая очередь экспериментального производства по разделению РЗМ мощностью 140 т/год (планируемая мощность производства – 1500 т/год).

Более 1 млрд т скандийсодержащих хвостов накоплено Качканарским ГОКом (прогнозные ресурсы скандия >100 тыс. т). Хвостохранилище занимает площадь более 40 га и ежегодно пополняется примерно 35 млн т свежих отходов. Но существующая в настоящее время технология получения скандия из данного вида сырья является затратной и требует совершенствования.

Основополагающим моментом процесса рентабельного использования всех перечисленных техногенных образований является разработка безотходной (или малоотходной) технологии, при которой редкие земли и скандий будут не единственными, а одними из основных или попутных полезных компонентов.

Таблица 2

Возможный выпуск скандия из различных источников

| Объект | Содержание Sc | | Запасы скандия | | Мощность по переработке руд/сырья, тыс. т (тыс. $м^3$)/год | Возможный выпуск Sc*, т/год |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | в руде/ сырье, г/т (г/$м^3$) | в концентрате, % | кат. $B+C_1+C_2$, тыс. т | доля от РФ, % | | |
| Редкометалльные комплексные месторождения | | | | | | |
| Томторское, уч. Буранный | 245,8 | 3,91 | 7522,8 | 57,2 | 150 | 21,9 |
| Чуктуконское | 36,5 | 0,07 | 2207,0 | 16,8 | 100 | 1,9 |
| Месторождения с попутным скандием | | | | | | |
| Туганское | (4,6) | 0,01 | 519,4 | 3,9 | (3000) | 3,8 |
| Далматовское | 6,3 | – | 226,6 | 1,7 | - | 1,3 |
| Техногенные образования | | | | | | |
| Красные шламы | 80 | 2,3 | – | – | 1500 | 23,3 |
| Пироксеновые хвосты | 150 | – | – | – | 100 | 7,8 |
| **Итого** | | | | | | **60,1** |

*5. Потенциальные и перспективные месторождения (рудопроявления)*

Среди объектов с незавершенной стадией геологоразведочных работ в качестве наиболее перспективного источника редких земель можно выделить эвдиалитовые руды Хибин.

На участке Аллуайв, расположенном в пределах Ловозерского массива агпаитовых нефелиновых сиенитов, проведена предварительная разведка. Руды могут быть эффективно обогащены методами магнитной и электрической сепарации; глубокая переработка эвдиалитового концентрата, содержащего 2,0-2,2% РЗМ и характеризующегося низкой радиоактивностью, возможна кислотными методами. Уникальный спектр РЗМ (~40% иттриевой группы) позволит полностью обеспечить внутренний спрос на иттрий, лютеций, диспрозий, эрбий, самарий и гадолиний, а также ряд других редкоземельных элементов и наладить их экспорт. Существенное значение для оценки перспектив промышленного освоения эвдиалитовых руд имеет его близкое расположение к рудникам Умбозеро и Карнасурт Ловозерского ГОКа.

Для определения более точных перспектив Аллуайва и прочих объектов (перовскит-титаномагнетитовые руды Африканды, Кийское редкоземельное, цирконий-иттриево-земельное Сахарйок, металлоносные угли, проявления ионно-адсорбционных руд и др.) с апробированными прогнозными ресурсами требуется их доизучение и проведение современной геолого-экономической оценки.

Таким образом, минерально-сырьевая база России позволяет довести производство редкоземельных продуктов из реальных источников до 70-80 тыс. т $TR_2O_3$, что составляет около половины их ежегодного мирового потребления (150 тыс. т). Возможные объемы производства скандия только из красных шламов (при переработке 1,5 млн т/год) сопоставимы с ежегодным мировым потреблением данного металла (25-35 т), а при суммировании продукции из всех рассмотренных отечественных источников скандия превышают его. Тем не менее, необходимо помнить, что все источники, в том числе техногенные, представлены комплексными рудами, и реализация всего спектра полученных товарных продуктов может быть затруднительна. Себестоимость получения (и, следовательно, отпускная цена) редкоземельной и скандиевой продукции без реализации всей гаммы (или основной части) прочей резко повысится, что приведет к снижению ее конкурентоспособности на мировом рынке, на который она большей частью будет ориентирована. В связи с этим требуется особое внимание уделять вопросам разработки (и

совершенствования) рациональных и экономически эффективных технологий извлечения TR и Sc из различных видов сырья и мер государственной поддержки перерабатывающих предприятий, как это делается почти во всем мире – только совместные усилия государства и бизнеса могут принести положительные результаты.

**Заключение**

Первоочередными задачами для развития отечественного производства редких земель и скандия являются:

1) крайне необходимы точное определение текущих и перспективных потребностей в редких землях и скандии предприятий России (не только количественная, но и качественная оценка) и анализ возможности выхода на мировой рынок (особенно в части обоснования предельного уровня себестоимости получения товарной продукции);

2) увеличения мощности Ловозерского ГОКа по добыче и обогащению лопаритовых, а также эвдиалитовых руд ряда участков Ловозерского месторождения, и соответствующее увеличение перерабатывающей мощности Соликамского магниевого завода;

3) создание новых и (или) увеличение действующих мощностей для обеспечения выпуска индивидуальных РЗМ и конечной редкоземельной продукции (магнитов, катализаторов, сверхпроводников и пр.), а также производства товарной скандиевой продукции (оксида скандия и скандия металлического различной чистоты, Sc-содержащие лигатуры и т.п.);

4) организация промышленного производства редкоземельных концентратов на базе имеющихся опытных установок по переработке апатитовых концентратов Хибинских месторождений по азотнокислотной (Великий Новгород) и сернокислотной (Череповец) схемам переработки, а также организация производства по переработке фосфогипса не только и не сколько ради извлечения РЗМ, а сколько для получения гипсовых вяжущих и строительных изделий с целью решения экологических проблем его хранения;

5) возможным источником РЗМ может стать красноуфимский монацитовый концентрат (Госрезерв) при решении проблемы реализации или захоронения ториевых продуктов. Кроме того, источников монацитового концентрата с низким содержанием тория может стать техногенное месторождение куларита (хвостов обогащения золотоносных россыпей Куларского района) в Республике Саха (Якутия);

6) увеличение производства попутного скандия при отработке Далматовского и других пластово-инфильтрационных месторождений урана и при металлургическом переделе ильменитовых концентратов Туганского месторождения (и импортных) на мощностях АВИСМА.

7) возобновление производства первичного скандия на заводе «Крымский титан», из «свежих» растворов, а в перспективе – из накопленной в шламохранилище сбросной гидролизной кислоты, являющейся отходом переработки ильменитовых концентратов;

8) производство скандия может быть многократно увеличено за счет комплексной переработки красных шламов на базе имеющихся опытно-промышленных площадок БАЗа и УАЗа. Кроме скандия возможно получение значительных объемов иттрия, лантаноидов средней и тяжелой группы, а также галлия, титана и циркония;

9) значительные перспективы увеличения производства скандия также связаны с возможной организацией его извлечения из пироксеновых хвостов Качканарского ГОКа;

10) необходимо предусмотреть в Стратегии развития промышленности редких и редкоземельных металлов в Российской Федерации на период до 2035 года не только переработку техногенных отходов, но и получение РЗМ и скандия из вторичного сырья – отработанных аккумуляторных батарей, катализаторов и полирита; скрапа флуоресцентных ламп, компьютерных мониторов; лома легированных железных сплавов и т.п.;

11) планирование ГРР с целью доразведки и геолого-экономической переоценки наиболее перспективных месторождений и рудопроявлений – природных источников редкоземельного и скандиевого сырья.

Таким образом, Россия имеет все возможности выйти по производству скандия на 1 место в мире, а по редким землям уверенно занять 2 место после КНР.

**Литература**


1. Абрамов А.М., Соболь Ю.Б., Галиева Ж.Н., Геря В.О., Быданов Б.А, Семенов А.А., Солодовников А.В. От разработки до освоения. Универсальная технология разделения РЗЭ на центробежных экстракторах // Экстракция и мембранные методы в разделении веществ: тезисы докладов международной конференции (РХТУ им. Д.И. Менделеева), 2018. – С. 11-12.
2. Ануфриева С.И., Быховский Л.З., Лихникевич Е.Г., Пермякова Н.А. Природные и техногенные источники получения функциональных материалов на основе редких земель и скандия // Труды Кольского научного центра РАН, 2018. – Т. 9, № 2-1. – С. 118-121.
3. Архангельская В.В., Усова Т.Ю., Лагонский Н.И., Чистов Л.Б. Руды редкоземельных металлов России // Минеральное сырье. Серия геолого-экономическая. – М.: ВИМС, 2006. – № 19. – 72 с.
4. Быховский Л.З., Котельников Е.И., Лихникевич Е.Г., Пикалова В.С. Задачи дальнейшего изучения Томторского рудного поля с целью повышения его инвестиционной привлекательности // Разведка и охрана недр, 2014. – № 9. – С. 20-25.
5. Быховский Л.З., Пикалова В.С. Минерально-сырьевая база редких металлов Северо-Запада России – основа создания Центра редкометалльной промышленности страны // Разведка и охрана недр, 2015. – № 1. – С. 3-7.
6. Быховский Л.З., Розов Б.С. Экономическая целесообразность извлечения редких элементов из красных шламов // Бюллетень ОНТИ ВИМС, 1965. – № 2 (55). – С. 38-39.
7. Гасанов А.А., Наумов А.В., Юрасова О.В., Петров И.М., Литвинова Т.Е. Некоторые тенденции мирового рынка РЗМ и перспективы России // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия, 2018. – № 4. – С. 31-44.
8. Глущенко Ю.Г., Нечаев А.В., Поляков Е.Г. РЗЭ – дорожная карта РФ // Актуальные вопросы получения и применения РЗМ – 2015: Сб. материалов международной научно-практической конференции. – М.: ОАО «Институт «ГИНЦВЕТМЕТ», 2015. – С. 23-26.
9. Государственный баланс запасов полезных ископаемых Российской Федерации на 1 января 2019 года. Выпуск 26. Редкоземельные металлы / Составитель Р.С. Монтин . – М.: ФГБУ «Росгеолфонд», 2019. – 86 с.
10. Лопатко С.В., Макеев А.Б. Фактор «Фукусимы» на рынке редкоземельных элементов // Разведка и охрана недр, 2015. – № 1. С. 54-60.
11. Машковцев Г.А., Быховский Л.З., Рогожин А.А., Темнов А.В. Перспективы рационального освоения комплексных ниобий-тантал-редкоземельных месторождений России // Разведка и охрана недр, 2011. – № 6. – С. 9-13.
12. Мелентьев Г.Б., Тарасов А.В. Перспективы развития промышленности редкоземельных металлов в России // Цветная металлургия, 2016. – № 1. – С. 54-61.
13. Петров И.М., Черный С.А., Петрова А.И. Перспективы и возможности использования вторичных ресурсов для производства редкоземельных металлов // Экологический вестник России, 2015. – № 12. – С. 38-42.
14. Пробуждение российского скандия? // Металлургический бюллетень, 2018. – № 4-5 (192). – С. 76-81.
15. Редкоземельное и скандиевое сырье России / Л.З. Быховский, С.Д. Потанин, Е.И. Котельников, В.В. Архангельская, С.И. Ануфриева, Л.В. Игревская, Е.Г. Лихникевич, Л.В. Спорыхина. – М.: ВИМС, 2016. – 216 с.
16. Самонов А.Е. Сырьевые приоритеты скорейшего возрождения и устойчивого развития редкоземельной промышленности в России // Цветные металлы, 2012. – № 3. – С. 16-21.
17. Темнов А.В. Государственное стимулирование добычи редких металлов // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление, 2019. – № 5 (168). – С. 35-46.
18. Темнов А.В., Пикалова В.С. Сценарии реализации минерально-сырьевого потенциала комплексных редкометалльных месторождений Зиминского рудного района // Разведка и охрана недр. – 2013. – № 7. С. 54-60.
19. Толстов А.В., Похиленко Н.П., Самсонов Н.Ю. Новые возможности получения редкоземельных элементов из единого арктического сырьевого источника // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия, 2017. – Т. 10. – № 1. – С. 125-138.

# РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СКАНДИЯ ПРИ ФРАКЦИОНИРОВАНИИ КОРЫ ВЫВЕТРИВАНИЯ

***Ф.Я. Вацура[1], А.А. Руденко[2], И.Д. Трошкина[1]***

*1 – ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва,*
*2 – ООО «АРМЗ-Сервис», г. Москва*

Скандий, один из самых рассеянных элементов, в силу высокой теплостойкости, легкости, высокой прочности и химической стойкости является перспективным конструкционным материалом для авиа- и ракетостроения и спортивного инвентаря. Наиболее емкими областями потребления скандия, кроме легких сплавов, являются производство твердооксидных топливных элементов и мощных металлогалогенных ламп, лазерная техника, специальная керамика. Промышленное использование скандия ограничивается его высокой ценой, обусловленной низким содержанием в сырье и сложной технологией получения.

Тортвейтит ($Sc_2[Si_20_7]$) и стереттит ($ScPO_4 \cdot 2H_2O$) – собственные минералы скандия – не имеют промышленного значения из-за их чрезвычайной редкости. Более распространены минералы, в которых скандий изоморфно замещает такие элементы, как Al, Fe, Y.

Основная масса скандия рассеивается в минералах, содержащих такие элементы, как Mg, Al, Ca, Y, $Mn^{2+}$, $Fe^{2+}$, TR (редкоземельные элементы), Th, U, Zr, так как он близок к ним по свойствам.

Как рассеянный литофильный элемент (кларк $1 \cdot 10^{-3}$ %) его извлекают попутно из таких руд-носителей, как бокситы (0,001–0,01 % $Sc_2O_3$), урановые руды ($10^{-3}$-$10^{-4}$ % $Sc_2O_3$), ильмениты (до 0,1 % $Sc_2O_3$), вольфрамиты (0,005-1,0 % $Sc_2O_3$), цирконы (0,001-0,08 % $Sc_2O_3$).

Таким образом, извлечение скандия в промышленных масштабах осуществляется из техногенных растворов, шламов и шлаков, образовавшихся при переработке руд цветных, редких и др. металлов.

В последние годы в ряде стран начата переработка доменных чугунолитейных шлаков для добычи Sc.

Коры выветривания могут рассматриваться как дополнительный сырьевой источник скандия.

Цель работы – изучение состояния скандия в коре выветривания и распределения его при ее фракционировании.

Анализ проб на скандий и скандий-редкоземельные (РЗЭ – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), на редкие (ванадий, цирконий,) элементы, а также на железо, золото, алюминий, фосфор, медь, никель, цинк, хром проводили методами ICP-MS, НСАМ 499 – AES/MS в Аналитическом сертификационном испытательном центре Всероссийского научно-исследовательского института минерального сырья им. Н.М. Федоровского (АСИЦ ВИМС). Элементный состав исходной пробы материала скандийсодержащей руды приведен на рис. 1.

Основные элементы в составе руды – железо и алюминий – до 99 %, содержание остальных элементов не превышает 0,1 %. Редкоземельные элементы, включая скандий и иттрий, в материале руды суммарно составляют 145 г/т, при этом 78 % приходится на скандий (51 %), церий (19 %) и иттрий (8 %) при содержании скандия 73,3 г/т.

Гранулометрический анализ материала коры выветривания проводили в соответствии с ГОСТ 12536-2014. Среднюю пробу для анализа отбирали методом квартования в соответствии с ГОСТ 8735. Масса пробы составляла 500 г. В табл. 1 приведены данные по массе фракций и их доле, на рис. 2 – распределение Sc по классам крупности.

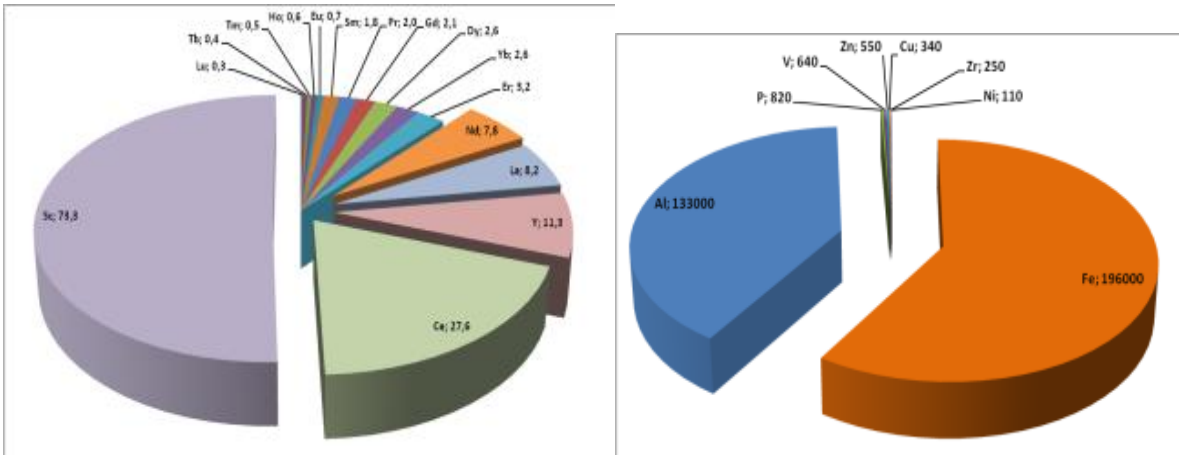



Рис. 1. Содержание элементов (г/т) в коре выветривания

Таблица 1

Фракционный состав минерального сырья

| Фракция, мм | Масса фракции, г | Доля фракции, % |
|---|---|---|
| -0,1 | 56,05 | 11,21 |
| +0,1 ÷ 0,25 | 73,18 | 14,64 |
| +0,25 ÷ -0,5 | 57,06 | 11,41 |
| +0,5 ÷ -1,0 | 41,65 | 8,33 |
| +1 ÷ -2,0 | 103,18 | 20,64 |
| +2,0 ÷ -5,0 | 124,67 | 24,93 |
| + 5,0 | 44,21 | 8,84 |
| Сумма | 500 | 100 |

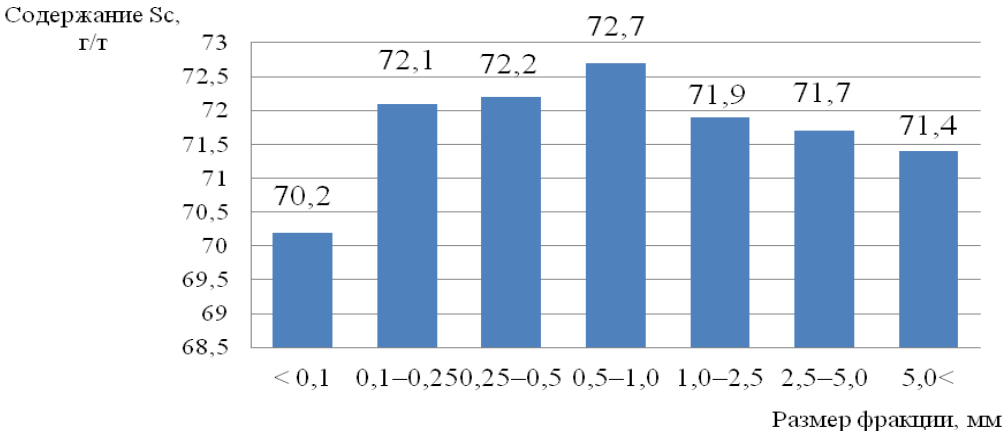



Рис. 2. Распределение Sc по классам крупности

Как видно из табл. 1, в пробе преобладают фракции +2 ÷ 5,0 и +1 ÷ -2,0 с долей 24,94 и 20,64 %. Доля фракций находится в интервале 8,33–24,94%. Поскольку она сравнительно незначительно изменяется, для проведения выщелачивания исходную пробу можно не фракционировать.

Распределение скандия по классам крупности (рис. 2) достаточно равномерное и изменяется от 70 до 73 г/т.

Микроанализ проб проводили с использованием рентгеноспектрального микроанализатора (с электронным зондом) Jeol JXA-8100 (Япония, Jeol Ltd.), оснащенного 3-мя

кристалл-дифракционными и энергодисперсионным (Link Pentafet, Oxford Inst., Великобритания) спектрометрами. Анализы получены возбуждением рентгеновского излучения тонкосфокусированным электронным пучком диаметром 2-3 мкм. ЭД-анализ проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда 3 нА; ВД-анализ – при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда 30 нА. Поправки на матричный эффект рассчитывали методом ZAF из фирменного ПО прибора. Анализ проводили во Всероссийском научно-исследовательском институте минерального сырья им. Н.М. Федоровского.

Растровый снимок матрицы материала коры выветривания и распределения скандия представлены на рис. 3.

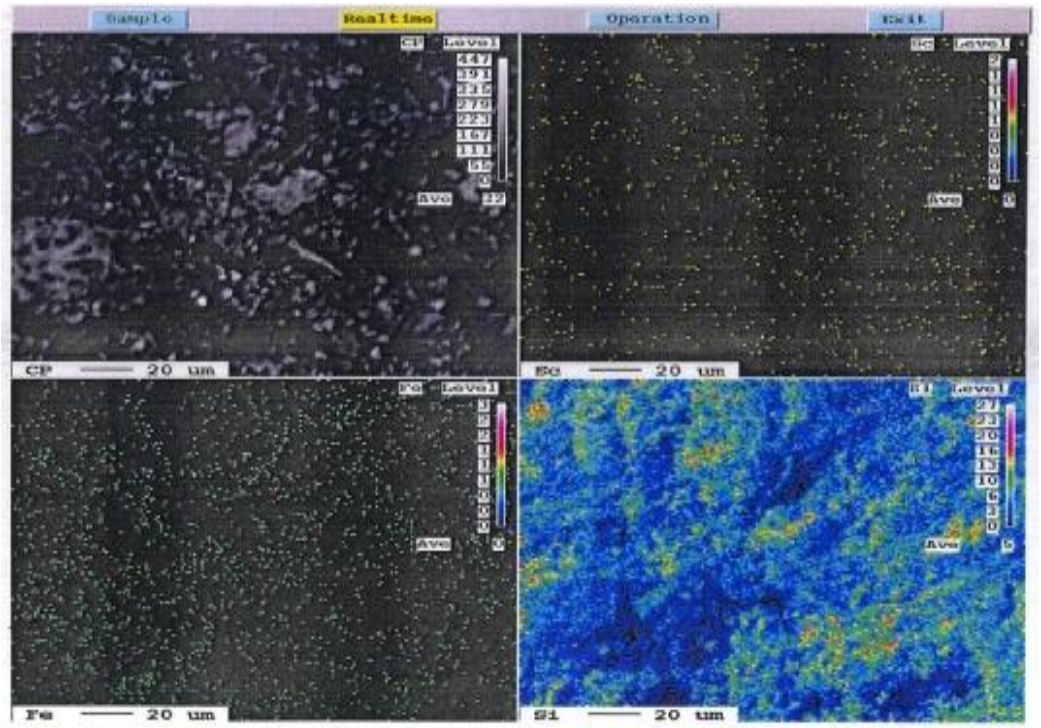



Рис. 3. Растровые снимки матрицы материала руды

Растровые снимки, полученные на микрозонде, дают картину распределения скандия в материале коры выветривания в виде равномерно рассеянных частиц размером не более 1 мкм.

Выявить основной минерал, с которым связан скандий, по полученным данным не представляется возможным. Идентификация минералов по результатам спектрографии показала, что скандий не приурочен к титансодержащим минералам (например, ильмениту), он тяготеет к гидроксидам железа, каолиниту, бариту и глинистому цементу.

## Выводы

1. Распределение скандия по классам крупности железосодержащей руды равномерное, содержание его находится в интервале 70–73 г/т.

2. Скандий распределен в руде в виде равномерно рассеянных частиц размером <1 мкм.

3. Идентификация минералов по результатам спектрографии показала, что скандий не приурочен к титансодержащим минералам (например, ильмениту), он тяготеет к гидроксидам железа, каолиниту, бариту и глинистому цементу.

# РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ МЕТОДАМИ ГИС ГЕОДИНАМИЧЕСКИХ ОБСТАНОВОК ФОРМИРОВАНИЯ КРУПНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ СТРАТЕГИЧЕСКИХ МЕТАЛЛОВ В АРКТИЧЕСКОЙ ЗОНЕ РОССИИ

***А.В. Волков, А.Л. Галямов, А.А. Сидоров***

*ИГЕМ РАН, г. Москва*

Арктическая зона России (АЗР) полукольцом охватывает окраину Евразийского континента и многочисленные острова Северного Ледовитого океана (рис. 1). Недра АЗР богаты не только стратегическими высокотехнологичными металлами, но и другими ценными полезными ископаемыми.

Современные прогнозно-металлогенические построения на основе космических технологий невозможны без подготовки ГИС-проекта, сочетающего материалы дистанционного зондирования Земли и базу данных месторождений полезных ископаемых. При ГИС-анализе применяются известные методические приемы, заложенные в аналитический аппарат ARCMAP, MAPINFO и других картографических математико-аналитических систем, а также разработанные авторами новые методические подходы. Наиболее эффективными показали себя устоявшиеся методы выявления и оценки пространственных связей (растровой алгебры, нечеткой логики, вероятностного анализа и др.).

В докладе обсуждаются результаты изучения методами ГИС геодинамических обстановок формирования крупных месторождений стратегических металлов в АЗР. В рамках проекта РФФИ была создана пространственная база данных (БД) месторождений стратегических металлов Арктики. Исходные материалы БД – открытые источники глобальных и локальных пространственных геологических, геофизических и геохимических данных, размещающиеся на сайтах геологических служб Европы, США и других стран мира, корпоративных сетей, а также результаты геологического изучения за счет средств федерального бюджета на территории Российской Федерации.

База данных по Арктике включает информацию о размещении более 26 тысяч объектов – рудных и россыпных месторождений, рудопроявлений, точек минерализации, в том числе в России – более 8 тысяч. База данных по рудным объектам через координатную систему связана с бесшовной цифровой геологической картой, масштаб которой варьирует от 1:2 500 000 до 1:50 000 в зависимости от тематики включенных в базу данных слоев.

По данным пространственного ГИС-анализа, подавляющее большинство рудных месторождений АЗР размещается в терригенных, магматических и метаморфических комплексах древнего основания. Месторождения благородных металлов, меди, свинца и цинка залегают преимущественно в терригенных и вулканогенных комплексах (в т.ч. радиоактивные руды), а также в гранитоидах. Металлогения других цветных металлов (олово, вольфрам, молибден) проявлена преимущественно в гранитоидных интрузивах и их обрамлении, сложенном терригенными комплексами. Руды редких металлов и редкоземельных элементов связаны с щелочными и субщелочными интрузивами, в основном в древнем фундаменте. Месторождения черных металлов (железо, титан, хром и др.) тесно ассоциируют с базитами и ультрабазитами, а также с формацией железистых кварцитов в выступах древнего основания. В таблице представлено соотношение минералообразующих систем и геодинамических обстановок в АЗР.

В континентальной части АЗР наиболее рудоносными и перспективными на выявление новых объектов стратегических металлов являются три геодинамические обстановки, в формационных комплексах которых залегает подавляющее большинство (более 70%) месторождений (табл. 1): 1) выступы древнего основания, включающие блоки архейских кратонов, древние рифтогенные структуры и области орогенной активизации;

2) ареалы формаций пассивной континентальной окраины, включая современные им рифтогенные структуры; 3) комплексы активной окраины, включая островодужные вулканические постройки.

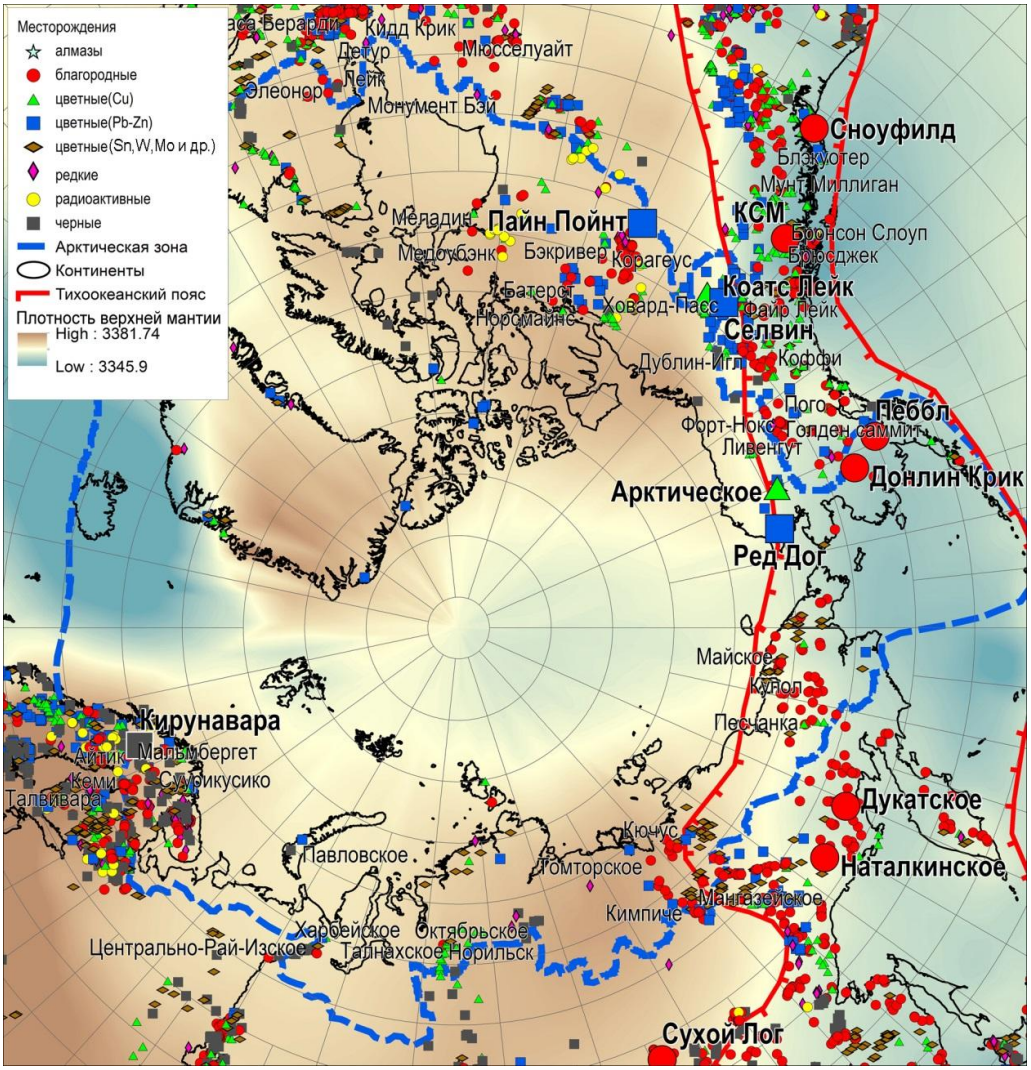



Рис. 1. Схематическая карта плотности верхней мантии [1] и распределения основных месторождений и перспективных рудопроявлений стратегических полезных ископаемых в Арктике

В выступах древнего основания, в пределах Балтийского щита и др., размещается около 30% месторождений стратегических металлов. Важное место по числу месторождений (30%) в России занимают ареалы пассивной континентальной окраины и зоны континентальных и субконтинентальных рифтогенных прогибов. Здесь преобладают месторождения цветных и благородных металлов, расположенные в складчатом обрамлении Сибирской платформы и Среднем Урале. В обстановках активной окраины, включая островные дуги (около 30%), в зоне влияния Охотско-Чукотского вулканического пояса и в островодужных комплексах Камчатки наиболее распространены объекты благородных, цветных и черных металлов.

## Геодинамические обстановки рудообразования АЗР

Литосфера АЗР, сформированная в ходе нескольких суперконтинентальных циклов, включает древние щиты (Балтийский, Анабарский), перекрывающие их позднедокембрийский и палеозойский платформенные чехлы, складчатые орогенные

пояса (Каледонский, Уральский, Таймырский, Тиманский, Верхояно-Чукотский), разделяющие древние платформы (Восточно-Европейскую, Сибирскую и Северо-Американскую), внутриплитные магматические провинции различных эпох от раннего докембрия до кайнозоя и мезозойские вулканогенные пояса (Святоносно-Олойский, Уяндино-Ясаченский и Охотско-Чукотский).

Геодинамические обстановки развития литосферы в западной, центральной и восточной частях российской Арктики заметно отличались друг от друга. По представлениям Л.М. Парфенова [2], на северо-востоке России пассивные и активные континентальные окраины с островными дугами существовали начиная с рифея. Позднее в этом регионе Евразии происходила длительная кратонизация, которая завершилась лишь в позднем мезозое. Следует отметить, что эта группа геодинамических обстановок принадлежит Тихоокеанскому рудному поясу (см. рис. 1). Соотношение минералообразующих систем и геодинамических обстановок показано в табл. 1.

Таблица 1

Соотношение минералообразующих систем и геодинамических обстановок

| Геодинамическая обстановка | Минералообразующая система | Минеральные типы месторождений |
|---|---|---|
| Зоны щелочного гранитоидного магматизма в кратонах | Щелочно-гранитодная | Кимберлитовый алмазоносный, апатит-нефелиновый РЗЭ-редкометалльный в расслоенных щелочных интрузиях (REE-P-U) медно-никелевый платиноносный (Ni-Cu-PGE) |
| Континентальные рифты, крупные изверженные провинции (LIP), срединно-океанические хребты | Мафит-ультрамафитовая ортомагматическая | Сульфидный Ni-Cu, Ni-Cu-Co и Ni-Cu-PGE, хромититовый, оксидный Fe-Ti-V с магнетитом |
| Активные окраины, аккреционно-коллизионные террейны | Порфировая эпитермальная | Порфировый Cu-Au-Mo, эпитермальный Au-Ag, Ag-Zn-Pb и Au-Cu, скарновый Cu-Au и Zn-Pb-Ag |
| Срединно-океанических хребтов (СОХ), островодужные структуры, рифтогенные прогибы | Подводная вулканогенная | Медно-колчеданный (VHMS), колчеданно-полиметаллический |
| Пассивных континентальных окраин, включая рифтогенные прогибы | Осадочно-гидротермальная | Стратиформные MVT- и SEDEX-типы |
| Области орогенного и посторогенного магматизма | Гранитоидная | Золото-кварцевый жильный, золото-сульфидно-кварцевый, грейзеновый Sn-W-F, пегматитовый Ta-Nb-Li-Be, порфировый Mo |
| Орогенеза | Орогенная | Гидротермальный жильный Au, Cu, Zn-Pb-Ag с сульфидами |
| Области анорогенного гранитоидного магматизма | Железо-оксидная | Железо-оксидный медно-золоторудный (IOCG) |

К геодинамическим обстановкам западной и центральной частей АЗРФ относятся:

1. Континентальные рифты, крупные изверженные провинции. Именно в этой обстановке формируются сульфидный Ni-Cu, Ni-Cu-Co и Ni-Cu-PGE, хромититовый, оксидный Fe-Ti-V с магнетитом, минеральные типы месторождений Норильского рудного района и Карело-Кольского региона.

2. С обстановкой внутриплитного щелочно-гранитоидного магматизма связаны кимберлитовый и лампроитовый алмазоносный, апатит-магнетит-РЗЭ-редкометалльный

карбонатитовый, апатит-нефелиновый РЗЭ-редкометалльный в расслоенных щелочных интрузиях минеральные типы крупных месторождений Балтийского и Анабарского докембрийских щитов.

3. В обстановках пассивной континентальной окраины, осадочных бассейнов и рифтогенных прогибах образовались стратиформные месторождения MVT- и SEDEX-типов, Cu-Co-Ag-песчаники и сланцы (Пай-Хой, Новая Земля, Полярный Урал), U-типа несогласия (Анабарский щит).

4. В зеленокаменных поясах Балтийского и Анабарского щитов формировались месторождения золота орогенного типа, Ni-Cu-PGE и колчеданно-полиметаллические, золотоносные конгломераты, редкометалльные пегматиты и железистые кварциты.

Геодинамические обстановки Тихоокеанского рудного пояса представлены:

1. Островодужными террейнами и окраинно-континентальными вулканическими поясами, зонами посторогенной тектоно-магматической активизации. В этих обстановках формируются месторождения Cu-Mo-Au-, Cu-Mo- и Cu-Au-порфирового, Au-Ag-, Ag-Zn-Pb- и Au-Cu-эпитермального, Cu-Au- и Zn-Pb-Ag скарнового типов Чукотки.

2. Срединно-океаническими хребтами (COX), островодужными поясами, рифтогенными прогибами с медно-колчеданными (VHMS) и колчеданно-полиметаллическими типами месторождений (Полярный Урал, Майницкий террейн, северная Корякия).

3. Коллизионно-аккреционными террейнами пассивной континентальной окраины, области орогенного и посторогенного магматизма. С этой обстановкой связаны: золото-кварцевый жильный, золото-сульфидно-кварцевый штокверковый, золото-сульфидный вкрапленный, грейзеновый Sn-W-F, Sn-сульфидный, Ta-Nb-Li-Be пегматитовый, Mo-порфировый, Mo-U гидротермальный, Au связанные с интрузивами гранитоидов, Zn-Pb-Ag-жильный типы месторождений. В коллизионных швах локализуются амагматичные Hg, Au-Sb-Hg и Au-Sb месторождения (северо-восток Якутии, западная и центральная Чукотка).

4. Задуговыми бассейнами, областями анорогенного гранитоидного магматизма, вмещающими крупные железо-оксидно-медно-золоторудные месторождения (IOCG-типа). Прогнозируются на северо-востоке Якутии и на Чукотке.

## Геофизическая модель литосферы и МЗКТ

Во второй части доклада в качестве примера оценки перспектив рудоносности были продемонстрированы результаты сравнительного металлогенического анализа геодинамических обстановок формирования месторождений золота Карлинского типа (МЗКТ) на основе современных геофизических моделей литосферы Верхоянской, Невадийской и Южнокитайской металлогенических провинций.

МЗКТ представляют собой крупные метасоматические тела джаспероидов в карбонатных вмещающих породах, которые содержат субмикроскопическое тонкодисперсное золото во вкрапленном пирите или марказите. Месторождения встречаются в рудных узлах (кластерах), сосредоточенных вдоль достаточно протяженных трендов (разломов). Для МЗКТ характерны сходные гидротермальные изменения и рудные парагенезисы: растворение и окремнение карбоната, сульфидизация железа во вмещающих породах; формирование Au-содержащего мышьяковистого пирита и марказита происходило в закрытой системе, а позднее, в открытой системе, – отложение аурипигмента, реальгара и антимонита, минералов таллия [3].

За пределами Невады вкрапленные месторождения Au в осадочных породах сосредоточены на юге Китая (рис. 2) и встречаются локально по всему миру, в частности, на Балканах. Хотя тектонические обстановки формирования этих месторождений отличаются от Невадийских, вкрапленные месторождения Au в осадочных породах Западно-Циньлинского пояса и области Диан-Цянь-Гуй южного Китая и месторождение

Алшар в Козуфском районе Македонии наиболее близки к МЗКТ [3]. В последнем отчете геологической службы США Карлинский и Китайский подтипы месторождений объединяются в рамках одной популяции (класса) – месторождений золота в осадочных толщах ("sediment-hosted gold deposits"), которые характеризуются вкрапленным микронным невидимым золотом [4].

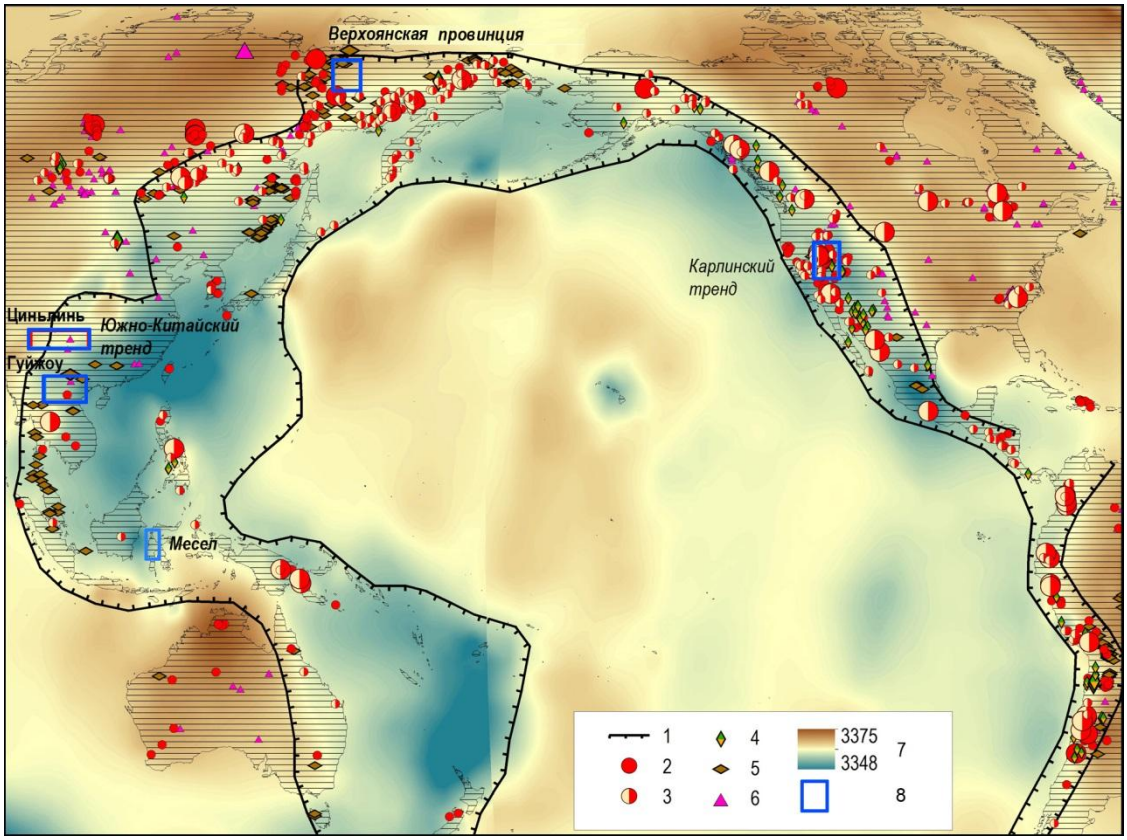



Рис. 2. Пространственное размещение районов МЗКТ в Тихоокеанском рудном поясе, по данным ГИС-анализа на карте плотности верхней мантии, проект CRUST 2.0 [5]. 1– границы Тихоокеанского рудного пояса; 2–6 – месторождения: 2 – Au в терригенных толщах, 3 – Au-Ag-эпитермальные, 4 – Cu-Mo-Au-порфировые, 5 – Sn, 6 – редкометалльные; 7 – плотность верхней мантии (г/см$^3$); 8 – рудные районы с МЗКТ

По многим объектам в мире высказываются противоположные версии относительно того, Карлинского типа это месторождение или только похоже на него, или оно относится к другому типу месторождений золота в осадочных породах. Так, к Карлинскому типу в России отнесены некоторые месторождения Урала (Воронцовское и Светлинское), Верхнего Приамурья (Чагоянский рудный узел), Южной Якутии (Тас-Юрях) [6]. Сходство перечисленных месторождений с месторождением Карлин обосновывалось преимущественно на минералого-геохимических характеристиках руд.

Детальные структурно-формационные, стратиграфические, литологические и минералого-геохимические исследования в 1996-1998 гг. показали, что группа золоторудных проявлений Сакынджинского рудного района (Арбат, Гал-Хая и др.) Верхоянской металлогенической провинции (см. рис. 2) сформировалась в такой же геодинамической обстановке, что и группа месторождений Карлинского тренда [6].

Для объяснения закономерностей размещения и условий формирования МЗКТ в докладе проанализированы современные геофизические исследования литосферы: поверхности Мохо, плотности и термального режима верхней мантии [7-10]. Новая модель GEMMA основана на базе данных о толщине земной коры по результатам сейсмических исследований и унаследована из модели CRUST2.0 [8]. Типы коры

определялись в зависимости от возраста фундамента или тектонических условий [10] и для каждой ячейки сети даны глубина границы Мохо, скорость сжатия и скорость сдвига, а также плотность дана для 8 слоев: воды, льда, трехслойного осадочного чехла и верхней, средней и нижней кристаллической коры. Данные осадочных слоев, в основном, соответствуют модели [5]. Результаты сравнительного анализа геодинамических обстановок формирования МЗКТ в штате Невада, Южном Китае и Северо-Востоке России приведены в таблице 2.

Таблица 2

Сравнительная характеристика геодинамических обстановок формирования МЗКТ США, России и КНР

<table>
<tr><td rowspan="2">Параметры</td><td>США</td><td>Россия</td><td colspan="2">Южный Китай</td></tr>
<tr><td>Невада</td><td>Верхояно-Колымская область</td><td>Провинция Циньлин</td><td>Провинция Гуйчжоу</td></tr>
<tr><td>Возраст</td><td>Третичный</td><td>Верхнемезозойский</td><td>Юрско-меловой?</td><td>Меловой?</td></tr>
<tr><td>Геодинамическая обстановка</td><td>Континентальная магматическая дуга, наложенное растяжение</td><td>Коллизионная магматическая дуга, посторогенное поднятие и растяжение</td><td>Коллизионная магматическая дуга, посторогенное поднятие и растяжение</td><td>Вне пределов магматической дуги. Постконтракцион-ный период релаксации (растяжения)</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Земная кора</td><td>Приуроченность к крупным блокам повышенных значений гравитационно-го поля, к областям менее мощной земной коры</td><td colspan="2">Приуроченность к крупным блокам пониженных значений гравитационного поля, к областям наиболее мощной земной коры</td><td>На периферии крупных блоков повышенных значений гравитационного поля, к областям менее мощной земной коры</td></tr>
<tr><td colspan="2">Приуроченность к участкам коры с наименьшей толщиной слабометаморфизованного осадочного слоя</td><td colspan="2">На окраине участков коры увеличенной мощности слабометаморфизованного осадочного слоя</td></tr>
</table>

Отметим, что вмещающие МЗКТ терригенно-карбонатные толщи всех трех регионов в дорудный этап были деформированы с образованием рудоконтролирующих структур, а рудные районы включают также осадочно-эксгаляционные, полиметаллические связанные с интрузиями, и свинцово-цинковые стратиформные месторождения миссиссипского типа. Вместе с тем, южно-китайские месторождения размещены в более кремнистых породах, тогда как руды в Неваде и Верхоянье – в более известковистых толщах.

В региональном плане МЗКТ пространственно приурочены к крупным блокам пониженной плотности и массы (гравитационное поле), соответствующим областям наиболее мощной земной коры; невадийские и верхоянские месторождения приурочены к участкам коры с наименьшей толщиной слабометаморфизованного осадочного слоя, при этом такой закономерности в размещении китайских объектов не отмечается; невадийские и верхоянские месторождения пространственно контролируются относительно менее плотными и более нагретыми участками верхней мантии. Последнее не относится к китайским объектам, размещающимся на границе «прогретой» и «остывшей» области верхней мантии (см. табл. 2).

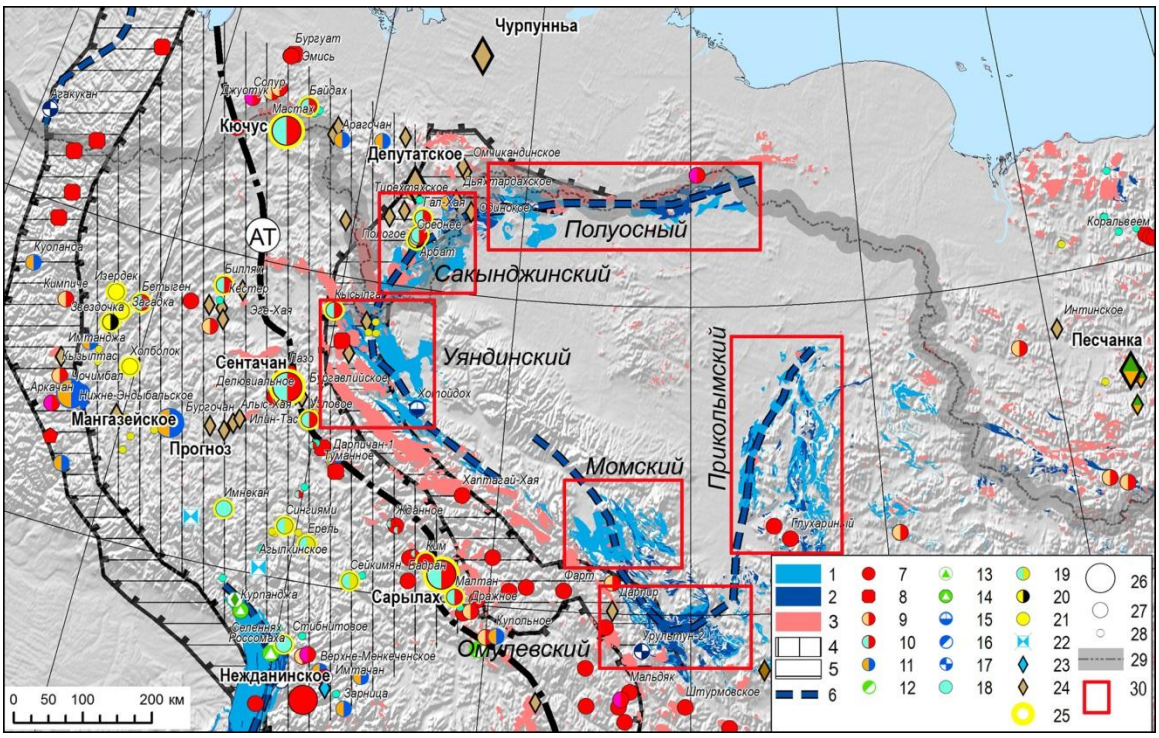



Рис. 3. Карбонатные формации, рифовые постройки, гранитоидные и диоритовые интрузивные образования Верхоянской провинции и позиция месторождений различных рудноформационных типов (с использованием материалов [11–13]). 1–3 – формации: 1 – терригенно-карбонатная, 2 – карбонатная, 3 – гранитоиды; 4 – внешний и 5 – внутренний шельф; 6 – ось рифовых построек; 7–25 – рудные формации: 7 – Au-кварцевая жильная, 8 – Au-сульфидно-кварцевая, 9 – Au-Ag эпитермальная, 10 – Au-Sb, 11 – Ag-полиметаллическая, 12–13 – Cu-колчеданная в вулканогенных (12) и осадочных (13) породах, 14 – Cu песчаников, 15 – колчеданно-полиметаллическая в терригенных породах, 16 – Pb-Zn в вулканогенных породах, 17 – Pb-Zn стратиформная в карбонатных породах, 18 – кварц-антимонитовая, 19 – Sb-Hg эпитермальная, 20 – кварц-диккитовая эпитермальная, 21 – Hg аргиллизитовая, 22 – W-Mo скарновая, 23 – W-Mo грейзеновая, 24 – касситерит-силикатная, 25 – МЗКТ; масштабность месторождений: 26 – крупные, 27 – средние и мелкие, 28 – рудопроявления; 29 – арктическая зона РФ; 30 – перспективные на открытие МЗКТ рудные районы

Выполненный анализ геофизических моделей и геодинамических обстановок позволяет прогнозировать новые рудные районы с МЗКТ в Черско-Полоусненском покровно-складчатом поясе (Колымской петле) (рис. 3). Здесь силурийские и девонские рифовые системы закартированы в составе отложений карбонатных платформ [11]. Нами выделяются Яно-Индигирский, Момский, Омулевский, Приколымский и Нижне-Колымский сегменты (потенциальные рудные районы) Верхоянской провинции. Яно-Индигирский сегмент Черско-Полоусненского пояса включает Сакынджинский рудный (см. рис. 3). Перечисленные выше потенциальные рудные районы, за исключением Момского, по геофизическим и геологическим данным обладают большим сходством с Сакынджинским районом.

## Заключение

В докладе рассмотрены результаты изучения методами ГИС-анализа соотношения металлогении с геодинамическими обстановками в Арктической зоне Российской Федерации (АЗРФ), а также обсуждается роль магматизма в тектонической и металлогенической эволюции региона. В основу исследований положена обновленная база данных по Арктике, включающая информацию о размещении более 26 тыс. объектов

– рудных и россыпных месторождений, рудопроявлений, точек минерализации, в том числе в России более 8 тыс. По данным ГИС-анализа, в выступах докембрийского фундамента, террейнах пассивной и активной континентальных окраин размещено практически равное количество объектов (30%), а в коллизионной обстановке — 9% общего количества.

Показано, что в результате анализа геофизических моделей земной коры выявлено сходство геодинамических обстановок формирования невадийских и сакынджинских МЗКТ, что подтверждает высокие перспективы открытия крупных месторождений в этом арктическом районе Якутии. Новые рудные районы с МЗКТ прогнозируются на всем протяжении Черско-Полоусненского покровно-складчатого пояса (Колымской петли).

Приведенные в докладе материалы показывают высокие перспективы открытия на Северо-Востоке России новой металлогенической провинции месторождений золота Карлинского типа.

**Литература**


1. Bouman J. Ebbing J., Meekes S. et al. GOCE gravity gradient data for lithospheric modeling. Int. J. Appl. Earth Obs. Geoinform, 2015, vol. 35, pp. 16–30.
2. Парфенов Л.М. Континентальные окраины и островные дуги мезозоид северо-востока Азии. Новосибирск: Наука, 1984. 192 с.
3. Волков А.В. Сидоров А.А. Геолого-генетическая модель месторождений золота Карлинского типа // Литосфера. 2016. № 6. С. 145–165.
4. Berger V.I., Mosier D.L., Bliss J.D., Moring B.C. Sediment-Hosted Gold Deposits of the World-Database and Grade and Tonnage Models. Open-File Report 2014-1074, June 2014, Virginia, Reston: U.S. Geological Survey. 2014. 46 p.
5. Laske, G., Masters, G., Reif, C., CRUST 2.0: A New Global Crustal Model at 2 Ч 2 Degrees, 2000. http://igppweb. ucsd.edu/~gabi/rem.html
6. Поспелов И.И., Буянкин А.Г., Краснов А.Н. Геодинамические условия формирования и перспективы поисков золоторудных месторождений типа Карлин в северо-восточной Якутии // Вестник Госкомгеологии РС(Я). 2002. № 2. С. 14–18.
7. Sampietro, D., Reguzzoni, M., Negretti, N. The GEMMA crustal model: First validation and data distribution. ESA SP, 2013. 722 p.
8. Cammarano F., Guerri M. Global thermal models of the lithosphere // Geophys. J. Int. 2017 V. 210. P. 56–72.
9. Bassin C., Laske G., Masters G. The Current Limits of Resolution for Surface Wave Tomography in North America // EOS Trans. AGU. 2000. V. 81. №48. Fall Meet. Suppl., Abstract F897 (http://mahi.ucsd.edu/Gabi/ rem.html).
10. Bouman J., Ebbin J., Meekes S. et al. GOCE gravity gradient data for lithospheric modeling // Int. J. Appl. Earth Observ. Geoinf. 2015. Vol. 35. P. 16–30.
11. Баранов В.В. Рифовые системы в силуре и раннем девоне Северо-Востока Азии // Отечественная геология. 2007. № 5. С. 43–50.
12. Константиновский А.А. Осадочные формации Верхоянского пояса и обстановки их накопления // Литология и полезные ископаемые. 2009. № 1. С. 65–86.
13. Кутыгин Р.В. Основные черты стратиграфии и палеогеографии нижнедулгалахского регионального подъяруса пермской системы Якутии // Природные ресурсы Арктики и субарктики. 2018. Т.25. №3. С. 5–21.

# ПРИМЕНЕНИЕ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ В ЧЁРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ РОССИИ[1]

***А.И. Волков***

*ГНЦ ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина», г. Москва*

В 2019 г. нам посчастливилось отмечать несколько юбилейных дат. 80 лет назад был образован Научно-исследовательский институт качественных сталей и ферросплавов (НИИКСиФ), на базе которого уже в 1944 г. создали Центральный научно-исследовательский институт чёрной металлургии им. И.П. Бардина. В этом году ему исполнилось 75 лет. Первый директором Института ферросплавов в составе ЦНИИчермет был Иван Фёдорович Красных – выдающийся организатор ферросплавной промышленности, строитель и первый директор Челябинского ферросплавного завода, директор Ключевского завода ферросплавов, директор проектируемого Беговатского завода ферросплавов в Узбекистане. Кроме этого, 150 лет назад, в 1869 г. великий русский учёный Дмитрий Иванович Менделеев установил зависимость свойств химических элементов от их атомного веса, предложил первый вариант периодической таблицы химических элементов. Поэтому 2019 год провозглашён Генеральной ассамблеей ООН Международным годом периодической таблицы химических элементов.

Одним из направлений деятельности ГНЦ ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина» является разработка лигатур и сталей с редкими металлами (РМ), а также создание технологий переработки минерального сырья с РМ. В настоящее время в ГНЦ ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина» ведутся работы в области новых материалов, содержащих РМ.

Ключевой отраслью, которая способствует увеличению объёмов производства и потребления РМ, в т.ч. редкоземельных (РЗМ), является чёрная металлургия (таблица 1) [1]. РМ применяют для легирования, раскисления и модификации различных марок стали, чугуна, производства огнеупорных материалов, применяемых в чёрной металлургии.

Таблица 1

Доля потребления (от объёма российского рынка) редких металлов чёрной металлургии России в 2018 гг.

| Nb | V | Mo | W | Ti | РЗМ |
|---|---|---|---|---|---|
| 93,0% | 78,1% | 66,7% | 64,7% | 27,0% | 8,6% |

*Ниобий*

Ниобий в виде ферониобия (содержит 50-65% Nb) применяется для производства жаропрочных сталей в авиации, нержавеющих низколегированных сталей в машиностроении, судостроении, трубной промышленности (составляет около 85% мирового потребления). Применение ниобия в низколегированных сталях повышает их прочность на 20%, – использование таких сталей для газопроводных труб большого диаметра в 1,5 раза повышает их производительность, а также значительно снижает расходы при их эксплуатации.

98–99% потребностей в ферониобии удовлетворяется за счёт импортных поставок. С 1997 г. потребление ниобия в России возросло почти в 40 раз. Такой рост обусловлен несколькими причинами; одна из них связана с политикой основного поставщика ниобия, компанией СВММ, по захвату рынка и вытеснению из него ванадия. Другой причиной роста потребления ниобия в России стал технологический прорыв в трубной отрасли. Её производственные мощности возросли с 7,6 млн т в 2000 г. до 14,4 млн т в 2010 г., а доля импортных труб в АО «Газпром» снизилась с 30 до 4 %, у

[1] Работа опубликована в виде статьи [1].

нефтяных компаний – с 20 до 3 %. Потребление ниобия на тонну стали возросло с 5,6 до 40,0 г/т по сравнению с 1970-ми гг.

*Цирконий*

Наиболее массовой сталью с цирконием является сталь марки 20ХГ2Ц, которую применяют для изготовления высокопрочной арматуры предварительно напряжённого железобетона. Арматура из этой стали используется в строительных конструкциях ответственного назначения, работающих в сложных условиях (районы Севера) – высокая механическая прочность при температурах ниже -30 °С. Значительная часть циркониевой продукции используется в керамической и фаянсовой промышленности, в огнеупорном и литейном производстве.

Российские потребители цирконового концентрата практически полностью работают на импортном сырье (6 000-10 000 т). Основными поставщиками по-прежнему являются Украина (45 %) и Нидерланды (29 %). Единственное добываемое циркониевое сырьё в России – бадделеитовый концентрат – на 95-98% экспортируется (7,2-7,9 тыс. т в год).

Минерально-сырьевая база циркония России может обеспечить потребности отечественной промышленности в цирконовом концентрате за счёт разведанных и подготовленных к эксплуатации россыпных месторождений. Необходимы технологические испытания руд месторождений россыпного циркона по доводке основной товарной продукции до уровня качества, отвечающего требованиям основных потребителей.

Потребление циркония чёрной металлургией низкое в связи с его высокой стоимостью и доминированием зарубежных компаний на рынке огнеупоров и вставок для стаканов-дозаторов машин непрерывного литья стальных заготовок. В настоящее время потребление циркония для производства стали значительно снизилось с 7,23 до 0,67 г/т по сравнению с 1970-ми годами.

*Вольфрам*

Вольфрам используется для твёрдых и жаропрочных материалов, в качестве легирующей добавки в стали, кислотоупорных и специальных сплавах, в электротехнике, химической промышленности. Из сплавов вольфрама изготавливают танковую броню, детали для машино- и авиастроения, а также внешние оболочки для снарядов или торпед. Вольфрам – обязательная составляющая инструментальной стали. С её помощью производят надежные инструменты для резки, обработки и вытачивания деталей и запчастей.

Добываемый вольфрам в виде сырья и ферровольфрама в основном идет на экспорт. Использование ферровольфрама для производства жаропрочных и конструкционных сталей в России ограничено и колеблется в пределах 0,5-1,3 тыс. т/год. Практически весь отечественный рынок металлорежущего инструмента занят зарубежными компаниями, в связи с чем потребление в металлургии вольфрама находится на низком уровне. Необходимо развитие программы импортозамещения в станкостроительной отрасли, развитие производства жаропрочных и конструкционных сталей. Потребление вольфрама в виде ферровольфрама составляет всего 814 тонн.

*Молибден*

До 80% вырабатываемого молибдена используется в чёрной металлургии для легирования сталей и чугунов, которые применяются в авиационной и автомобильной промышленности для изготовления сильнонагруженных деталей, работающих при высоких температурах. Молибден используют при изготовлении низколегированных конструкционных (до 0,5% Mo), инструментальных (1,0…1,5% Mo), нержавеющих хромоникелевых (2…4% Mo) и быстрорежущих (7,5…8,5% Mo, вместо вольфрама) сталей.

Добычу молибдена осуществляет только одно предприятие (Сорский ГОК). Ввиду практически монокомпонентного состава руд освоение месторождений непосредственно

зависит от уровня мировых цен на молибден, которые в последние годы настолько низки, что были законсервированы не только проекты освоения новых месторождений, но и действующий Жирекенский ГОК.

На внутреннем рынке реализуется менее 20% ферромолибдена. При этом сопоставимое количество молибдена возвращается обратно в виде переработанной продукции. Практически весь рынок металлорежущего инструмента, коррозионностойкой и инструментальной стали занят зарубежными компаниями, в связи с чем потребление молибдена низкое. Практически полностью оксид, гидроксид молибдена и молибдаты поступают из-за рубежа. Российские предприятия по производству ферромолибдена, не имеющие собственной сырьевой базы, испытывают дефицит сырья и вынуждены ежегодно импортировать 3,0-3,3 тыс. т молибденового концентрата. Доля импорта 45-55%.

В настоящее время потребление молибдена для производства стали значительно снизилось с 38,7 до 10,6 г/т по сравнению с 1970-ми годами.

*Ванадий*

Основным потребителем ванадия является чёрная металлургия, которая использует около 95% всего производимого ванадия. Роль ванадия как легирующего элемента в сталях весьма велика: около 50% выпускаемых легированных сталей содержат присадку ванадия. Ванадиевые конструкционные стали широко используют в авто- и авиастроении, железнодорожном транспорте, машиностроении. Инструментальные стали содержат от 0,2 до 2,6% ванадия. Присадка 1% ванадия к быстрорежущим сталям повышает эффективность резания и сверления инструментами из этой стали примерно на 100%. Ванадий используют также для легирования чугуна. В машиностроении применяют чугунное литье с присадкой 0,10—0,35% V для изготовления паровых цилиндров, поршневых колец и золотников паровых машин, изложниц, прокатных валков, матриц для холодной штамповки.

В настоящее время потребление ванадия для производства стали значительно снизилось с 94,3 до 40,4 г/т по сравнению с 1970-ми годами.

Россия является одним из мировых лидеров по производству ванадия, однако в настоящее время производство ванадий-алюминиевой лигатуры, используемой для производства титановых сплавов авиационной промышленности, практически полностью базируется на импортном пентаоксиде ванадия. В России сложилось монопольное положение компании ЕВРАЗ на добычу и переработку ванадиевого сырья.

*Титан*

Титан в виде сплавов является важнейшим конструкционным материалом в авиа- и ракетостроении, в кораблестроении. Титан служит легирующей добавкой для многих легированных сталей и для большинства спецсплавов. В России сложилась ситуация, при которой она, обладая большими запасами титана, закрывает значительную часть своих потребностей за счёт импортного сырья.

По сравнению с 1970-ми гг. потребление титана для производства стали значительно снизилось: с 140,5 до 28,4 г/т.

*РЗМ*

В последние годы резко повышены требования по чистоте металла. Ограничения по содержанию серы достигли уровня ниже 0,001 %, азота 0,005 %, водорода 0,0002 %. Для некоторых классов сталей требуется обеспечить содержание углерода на уровне нескольких сотых долей процента и ниже при строгом ограничении содержания кислорода. Для глубокого раскисления применение традиционных раскислителей – алюминия и кальция – часто приводит к образованию трудноудаляемых оксидных и сульфидных включений, приводящих к браку и необходимости дополнительных технологических операций. Большие перспективы по обеспечению нового уровня свойств сталей и спецсплавов открывает применение редкоземельных элементов. По раскислительной способности редкоземельные элементы превосходят такие широко применяемые в промышленности раскислители, как алюминий и титан, и незначительно

уступают только кальцию. Но практически глубина раскисления при использовании РЗМ больше, чем у кальция, поскольку они в процессе раскисления присутствуют в виде остаточных содержаний в металле и реагируют с растворенным кислородом во всем интервале кристаллизации, а кальций – только в момент ввода за счёт его низкой растворимости в металле.

В настоящее время уровень потребления РЗМ в чёрной металлургии России составляет около 100 т в год [2]. По нашим данным, существуют трудности со сбытом металлургическим предприятиям даже небольших партий концентрата РЗМ, производимых в России. По сравнению с 1970-ми гг. потребление РЗМ для производства стали значительно снизилось с 2,46 до 1,35 г/т.

Сотрудниками Института ферросплавов и техногенного сырья им. акад. Н.П. Лякишева ЦНИИчермет им. И.П. Бардина разработан ряд марок и лигатур с РЗМ и технологий их производства. В лабораторном и полупромышленном масштабах получены лигатуры, содержащие как отдельные РЗМ, так и их смесь, содержащие до 40 % РЗМ: Sm, Nd, Pr, Gd, Y, La, Ce и др. К существенной экономии сырья и энергетических ресурсов приводит разработанная ЦНИИчермет им. И.П. Бардина безотходная технология получения сплавов РЗМ, предусматривающая довосстановление отвальных шлаков с получением из шлаков комплексных сплавов с РЗМ.

Важной проблемой остается разработка технологий и оборудования для ввода ферросплавов с РЗМ в сталь, обеспечивающих повышение степени усвоения РЗМ. Разрабатывались способы введения порошковых ферросплавов вдуванием в аргоне, введение их в сталь в защитной оболочке. Эти процессы существенно развивались вместе с технологией производства порошковой проволоки и трайб-аппаратов. Однако до настоящего времени продолжаются работы по введению РЗМ в сталь в специальных контейнерах на металлической штанге.

Ежегодно с неперерабатываемым сырьём в России теряется количество РЗМ, сопоставимое с половиной мировой добычи. Основная часть (95%) производимой смеси карбонатов РЗМ экспортируется. Всего 5,6% производимых РЗМ разделяют на соединения индивидуальных «лёгких» РЗМ, при этом соединения наиболее дорогих и дефицитных «тяжёлых» РЗМ не производят. Импорт частично разделённых преимущественно «лёгких» РЗМ в виде оксидов составляет около 1000 т, а в виде металлов и сплавов – около 100 т в год. Потребление РЗМ для производства в России полуфабрикатов (компонентов электроники, катализаторов нефтепереработки, постоянных магнитов, стекла, оптических компонентов, полировальных порошков, огнеупорной керамики, лигатур) составляет около 1300 т в год. При этом в составе той же импортной продукции ежегодно ввозится около 2000 т РЗМ в год, что обусловлено значительной зависимостью России от импортных поставок электронных компонентов, катализаторов, постоянных магнитов и т.д. При запасах РЗМ около 20% мировых Россия добывает и перерабатывает небольшое количество (1%) РЗМ, что обусловлено доминированием на рынке высокотехнологичной продукции (средства связи, бытовая техника, компьютеры и т.д.) иностранных компаний.

Введение микродобавок скандия снижает содержание кислорода, азота, серы, фосфора и углерода в сталях 01Х18Т и 05Х18Н10Т. Микродобавки скандия положительно влияют на состав, структуру и свойства сталей, так как скандий, являясь поверхностно-активным элементом по отношению к Fe-Cr-Ni-расплавам, оказывает на них комплексное воздействие – рафинирующее, модифицирующее и легирующее. Добавки скандия способствуют замедлению роста зерна в сталях при нагреве, повышают их высокотемпературную пластичность и коррозионную стойкость, а также стойкость сталей ферритного класса против «475-градусной» хрупкости. В настоящее время в нашей стране промышленные сплавы на основе железа с добавками скандия не производятся. Главной проблемой остаётся отсутствие эффективных и экономичных методов его производства и введения в сплав. Для этих целей не может быть использован ни скандий металлический,

ни лигатуры, полученные путём прессования чистых металлов, из-за их высокой стоимости. В связи с этим необходима разработка технологии получения скандийсодержащих лигатур на основе железа и никеля с достаточно низкой температурой плавления и растворения в жидкой стали.

## Выводы

1. Практически для всех редких элементов, кроме ниобия, наблюдается значительное снижение их потребления для производства стали и сплавов по сравнению с временами СССР (от 2 до 10 раз). Основная проблема производства лигатур с редкими металлами в России связана с их низким потреблением в чёрной металлургии из-за недостаточного развития производства инструментальных, нержавеющих, быстрорежущих, конструкционных сталей. Практически весь рынок металлорежущего инструмента занят зарубежными компаниями, в связи с чем потребление молибдена и вольфрама низкое.

2. Значительно возросло потребление ниобия в виде ферониобия, что связано с развитием производства труб большого диаметра. При этом поставки ферониобия практически полностью обеспечиваются иностранными компаниями.

3. Производство титана, циркония, ниобия не обеспечивается отечественной минерально-сырьевой базой. Наблюдается отсутствие эффективной кооперации переработчиков молибденового и вольфрамового сырья и производителей товарных продуктов на российском рынке.

4. Значительная часть вольфрамового концентрата, ферромолибдена и ферровольфрама экспортируются, при этом большой объём продукции, содержащей молибден и вольфрам, поступает по импорту.

5. Россия является одним из мировых лидеров по производству ванадия, однако в настоящее время производство ванадий-алюминиевой лигатуры, используемой для производства титановых сплавов авиационной промышленности, практически полностью базируется на импортном пентаоксиде ванадия.

**Литература**

1. Волков А.И. Состояние и перспективы использования редких металлов в черной металлургии / Разведка и охрана недр. 2020. № 3. С. 11-18.

2. Волков А.И., Стулов П.Е., Леонтьев Л.И., Углов В.А. Анализ использования редкоземельных металлов в чёрной металлургии России и мира / Известия Высших Учебных Заведений. Чёрная Металлургия. 2020. Т. 63. № 6. С. 405-418. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-6-405-418.

# СУРЬМА В ИНТЕРЬЕРЕ ЭПОХИ

***Н.М. Волкова, Д.С. Ключарев***

*ФГБУ «ИМГРЭ», г. Москва*

Сурьма известна с древнейших времен. Наряду с золотом, ртутью, медью и шестью другими элементами сурьма считается металлом, освоенным человечеством в доисторическое время. В древности металл использовался в сплаве со свинцом, медью или оловом. Еще за 3 тыс. лет до н.э. бронза, употреблявшаяся в период Вавилонского царства, содержала медь и добавки – олово, свинец и значительное количество сурьмы.

В Древнем Египте порошок сурьмяного блеска (природный $Sb_2S_3$) под названием mesten или stem применялся для чернения бровей (19 в. до н.э.).

Предметы из металлической сурьмы, датированные I тысячелетием до н.э., найдены археологами в Грузии.

Латинское название элемента «stibium» встречается в сочинениях Плиния Старшего. Однако греческое «στιβι», от которого происходит это название, относилось первоначально не к самой сурьме, а к ее самому распространенному минералу – сурьмяному блеску. Впрочем, алхимики поначалу не делали различий и так называли и сурьмяный и свинцовый блеск. Впоследствии сурьма и ее соединения были наконец разграничены со свинцом и его соединениями; и из сурьмяного блеска (Antimonium) научились выплавлять «королек сурьмы» (regulus antimoni).

Средневековым алхимикам (металлургам и химикам) были известны семь металлов: золото, серебро, медь, олово, свинец, железо и ртуть. Открытые в то время цинк, висмут и мышьяк вместе с сурьмой были выделены в специальную группу «полуметаллов»: они хуже ковались, а ковкость считалась основным признаком металла.

Начиная с XVI в. сурьму стали применять для самых различных целей, в частности, в металлургии золота, для полировки зеркал, позднее в типографском деле и в медицине.

Выдающийся алхимик и металлург средневековья Агрикола (1494-1555) писал: «Если путем сплавления определенная порция сурьмы прибавляется к свинцу, получается типографский сплав, из которого изготовляется шрифт, применяемый теми, кто печатает книги».

Первая известная нам книга, в которой подробно описаны свойства сурьмы и ее соединений – «Триумфальная колесница антимония», издана в 1604 году. Ее автор вошел в историю химии под именем немецкого монаха-бенедиктинца Василия Валентина. Во многих дошедших до нас алхимических книгах сурьму и ее соединения изображали в виде волка с открытой пастью.

В 1789 году знаменитый Антуан Лавуазье под таким названием включил сурьму в составленный им список известных к тому времени химических элементов.

В начале XX века общемировое потребление не превышало 10 тыс. т. В царской России своя добыча сурьмы не велась, сурьму в количестве около тысячи тонн ежегодно ввозили из-за границы. В начале 30-х годов при изучении Киргизской ССР геологи в Ферганской долине выявили признаки сурьмяной минерализации (Кадамджайское месторождение). В 1936 году производство сурьмы достигло таких масштабов, что страна полностью освободилась от необходимости ввоза из-за рубежа.

В 1958 году на Всемирной выставке в Брюсселе сверхчистая сурьма Кадамджайского комбината была признана лучшей в мире и утверждена в качестве мирового эталона.

Многие полупроводниковые материалы, содержащие сурьму, были получены в условиях невесомости на борту советской орбитальной научной станции «Салют-6» (1977-1981 г.г.) и американской станции «Скайлэб» [8].

Сегодня сурьма является востребованным и дефицитным металлом, имеющим широкий спектр применения.

Распоряжением Правительства РФ №50-р от 16 января 1996 г. сурьма включена в «Перечень основных видов **стратегического минерального сырья**».

В ЕС с 2011 года сурьма относится к **группе критических металлов [1].**

В США сурьма входит в список **«критически важных для экономики металлов и материалов».**

Области применения сурьмы и её соединений многообразны, но самый большой сектор потребления принадлежит производству триоксида, применяемого, в основном, для производства антипиренов – замедлителей горения. По оценкам Геологической службы США, на антипирены приходится примерно половина общемирового потребления первичной сурьмы.

Производство первичной сурьмы при отработке месторождений как основного продукта или как попутного компонента при переработке основных руд ведется в 11 странах мира.

В балансе мировой добычи значение имеют даже первые сотни тонн. По оценкам зарубежных аналитиков добыча первичной сурьмы в последние годы составляет около 140-150 тыс. т/год, данные по мировому потреблению сурьмы разноречивы, но в среднем оно составляет около 200 тыс. т в год (120 тыс. т. в 1998 году), из них 30-40 тыс. т в год приходится на вторичный металл.

В последние годы общее потребление сурьмы снизилось примерно на 10-15%. Причина снижения спроса в 2012-2014 годах в высоких ценах на сурьмяную продукцию на мировом рынке, что привело к активному поиску заменителей триоксида сурьмы в антипиренах, а также токсичность сурьмы.

Снижение спроса, высокие цены и уменьшение сырьевой базы (база запасов в недрах оценивалась: до 2010 года – 3,9 млн т, на начало 2016 года – 2 млн т, в 2019 году – 1,5 млн т) привели в последние годы к снижению добычи из разрабатываемых месторождений (с 193 тыс. т в 2008 году до 140 тыс. т в 2018 году).

На мировом рынке сурьмы основным производителем первичной сурьмы является Китай. На его долю приходятся рекордные 72% от общемировой добычи, за ним следуют Россия (10%) и Таджикистан (10%). Производство остальных стран-продуцентов, имеющих хоть какой-то вес на мировом рынке, не превышает первых процентов (1-2%) [6, 7].

Основную номенклатуру сурьмяной продукции в мировой торговле составляют руды, сурьмяные концентраты и металлы разной степени чистоты. Среди мировых экспортеров руд и сурьмянистых концентратов (стран-продуцентов) можно выделить Китай, Таджикистан и Россию. Несмотря на лидирующие позиции по добыче, основным импортером сурьмянистых руд и концентратов является Китай с долей 76% в мировом импорте. Заметными импортерами являются Кыргызстан, Италия, Япония. Основным потребителем сурьмы является Азиатский сектор, на который приходится более 50% мирового потребления за 2015 год [6].

**Китай** занимает первое место в мире по запасам сурьмы (более 100 месторождений с разведанными запасами). Крупнейшие месторождения находятся в Южном Китае: в провинциях Хунань (месторождения Сигуаньшань, Воси, Сиань и Таоань) и Юньнань, а также в Гуанси-Чжуанской автономной области. Запасы сурьмы в провинции Хунань оцениваются на уровне 60% от мировых запасов. В частности, в данном регионе расположен крупнейший в мире производитель сурьмы – компания «Hsikwangshan Twinkling Star», где локализовано гигантское месторождение сурьмы джаспероидного типа киноварно-флюорит-антимонитовой джаспероидой формации Сигуаньшань.

Официальная китайская статистика по-прежнему указывает на значительные запасы сурьмы, но независимые оценки показывают, что запасы, особенно в районе города Ленгшуиянг, провинция Хунань, центр добычи сурьмы в Китае, близки к

исчерпанию. Несмотря на то, что некоторые новые ресурсы были выявлены в последние годы, лишь единичные месторождения были исследованы и введены в эксплуатацию.

Государственная политика в Китае направлена на развитие собственной минерально-сырьевой базы, контроль объемов производства и экспорта сурьмы, а также на обеспечение безопасности труда в ее добыче и переработке. Производством сурьмы в КНР занимаются как государственные, так и частные предприятия, суммарная проектная мощность наиболее крупных производителей сурьмяной продукции превышает 60 тыс. т в год (по данным 2011 года) [12]. В последние годы в Китае ужесточились требования к экологической безопасности производственной деятельности. В результате масштабных экологических проверок проводимых Правительством КНР, в начале 2017 года восемь предприятий-производителей сурьмяной продукции в районе Лэншуйцзян были вынуждены приостановить свою работу. Установленная мощность данных восьми предприятий составляет 41 тыс. тонн сурьмы в год [2].

С начала 2000-х гг. в Китае наблюдался постоянный рост добычи, связанный с ростом внутреннего потребления сурьмы на весомые 20-25% в год [10]. Этот рост производства сурьмяной продукции в Китае сопровождался жестким регулированием со стороны правительства. Длительное время в Китае функционировало значительное число (около 300) небольших сурьмяных рудников и обогатительных фабрик с общим объемом производства 30-40 тыс. т в год. К настоящему времени их число значительно сократилось в результате проводимой правительством с 1997 г. политики закрытия мелких предприятий с целью более жесткого контроля за производством. В 2009 г. впервые была введена система квот на производство концентратов сурьмы (отменена в июле 2014 года) и экспорт сурьмяной продукции. В 2010 г. китайское правительство приостановило выдачу разрешений на развитие новых проектов по добыче сурьмы в целях обеспечения защиты и должного использования других полезных ископаемых Китая. Действие этого моратория продолжалось до 30 июня 2011 г.

В последние годы добыча сурьмяных руд в Ките составляла около 100-120 тыс. т в год в пересчете на металл. По данным китайской Национальной комиссии по развитию и реформам (NDRC) с 30 июля 2019 года Китай планирует отмену запрета на иностранные инвестиции в добычу ряда металлов, в том числе на добычу сурьмы [4].

Китай, ведущий поставщик сурьмяной продукции на мировой рынок, испытывает растущую зависимость от импортных сурьмяных концентратов, возможно, в связи с постоянно растущей внутренней потребностью. Крупнейшими экспортерами сурьмяных концентратов в Китай стали Россия (28%), Таджикистан (25%) и Австралия (22%) (данные 2013 года). В то же время китайские компании принимают активное участие в иностранных проектах по добыче сурьмы (TALCO Gold, ООО «Хуачан» (ООО ГК «Хрустальная») и др.) [3].

Общее годовое потребление сурьмы в Китае составляет около 58 000 т. С 2010 года оно постепенно сокращается из-за замедления темпов роста мировой экономики, снижения спроса на некоторые сопутствующие продукты китайского производства, содержащие сурьму, и увеличения замещения сурьмяных продуктов в производстве антипиренов на более дешевые заменители (Minor Metals Monthly, 2015).

**США** является одним из значимых потребителей сурьмяной продукции.

Свои ресурсы сурьмы имеются в штатах Аляска, Айдахо, Монтана и Невада, а также на свинцовых месторождениях в долине р. Миссисипи на востоке страны, однако ее добыча в США не осуществляется, так как их запасы не оцениваются как «экономические».

Видимое потребление сурьмы США (производство+импорт-экспорт±складские запасы), составлявшее в 2000 году около 50 тыс. т, уменьшилось вдвое – до 25 тыс. т в среднем за последние 10 лет (таблица).

Снижение потребления вызвано токсичностью сурьмы. Тем не менее, сурьма в США входит в список «критически важных для экономики металлов и материалов»,

окончательно сформированный в 2018 году. «Соединенные Штаты в значительной степени зависят от импорта определенных видов сырьевых товаров, важных с точки зрения национальной безопасности и экономического процветания» – комментарии Федерального Регистра.

Таблица

Показатели экспорта-импорта и видимой потребности
в сурьмяной продукции в США, тыс. т

| Показатели | 2010 | 2011 | 2012 | 2013 | 2014 | 2015 | 2016 | 2017 | 2018* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Импорт руд и концентратов, оксида и металла | 26,2 | 23,5 | 22,6 | 24,7 | 24,2 | 22,8 | 23,5 | 24,8 | 27,6 |
| Экспорт металла, сплавов, оксидов, отходов и лома | 2,54 | 4,17 | 4,71 | 3,98 | 3,24 | 3,23 | 1,96 | 2,23 | 2,9 |
| Видимое потребление | 26,1 | 22,3 | 21,0 | 25,1 | 25,4 | 23,7 | 26,0 | 26,8 | 29,0 |

* Предварительные данные на момент написания работы

В декабре 2017 года американские власти приняли постановление «О федеральной стратегии по обеспечению безопасных и надежных поставок критически важных металлов и минералов» (MetalTorg.Ru).

Большая часть импорта в США приходится на сурьмяные концентраты, экспорта – на сплавы, соединения, металлические слитки. Источники импортных поставок в США различны. По странам доля импорта в США: металл – Китай 68%, Индия 14%, Мексика 4% и другие страны – 14%; руды и концентраты – Италия 64%, Китай 20%, Индия 12% и другие страны 4%; триоксид – Китай 63%, Боливия 9%, Бельгия 8%, Таиланд 8%, Мексика 6% и другие страны 6% [6].

**Таджикистан**. Из стран СНГ на мировом рынке как производитель сурьмяной продукции серьезную позицию занял Таджикистан. Вместе с Россией он делит второе место по добыче сурьмы. Наиболее крупные запасы сурьмы Таджикистана связаны с ртутно-сурьмяными рудами.

По подтвержденным запасам сурьмы Таджикистан занимает третье место (после Китая и Таиланда) в Азии. Здесь следует выделить Зеравшано-Гиссарский ртутно-сурьмяный пояс, имеющий ширину до 35 км и протяженность до 200 км и обладающий значительным ресурсным потенциалом сурьмы.

Наиболее значительные запасы сосредоточены в Джижикрутском (месторождение Джижикрут) и Кончочском рудных полях. На базе запасов Джижикрутского ртутно-сурьмяного месторождения сегодня работает Анзобский горно-обогатительный комбинат (ГОК). По данным геологической службы США с 2016 года ежегодная добыча сурьмяных руд составляет 14 тыс. т в пересчете на металл. В 2014 году, по данным «Первого национального отчета о реализации инициативы прозрачности добывающих отраслей Республики Таджикистан», было экспортировано 16,01 тыс. т сурьмяных руд и концентратов.

В последние годы в результате поисково-оценочных работ на глубоких горизонтах месторождения Джижикрут были выявлены богатые сурьмяные руды (содержание сурьмы 15 %) с попутным золотом.

Также в последние годы разведано сурьмяно-ртутное месторождение Скальное (Кончоч), запасы которого составляют около 50% от запасов СНГ. Месторождение планируется отрабатывать как самостоятельный объект.

По сообщениям Reuters, компания TALCO Gold – совместное предприятие таджикской государственной компании TALCO и китайской Tibet Huayu Mining Co. (50% акций) – начнет добывать сурьму, а также золото в западной части Таджикистана. Участие

китайской стороны – финансы, технологии и специалисты, а таджикская сторона предоставила само месторождение. ТАЛКО получила в недропользование золотые месторождения на территории Айнинского района Согдийской области (месторождения Кончочской группы, включая месторождение Кончоч) в начале 2016 года. На месторождениях выявлены запасы благородных металлов (золота более 55 тонн, серебра около 44 тонн), а также сурьмы (268 тысяч тонн), флюорита (205 тысяч тонн) и других полезных ископаемых. Старт коммерческого производства металлов намечен на март 2020 года. СП планирует производить 2,2 т золота, 15 тыс. т сурьмы и 6000 т триоксида сурьмы в год [2, 5].

**Россия** по запасам сурьмы, учтенным Государственным балансом, наравне с Республикой Таджикистан, занимает второе место в мире. Запасы сурьмы сосредоточены в 14 месторождениях и распределяются следующим образом: на территории Дальневосточного федерального округа – 84,76% от разведанных запасов РФ, Сибирского – 15,24%. В России представлены все основные мировые геолого-промышленные типы сурьмяных месторождений.

При этом отечественная минерально-сырьевая база занимает лидирующие позиции по качеству руд, в наиболее крупных месторождениях среднее содержание сурьмы достигает 20% и более (Сарылахское и Сентачанское месторождения, Якутия). В количественном выражении суммарные балансовые запасы России превышают 300 тыс. т сурьмы.

По геолого-промышленным типам месторождения России подразделяются на собственно сурьмяные (3) и комплексные – золото-сурьмяные (7), полиметаллические (2), свинцово-цинковые (1) и золото-кварцевые (1). При переработке золото-кварцевых и полиметаллических руд сурьма не извлекается [9].

В **распределенном фонде недр** находится 12 месторождений – 97,6% от суммы балансовых запасов. Из них разрабатываются три золото-сурьмяных (Удерейское, Сентачанское, Сарылахское), одно собственно сурьмяное (Жипкоша) и два полиметаллических (Нойон-Тологой и Ново-Широкинское).

Подготавливаются к освоению пять месторождений: Солонечинское, Холоднинское, Ким, Тан и Солокачинское. Разведывается одно – Нарин-Кундуйское.

В **нераспределенном фонде** учитываются два месторождения (Кысылга и Малтан), составляющие 2,4% от суммы балансовых запасов [9].

По добыче сурьмы **Россия** входит в число крупных стран-производителей. В начале двухтысячных годов производство сурьмы в России в пересчете на металл в среднем составляло 3-3,5 тыс. т в год, начиная с 2012 года добыча сурьмы выросла (2012-2013 – 6,5 тыс. т в год, 2014-2015 – 9 тыс. т в год) до 14 тыс. т в год (2017-2018 гг.).

**Потребление** (видимое потребление) сурьмы в **России**, по экспертной оценке, не превышает 5 тыс. т в пересчете на металл. Оценить скрытое потребление в импортируемых товарах, а также количество сурьмяной продукции, потребляемой военной промышленностью, не представляется возможным.

На российском рынке соотношение цен на сурьмяную продукцию с общемировыми следующее: в 2017 году цена на мировом рынке на металлическую сурьму – 7900$ (данные USGS), на российском рынке на 11.03.2017 сурьма марки Су2 стоила 8296$ (средняя цена), Су0 – 11630$ [3].

В **Россию** импортируются, в основном, товары группы «Прочие: сурьма и изделия». Доля от общемирового импорта товаров этой категории для России составляет 16,7%, основной поток идет из Киргизии (15,7%).

Экспорт сурьмяной продукции из России представлен концентратами. Компания «Геопромайнинг» (Москва), владеющая ОАО «Сарылах-Сурьма», является ведущим производителем сурьмы за пределами Китая. Сурьма составляет около 25% от общей выручки компании. «Геопромайнинг» производит концентрат, содержащий 66% сурьмы, и отправляет его через Магаданский морской порт клиентам.

Прогноз потребления сурьмы в **России** весьма условно определялся в последние годы в диапазоне 3-5 тыс. т/год (видимое потребление, без учета товаров народного потребления, импортируемых в РФ). В последние годы использование сурьмы в России не превышало 5 тыс. т. Не имея сколько-нибудь достоверных данных по современному потреблению сурьмы в России, оценить прогноз спроса на нее проблематично.

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

- общемировые запасы сурьмяных руд истощаются (с начала века до текущего года общемировые запасы сократились более чем в два раза);
- добыча первичной сурьмы сократилась почти на 25% за последние 10 лет;
- несмотря на высокие цены на мировом рынке и токсичность сурьмы, потребность в сурьмяной продукции достаточно велика (критический металл в ЕС и США).

Следовательно, востребованность геологоразведочных и поисковых работ на сурьму достаточно велики как в мире, так и в России.

**Литература**


1. Antimony: Global Industry Markets and Outlook, 11th edition 2012, с.1-10.
2. http://www.gpmchem.ru/analytics/antimony.
3. http://www.infogeo.ru/metalls/price/?act=show&okp=172600.
4. https://news.myseldon.com/ru/news/index/213101162.
5. https://www.metalinfo.ru/ru/news/110744.
6. USGS, Mineral Commodity Summaries, 2000-2019 https://www.usgs.gov/centers/nmic/antimony-statistics-and-information.
7. USGS, Minerals Yearbook 2010-2016 https://www.usgs.gov/centers/nmic/antimony-statistics-and-information.
8. Венецкий С.И. «О редких и рассеянных. Рассказы о металлах», Москва. Изд. «Металлургия», 1981, 184 с.
9. Государственный баланс РФ. Сурьма. 2015.
10. Комин М.Ф., Ключарев Д.С., Волкова Н.М. Минерально-сырьевая база сурьмы России: проблемы и решения. // Разведка и охрана недр. 2006, № 9-10, с. 26-29.
11. Обзор рынка сурьмы и её соединений в СНГ. Издание 4-е дополненное и переработанное. Исследовательская группа ИнфоМайн. Объединение независимых экспертов в области минеральных ресурсов, металлургии и химической промышленности, Москва, июнь, 2011, 94 с.

# РАЗДЕЛЕНИЕ РЗЭ В ЦЕНТРОБЕЖНЫХ ЭКСТРАКТОРАХ: РАЗРАБОТКА УНИВЕРСАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЯ, СОЗДАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА, ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ

***Ж.Н. Галиева, А.М. Абрамов, Ю.Б. Соболь, В.О. Геря***

*ООО «ЛИТ», г. Королёв*

Объем производства и потребления РЗМ являются индикатором технического развития Государства. Редкоземельные металлы – стратегически важное сырье, обеспечивающее технологическую независимость Российской Федерации.

В «Стратегии развития промышленности редких и редкоземельных металлов на период до 2035 года», разработанной участниками Государственной Программы Российской Федерации «Развитие промышленности и повышение ее конкурентоспособности», выделены освоенные и наиболее перспективные для освоения в ближайшие годы месторождения отечественного минерального редкоземельного сырья [1].

1. Ловозерское месторождение – лопаритовый концентрат, представляет минерал подкласса сложных оксидов, содержит в переменных количествах оксиды титана, ниобия, тантала, редкоземельныех элементов, стронция и тория); – добыча и переработка с получением основных компонентов руды, включая РЗК, освоены на ОАО «СМЗ» г. Соликамск, Пермской обл. Технология разделения РЗК на индивидуальные элементы (легкая группа РЗЭ) освоена на предприятии ООО «ЛИТ» ГК «Скайград», г. Королев.

2. Апатит-нефелиновые месторождения Хибин – апатитовый концентрат (получают после отделения нефелина на стадии обогащения (минерал класса фосфатов общей формулы $Ca_5[PO_4]_3X$, где X –F или Cl):

2.1. попутное извлечение РЗЭ из нитратно-фосфатных растворов (НФР) при переработке АК с получением минеральных удобрений по азотнокислотной схеме (месторождение Олений ручей); технология извлечения РЗЭ и разделения на индивидуальные элементы (легкая группа РЗЭ) освоена на предприятии ПАО «Акрон», г. Великий Новгород Новгородской обл.;

2.2. извлечение РЗЭ из фосфогипса – отхода от переработки АК с получением минеральных удобрений по сернокислотной схеме (отвалы фосфогипса в г. Воскресенск Московской обл., г. Волхов Ленинградской обл., г. Череповец Вологодской обл., г. Мелеуз Респ. Башкортостан., г. Балаково Саратовской обл., с. Перекоп (г. Армянск _Респ. Крым). Технология получения РЗК и полный цикл разделения его на индивидуальные элементы разработана ООО «ЛИТ» ГК «Скайград», г. Королев, и планируется к освоению в 2020-2021 гг.

3. Томторское месторождение (участок Буранный, Республика Саха (Якутия)) – редкоземельное сырье в руде представлено в основном пирохлором, монацитом и крандаллитом. Технология получения РЗК и разделения его на индивидуальные элементы разработана (ВНИИХТ, Гипроцветмет) и в настоящее время проходит стадию опытно-промышленных испытаний. Освоение производства и выход на проектную мощность планируется в 2025-2030 гг. (группа компаний ИСТ).

4. Месторождение Зашихинское в Иркутской обл. – цирконий-тантал-ниобиевая руда с редкоземельными элементами среднетяжелой группы. Технология получения РЗК и полный цикл разделения его на индивидуальные элементы разработана и планируется к освоению и выходу на проектную мощность в 2025-2030 гг. (ЗАО «Техноинвест Альянс»).

В таблице 1 представлены основные этапы развития промышленности РЗМ в Российской Федерации по годам.

Исходя из вышесказанного, на первом этапе развития промышленности РЗМ перспективным минеральным сырьем для производства является апатитовый концентрат

и продукты его переработки – НФР, фосфогипс, экстракционная фосфорная кислота (ЭФК), а также лопаритовый концентрат.

Таблица 1

Основные этапы развития промышленности РЗМ в Российской Федерации [1]

| Развитие промышленности РЗМ по этапам и годам | 2021-2025 гг. | 2025-2030гг. | 2030-2035 гг. |
|---|---|---|---|
| **Этап 1**<br>**Восстановление промышленности РМ и РЗМ.**<br>Производство РЗМ в России после ввода новых мощностей согласно Стратегии по РМ и РЗМ | Производство 5 000 т разделенных РЗМ, 30% импорта РЗМ, экспорт неразделенных РЗМ (ОАО «СМЗ») | | |
| **Этап 2**<br>**Развитие промышленности РЗМ.**<br>Выход на проектную мощность Томтора и КГМК. Запуск Зашихинского месторождения | | Производство 18 000 т разделенных РЗМ, менее 15% импорта РЗМ, 5% от мирового производства РЗМ | |
| **Этап 3**<br>**Достижение конкурентоспособности.**<br>Производство РЗМ в России после реализации Стратегии развития промышленности РМ и РЗМ | | | Производство 25 000 т разделенных РЗМ, менее 15% импорта РЗМ, 15% от мирового производства РЗМ |

Для закрытия потребностей в РЗМ по отдельным элементам с учетом особенностей сырья, доступного на территории Российской Федерации к 2035 г., необходимо обеспечить практически полное разделение коллективных концентратов РЗМ.

ООО «Лаборатория Инновационных Технологий» (ЛИТ) создана в 2011 году как научно-производственное подразделение группы компаний «Скайград». Основной вид деятельности – научные исследования и разработки в области естественных и технических наук. В 2011-2012 годах в ЛИТ были проведены исследования по комплексной переработке фосфогипса с получением концентрата РЗЭ по собственной технологии [2,3,4]. Далее исследования были продолжены в направлении разработки универсальной технологии разделения РЗЭ из промышленных концентратов предприятий ОАО «СМЗ», ПАО «Акрон», ООО «ЛИТ» с получением индивидуальных соединений РЗЭ; на первом этапе – церия, лантана, неодима, празеодима, концентрата среднетяжелой группы РЗЭ, на втором – самария, гадолиния, иттрия, европия, диспрозия и тербия [5,6,7]. Кроме того, были проведены опытно-промышленные испытания модельных концентратов, имитирующих состав РЗК месторождения Томтор, с выдачей исходных данных на проектирование опытно-промышленной установки.

Для реализации этой технологии в промышленном масштабе было разработано уникальное оборудование – электролизер с керамической корундовой диафрагмой (Skysel-500) и центробежный экстрактор из высокомолекулярного полиэтилена для работы в высокоагрессивных средах окисленного церия (ЭЦ-1000ПБ).

Для экспресс-контроля состава редкоземельных концентратов в каскадах разделения была разработана конструкция атомно-эмиссионного спектрометра с микроволновой плазмой (Спектро-Скай).

Исследования были завершены созданием и освоением экспериментального производства (ЭП) по разделению групповых концентратов РЗЭ производства ОАО

«СМЗ» с получением индивидуальных соединений РЗЭ – церия, лантана, дидима, неодима, празеодима и концентрата среднетяжелой группы. Производство полностью автоматизировано, управление процессом разделения производится с планшетов. Объем переработки РЗК – 130-140 т в год. Состав концентратов по индивидуальным элементам (% в оксидах), использованный по этапам исследования, приведен в таблицах 2-3.

Таблица 2

Состав РЗК по индивидуальным элементам; % в оксидах (этап 1)

| Состав РЗК | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Y | Yb |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| АК (ФГ, ПАО «Акрон) | 26,0 | 46 | 4,3 | 14,9 | 1,6 | 0,65 | 1,7 | 0,17 | 0,97 | 0,14 | 0,35 | 3,20 | 0,02 |
| ЛК (ОАО «СМЗ») | 26,1 | 54,2 | 5,0 | 13,0 | 0,97 | 0,18 | 0,15 | 0,02 | 0,11 | *0,4 | - | 0,02 | - |

* Включая сумму элементов Ho, Er, Yb

Таблица 3

Состав СТГ по индивидуальным элементам; % в оксидах (этап 2)

| Состав РЗК | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Y | Yb |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| СТГ АК (ФГ, ПАО «Акрон) | 36,4 | 9,4 | 14,6 | 1,1 | 5,9 | 0,80 | 0,68 | 0,03 | 30,3 | 0,04 |
| СТГ ЛК (ОАО «СМЗ») | 70,0 | 10,6 | 13,7 | 1,1 | 2,7 | 0,32 | 0,22 | 0,02 | 1,18 | 0,02 |

Таблица 4

Экстрагенты, используемые в технологии разделения РЗК, производители

| Торговая марка | Химическая формула | Страна, компания-производитель |
|---|---|---|
| ТБФ | Три-н-бутилфосфат | Россия, ООО «Волжский оргсинтез» (Китай, США) |
| Aliquat®336 | Трикаприметиламмоний хлорид | Германия, BASF® SE |
| Cyanex®572 | Бис-2,4,4-триметилпентил фосфиновая кислота и моно-2-этилгексил фосфоновый эфир моно-2-этилгексил фосфоновой кислоты | США, Cytec® Industries Inc. |
| Versatic®10 | 2-этил-2,5-диметилгексановая кислота | Германия, NEO Chemical, Россия, Сетилим |

На втором этапе развития производства кроме увеличения объема переработки РЗК планируется расширение ассортимента РЗЭ-продукции и внедрение технологии разделения среднетяжелых РЗЭ (СТГ).

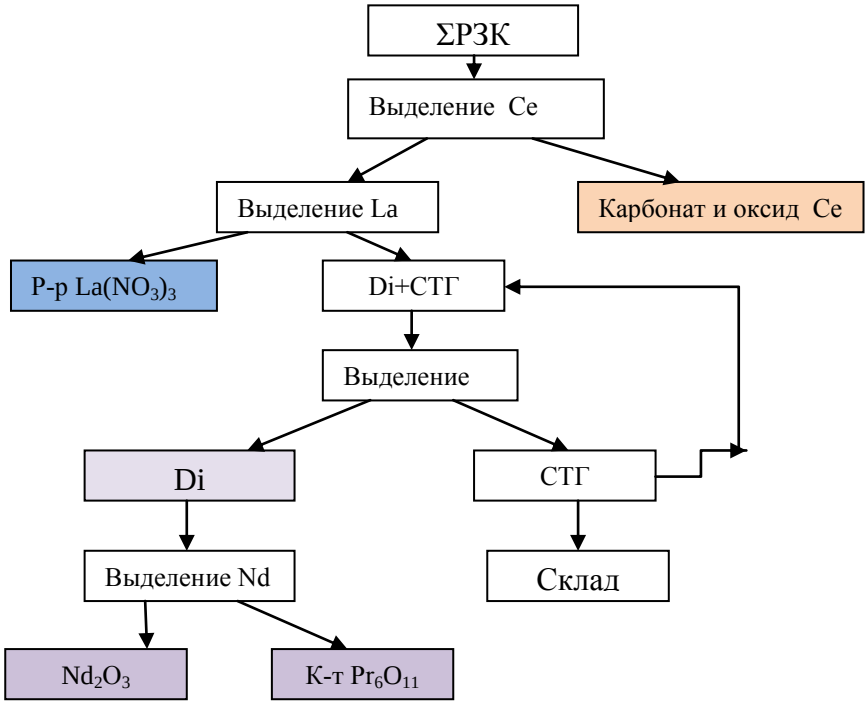
Для создания промышленного производства с объемом переработки РЗК 1000 т в год решаются две основные задачи:

1) получение собственного концентрата из ФГ – создание производства в г. Воскресенск по переработке ФГ на базе китайского завода, освоение комплексной технологии переработки ФГ с получением РЗК и гипсового вяжущего;

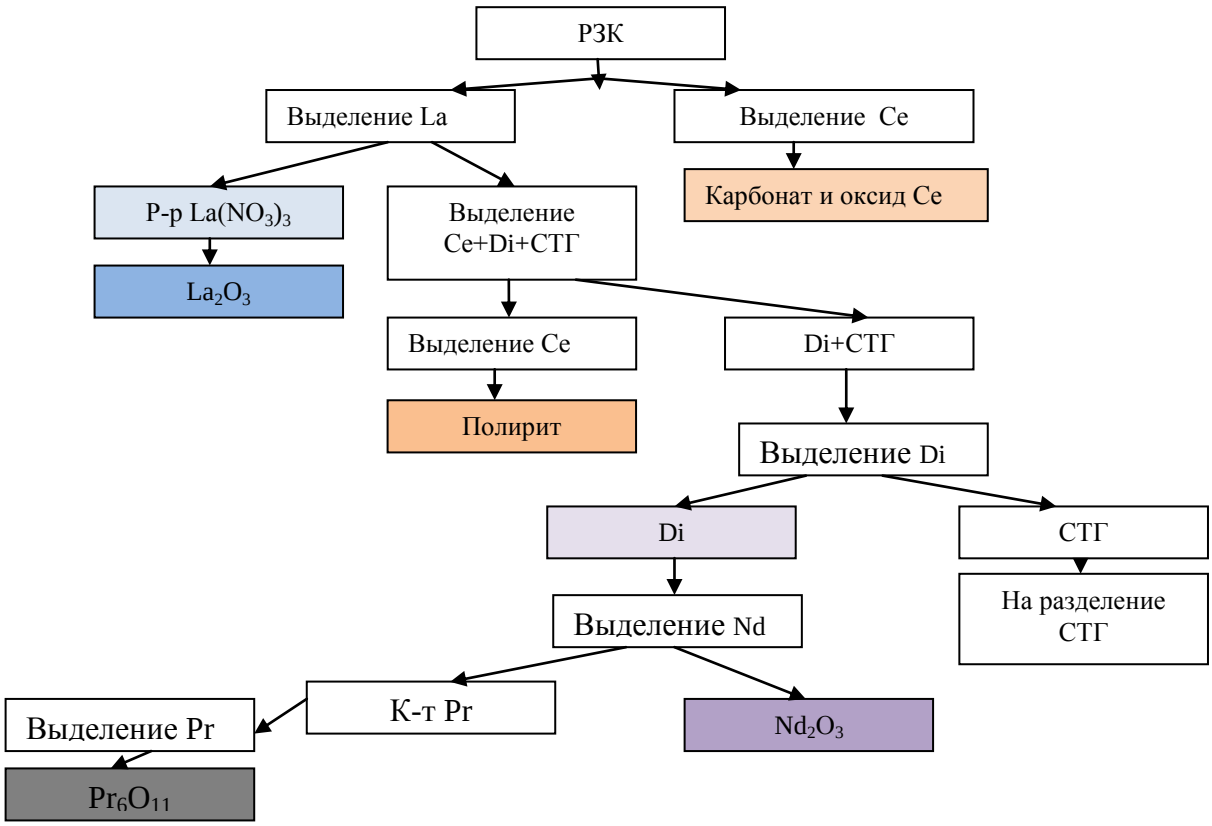
2) создание промышленного производства по разделению РЗК на промплощадке пгт. Пересвет Московской обл., для чего планируется запуск в серию экстрактора ЭЦ-10.000 – новая разработка компании, с последующим его освоением в производстве.

Проверка пригодности модели проводилась на ЭЦ-320 разработки НИКИМТ-Атомстрой госкорпорации Росатом.

Технологическая схема разделения РЗК, **1-й этап**



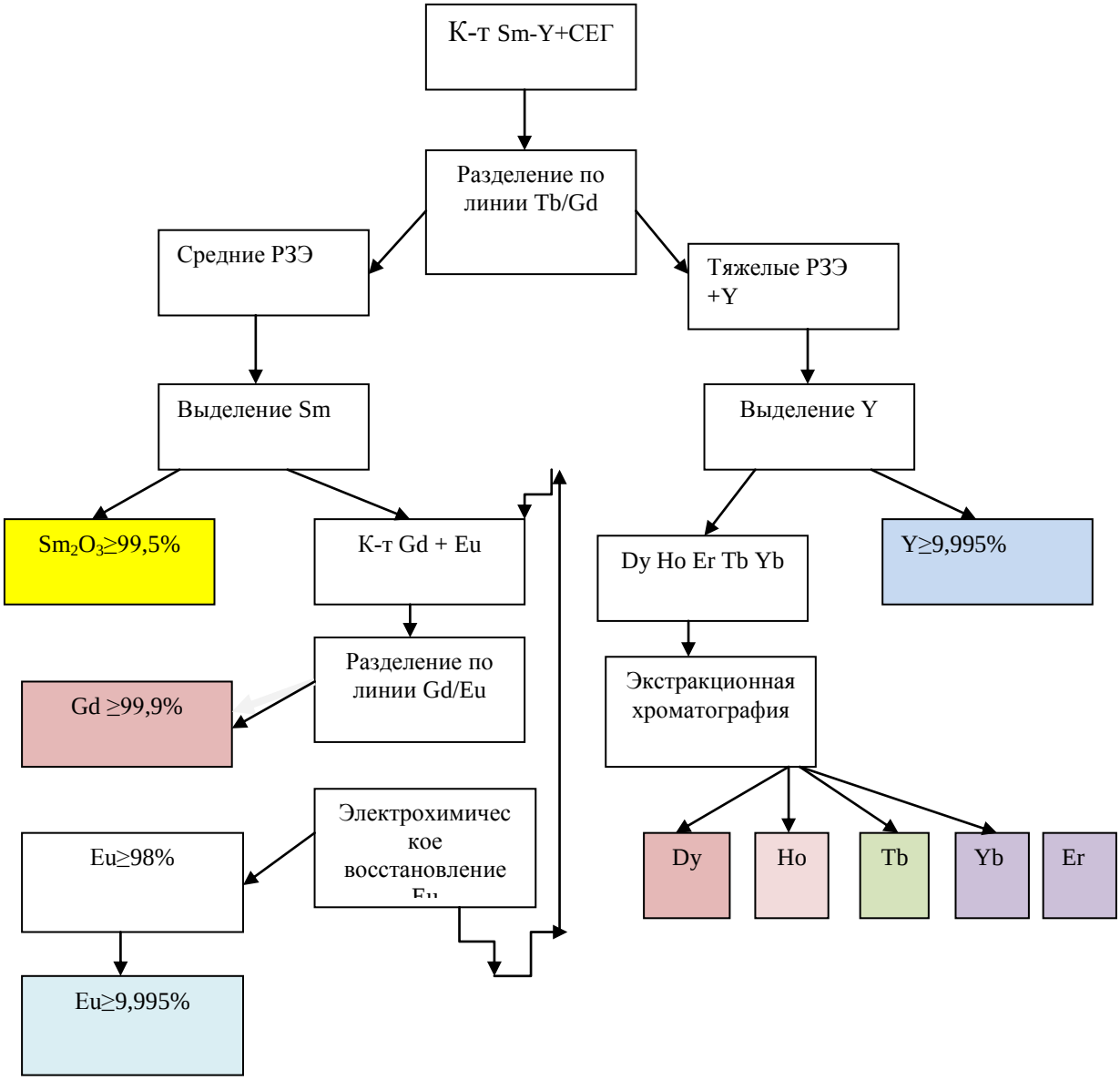

**<u>Этап 2</u>** – Увеличение объема переработки и ассортимента продукции



Поставка нового оборудования позволит увеличить производительность завода по разделению сначала до 1000 тонн в год с наращиванием до 2000 (2025 г.) и далее до 4000 тонн в год (2030-2035 гг.).

Кроме того, появится возможность на освободившемся оборудовании организовать производство по разделению среднетяжелой группы РЗЭ (СТГ) – конец 2021 г.

**Этап 2.2** – Разделение СТГ




На рисунке 2 представлены модель центробежного экстрактора ЭЦ-1000ПБ (разработка ЛИТ) и модифицированная модель ЭЦ-320 (разработка ОА НИКИМТ-Атомстрой, модификация ЛИТ) на рисунке 3 – участок получения оксидов неодима и празеодима.

**Опыт работы показал, что:**

- технология разделения РЗЭ, реализованная в центробежных экстракторах с дистанционным управлением, характеризуется малой инерционностью, что позволяет не только оперативно менять параметры разделения при переходе на другой РЗЭ-концентрат, но и за 1,5-3,0 часа выводить каскад в равновесное состояние при работе в новом режиме (в зависимости от числа ступеней), не перегружая каскады.

Рис. 2. Фрагменты производства центробежных экстракторов в ООО «ЛИТ»

Рис. 3. Фрагменты участка получения оксидов неодима и празеодима, модель экстрактора-ЭЦ-1000ПБ

- экстракционные каскады отличаются малой загрузкой экстрагента и рабочих растворов. Для пожароопасного производства этот параметр является решающим при определении категории. Так, для каскада разделения по линии Pr-Nd (95 ступеней) с использованием модели экстрактора ЭЦ-1000 ПБ (производительность по сумме фаз 1 м3/час) загрузка 100% ТБФ составит 188 кг, в то время как в аналогичный по производительности каскад из смесительно – отстойных аппаратов 7600 кг, т.е. в 40 раз больше.

Для разделительного производства легкой группы РЗЭ с получением индивидуальных соединений чистотой не ниже 99,9% и объемом переработки 1000т ГРЗК в год требуется как минимум 370 ступеней. При использовании смесительно-отстойного экстракционного оборудования загрузка 100% ТБФ в такие каскады составит около 35 тонн, что при закупке экстрагента по 8 долларов США/кг это обойдется в 20 млн. руб РФ.

На технологию разделения РЗЭ в центробежных экстракторах получены патенты РФ.

**Литература**

1. http://minpromtorg.gov.ru/docs/#!strategiya_razvitiya_otrasli_redkih_i_redkozemelnyh_metallov_rossiyskoy_federacii_na_period_do_2035_goda.

2. Абрамов А.М., Галиева Ж.Н., Галиев Р.С., Сабинина О.Р., Соболь Ю.Б. Способ извлечения редкоземельных металлов из фосфогипса: патент 2487834 РФ: МПК51 C01F 17/00; заявл. 27.12.2011; опубл. 20.07.2013. – Бюл. №20.

3. Абрамов А.М., Галиева Ж.Н., Галиев Р.С., Соболь Ю.Б., Солодовников А.В. Способ переработки редкоземельного концентрата: патент 2573905 РФ: МПК51 C01F 17/00, C22B 59/00, C01F 15/00; заявл. 23.09.2014; опубл. 27.01.2016. – Бюл. №3.

4. Галиева Ж.Н., Абрамов А.М., Соболь Ю.Б., Пироженко К.Ю., Кулагин Б.Р., Дронов

Д.В. Способ извлечения РЗЭ из фосфогипса: патент 2689631 РФ: МПК51 C01F 17/00, C22B 59/00, C22B 3/00; заявл 30.12.2016; опубл. 28.05.2019. – Бюл. №16.

5. Абрамов А.М., Соболь Ю.Б., Галиева Ж.Н., Игумнов М.С., Кулагин Б.Р. Способ электрохимического окисления церия: патент 2623542 РФ: МПК51 C22B 59/00, C25C 1/22; заявл. 10.08.2016; опубл. 27.06.2017. – Бюл. №18.

6. Галиева Ж.Н., Абрамов А.М., Соболь Ю.Б., Геря В.О., Быданов Б.А., Семенов А.А., Солодовников А.В. Способ экстракционного разделения редкоземельных элементов: патент РФ № 2693714, заявл. 25.12.2018, опубл. 04.07.2019. – Бюл. №19.

7. Галиева Ж.Н., Абрамов А. М., Соболь Ю.Б., Игумнов М.С., Геря В.О., Шулин С.С., Чижевская С.В. Разработка универсальной технологии и оборудования по разделению РЗК в каскадах центробежных экстракторов, освоение производства // Химическая технология сегодня, 2019, №3, с. 54-60.

8. Шулин С.С., Галиева Ж.Н., Чижевская С.В., Плетюхина Ю.В., Савельев Н.С. Экстракционное разделение редкоземельных элементов средней группы изомолярными смесями Aliquat®336-ТБФ и Cyanex®572-ТБФ из нитратных сред // Неорганические материалы. – 2018. – Т. 54. – № 5. – С. 538-542.

# ПЕРОВСКИТ – ПЕРСПЕКТИВНОЕ СЫРЬЁ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ТИТАНА И ТИНАНСОДЕРЖАЩЕЙ ПРОДУКЦИИ

***Л.Г. Герасимова, А.И. Николаев, А.Г. Артеменков***

*ИХТРЭМС КНЦ РАН, г. Апатиты*

Работы, связанные с кислотными способами переработки титано-редкометалльного сырья, в частности перовскита, проводятся в Институте химии Кольского научного центра РАН уже в течение длительного времени [1-3]. Основная задача, которую решают исследователи – это достижение максимальной степени перевода компонентов из минерала в состояние, удобное для их разделения. Среди многочисленных вариантов особое место занимает технология, основанная на азотнокислотном разложении перовскитового концентрата, которое осуществляют в атмосферных условиях или в автоклаве [4,5] с переводом титана в титановые соли или вместе с редкими металлами в гидратный продукт (ГП), которые в дальнейшем перерабатываются с получением диоксида титана [6]. Следует отметить, что степень разложения концентрата в условиях повышенного давления возрастает, а временные характеристики процесса значительно снижаются. Однако структурные особенности титанового продукта не позволяют при последующей его сернокислотной обработке полностью перевести титан (IV) в раствор для последующего получения пигментного диоксида титана. Проведение процесса при обычном давлении протекает значительно медленнее в течение 28-30 ч. и сопровождается образованием ГП с рыхлой (несформированной) структурой, что затрудняет его отделение, и не обеспечивает его должной «чистоты». В этих условиях степень разложения концентрата не превышала 75%. Опубликованы данные по гидрофторидной технологии разложения титансодержащих концентратов и минералов: перовскитового концентрата [7], лопарита [2], лейкоксена [8], рутила [9]. Однако реализация этих технологий не позволяет решить всех проблем, связанных с рациональным разделением основных компонентов, содержащихся в титано-редкометалльном сырье. Поэтому, на наш взгляд, рациональнее было бы усовершенствовать существующий, достаточно глубоко проработанный азотно-сернокислотный способ переработки перовскита.

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

В таблице 1 приведен состав перовскитового концентрата, который получен в Горном институте КНЦ РАН по схеме, исключающей флотацию.

Таблица 1

Состав исходного перовскитового концентрата по основным компонентам, мас.%

| Компонент | $TiO_2$ | $Nb_2O_5$ | $Ta_2O_5$ | CaO | $ThO_2$ | $TR_2O_3$ | $Fe_2O_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Содержание, мас. % | 53,75 | 1,22 | 0,084 | 30,43 | 0,078 | 3,3 | 3,31 |

В перовскитовый концентрат добавляли порошок бифторида аммония $NH_4HF_2$(БФА) в количестве 0-5 мас.% по отношению к массе концентрата и загружали в раствор азотной кислоты концентрации 50% $HNO_3$. Объемный расход кислоты к массе концентрата $V_ж$:Т=4,5:1. Далее пульпу постепенно нагревали до кипения (113–115°С) и выдерживали при перемешивании в течение 10 ч. с возвратом паро-газовой фазы в зону реакции. По окончании нагревания реакционную суспензию охлаждали и фильтровали, осадок промывали методом водной репульпации с удалением маточного раствора. Полученный продукт ГП, фильтрат и промвода были объектами наших исследований, цель которых заключалась в определении влияния добавки фтора на степень разложения

концентрата и на распределение компонентов по формирующимся при разложении фазам. Исследование образцов исходных материалов, промежуточных и конечных продуктов проводилось с использованием химических и физико-химических методов. Фазовый состав определяли с помощью рентгенофазового анализа. Рентгенограммы снимались на приборе Shimadzu. Удельную поверхность определяли на приборе TriStar 3020 по методу BET с адсорбцией-десорбцией азота.

При взаимодействии перовскита с азотной кислотой в жидкую фазу вначале выщелачиваются титан и редкие металлы, расположенные на внешней поверхности кристаллической решетки минерала. Медленнее протекает выщелачивание экранированных кальция, РЗЭ. Из-за низкой растворимости выщелоченные в азотнокислотную жидкую фазу титан, редкие металлы и железо (III) осаждаются в виде гидроксида. Причем они частично осаждаются на поверхности частиц минерала, тем самым резко замедляя процесс его разложения, переводя его из внешнедиффузионной стадии во внутридиффузионную (рис. 1).

Примерное содержание фаз в ГП, полученном после разложения концентрата, приведено в таблице 2.

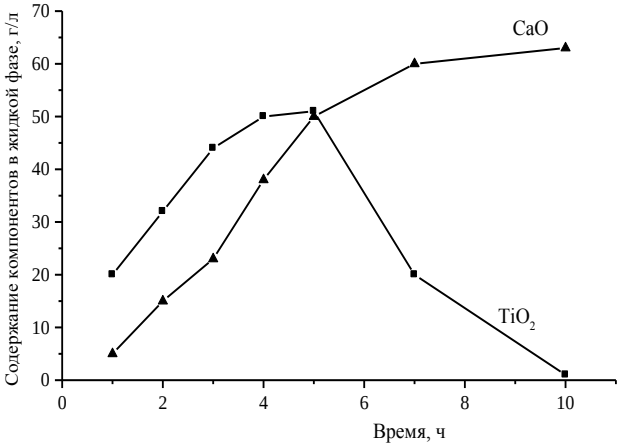



Рис. 1. Поведение титана и кальция при взаимодействии концентрата с азотной кислотой

Таблица 2

Фазовый состав образцов после их сушки при 110°С

| № опыта | Добавка $NH_4HF_2$, % | $CHNO_3$, % | ППП, % | Фазовый состав (РФА), мас.% | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | анатаз | рутил | перовскит |
| 1 | 0 | 50 | 6,5 | 52 | - | 48 |
| 2 | 1 | 50 | 4,4 | 55 | 5 | 40 |
| 3 | 3 | 50 | 5,0 | 70 | 10 | 20 |
| 4 | 5 | 50 | 2,3 | 30 | 25 | 45 |

С возрастанием количества введенного в концентрат бифторида аммония значение потерь при прокаливании (ППП) снижается более чем в два раза. Это свидетельствует о том, что массовая доля гидроксидного продукта в осадке уменьшается, а невскрытого концентрата увеличивается. Фтор по данным химического анализа в прокаленных осадках отсутствует, что означает отсутствие в них $CaF_2$. Присутствие бифторида аммония в концентрате и, соответственно, в азотнокислотной реакционной массе, оказывает влияние на структурирование гидроксидного осадка. Увеличение расхода фторсодержащего реагента (от 0 до 5 мас.%) сопровождается ростом степени его рутилизации от 0 до 25%. Судя по содержанию в осадках кальция (CaO), можно судить о степени разложения концентрата.

Таблица 3

Степень извлечения компонентов в ГП, мас.%

| Компоненты | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|
| CaO | 48,9 | 40,8 | 20,3 | 45,0 |
| $TiO_2$ | 92,0 | 98,8 | 100 | 89,0 |
| $Fe_2O_3$ | 25,8 | 65,7 | 56,7 | 38,2 |
| $La_2O_3$ | 54,0 | 50,6 | 21,4 | 41,0 |
| $CeO_2$ | 56,0 | 51,7 | 20,8 | 48,5 |
| $ThO_2$ | 24,9 | 15,6 | 19,9 | 33,0 |

С учетом данных таблицы 3 степень разложения концентрата: 1 – 50%, 2 – 59,2%, 3 – 79,7%, 4 – 55%. Показатели извлечения РЗЭ из концентрата подтверждают приведенные выше значения степени его разложения. Резкое снижение степени разложения перовскита в опыте 4 с расходом БФА 5% объяснить на данный момент не представляется возможным. В работах [10] авторы утверждают, что титан (IV) с БФА образует растворимые в воде соединения в виде аммонийного фторида титана. Если учесть, что этот факт имеет место в наших экспериментах, то максимальные потери титана при водной репульпации (промывке) осадка после разложения перовскита составят не более 3%. Эта величина незначительно повлияет на показатель степени разложения.

Таблица 4

Степень извлечения компонентов в жидкую фазу (фильтрат+репульпат)

| Компоненты | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|
| | Степень извлечения в фильтрат (ф)+репульпат (р), мас.% | | | |
| CaO | 34,2 | 44,61 | 63,6 | 42,8 |
| $TiO_2$ | 1,67 | 0,40 | 0,30 | 1,06 |
| $Fe_2O_3$ | 89,0 | 88,9 | 78,8 | 88,6 |
| $La_2O_3$ | 72,0 | 81,9 | 90,2 | - |
| $CeO_2$ | 74,1 | 79,9 | 88,4 | - |
| $ThO_2$ | 66,0 | 93,4 | 84,6 | 58,5 |

Жидкие азотнокислотные объекты использованы для получения железо-ториевого кека и концентрата РЗЭ [7].

Гибридный азотно-сернокислотный вариант переработки наряду с преимуществами (отделение радиоактивных и редкоземельных элементов в виде жидкой фазы в «голове» процесса, удобной к дальнейшей переработке и захоронению активных отходов) имеет и недостатки – низкая растворимость ГП в серной кислоте для последующей переработки с получением различных соединений титана и редких металлов. Для инициирования этого процесса предложен прием механического высокоэнергетического воздействия (МА) на ГП. Условия получения ГП и его фазовый состав приведен в табл. 5.

Таблица 5

Условия осаждения и характеристика осадка ГП (просушены при 100$^oC$)

| Условия получения ГП | Фазовый состав осадка, мас.% | Общие потери массы после сушки и прокаливания при 850$^oC$, мас.% |
|---|---|---|
| при атмосферном давлении (ГП-I) | рутил – 35, анатаз – 50, перовскит – 15 | 8,2% |
| при повышенном давлении (ГП-II) | рутил – 75, анатаз – 15, перовскит – до 5-7 | 3,5% |

Интерпретацию результатов проводили по основному компоненту – $TiO_2$. Навеску ГП, выделенного из перовскита в атмосферных условиях и в автоклаве, загружали в нагретый до 70-80$^oC$ раствор серной кислоты концентрации 700-900 г/л $H_2SO_4$. Расход

кислоты из расчета достижения отношения массы концентрата к объему кислоты, равного 1:4-6. Пульпу нагревали до кипения. Через 10 ч. кипячения реакционную массу охлаждали и фильтрованием отделяли нерастворившийся остаток. На рис. 2 представлена зависимость степени извлечения титана от продолжительности процесса растворения.

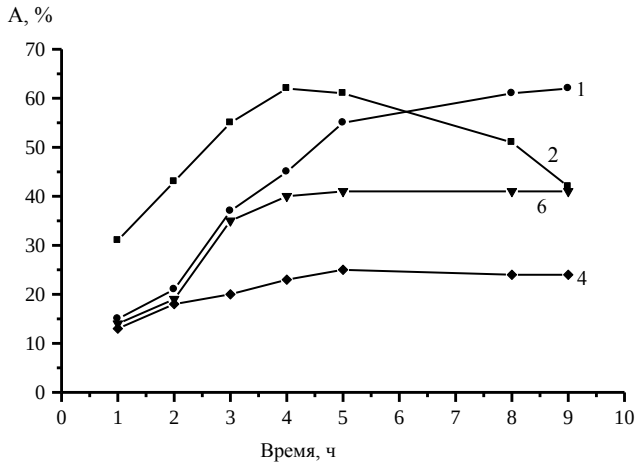



Рис. 2. Изменение степени извлечения титана(IV) в жидкую фазу (А,%) от времени растворения (номера кривых соответствуют номерам опытов в табл. 2)

Для механоактивации ГП использовали планетарную мельницу Fritsch - Pulverisette-7. Скорость вращения барабанов мельницы – 650 об/мин, соотношение массы шаров к массе материала = 10:1, продолжительность обработки 2, 5 и 10 ч. [10]. Низкая растворимость ГП обусловлена преимущественно присутствием рутила с плотной структурой. Воздействие мелющих тел на обрабатываемый материал сопровождается изменением крупности частиц, нарушением структурного порядка зерен вплоть до появления дефектов и трещин в кристаллах. На рентгенограммах исследуемых образцов этот факт выражается уширением характерных пиков и снижением их интенсивности. Механизм морфологического генезиса в исследуемой твердофазной системе (ГП-I и ГП-II). Однако степень преобразования фаз отличается. В частности, в составе ГП-I уже после 2 ч. МА практически отсутствует анатаз, а после 10 ч. значительно снижается и интенсивность пика рутила (рис. 3). Морфология частиц минеральной фазы (перовскит) также изменяется в значительной степени, что связано с аморфизацией поверхности его частиц. Более прочная структура ГП-II препятствует преобразованию фаз, и даже после длительного измельчения в составе осадка остается до 20% рутила (рис. 4). Пики, относящиеся к перовскиту из-за значительной степени аморфизации поверхностного слоя частиц минерала, отсутствуют.

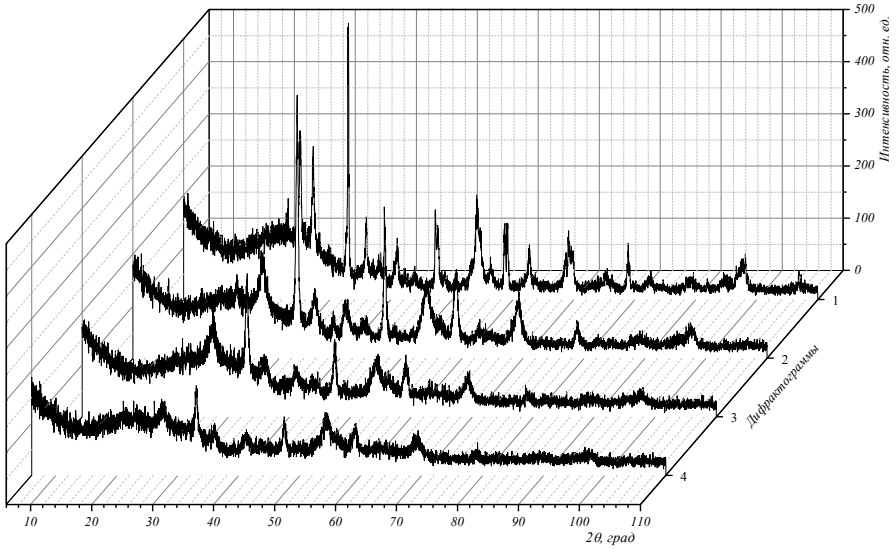



Рис. 3. Дифрактограммы ***ГП-I***: 1 – без МА; 2,3,4 – МА в течение, соответственно, 2, 5 и 10 ч.

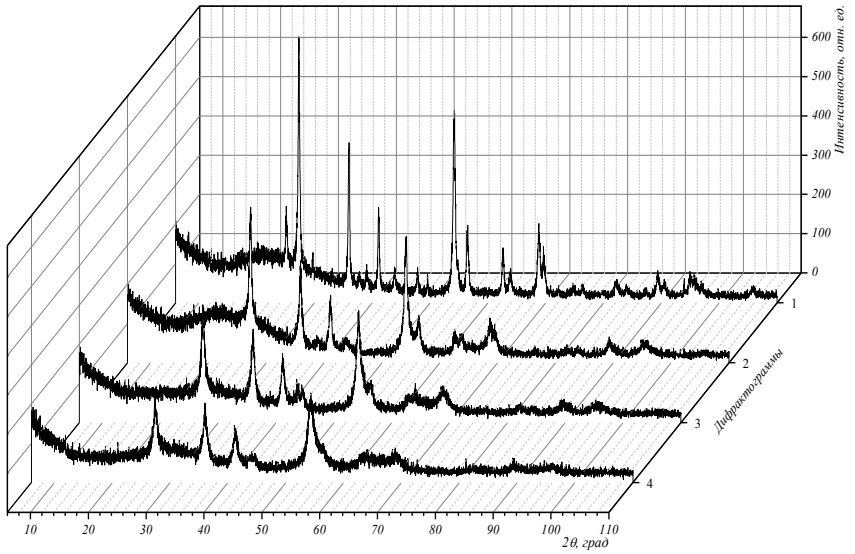



Рис. 4. Дифрактограммы ***ГП-II***: 1 – без МА; 2, 3, 4 – МА в течение, соответственно, 2, 5 и 10 ч.

В таблице 6 приведены показатели поверхностных свойств ГП после его МА (Sуд. – удельная поверхность, Vпор – общий объем пор).

Таблица 6

Влияние МА на поверхностные свойства ГП

| ГП после МА, в течение, ч. | Sуд, $см^2/г$ | Vпор, $см^3/г$ |
|---|---|---|
| ГП-I | 14,2 | 0,032 |
| 2 | 24,7 | 0,037 |
| 10 | 32,6 | 0,44 |
| ГП-II | 8,9 | 0,022 |
| 2 | 15,6 | 0,025 |
| 10 | 20,0 | 0,034 |

Показатели Sуд исходных образцов ГП (перед механоактивацией) равны 14,2 и 8,9 $см^2/г$ соответственно. При МА наблюдается увеличение удельной поверхности частиц за счет изменения морфологии их поверхности. Аналогичная тенденция характерна и для показателя пористости частиц.

Изучено влияние МА на растворимость ГП в серной кислоте. Установлено, что МА заметно сокращает продолжительность индукционного периода процесса за счет повышения скорости растворения реакционно активного аморфного слоя на частицах ГП. Степень перехода титана (IV) из осадка в жидкую фазу при его взаимодействии с кислотой концентрации 700 г/л увеличивается и составляет для ГП-I 85%, для ГП-II – 66%, что выше соответственно на 22% и 40%, чем при использовании не активированного ГП. При этом скорость растворения ГП-II меньше, чем ГП-I.

Таким образом, удалось получить положительные результаты, свидетельствующие о том, что для инициирования процесса разложения перовскитового концентрата азотной кислотой предварительно целесообразно проводить его измельчение в присутствии бифторида аммония. Показано, что добавка 2-3 мас.% $NH_4HF_2$ способствует более интенсивному разрушению зерен минерала за счет высокой активности реагента. Полученный при измельчении эффект способствует повышению скорости разложения и снижению продолжительности процесса в 2,5-3 раза. Также показано, что, проводя предварительную обработку ГП механоактивацией, удается повысить извлечение компонентов из ГП-I и ГП-II соответственно до 85% и 76%. При этом происходит разложение находящегося в гидратном продукте перовскита. Использование для растворения ГП серной кислоты концентрации 900 г/л сопровождается нарушением стабильности титановой системы, что вызывает формирование титановых соединений в виде $TiOSO_4 \cdot H_2O$ (СТМ).

Полученные результаты могут быть использованы при усовершенствовании азотно-сернокислотного варианта технологии разложения перовскита.

**Литература**


1. Митрофанова Г.В., Громов Е.В., Артемьев А.В., Черноусенко Е.В. Оценка эффективности комплексной переработки бедных апатито-нефелиновых руд, содержащих редкие и редкоземельные металлы // Цветные металлы. 2018. – №8. – С. 7-15.
2. Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Медков М.А., Ситник П.В., Николаев А.И. Вскрытие перовскитового концентрата гидродифторидом аммония // Химическая технология. 2015. Т. 16, №4. С. 219-223.
3. Sitnik P. V., Medkov M. A. REE formation in hydrodifluoride processing of the perovskite concentrate // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2016. Vol. 50, Iss. 5. P. 867-871.
4. Николаев А.И., Герасимова Л.Г., Петров В.Б., Майоров В.Г. Перовскитовый концентрат – перспективное нетрадиционное сырье для производства титановой и редкометалльной продукции. Комплексное использование минерального сырья (КИМС). 2015. №2. С. 26-34.
5. Герасимова Л.Г., Мельник Н.А., Николаев А.И., Щукина Е.С., Петров В.Б., Быченя Ю.Г. Солянокислотная технология перовскитового концентрата и её радиоактивная оценка. Экология промышленных производств. 2015. - Выпуск 1(59) С. 54-59. Азотнокислотное разложение перовскита в присутствии фторсодержащего реагента / Герасимова Л.Г., Николаев А.И., Петров В.Б., Быченя Ю.Г. // Цветные металлы. – 2017. – № 5. – С. 50-53.
6. Выделение железо-ториевого кека из технологических растворов после азотнокислотного вскрытия перовскитового концентрата / Мудрук Н.В., Коровина Ю.В., Елизарова И.Р. // Цветные металлы. – 2017. – Т.89. – №6. – С. 63-68.
7. Перовский И.А., Бурцев И.Н. Гидротермальный синтез ситинакита на основе лейкоксена Ярегского месторождения. // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, 2013. №№. С. 16-18.
8. Линкевич Е.Г., Соколов С.В. Поведение перовскита в процессе гидрометаллургического передела // Технологическая минералогия природных и техногенных месторождений: Сб. статей IX Российского семинара по технологической минералогии. – Магнитогорск, 22-24 апреля 2014 г. – Петрозаводск, 2015. С. 33-37.
9. Kalinkin A.M., Usoltsev A.V., Kalinkina E.V., Zvereva I.A., Chislov M.V., Nevedomskii V.N. Effect of Mechanical Activation of Coprecipitated Precursor on Synthesis of $La_2Zr_2O_7$. // Ceramics International. 2016. V. 42. Issue 14. P. 15843–15848.

# ПРОИЗВОДСТВО ГАФНИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ В АО ЧМЗ

***М.Ю. Зубкова, Е.С. Копарулина, А.Г. Зиганшин, А.М. Свиридов, М.Г. Штуца***

*АО ЧМЗ, г. Глазов*

Спектр областей применения гафния, как в ядерной энергетике, так и в неядерных областях промышленности, весьма обширен. Поэтому в последнее время наблюдается постоянное увеличение спроса на гафний. Поскольку гафний не имеет собственных минералов, природным его источником являются минералы циркония, содержащие гафний в качестве изоморфной примеси в соотношении Zr:Hf=100:2. Близость химических свойств циркония и гафния, наряду с существенными различиями в некоторых физических свойствах, делает проблему разделения циркония и гафния одним из наиболее важных этапов любой схемы получения чистых соединений гафния. Ввиду особенностей строения атома Zr и Hf имеют близкие химические свойства, поэтому главный вопрос любой промышленной схемы – разделение Zr и Hf.

Среди многочисленных способов разделения циркония и гафния для производства гафния применяются только три: жидкостная экстракция роданидов из солянокислых сред МИБК – действует на американских и американо-китайских предприятиях, экстрактивная ректификация из расплава хлоридов – действует во Франции, жидкостная экстракция из азотнокислых сред трибутилфосфатом (ТБФ) – действует в АО ЧМЗ, единственном в России предприятии, выпускающем чистые соединения циркония и гафния.

В АО ЧМЗ гафний получают из отходов фторидно-перекристаллизационной схемы производства циркония. Для выделения гафния разделение циркония и гафния проводят методом жидкостной экстракции, а получение металлического гафния – электролизом фторгафната калия, принципиальная схема производства гафния масштабна, включает конверсию из фторидных соединений Zr и Hf через промежуточную стадию получения гидроксидов в нитратные соединения Zr и Hf и обратно.

Поскольку спрос на гафний постоянно растёт, перед предприятием стоит задача повышения объёма выпуска гафния. Ввиду низкого содержания гафния в природных минералах кратное повышение выпуска гафния только за счет увеличения объема переработки исходного сырья труднореализуемо. В связи с этим особый интерес представляют сырьевые источники техногенного происхождения, содержание гафния в которых (по отношению к сумме циркония и гафния) может доходить до 90-99 %.

Таким образом, для увеличения объема выпуска на заводе была поставлена задача создания малоотходной гафниевой технологии с вовлечением в цикл максимального количества образующихся гафнийсодержащих отходов, а также переработка любого доступного гафниевого сырья.

Рассмотрен спектр дополнительных источников гафния техногенного происхождения. С точки зрения переработки в условиях АО ЧМЗ источники гафния можно классифицировать следующим образом:

1) соединения, переработка которых на начальном этапе включает стадию прямого растворения во фтористоводородной кислоте;

2) соединения, переработка которых включает стадию растворения во фтористоводородной кислоте после конверсии в кислоторастворимую форму;

3) соединения, не требующие растворения во фтористоводородной кислоте на начальном этапе переработки.

К первой группе относятся соединения, содержащие гафний в металлическом виде, а также оксиды и гидроксиды гафния, в том числе фторсодержащие, с большим количеством оксомостиков в структуре. Разработана технология переработки металлических оборотов гафния; по результатам опытно-промышленных испытаний

показана возможность возвращения данного типа оборотов в технологический цикл получения гафния.

Ко второй группе дополнительных источников гафния относится грязный электролит гафния, основу которого, помимо фторидов и хлоридов калия и натрия, составляют нерастворимые фторгафнаты смешанного состава с отношением F:Hf>7. Разработана технология переработки данного вида сырья, включающая на начальном этапе щелочную обработку осадков.

К третьей группе дополнительных источников гафния относится широкий спектр соединений, принципиально растворимых в азотной кислоте с небольшим количеством, либо с отсутствием кислородных мостиков в структуре. Это гидроксиды циркония и гафния α, β, γ-форм, суспензии кубовых остатков, хлоридные соединения циркония и гафния. Разработана принципиальная схема переработки оборотных и сырьевых продуктов данного типа, в основе которой лежит экстракционный аффинаж (при необходимости разделения циркония и гафния) и/или сульфатная очистка.

Увеличение объема перерабатываемого гафниевого сырья позволяет не только повысить объем выпуска металлического гафния и изделий на его основе, но и открывает перспективу внедрения на АО ЧМЗ производства других гафниевых продуктов, например таких, как карбид гафния и гафнат диспрозия. К наиболее перспективным и востребованным относится карбид гафния.

# РУДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ЩЕЛОЧНЫХ МАГМ

***Л.Н. Когарко***

*ГЕОХИ РАН, г. Москва*

Разработка геохимических критериев рудоносности природных магм является одной из важнейших задач современной геохимии. Поиск, разведка и в дальнейшем оценка запасов магматического рудного сырья тесно связаны с выяснением генезиса месторождений, а также вероятностью аккумуляции рудных минеральных фаз в период формирования рудоносных тел и горизонтов кумулятивного типа и с разработкой критериев рудоносности.

Среди магматических формаций мира щелочные породы характеризуются исключительной продуктивностью. Потребление редких элементов в индустриально-развитых странах непрерывно растет; в этой связи щелочные формации можно рассматривать как сырье будущего – сырье XXI в. Настоящая работа посвящена выяснению условий, благоприятных для возникновения суперкрупных магматических месторождений лопарита, эвдиалита и апатита (Кольский полуостров, Южная Африка, Бразилия, Гренландия). С гигантскими Ловозерской и Хибинской интрузиями связаны редкометалльные лопаритовые, эвдиалитовые и апатитовые руды – ценнейший источник ниобия, тантала, циркония, фосфора, редких земель и радиоактивного сырья.

**1. Особенности формирования лопаритовых руд**

Суперкрупное месторождение лопарита связано с Ловозерской интрузией (Кольский полуостров).

Ловозерский массив (625 км$^2$) (1) представляет собой плутон, сформированный тремя интрузивными фазами: 1 – среднезернистые нефелиновые и гидронозеановые сиениты, 2 – Дифференцированный комплекс уртитов-фойяитов-луявритов, 3 – эвдиалитовые луявриты. Лопаритовые руды приурочены к отдельным горизонтам Дифференцированного комплекса.

Лопаритовые руды приурочены к ритмично расслоенным зонам Ловозерского месторождения и связаны с уртитами, реже луявритами. Рудные горизонты, обогащенные лопаритом, прослеживаются до глубин 870 м (расстояние от нижнего контакта) Дифференцированного комплекса. Ниже по разрезу лопарит встречается как акцессорный минерал. В течение последних лет мы детально исследовали минералогию и геохимию щелочных пород наиболее глубинных, не выходящих на поверхность зон 2-й фазы Ловозерского массива (скв. 904, 905 и др.). Проведенные работы (до глубин 2200-2300 м общего разреза Ловозерского массива) выявили целый ряд особенностей строения и минерального состава этой интрузии.

Наиболее интересным является смена форм выделения лопарита в вертикальном разрезе Дифференцированного комплекса. В наиболее глубинной зоне массива лопарит образует ксеноморфные выделения, приуроченные к интерстициям (рис. 2), в то время как с глубины (870 м от нижнего контакта) лопарит становится ранним хорошо оформленным, идиоморфным (рис. 1). Смена форм выделения лопарита определяется временем кристаллизации этого минерала. Как было показано нами (Kogarko et al., 2002) и другими авторами (Cawthorn, 1996) формирование расслоенных интрузий как правило происходит снизу вверх в результате оседания минералов в процессе кристаллизации и конвективного перемешивания. Интерстициальный характер лопарита в самой нижней зоне Ловозерской интрузии свидетельствует о том, что исходная магма дифференцированного комплекса Ловозерского массива не была насыщена в отношении лопарита. В этой части интрузии лопарит выделялся на более поздних стадиях, насыщение расплава в отношении лопарита достигалось после формирования каркаса из породообразующих минералов в небольших обьемах интерстициальной жидкости, когда конвекция отсутствует и сегрегация лопарита в рудные горизонты затруднена. Вследствии этого самая нижняя зона Ловозерской интрузии (ниже 870 м) нерудоносна на лопарит. Этот минерал рассеивается, не образуя рудных скоплений.

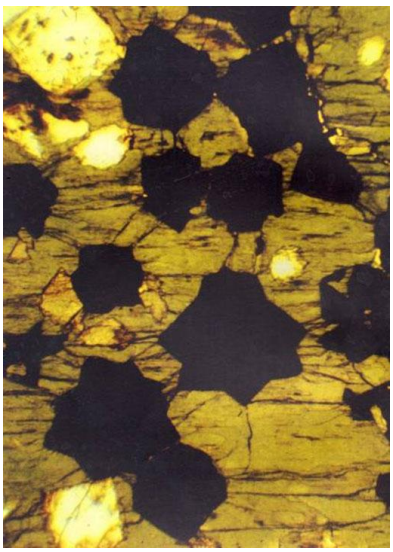


Рис. 1. Фотография шлифа лопаритовой руды Х120, без анализатора

Рис. 2. Фотография ксеноморфного лопарита Х110, с анализатором

После формирования около одной трети дифференцированного комплекса состав расплава становился насыщенным в отношении лопарита, так как редкие земли, ниобий и титан накапливались в процессе эволюции щелочной магмы и кристаллизация лопарита начиналась на ранних стадиях, определяя идиоморфизм этого минерала (табл. 1). Ранняя кристаллизация лопарита явилась причиной его переноса в большом объеме расплава и сегрегации в отдельных горизонтах в результате процессов гравитационно-конвективной дифференциации. Интересно отметить, что смена форм выделения лопарита (870 м от нижнего контакта) совпадает с появлением рудных лопаритовых горизонтов, приуроченных к ритмично-расслоенным зонам. Самый нижний рудный горизонт располагается на глубине 1325 м от верхнего контакта Дифференцированного комплекса и 870 – от нижнего.

Таблица 1

Средний состав лопарита Ловозерского месторождения

| $Na_2O$ | CaO | $TiO_2$ | FeO | SrO | $Y_2O_3$ | $Nb_2O_5$ | BaO | $La_2O_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 8,73 | 4,75 | 40,9 | 0,29 | 1,17 | <0,02 | 6,61 | 0,39 | 9,1 |

| $Ce_2O_3$ | $Pr_2O_3$ | $Nd_2O_3$ | $Sm_2O_3$ | $Ta_2O_5$ | $ThO_2$ | $UO_2$ | *Сумма* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 19,65 | 1,76 | 4,53 | 0,24 | 0,51 | 0,44 | 0,25 | *99,33* |

На основании приведенных фактов можно заключить, что смена форм выделения лопарита (и времени его кристаллизации) представляет собой геохимический критерий рудоносности щелочных магм на редкоэлементное сырье (ниобий, тантал, редкие земли).

Из полученных данных следует, что рудоносными зонами гигантской Ловозерской интрузии могут быть только те, которые содержат ранний идиоморфный (кумулятивный) лопарит.

Нами было проанализировано методом ICPMS около 600 зерен лопарита из зоны кристаллизации идиоморфного лопарита с глубины 870 м от нижнего контакта. Стратиграфически вверх по разрезу интрузии кумулусный лопарит обогащается Sr, Nb, Ta, Th и Na (рис. 3) (Kogarko et al., 2002) и обедняется Ca, Fe, Ti, суммарно REE. Это основной тренд эволюции кумулусного лопарита в Ловозерском месторождении, наблюдаемый на 1600 м интрузии. Таким образом, наиболее перспективные на редкие земли лопариты располагаются в нижней зоне, а стронций, ниобий, натрий, радиоактивные элементы накапливаются в лопаритах верхних зон Ловозерской интрузии. Кумулусный лопарит является основным минералом-хозяином для REE в Ловозерской щелочной магме, особенно в Дифференцированном комплексе. Коэффициент распределения REE, Sr, Nb, Ta, Th в равновесии лопарит – щелочной расплав составляет 22,6,100-150,80,85,133 (Kogarko et al., 2002).

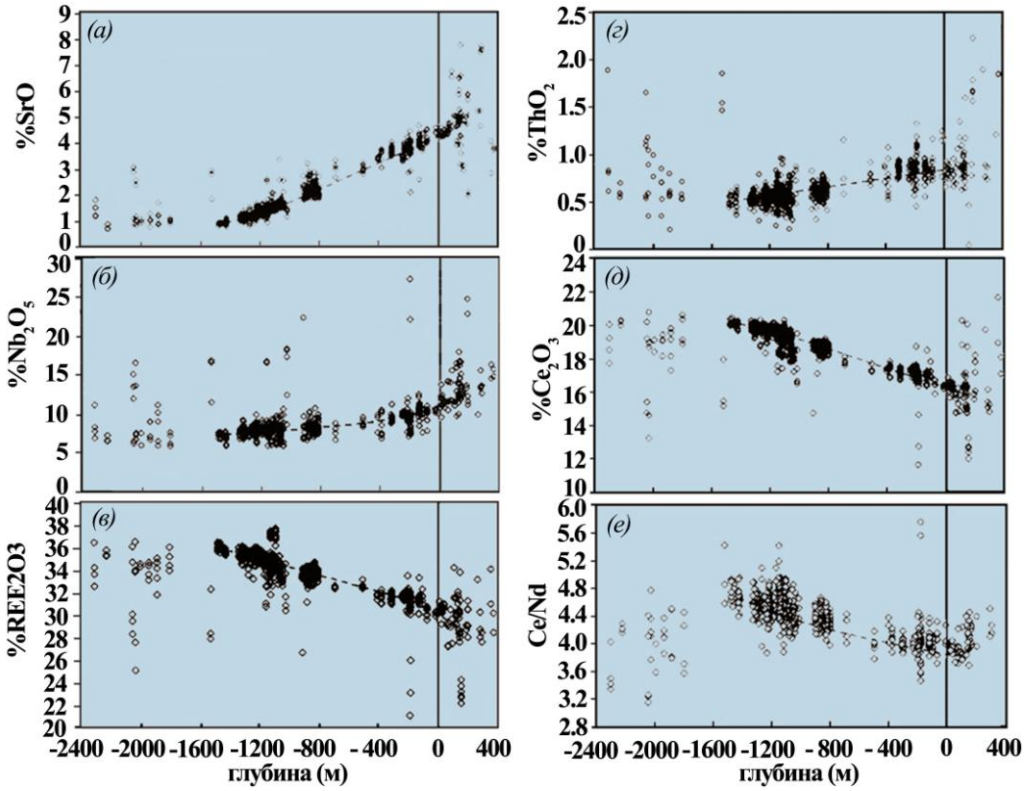



Рис. 3. Распределение $REE_2O_3$, $Nb_2O_5$, SrO, $ThO_2$, $Ce_2O_3$, Ce/Nd в вертикальном разрезе дифференцированного комплекса Ловозерского месторождения

Из полученных данных следует, что рудоносными зонами гигантской Ловозерской интрузии могут быть только те, которые содержат ранний идиоморфный (кумулятивный) лопарит. Самая нижняя зона Ловозерской интрузии (около 870 м) неперспективна на лопаритовое редкометалльное сырье.

Таким образом, необходимым условием появления магматических редкометалльных месторождений кумулятивного типа является ранняя котектическая насыщенность расплава в отношении рудного минерала. В этом случае отмечается идиоморфизм рудных минералов. Если концентрация рудного компонента значительно ниже котектической (насыщение), то кристаллизация рудного минерала будет осуществляться на поздних стадиях формирования пород в малом объеме интерстициального расплава, когда явления конвективно-гравитационной дифференциации и сегрегации минеральных фаз затруднены, что приведет к рассеиванию рудных компонентов в виде ксеноморфных выделений акцессорных минералов. Принцип ранней котектической насыщенности магмы в отношении рудного минерала как

необходимое условие возникновения магматических руд кумулятивного типа может быть распространен на формации ультраосновных, основных формаций. Процессы гравитации и конвективного перемешивания, сопряженные с накоплением магматического осадка на дне интрузии и химической эволюцией щелочного расплава, являются главными механизмами формирования магматических руд.

**2. Условия формирования эвдиалитового оруденения Ловозерского месторождения и критерии поисков руд редких земель, циркония и гафния**

Вторым суперкрупным редкометалльным месторождением Ловозерского массива являются эвдиалитовые руды – ценнейший источник тяжелых редких земель, циркония и гафния (рис. 4, табл. 2). Кроме того, эвдиалитовое месторождение является комплексным и руды содержат, помимо редких земель, циркония и гафния, также марганец, ниобий, скандий, радиоактивные металлы и др.

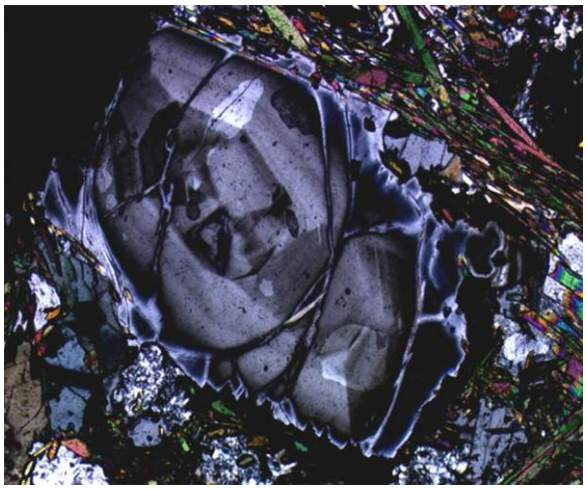


Рис. 4. Кристалл эвдиалита из рудной зоны Х30

Таблица 2

Средний состав эвдиалита Ловозерского месторождения

| $Na_2O$ | $SiO_2$ | CaO | Cl | $ZrO_2$ | $HfO_2$ | $TiO_2$ | MnO |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 16,24 | 49,49 | 8,28 | 1,43 | 14,28 | 0,3 | 0,63 | 1,86 |

| FeO | SrO | $Nb_2O_5$ | $Y_2O_3$ | $La_2O_3$ | $Ce_2O_3$ | $Nd_2O_3$ | *Сумма* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3,42 | 0,83 | 0,76 | 0,69 | 0,36 | 0,71 | 0,43 | *99,71* |

Эвдиалитовые луявриты отличаются наиболее высоким $K_{агп}$ — 1,50 и максимальным содержанием $ZrO_2$ — 1,36 масс. %, а также ярко выраженным агпаитовым парагенезисом минералов, особенно в верхних горизонтах (мурманит—ломоносовит, лампрофиллит, рамзаит, ловозерит). Эвдиалит в этих породах становится главным породообразующим минералом. Рудные горизонты, обогащенные эвдиалитом, располагаются в верхней зоне эвдиалитового комплекса, представленного эвдиалитовыми луявритами. В самой верхней зоне в виде линз и слоев развиты редкометалльные руды – эвдиалититы, состоящие на 85-90 % из эвдиалита. Таким образом, в верхней зоне эвдиалитовой интрузии содержание эвдиалита значительно возрастает, вследствии этого вся верхняя часть 3-й интрузивной фазы представляет собой руду на комплексное редкометалльное сырье.

Мы детально исследовали минералогию и геохимию агпаитовых щелочных пород в вертикальном разрезе Ловозерского массива, особое внимание было уделено формам выделения и составу эвдиалита. Проведенные работы (до глубин 2200-2300 м общего разреза Ловозерского массива) выявили целый ряд особенностей строения и минерального состава этой интрузии.

Наиболее интересным является смена минеральных парагенезисов в вертикальном разрезе. Набор породообразующих минералов – нефелин, калиевый полевой шпат и эгирин – не меняется, в то время как высокощелочные агпаитовые акцессорные минералы верхней части разреза – эвдиалит и лампрофиллит – заменяются менее щелочными, близкими к миаскитовым ассоциациям (сфен, мозандритовая группа минералов и циркон) в наиболее глубинных, не выходящих на поверхность зонах дифференцированного комплекса Ловозерского месторождения (скв. 904, 905 и др.). В этой части разреза эвдиалит отсутствует. На этих глубинах главными минералами-концентраторами циркония являются циркон и ловенит. При движении вверх по разрезу появляются циркониевые минералы – катаплеит, келдышит и, по нашим предварительным данным, армстронгит. С глубины порядка 2100 м в ассоциации нефелин-калиевый полевой шпат-эгирин появляется эвдиалит в ассоциации с паракелдышитом и минералами ловенитовой группы. Во всем интервале глубин Дифференцированного комплекса, начиная с 2100 м, эвдиалит кристаллизуется на позднемагматическом этапе; он образует ксеноморфные выделения, приуроченные к интерстициям породообразующих минералов – нефелина, калиевого полевого шпата, эгирина и амфибола (рис. 5). Вверх по разрезу (на глубинах порядка 400 м) – в самых нижних зонах третьей интрузивной фазы, эвдиалит становится ранним минералом, образует хорошо оформленные, идиоморфные кристаллы (рис. 5). Формы выделения эвдиалита по идиоморфизму не отличаются от нефелина, полевого шпата, амфибола и эгирина, что указывает на их одновременную кристаллизацию на раннемагматической стадии. Таким образом, петрографические исследования показали, что смена форм выделения главного минерала концентратора циркония – эвдиалита определяется временем кристаллизации этого минерала.

Рис. 5. Эволюция форм кристаллизации эвдиалита в процессе дифференциации высокощелочной магмы Ловозерского месторождения

Интерстициальный характер эвдиалита во всем разрезе Дифференцированного комплекса Ловозерской интрузии свидетельствует о том, что исходная магма не была насыщена в отношении эвдиалита, и этот минерал рассеивался, не образуя скоплений. В целом на основании соотношений объемов дифференцированного и эвдиалитового комплексов можно заключить, что только после кристаллизации около 85 % всей интрузии состав остаточного расплава становился насыщенным в отношении эвдиалита и этот минерал становится ликвидусной минеральной фазой. Как ликвидусный минерал эвдиалит выделялся на ранних этапах одновременно с главными породообразующими минералами – нефелином, эгирином, амфиболом и калиевым полевым шпатом. Наши экспериментальные данные фазовых равновесий в системе эвдиалит-нефелин (Когарко и др., 1986) показали, что концентрация $ZrO_2$ в расплаве, насыщенном в отношении эвдиалита, составляет 1,5 %. Близкая величина – 1,43 % $ZrO_2$ – была получена при анализе сгомогенизированного включения из рудного эвдиалита (Когарко, Романчев,1986).

Среднее содержание $ZrO_2$ в породах Дифференцированного комплекса составляет 0,29 %. Учитывая эту величину и концентрацию насыщения щелочного расплава в отношении эвдиалита – 1,5 % $ZrO_2$, получаем очень близкую величину массы закристаллизовавшегося магматического осадка – 81 %, выделившегося перед насыщением расплава эвдиалитом. На основании приведенных фактов можно заключить, что смена форм выделения эвдиалита (и времени его кристаллизации) представляет собой геохимический критерий рудоносности щелочных магм на редкоэлементное сырье (цирконий, гафний, тяжелые редкие земли).

Из полученных данных следует, что рудоносными зонами гигантской Ловозерской интрузии могут быть только те, которые содержат идиоморфный (кумулятивный) эвдиалит. Дифференцированный комплекс Ловозерской интрузии (около 2300 м) не перспективен на этот тип редкометалльного сырья. Интересной особенностью эвдиалита является высокая концентрация тяжелых редких земель (рис. 6). Это определяет высокую ценность эвдиалитовых руд, т.к. группа Y редких земель заметно дороже Ce группы редкоземельных металлов. Учитывая многие миллионы тонн нефелиновых сиенитов эвдиалитоносного комплекса и практически линейный тренд редкоземельных спектров, для эвдиалита можно сделать вывод о чрезвычайной ценности эвдиалитового месторождения Ловозерского массива.

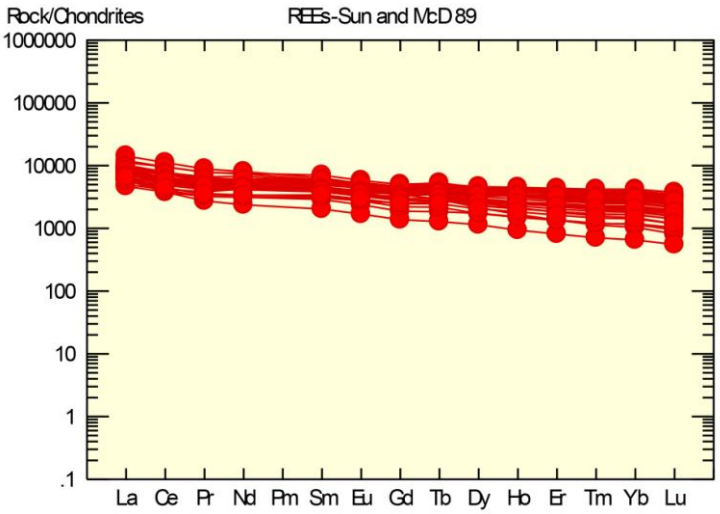



Рис. 6. Распределение REE в эвдиалитах рудоносного эвдиалитового комплекса

**Механизм формирования эвдиалитовых руд**

Эвдиалитовые руды Ловозерского месторождения располагаются в самых верхних зонах комплекса эвдиалитовых луявритов. Они образуют линзообразные, вытянутые слои иногда практически мономинеральных эвдиалитовых руд. Проведенные нами детальные исследования состава эвдиалитовых зерен показали, что многие кристаллы представляют собой слипшиеся мелкие выделения, иногда со следами поломки (рис. 7). Это связано, по всей вероятности, с всплыванием более мелких кристаллов в верхние части магматической камеры в результате конвективного перемешивания. В кристаллических скоплениях происходит поломка отдельных кристаллов. Исследование порфировидных эвдиалитовых луявритов, которые являются результатом быстрой закалки и содержат много мелких эвдиалитов (рис. 8), по размерам близким к наиболее ранним кристаллам.

Размер подобных кристаллов составляет сотые миллиметры, даже слабое конвективное перемешивание будет вызывать всплывание очень мелких и нано-размерных частиц в верхние зоны магматический камеры.

Дальнейшая перекристаллизация будет приводить к росту кристаллов эвдиалитовой руды.

**3. Генезис апатито-нефелиновых руд Хибинских месторождений**

Крупнейшим апатитовым месторождением мира, связанным с щелочными породами, являются Хибинские апатито-нефелиновые руды Кольского полуострова (рис.

9, 10). Структура и геология месторождения показаны на рис. 9. Месторождение образует ийолит-уртитовую дугу (рис. 9), в основании которой залегает крупное тело массивных уртитов, на 85-90 % состоящее из нефелина. Выше по разрезу увеличивается количество апатита и пироксена (рис. 10), образуя сетчатые, линзовидные руды. Еще выше по разрезу количество апатита возрастает, образуются полосчатые и сахаровидные руды, богатые апатитом. Наши данные (Kramm, Kogarko, 1994) показали, что возраст пород и руд Хибинского массива аналогичен Ловозерской интрузии, а также лопаритовым и эвдиалитовым рудам – 370 Ма. Около 900 зерен апатита были проанализированы из различных месторождений Хибинского массива.

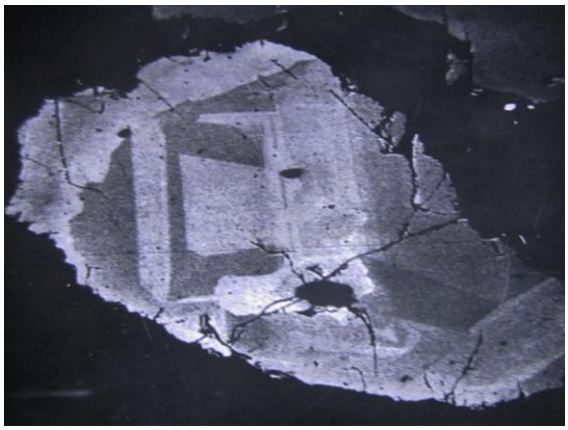


Рис. 7. Фотография в отраженных электронах кристалла эвдиалита из рудного эвдиалита, состоящего из мелких частично поломанных кристаллов эвдиалита (увеличение x20)

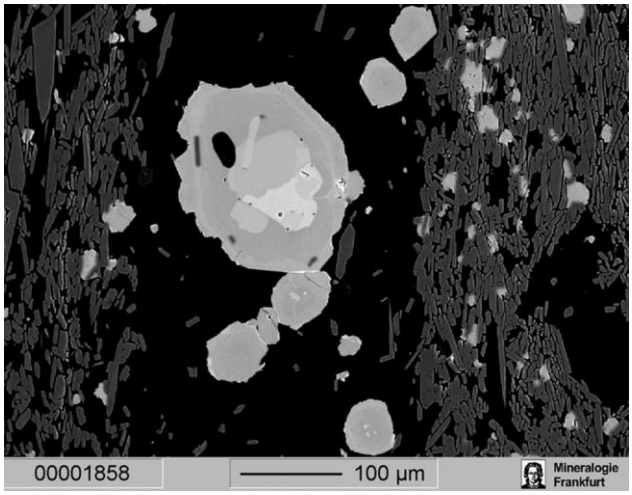



Рис. 8. Фотография в отраженных электронах шлифа порфировидного эвдиалитового луяврита. Светлые кристаллы представлены эвдиалитами. Серые игольчатые кристаллы - пироксены. Темные области представлены нефелинами и калиевыми полевыми шпатами

Пробы были проанализированы в Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (Москва) помощью микроанализатора с электронным зондом CAMECA SX 100 (CAMECA). Все стандарты взяты из Смитсоновского института. Анализ микроэлементов проводился в университете Франкфурта и институте Макса Планка в Майнце с использованием Thermo Element 2 ICPMS (Thermo Fisher, Waltham, MA, USA).

Средние содержания редких элементов были получены для четырех месторождений Хибинского массива (табл. 3). Хибинский апатит содержит исключительно высокие содержания SrO (в среднем 4,5 масс. %), которые заметно варьируют в пределах 0,16–9,8 масс. % в разных месторождениях. Концентрация Sr в апатитах значительно выше содержания в исходном магматическом расплаве (Зак и др., 1972). Апатит обладает высоким потенциалом редких земель – в среднем 8891 ppm с резким преобладанием легких редких земель (рис. 11). Мы исследовали состав апатита в вертикальном разрезе месторождения Расвумчорр (глубина до 600 м). Несмотря на значительные различия в концентрации Sr в апатитах на одном уровне, наблюдается заметное увеличение содержания Sr в апатите в вертикальном разрезе месторождения Расвумчорр (рис. 12).

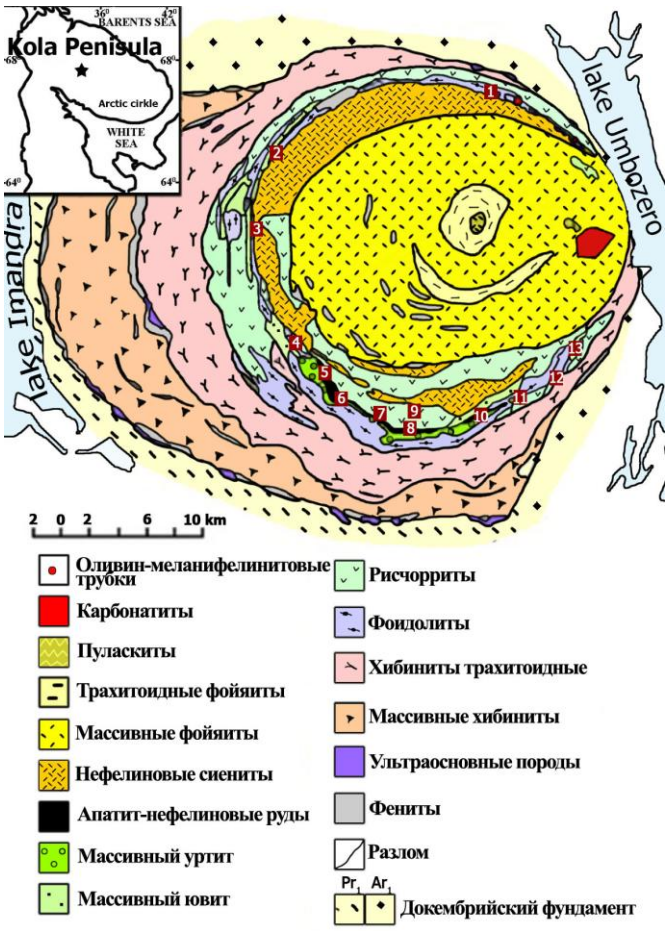



Рис. 9. Геологическая карта Хибинского массива, обобщена по карте МГРЭ ПГО «Севзапгеология» (В.П. Павлов) [Арзамасцев и др., 2008]: ■ - Titanite-Apatite deposits: 1 – Valepakhk; 2 – Partomchorr; 3 – Kuelporr; 4 – Snezhny Tsyrk; 5 – Kukisvumchorr; 6 – Yuksporr; 7 – Apatitovy Tsyrk; 8 – Rasvumchorr; 9 – Eveslogchorr; 10 – Koashva; 11 – Vuonemyok; 12 – Nyorkpakhk; 13 – Oleny Ruchey (Kalashnikov et al., 2016)

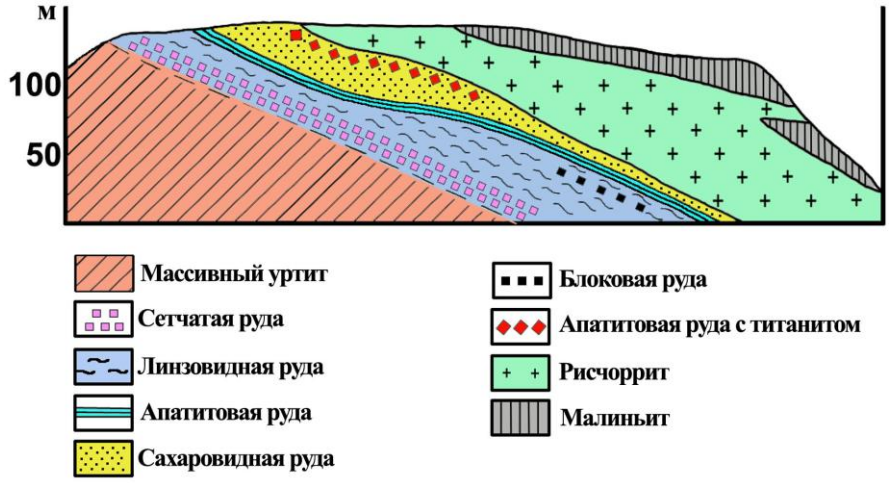



Рис. 10. Разрез месторождения апатитов Кукисвумчорр (Зак и др., 1972)

Одна из проблем, которая активно обсуждалась в литературе – какой главный процесс был ответственным за формирование апатитовых руд.

Выдвигались идеи магматического, гидротермального и метасоматического генезиса апатитовых руд Хибин. Мы провели исследования микровключений около 500 зерен апатитов различных руд. Микровключения обычно различных размеров и содержат кристаллы пироксена, нефелина, калиевого полевого шпата.

Кроме породообразующих минералов, были обнаружены содалиты, титанит, амфибол, титаномагнетит (рис. 13). Подобные включения гомогенизируются в алюмосиликатный расплав при температуре 700-1050 $^{o}$C. Эти данные однозначно говорят о магматическом генезисе апатитовых руд Хибинских месторождений. Результаты геологической съемки и детальные результаты бурения также подтверждают

магматическую природу апатитовых месторождений. Микрозондовый анализ закаленных гомогенизированных включений показал, что алюмосиликатный расплав содержал около 2 масс. % $P_2O_5$ (Когарко, 1996). Эта величина близка к средней для всего апатито-нефелинового месторождения (Зак и др., 1972).

Таблица 3

Примеры распределения элементов в Апатитах различных месторождений Хибинского массива. (1200* анализов)

| | Расвумчорр (38 образцов) | Олений ручей (43 образца) | Коашва (62 образца) | Юкспорр (12 образцов) | Хибинский массив |
|---|---|---|---|---|---|
| Элементы | Среднее | Среднее | Среднее | Среднее | Среднее |
| Ce/Yb | 441 | 705 | 940 | 416 | 682 |
| ΣREE | 7 451 | 7 379 | 12 979 | 7 218 | 8 891 |
| Ce | 3 334 | 3 283 | 6 086 | 3 202 | 4 040 |
| La | 2 294 | 2 247 | 4 293 | 2 152 | 2 799 |
| Pr | 314 | 308 | 521 | 309 | 367 |
| Nd | 1 085 | 1 101 | 1 637 | 1 111 | 1 243 |
| Sm | 150 | 157 | 182 | 156 | 162 |
| Eu | 41 | 44 | 45 | 45 | 44 |
| Gd | 113 | 120 | 117 | 122 | 118 |
| Tb | 13 | 14 | 12 | 14 | 13 |
| Dy | 62 | 64 | 52 | 64 | 60 |
| Ho | 10 | 10 | 8,3 | 10 | 9,8 |
| Er | 21 | 21 | 16 | 21 | 20 |
| Tm | 2,2 | 2,0 | 1,5 | 2,0 | 1,9 |
| Yb | 10 | 10 | 7,0 | 9,3 | 8,9 |
| Lu | 1,0 | 1,0 | 0,7 | 1,0 | 0,9 |
| Si | 1 123 | - | - | - | 1 123 |
| Na | 1 100 | - | 1200 | - | 1 150 |
| Sr | 30 149 | 30 543 | 64 771 | 18 947 | 38 520 |
| Hf | 0,02 | - | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| Ta | 0,003 | - | 0,1 | 0,1 | 0,0 |
| Pb | 1,4 | - | 1,0 | 1,4 | 1,2 |
| Th | 19 | - | 23 | 25 | 22 |
| U | 2,0 | - | 1,3 | 2,5 | 1,8 |
| Mg | - | 4 181 | 22 | 58 | 2 225 |
| Sc | 0,04 | 3 | 0,6 | 1,2 | 1,6 |
| Mn | 150 | 157 | 114 | 136 | 142 |
| Fe | 88 | 313 | 89 | 99 | 182 |
| Y | 283 | 265 | 171 | 277 | 245 |
| Zr | 2,3 | 8 | 7,2 | 7,1 | 6,6 |
| Nb | 0,1 | 1 | 0,6 | 0,1 | 0,4 |
| Ba | 331 | 418 | 318 | 326 | 363 |
| Zn | 0,4 | - | - | - | 0,4 |

Фазовые равновесия апатитсодержащих ийолит-уртитовых пород Хибин можно рассмотреть в рамках системы $NaAlSiO_4$-$CaMgSi_2O_6$-$Ca_5(PO_4)3F$ (рис. 14) (Когарко, 1996). Средний состав апатитовой интрузии проектируется в поле нефелина. Из расплава такого состава нефелин кристаллизуется первым. Апатит и нефелин будут выделяться при дальнейшем падении температуры. Апатит, нефелин и пироксен завершают кристаллизацию среднего состава апатитовой интрузии, которая, по-видимому, имела исходный состав апатито-нефелиновой рудной фазы Хибинского массива. Последовательность кристаллизации минералов в экспериментальных исследованиях находится в согласии с петрографическими наблюдениями порядка кристаллизации пород (Kramm, Kogarko, 1994).

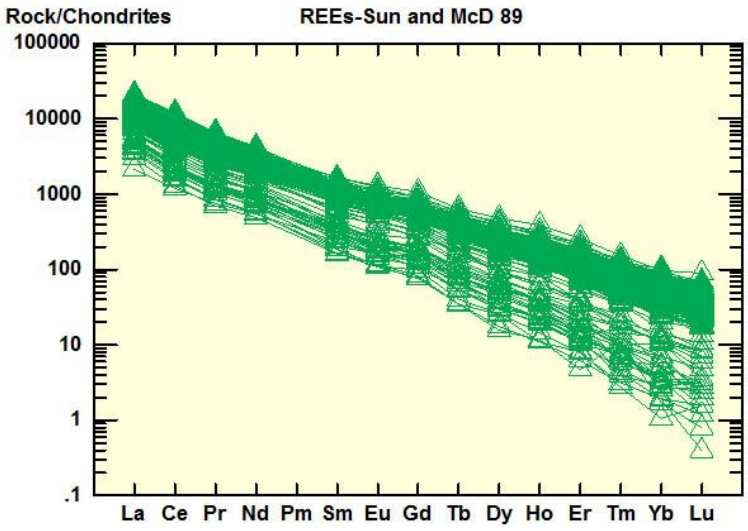



Рис. 11. Распределение REE в апатитах Хибинских месторождений

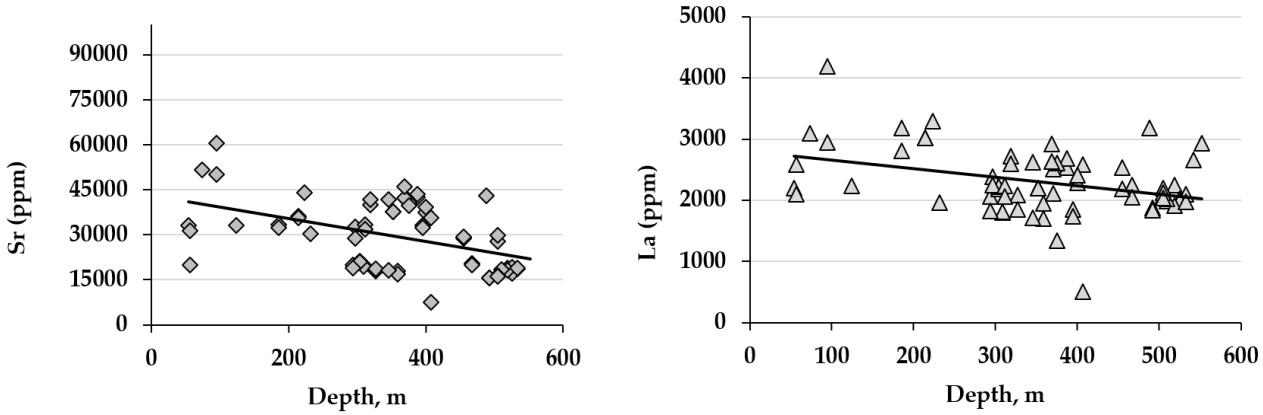



Рис. 12. Распределение Sr и La в вертикальном разрезе скважины Расвумчорр

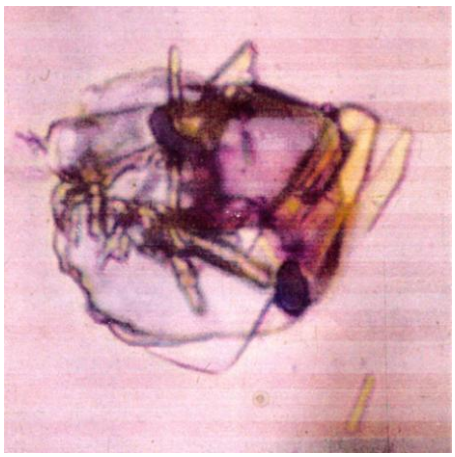


Рис. 13. Фотография микровключения в апатите сахаровидной руды Х110, без анализатора

Около 10-15 % нефелина кристаллизуется до достижения нефелиновой апатит-пироксеновой котектики, формируя подстилающий массивный уртит. Следует отметить, что поле существования двух жидкостей – фосфатной и алюмосиликатной – отделено от среднего состава апатитовой интрузии температурным барьером. Это свидетельствует о том, что модель формирования апатитовых руд в результате несмесимости фосфатной и алюмосиликатной жидкости (Marakushev, Suk 1993; Елисеев, 1937) не является реалистичной. Кроме того, температура плавления мономинеральной апатитовой руды очень высокая и составляет около 1500 °C.

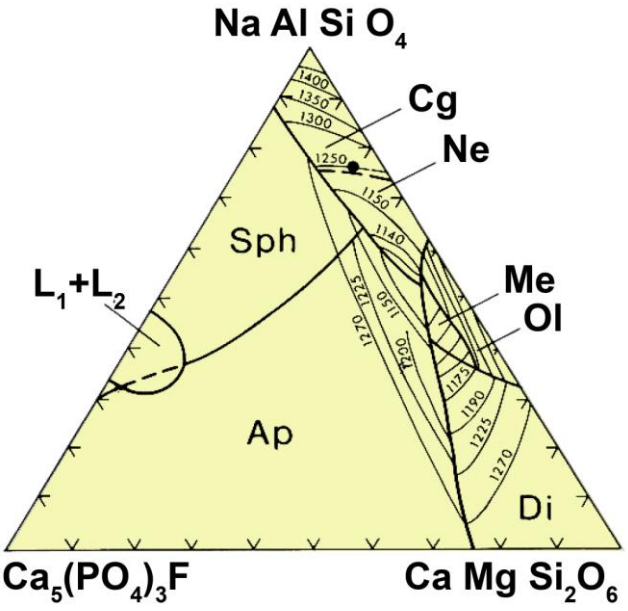



Рис. 14. Фазовые соотношения в системе $NaAlSiO_4$ – $CaMgSi_2O_6$-$Ca_5(PO_4)_3F$ при 1 атм. давлении (Kogarko, 1977). Cg - carnegieite, Ne - нефелиновых, Ol - оливин, Me - мелелит, Di - диопсид, Ap - Апатит, в Sph - силикофосфат, $L_1+L_2$ - две несмешивающихся жидкости, • - средний состав Апатит-нефелиновой интрузии

Как было показано рядом авторов (Busa et al., 2002; Cawthorn, 1996; Tegner et al., 2006; Kogarko et al., 1986), конвективный режим должен существовать при мощности магматической камеры не менее 10 м. Выведенные уравнения конвективного перемешивания в магматическом очаге показывают, что наибольшее влияние на распределение минеральных частиц оказывает их размер, а не плотность (Bartlet, 1969). Минеральные частицы крупнее нефелина, размером 3-5 мм, оседают на дно магматической камеры, образуя нижний мощный слой скоплений нефелина (массивный уртит), в то время как более мелкие частицы апатита (размером несколько десятых мм) не оседают, а вместе с жидкостью поднимаются в верхние зоны апатитовой интрузии, формируя богатые сахаровидные апатитовые руды. Очень важным является наличие сортировки минералов (Kogarko, 1996; Arzamastsev et al., 2001) в рудах и массивных уртитах, что свидетельствует о том, что механизм накопления минералов и образование апатитовых руд явилось результатом гравитационной дифференциации в условиях конвективного движения. При образовании массивных уртитов очень небольшие кристаллы апатита были захвачены интерстициальным расплавом. Из шлифа (рис. 15) видна значительная разница в размерах этих минералов на ранних стадиях кристаллизации. Таким образом, активная конвекция в магматической камере неизбежно приведет к разделению минералов, обладающих максимальной разницей размеров.

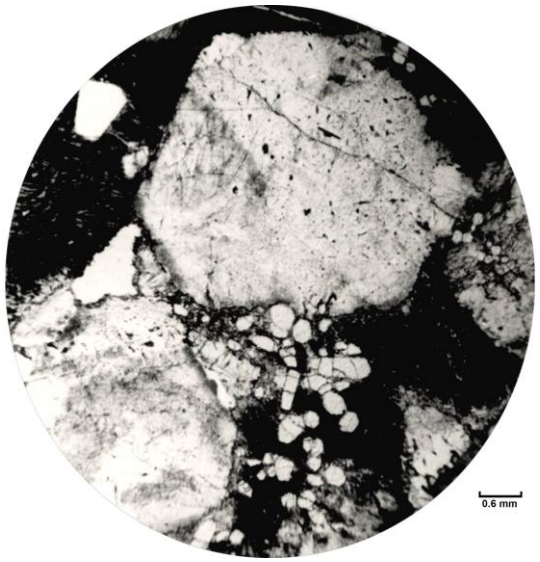



Рис. 15. Фотография шлифа массивного уртита. Мелкие кристаллы апатита в интерстиции между крупными кристаллами нефелина X120, без анализатора

Апатит будет всплывать, образуя руду, а нефелин погружаться на дно магматической камеры, формируя массивный уртит. Композиционная эволюция хибинского апатита в вертикальном разрезе интрузии (рис. 12) отражает первичные процессы фракционирования в щелочной магме, которая эволюционирует на месте от нижней зоны к вершине магматической камеры в результате магматической конвекции, в сочетании с осаждением минералов с различной скоростью оседания.

Наши данные свидетельствуют о том, что основным механизмом формирования апатит-нефелиновых руд было оседание крупных кристаллов нефелина в нижней части, в то время как очень маленькие кристаллы апатита в виде суспензии в конвективной магме вместе с расплавом концентрировались в верхней части магматической камеры.

## Заключение

Проведенные детальные геолого-геохимические исследования суперкрупных редкометалльных месторождений Кольского полуострова (Хибинские апатито-нефелиновые руды, лопаритовые и эвдиалитовые месторождения Ловозерского массива) позволили разработать геохимические модели их формирования и установить условия возникновения магматических руд. Лопаритовые месторождения формируются в процессе эволюции щелочной магмы. После кристаллизации около 30 % ловозерской интрузии исходная магма становится насыщенной в отношении лопарита, который становится ранней идиоморфной хорошо оформленной минеральной фазой. Лопарит активно участвует в процессах конвективного перемешивания, в результате которого формируются рудные лопаритовые горизонты. В нерудной нижней зоне лопарит кристаллизуется на поздних стадиях, образует ксеноморфные выделения и рассеивается, не концентрируясь в отдельных горизонтах.

Механизм формирования эвдиалитовых руд также тесно связан с насыщением щелочной магмы рудным минералом. Нижняя часть Ловозерской интрузии (Дифференцированный комплекс) не насыщена в отношении эвдиалита и эвдиалит кристаллизуется на поздних стадиях в виде интерстициальных выделений. И только в 400 м от верхнего контакта эвдиалит становится ранним минералом, идиоморфным хорошо оформленным и именно с этой зоной связано формирование эвдиалитовых руд.

Таким образом, изменение форм кристаллизации рудных минералов является прогнозным критерием рудоносности щелочных пород. Интересной особенностью эвдиалитового месторождения является концентрация кристаллов эвдиалита в самых верхних частях Ловозерского месторождения. Мы полагаем, что в условиях активной конвекции самые мелкие кристаллы эвдиалита не тонут, а всплывают в верхние зоны, формируя эвдиалитовую практически мономинеральную руду.

Аналогичный процесс формирования мономинеральной апатитовой руды, по всей вероятности, также был следствием конвективной активности, которая вызвала всплывание мелких зерен апатита и оседание крупных кристаллов нефелина, в результате чего возник массивный уртит и богатая апатитовая руда.

Таким образом, необходимым условием формирования магматического месторождения должна быть ранняя котектическая насыщенность щелочной магмы в отношении рудной фазы. Вторым важным фактором должна быть активная конвекция в магматической камере, которая вызывает сортировку по размерам минеральных фаз, что приводит к генезису магматических месторождений.

# НОВАЯ СТРАТЕГИЯ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИЙ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ВЫСОКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

***А.В. Курков, М.Ю. Мамошин, С.И. Ануфриева, Г.И. Авдонин***

*ФГБУ «ВИМС», г. Москва*

К металлам высоких технологий следует отнести металлы, относительно небольшое потребление которых придает полученным с их использованием материалам и изделиям уникальные свойства или их применение позволяет создавать процессы на основе новых физических принципов. Такие металлы используются в военной технике, электронике, связи, энергетике, оптике и других отраслях. За рубежом интенсивно развивается новое направление извлечения в первую очередь ценных и стратегических металлов из растворов практически любого состава, использующее принцип молекулярного распознавания (МР) [1]. Сформированное на основании современных достижений химии [14] понятие МР включает взаимодействие типа «хозяин» - «гость» («замок» – «ключ» или рецептор-субстрат), между которыми существует стерическое и координационное соответствие, а также геометрическая комплементарность. В настоящее время проводятся интенсивные исследования по разработке нового класса ионитов с механизмом молекулярного распознавания (ИМР) (другие названия – иониты *молекулярного импринтинга*, *структурно-специфические* иониты, *гиперселективные* иониты, *сайт-специфические иониты)* [1]. Основное отличие технологии МР от традиционных технологий выделения элементов из растворов (экстракция, ионный обмен, осаждение) состоит в том, что ИМР селективны по нескольким параметрам одновременно (координационное строение иона, размер и геометрия иона), причем эти параметры уникальны практически для каждого индивидуального иона. Такие иониты создаются адресно для сорбции конкретного иона или химического соединения целевого металла. ИМР отличаются высокой стереохимической специфичностью и соответственно суперселективностью по отношению к извлекаемому компоненту. В настоящее время извлечение целого ряда стратегических металлов с использованием технологии МР за рубежом достигло достаточно высокого уровня и в ближайшие годы может обеспечить прорыв в быстром увеличении их производства для опережающего технологического развития передовых областей экономики [1].

***Основные преимущества ИМР по сравнению с ионитами традиционного типа***

Основные преимущества использования технологии МР для извлечения металлов из растворов:

– весьма высокая селективность (гиперселективность) по отношению к целевым металлам (ионам) в растворах любого типа, в том числе в сильнокислых, сильнощелочных растворах, а также в растворах с высоким солесодержанием (рассолы);

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

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

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

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

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

– минимальная нагрузка на окружающую среду: при сорбции на ИМР происходит простой захват иона целевого металла хелатными группами, находящимися в структурных полостях материала, без выделения каких-либо ионов в раствор. Таким образом, при

сорбции на ИМР в ходе процесса нет выделения в раствор каких-либо новых химических соединений (среди которых могут быть и токсичные);

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

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

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

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

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

***Компании-разработчики и производители ИМР.*** Разработки в области синтеза ИМР и промышленной реализации данного инновационного процесса выполняются почти исключительно двумя американскими компаниями, работающими в сфере разработки и производства ИМР с самого начала исследований в этой области (1987–1988 гг.) – IBC Advanced Technologies, Inc и $6^{th}$ Wave Innovation Corp.

Компания IBC Advanced Technologies, Inc, являющаяся крупнейшим производителем ИМР для горнодобывающей промышленности. ИМР компании предназначены для высокоизбирательного сорбционного извлечения редкоземельных металлов, металлов платиновой группы, редких металлов, токсичных элементов (ртути и радионуклидов). Компания IBC Advanced Technologies производит и реализует десятки марок сорбентов серии SuperLig с эффектом МР для гиперселективного извлечения цветных, редких и драгоценных металлов из продуктивных растворов выщелачивания гидрометаллургических предприятий (Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Re, U, Pd, Pt, Rh, Ir, Ru, Au, In, РЗЭ, V) а также элементов-примесей и различных ионов из технологических растворов и сточных вод, в том числе присутствующих в малых концентрациях (Bi, Fe, Pb, Sb, Cd, Cu, Ni, Sc, $F^-$, $SO_4^{2-}$, $Cl^-$ и др.), токсичных элементов и радионуклидов (As, Cd, Hg, Pb, Tl, Cs, Sr, Ra и Tc) [13].

Компания $6^{th}$ Wave Innovation Corp., являясь более узкоспециализированной, сосредоточила свою деятельность на производстве ИМР для золотодобывающей промышленности. Компанией разработано несколько ИМР, предназначенных для селективной очистки растворов цианидного выщелачивания Au от примесей Hg, а также для сорбции Au из продуктивных растворов выщелачивания руд и концентратов с использованием нецианидных реагентов (тиосульфата и других). Синтезирован также ионит для сорбции U. Указанные сорбенты тестируются в процессе производственных испытаний [2]. В настоящее время данная компания разрабатывает ИМР для высокоселективного извлечения других редких и цветных металлов из промышленных растворов и рудничных вод [2].

***Основы технологии синтеза ИМР.*** Методы синтеза ИМР в общих чертах аналогичны методам синтеза традиционных ионитов. Отличие состоит в том, что процесс синтеза ИМР основан на добавлении небольшого количества целевого иона (форманта матрицы) в исходную смесь реагентов перед полимеризацией (например, при синтезе ИМР для сорбции Au из растворов цианидного выщелачивания добавляется дицианоаурат-анион $[Au(CN)_2]^-$). Затем полученный полимер подвергается процедуре удаления ионов целевого металла, причем имеет место «эффект импринтинга»: после удаления исходных комплексных ионов пустоты в структуре полимерной матрицы сохраняют форму и размер, точно соответствующие целевым ионам, и таким образом

подготовлены к сорбции таких ионов из продуктивных растворов. Эти пустоты называются структурно-комплементарными. Процесс синтеза ИМР схематически приведен на рис. 1.

Рис. 1. Блок-схема синтеза ионитов молекулярного распознавания с формированием матричной полости с сорбционно-активными группами (чаще всего хелатного действия). Форма полости в точности повторяет пространственную конфигурацию целевого иона (молекулы) [2]

Основные требования к полимерной структурной матрице ИМР:

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

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

***Синтез ИМР с использованием ионов-заменителей.*** Большой проблемой при синтезе ИМР является весьма высокая стоимость полимера в том случае, если целевым веществом является драгоценный металл или высокотоксичный (радиоактивный) элемент. При синтезе такого ионита в промышленных объемах затраты на приобретение достаточных

количеств целевого элемента (иона)-форманта матрицы (шаблона) могут быть непомерно велики. Компанией 6th Wave Innovation Corp. для решения этой проблемы в качестве шаблона использованы более дешевые ионы-заменители, наиболее близкие по параметрам к целевому компоненту. Сообщается о разработке в США специального программного комплекса ChemBioDraw® Ultra 14.0, предназначенного для подбора ионов-заменителей [5].

***Основные проблемы при синтезе ИМР.*** Основной проблемой синтеза ИМР являются трудности с полным удалением иона (молекулы)-шаблона из полостей структуры сорбента, что может приводить к снижению его максимально достижимой обменной емкости. Тем не менее, многие марки ИМР могут использоваться до 50–100 раз без существенной потери сорбционной емкости. Корпорация 6th Wave Innovations Corp. разработала гранулированный ИМР для сорбции дицианоаурат- и дицианоаргентат-анионов. Синтез ионита проводился путем суспензионной полимеризации, где в водной фазе находились поливиниловый спирт и борная кислота, а органическая фаза состояла из соли – форманта матрицы, стирола, дивинилбензола (агент для сшивки), органического растворителя и инициатора полимеризации. Внешний вид полученных гранул сорбента показан на рис. 2.

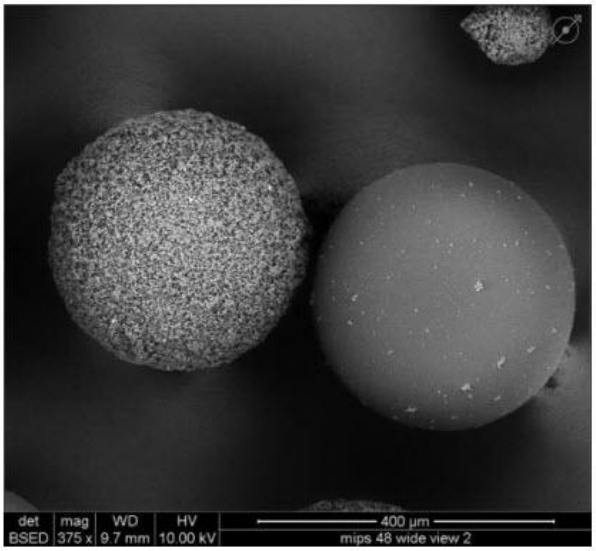



Рис. 2. Изображение гранул полимера 3-го поколения (статическая электронная микроскопия). Правая гранула имеет стеклоподобный вид, левая – пористый [2]

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

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

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

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

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

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

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

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

В 2018 г. компания 6th Wave Innovations Corp. представила линейку ИМР IXOS, предназначенных для извлечения Au из продуктивных растворов цианидного выщелачивания различных типов золотосодержащих руд. ИМР серии IXOS, в отличие от активированного угля и традиционных ионитов, обладают следующими основными преимуществами:

– высокая механическая прочность гранул сорбента, отсутствие явлений набухания при изменениях pH;

– практическое отсутствие явлений разрушения гранул на протяжении десятков циклов сорбции-десорбции;

– высокая емкость насыщения по Au в сочетании с практически абсолютной селективностью в растворах сложного ионного состава;

– применимость для сорбции Au как из цианидных, так и хлоридных растворов (отдельная марка ионита);

– возможность использования для извлечения золота из углеродистых руд, склонных к прег-роббингу (извлечение Au из таких руд на иониты IXOS выше на 40 %, чем извлечение на активированный уголь);

– отсутствие явлений «отравления» ионита ионами элементов-примесей;

– низкая стоимость за счет использования дешевых ионов-заместителей в качестве затравки в процессе синтеза вместо дорогостоящих целевых ионов ([Au(CN)2]–, $[Ag(CN)_2]^-$ или $[AuCl_4]^-$) [5];

– быстрота и полнота элюирования золота с насыщенного ионита;

– после десорбции ИМР не требует регенерации и может быть сразу направлен обратно на операцию сорбции золота;

– снижение энергопотребления [2].

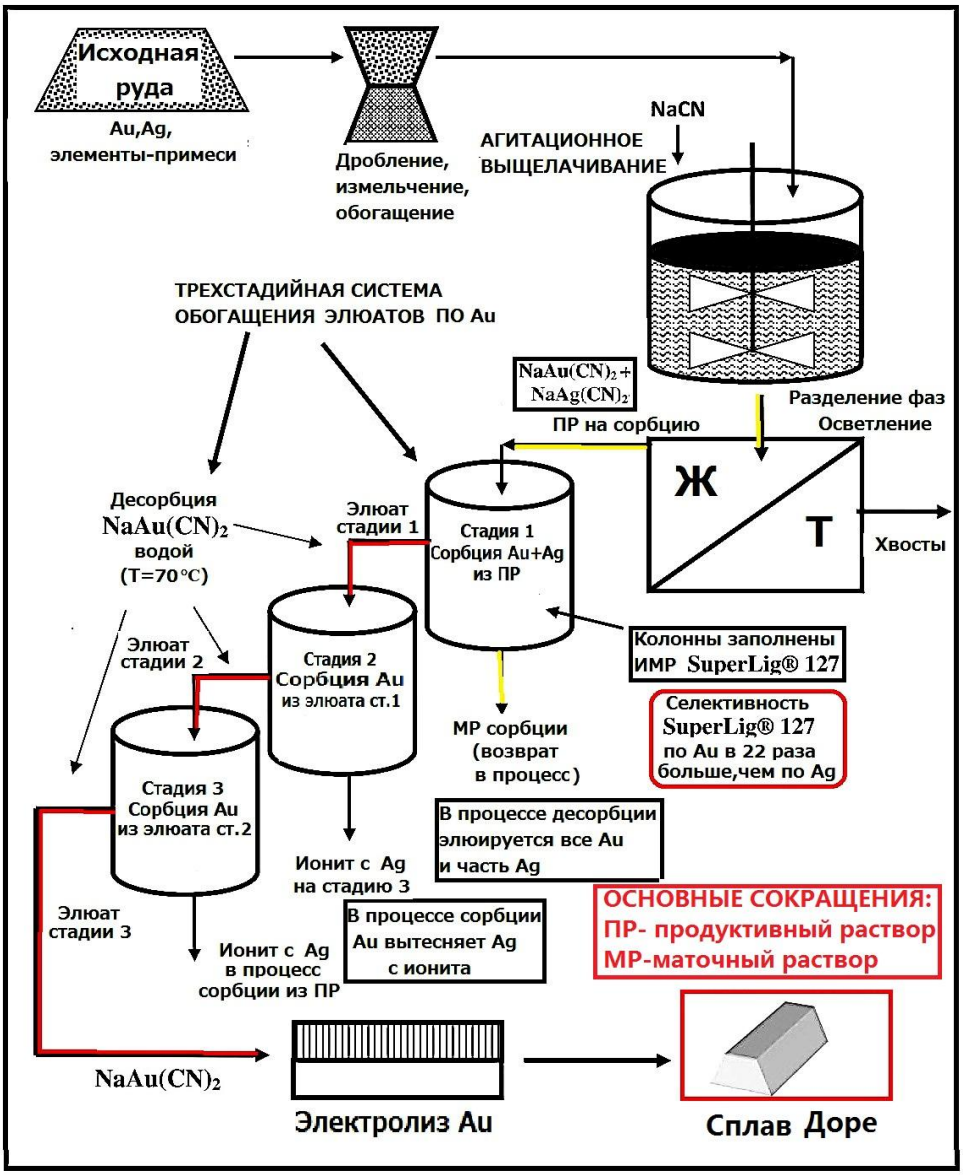



Рис. 3. Блок-схема процесса сорбции Au из продуктивных растворов цианидного выщелачивания с применением ИМР SuperLig 127 [7]

По оценке результатов промышленных испытаний ИМР IXOS, проведенных на предприятиях Newmont Gold и других крупных золотодобывающих компаний в течение 3-х лет, при переходе от использования активированных углей к использованию данных ИМР себестоимость получаемого Au существенно снижается. При использовании ИМР IXOS средняя величина затрат на переработку руды снижается на US $ 100/тр. унция [2]. Производственные испытания ИМР IXOS проводились на протяжении 3-х лет. Графическое сопоставление основных показателей работы традиционно используемого активированного угля и сорбента IXOS приведено на рис. 4.

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

***Извлечение Pt*** из растворов вскрытия исходного сырья производится на ИМР SuperLig 95. Исходный раствор, содержащий 639 мг/л Pt, а также большие концентрации

Fe, Al и цветных металлов, пропускается через колонну сорбции. Насыщенный ионит SuperLig 95 затем подвергается промывке водой для удаления остатков исходного продуктивного раствора. Десорбция Pt производится 0,5 М (38 г/л) раствором тиомочевины $(NH_2)_2CS$ в 0,1 М HCl в количестве одного удельного объема при 70 °С. Концентрация Pt в элюате десорбции составляет 21 000 мг/л, а концентрации элементов-примесей при этом не превышают 1 мг/л по каждому элементу [12].

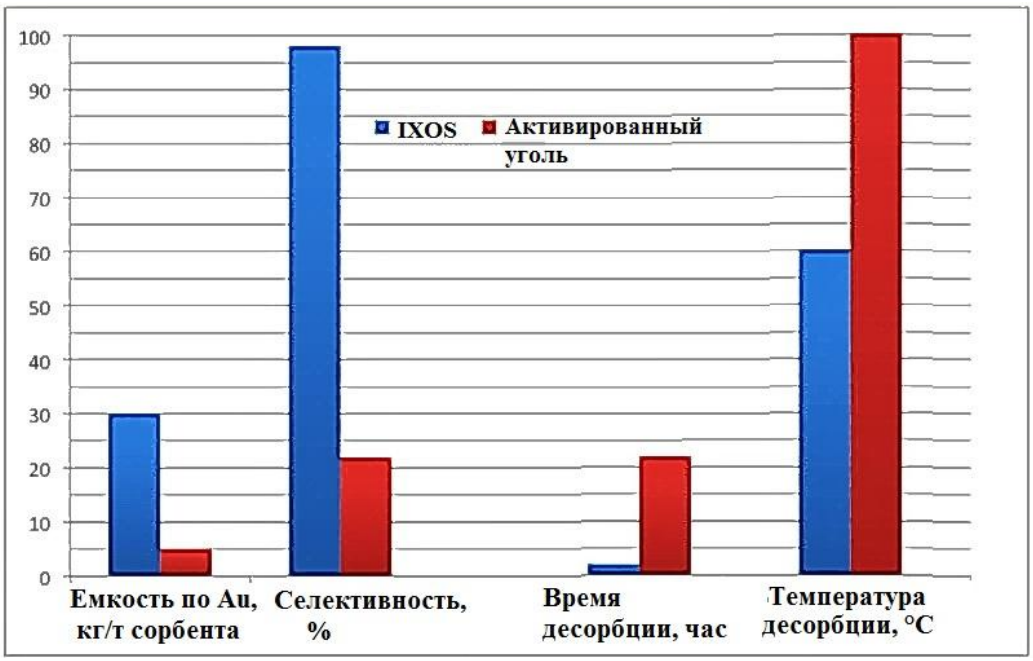



Рис. 4. Сопоставление основных технологических параметров эксплуатации активированного угля и ионита молекулярного распознавания IXOS в качестве сорбентов для золота [2]

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

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

Сорбция Rh осуществляется на ИМР SuperLig 190 в непрерывном режиме на каскаде, состоящем из 5 последовательно установленных колонн (4 задействованы для сорбции Rh, одна находится в процессе десорбции или в резерве). Сорбция Rh производится из богатых хлоридных растворов (6М HCl, концентрация Rh ~ 17 г/л, содержатся также МПГ и элементы–примеси) с поддержанием концентрации хлорид-аниона на уровне не менее 5 М $Cl^-$, что необходимо для обеспечения нахождения Rh(III) в форме анионов $[RhCl_6]^{3-}$ или $[RhCl_5]^{2-}$, к которым селективен ИМР SuperLig 190. При однократном пропускании таких растворов через колонну сорбции извлечение Rh из раствора на ионит составляет не менее 98 %. Насыщенный ионит должен быть быстро отмыт 6М HCl для удаления остатков исходных продуктивных растворов (содержат Pt и Pd) с направлением промывных вод обратно в процесс сорбции. Затем ионит промывается

дистиллированной водой и направляется на десорбцию раствором 5М NaCl (допускается использование KCl или $NH_4Cl$). Во избежание осаждения микроколичеств Pt на ионите концентрацию хлорида натрия на стадии десорбции снижать не следует. После десорбции ИМР SuperLig 190 снова отмывается дистиллированной водой, обрабатывается 6М HCl и возвращается на операцию сорбции Rh. Родий, содержащийся в элюате, восстанавливается до порошка (родиевая чернь) чистотой не ниже 99,95 % [12].

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

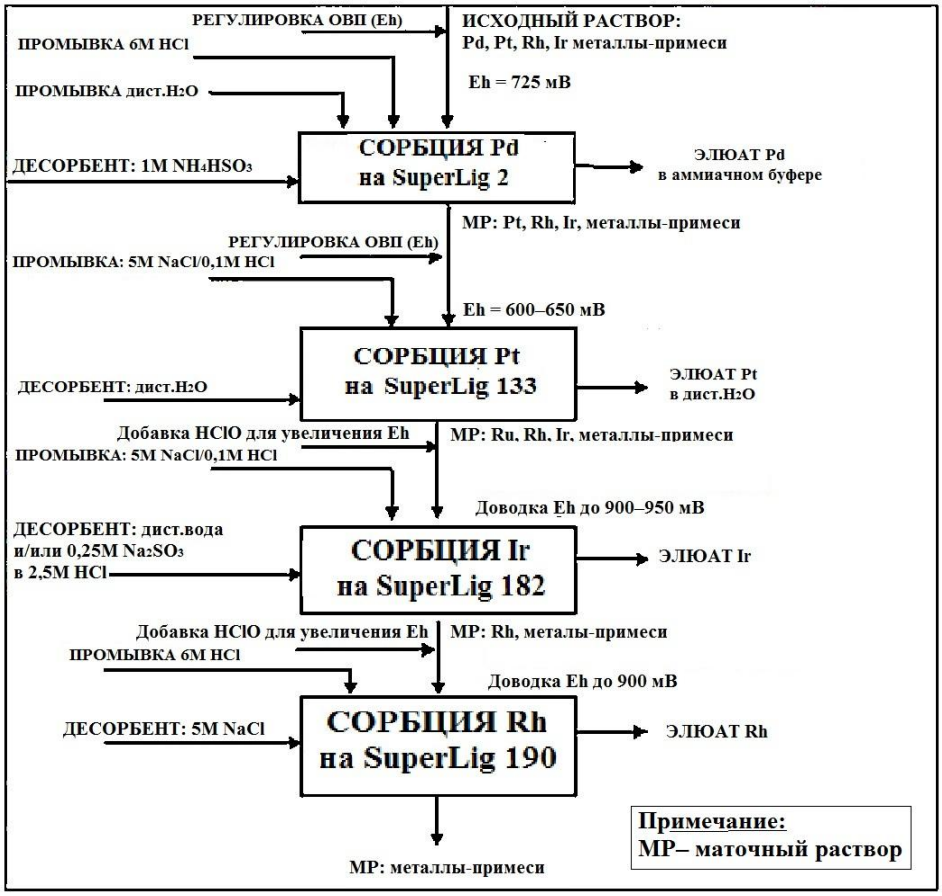



Рис. 5. Блок-схема извлечения Pd, Pt, Ir и Rh на иониты молекулярного распознавания Su-perLig на предприятии SepraMet (г. Хьюстон, США) [9]

***Редкие металлы (РЗМ, Re).*** **Извлечение редкоземельных металлов с разделением на индивидуальные компоненты.** Основным проектом компании IBC Advanced Technologies в настоящее время является коммерциализация технологии МР для извлечения суммы редкоземельных элементов (РЗЭ) с разделением их на индивидуальные элементы из продуктов выщелачивания редкоземельного концентрата, полученного из руд уникального месторождения РЗЭ тяжелой подгруппы Bokan Mountain (штат Аляска, США). Оператор проекта – компания Ucore Rare Metals, Inc, которой принадлежит лицензия на освоение участка Dotson Ridge данного месторождения, где содержание РЗЭ тяжелой подгруппы (Nd, Dy, Tb, Gd, Eu) и иттрия достигает 39–40 % от ΣLn. Выявленные ресурсы (Indicated Resources) РЗЭ составляют 3,35 млн т руды со средним содержанием 0,584 % Σ $Ln_2O_3$ (0,346 % суммы легких $Ln_2O_3$ + 0,238 % суммы тяжелых $Ln_2O_3$) [3]. Проект освоения месторождения Bokan Mountain реализуется при поддержке Министерства обороны США, Министерства охраны окружающей среды США, Лесной службы США и губернатора штата Аляска. Перерабатывающее предприятие будет сооружено в близлежащем г. Ketchikan.

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

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

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

– сооружение опытно-промышленного предприятия по разделению суммы РЗЭ на индивидуальные элементы на производственных площадях дочерней компании SepraMet Inc (г. Хьюстон, штат Техас, 2016 г.) для крупномасштабных испытаний предложенной технологии. Успешное получение высокочистых продуктов индивидуальных РЗЭ осуществлено в сентябре 2016 г. [4].

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

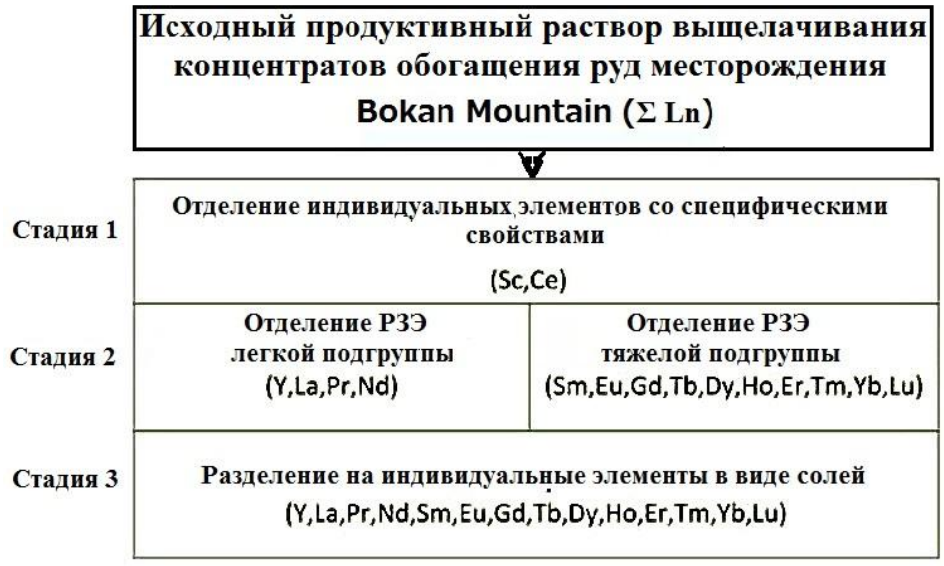



Рис. 6. Схема процесса разделения суммы РЗЭ на индивидуальные элементы на сооружаемом предприятии проекта Bokan Mountain [11]

Производительность предприятия по перерабатываемому концентрату составит 375 т/сут. Время работы предприятия составит 11 лет, период окупаемости – 2,3 г. Годовое производство индивидуальных РЗЭ тяжелой группы запланировано на уровне (т/год): Dy – 95, Tb – 14, Y – 515, Nd – 330. Для сравнения, годовой объем потребления этих металлов в экономике США в 2012 г. составил (т/год): Dy – 200, Tb – 80, Y – 3 300, Nd – 3 000 соответственно [4].

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

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

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

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

Компания IBC Advanced Technologies предложила схему комплексной переработки урансодержащих сернокислотных растворов выщелачивания медных руд с использованием ИМР SuperLig 152 (селективен по Cu) и ИМР SuperLig 171 (селективен к U, начиная с pH 0). Технологическая схема включает установку двухстадийной сорбции U и установку двухстадийной сорбции Cu. Каждая из указанных установок состоит из двух последовательно размещенных колонн сорбции. Исходный раствор (442 мг/л U и ~ 5 000 мг/л Cu, pH 0,0–0,6) направляется на установку сорбции U. Маточные растворы сорбции U направляются затем на сорбцию Cu. Десорбция урана с ИМР SuperLig 171 после предварительной отмывки 0,25 М раствором $H_2SO_4$ производится 8 М раствором $H_2SO_4$. Десорбция Cu с ИМР SuperLig 152 производится при комнатной температуре 4–5 М раствором $H_2SO_4$. Концентрация меди в элюате составляла в среднем 6–8 г/л (максимум: 35–40 г/л Cu). Десорбция меди завершалась при пропускании 7 удельных объемов элюента. Элюаты десорбции U и Cu направляются на получение товарных продуктов данных металлов традиционно используемыми методами [10]. Блок-схема процесса приведена на рис.7.

**Извлечение лития и марганца из геотермальных рассолов.** Основным промышленным проектом компании 6th Wave Innovation Corp. в настоящее время является совместное предприятие с независимым производителем геотермальной электроэнергии TriLateral Energy, LLC, созданное в январе 2017 г. и получившее название Geolithic Corp. Цель работы данного предприятия – извлечение лития, скандия и ртути из геотермальных рассолов с использованием ионитов молекулярного распознавания. Масса лития, содержащегося в объеме геотермальных рассолов, перерабатываемых ежегодно на геотермальных электростанциях США, составляет около 20 000 т. Начаты работы по синтезу и технологическим испытаниям ИМР для извлечения лития в первую очередь. Компания 6th Wave Innovation Corp зарезервировала за собой права на технологию молекулярного распознавания, предоставив вновь образованной компании Geolithic Corp. лицензию на

использование данной технологии для извлечения металлов. Запланировано сооружение опытно-промышленной установки сорбции лития на одной из геотермальных электростанций США (объект Salton Sea, штат Калифорния, США. Конструкция установки будет эффективно интегрироваться с уже функционирующим энергетическим оборудованием. Процесс сорбции лития из рассола будет осуществляться непосредственно перед закачкой рассола обратно в исходный геотермальный водоносный горизонт [3].

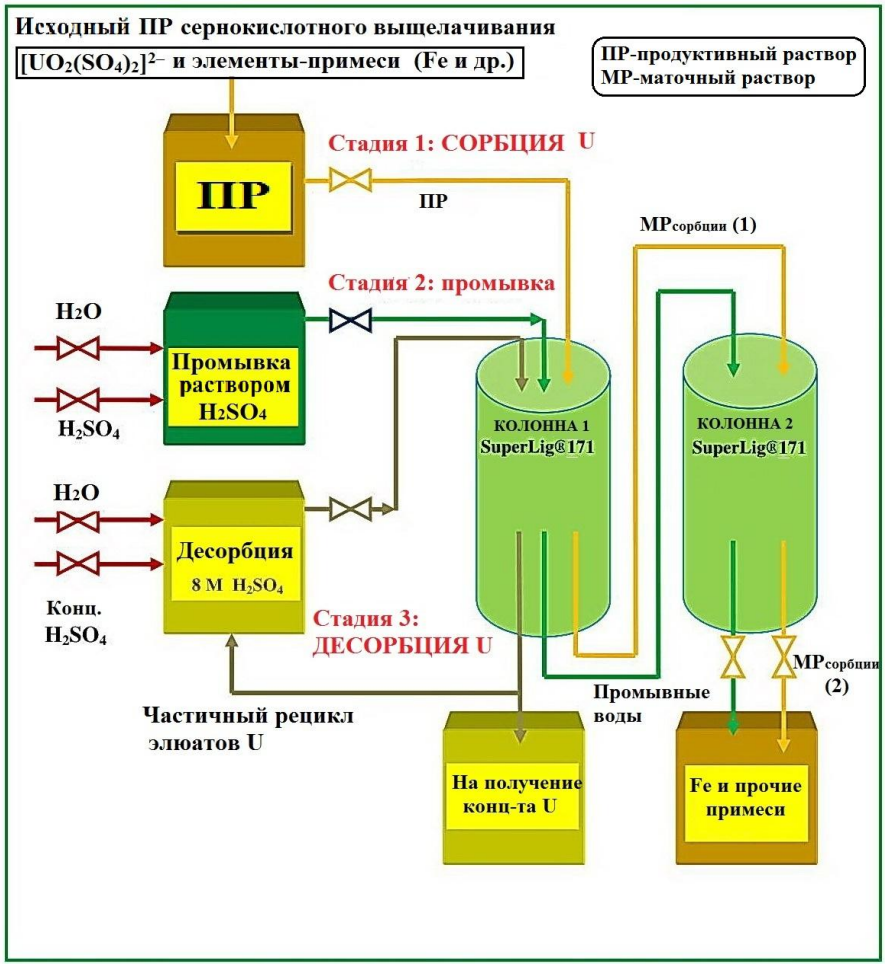



Рис. 7. Блок-схема промышленного процесса сорбции урана из продуктивных растворов сернокислотного выщелачивания Cu с использованием ИМР SuperLig171 [10]

Для извлечения лития предполагается использовать ИМР компании 6th Wave Innovation Corp., защищенные патентной заявкой США. Отмечено, что ввиду весьма небольшого радиуса катиона лития ($Li^+$) создание гиперселективного сорбента для его извлечения из растворов представляет весьма трудную технологическую задачу. Использование иона-заменителя $Li^+$ в процессе синтеза такого ионита невозможно по причине уникальности свойств катиона лития и отсутствия катионов-аналогов. В качестве активной группы хелатного действия использовались сильноосновной 1-(4-винилпиридин-2-ил) метанимин и его производные. Массовая доля активных групп хелатного действия в обычных ИМР не превышает 20–25 % от массы ионита, но для эффективной сорбции малоразмерного катиона $Li^+$ долю активных групп пришлось увеличивать до 90 % и более от общей массы ионита. Емкость полученного ИМР по Li составляет 15–30 г Li/кг при коэффициенте селективности по Li 40–100. Ионит устойчив в области pH 0–13, выдерживает не менее 20 циклов сорбции-десорбции без потери механической прочности и способен устойчиво работать при температуре до 100 °C [5].

Наряду с вышеуказанными, работы по синтезу ИМР для сорбции лития и **марганца** из геотермальных рассолов проводились в 2015-2018 гг. и по специальной программе Министерства энергетики США [15]. Технология МР является наиболее эффективной для извлечения таких элементов, как Li, Mn, Pb из низко- и среднетемпературных рассолов (T = 45–100 °C) в условиях наличия в последних трудноотделяемых ионах щелочных и щелочноземельных металлов в высоких концентрациях. Состав геотермальных рассолов объектов Imperial, Salton Sea и Brawley, использованных в программе, характеризуется следующими цифрами (мг/л): Li 200-400, Na 47 000-65 000, K 12 400-16 700, Ca 21 500–27 400, Mn 1280-1560, Zn 280-1160, Pb 70-240. Были синтезированы и испытаны в лабораторном масштабе макропористые ИМР для селективной сорбции Li и Mn. Указанные ИМР работают в диапазоне температур 45–100 °C. Сорбент для лития характеризуется емкостью насыщения по Li, составляющей 4 г Li/л ионита, при селективности по Li не менее 95 %; сорбент для извлечения марганца – 0,5 мг-экв/л (27,5 г Mn/л) при селективности по Mn не менее 90 %. Десорбция Li и Mn производится слабым раствором кислоты. Синтезирован и ИМР для селективной сорбции двух элементов (Li и Mn) одновременно (селективность по обоим элементам – не менее 90 %). В настоящее время в рамках проекта проводятся работы по масштабированию синтеза данных ИМР и оптимизации их сорбционных свойств.

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

Таблица

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

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

## Заключение

В последнее время в мировой практике развивается прорывное направление в сфере переработки растворов техногенного и природного происхождения на основе ионитов молекулярного распознавания – материалов нового типа, обладающих способностью извлекать из растворов строго определенные элементы. Основными преимуществами использования таких сорбентов являются практически абсолютная селективность к требуемому элементу, высокая степень насыщения и простота десорбции с получением высокочистых продуктов целевых компонентов, нечувствительность к ионному составу растворов, упрощение технологических схем извлечения и концентрирования элементов, а также низкая нагрузка на окружающую среду. За рубежом производятся сорбенты молекулярного распознавания для селективного извлечения таких элементов, как Au, Ag, МПГ, РЗЭ, Mo, Re, U, Cu, Ni, Co, Li, Sc, Mn, Bi, Hg и др. Со временем эта технология может быть распространена для селективного извлечения любых элементов из растворов, что обеспечит ее доминирование.

Технология сверхселективной сорбции целевых элементов с использованием ионитов молекулярного распознавания представляется особо значимым прорывным направлением для развития нашей страны. Создание отрасли по разработке и производству сорбентов данного типа является неотложной задачей, требующей государственного решения. Внедрение технологий молекулярного распознавания на предприятиях минерально-сырьевого комплекса РФ позволит революционизировать переработку минерального сырья самых различных типов, в первую очередь природных растворов и сточных вод сложного состава для обеспечения передовых отраслей металлами высоких технологий.

**Литература**

1. Курков А.В., Мамошин М.Ю., Рогожин А.А. Прорывные гидрометаллургические процессы для устойчивого развития технологий переработки минерального сырья. Научное издание ФГБУ «ВИМС», М., 2019, 106 с.

2. 6th Wave Innovation Corp. [Электронный ресурс]. URL: https://www.6wic.com/ (дата обращения: 11.01.2019).

3. 6th Wave Innovations Corp. and TriLateral Energy Form Geolithic Corp., a Geothermal Minerals Extraction Nanotechnology Joint Venture – BOCA RATON, Fla. and SALT LAKE CITY, Jan. 25, 2017 /PRNewswire – [Электронный ресурс]. URL: https://www.prnewswire.com/news-releases/6th-wave-innovations-corp-and-trilateral-energy-form-geolithic-corp-a-geothermal-minerals-extraction-nanotechnology-joint-venture- 300396530.html (дата обращения 18.02.2019).

4. Bokan Mountain, Alaska [Электронный ресурс]. URL: https://ucore.com/projects/bokan-mountain-alaska (дата обращения: 02.02.2019).

5. Gluckman, J.P. Molecularly Imprinted Polymer Beads for Extraction of Lithium, Mercury and Scandium: US Patent Application 2018/0117564 A1; Publication Date: May 3, 2018 / J.P. Gluckman, G.E. Southard.

6. Izatt Neil, E. et al. Molecular Recognition Processes Applicable to the Recovery of Specialty and Toxic Metals in Processing of Base Metal Ores – Proceedings of ALTA 2014 Nickel-Cobalt-Copper Sessions 26 – 28 May 2014, Perth, Australia, ISBN 978-8-9871262-9-0, pp. 217 – 227, [Электронный ресурс]. URL: http://www.altamet.com.au/conferences/alta-2014 (ALTA Free Library, www.altamet.co.au) (дата обращения: 11.12.2018).

7. Izatt Neil, E. et al. Review of Applications of SuperLig® Molecular Recognition Technology Products for the Gold Industry – Proceedings of ALTA 2010 Gold Ore Processing Symposium, 27–28 May 2010, Perth, Australia (ISBN: 978-0-9871262-9-0) – ALTA Free Library, [Электронный ресурс]. URL: http://www.altamet.com.au, (дата обращения 20.02.2019).

8. Izatt Neil, E. et al. Use of Molecular Recognition Technology to Achieve High Purity Cobalt, Nickel and Copper – Proceedings of ALTA 2012 Nickel–Cobalt–Copper Conference, May 28 – 30, 2012, Perth, Australia (ALTA Metallurgical Services, Castlemaine, Victoria, Australia) – ALTA Free Library [Электронный ресурс]. URL: http://www.altamet.com.au (дата обращения: 22.02.2019).

9. Izatt Reed, M. et al. Industrial applications of Molecular Recognition Technology to separations of platinum group metals and selective removal of metal impurities from process streams – Accepted Manuscript for Green Chemistry, a Journal Published by the Royal Society of Chemistry, 2015

– (DOI: 10.1039/c0xx00000x) [Электронный ресурс]. URL: http://www.rsc.org/greenchem (дата обращения: 19.02.2019).

10. Izatt Steven, R. et al. The Application of Molecular Recognition Technology (MRT) for the Removal of Uranium and Other Significant Impurities Such as Iron and Copper from Uranium Solution Matrices – Proceedings of ALTA 2008 Uranium Conference, 19–20 June 2008, Perth, Australia – ALTA Free Library, [Электронный ресурс]. URL: http://www.altamet.com.au (дата обращения: 25.02.2019).

11. Izatt Steven, R. et al. White Paper on Separation of Rare Earth Elements, February 20, 2016 – Molecular Recognition Technology: A Green chemistry Process for Separation of Individual rare earth Metals [Электронный ресурс]. URL: https://ucore.com/documents/WhitePaper_REE_Separations.pdf (дата обращения: 03.03.2019).

12. Lillkung, K. Hydrometallurgical recovery of platinum group metals (Aalto University publication series SCIENCE + TECHNOLOGY 17/2012) / K. Lillkung, J. Aromaa [Электронный ресурс]. URL: www.aalto.fi (дата обращения: 28.02.2019).

13. SuperLig Products. Selective Separations [Электронный ресурс]. URL: http://www.ibcmrt.com/products/superlig/ (дата обращения: 06.10.2018).

14. The Nobel Prize in Chemistry 1987 [Электронный ресурс]. URL: https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1987/summary/ (дата обращения: 19.01.2019).

15. Ventura, S. Geothermal Technologies Office 2015 Peer Review – Selective Recovery of Metals From Geothermal Brines –Track: Low Temperature; Metal Recovery; Project Officer: Holly Thomas; Total Project Funding: $500,000 (May 12, 2015) – US DOE Geothermal Office [Электронный ресурс]. URL: http://eere.energy.gov (дата обращения: 03.06.2019).

# ЛИТИЙ И ПОПУТНЫЕ КОМПОНЕНТЫ В ПРОМЫШЛЕННЫХ ВОДАХ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ПЛОЩАДЕЙ ТЕРРИТОРИИ РОССИИ

***Д.С. Ключарев[1], Е.Д. Михеева[2]***

*1 – ФГБУ «ИМГРЭ», г. Москва,*
*2 – ФГБУ «Гидроспецгеология», г. Москва*

Одним из основных мировых источников литиевого сырья являются поверхностные рассолы, дающие 65% мировой добычи лития. В мировой добывающей отрасли салары Чили и Аргентины занимают второе и третье места по объемам добычи. Из рассолов литий получают в Китае при разработке солончаковых озер Тибета и, в меньшей степени, рассолов нефтяных месторождений.

Взятый Россией курс на модернизацию промышленности диктует необходимость замены импортного сырья на собственное. Литий – стратегический металл, без которого не могут обойтись ядерная и военная промышленность.

В России перспективными потенциальными источниками литиевого сырья могут стать промышленные подземные воды.

К **промышленным подземным водам, или гидроминеральному сырью**, относят подземные воды и рассолы, количество и качество которых позволяют в конкретных гидрогеологических условиях вести рентабельную добычу этих вод и извлечение из них полезной продукции существующими техническими средствами с применением современных технологических процессов [1].

С начала девяностых годов прошлого века работы ведутся на отдельных объектах как частными компаниями, так и заинтересованными недропользователями.

Анализ совокупности накопленных данных о влиянии разломных зон с проявлениями магматизма разного состава, локализации нефтяных и газовых залежей, температурного режима на формирование вод, обогащенных редкими щелочными элементами, позволил охарактеризовать гидрогеотермический и гидродинамический режим наиболее исследованных бассейнов, газовый, солевой и микрокомпонентный состав подземных вод и разработать генетическую классификацию промышленных вод, обогащенных литием (табл. 1).

Изучение данного вида полезного ископаемого началось еще в довоенное время. Активные исследования проводились в 1950-1970-х годах. В 1977 г. при изучении редкометалльных подземных вод условные минимальные концентрации были приняты для следующих компонентов (в мг/л): Li – 10, Rb – 3, Cs – 0,5, Sr – 300, Ge – 0,05 [2].

Анализ геологического строения территории России позволил выделить ряд территорий, перспективных для локализации литиеносных промышленных вод – Республики Крым, Дагестан, Саха (Якутия), Ставропольский край, Астраханская, Оренбургская, Иркутская области, возможно, районы нефтеносных полей Западной Сибири.

## Республика Крым

Характерной особенностью литиеносности вод Крымского полуострова является пространственное тяготение к двум нефтеносным областям: Причерноморско-Крымской (северная часть Тарханкутского полуострова) и Индоло-Кубанской (Керченский полуостров).

Территория Тарханкутского полуострова перспективна на выявление промышленно-значимых объемов литиеносных рассолов. Здесь выявлены средние и мелкие нефтегазоносные месторождения с попутными солеными водами.

Так, например, на Октябрьском проявлении (северо-западная часть Тарханкутского полуострова) термальные воды связаны с напорным нижнемеловым водоносным горизонтом. Дебиты скважин при самоизливе составляют от 1494,7 до 3456 $м^3$/сут.

Основной ионно-солевой состав вод хлоридно-гидрокарбонатно-натриевый, в котором присутствует бром, йод и бор. Воды находятся на глубине около 1800 м, а глубже 2000-3000 м расположено Октябрьское нефтяное месторождение, среднее по масштабам. Притоки нефти и газа получены с газовых залежей триаса – нижнего апта в интервале 2668-2787 м, сложенных песчаниками и алевролитами.

Таблица 1

Генетическая классификация подземных вод, обогащенных литием

| Типы (состав) | Общая минерализация, г/л, от-до | Микроэлементы, мг/л (от- до) | | | Главные (сопутствующие) компоненты | Факторы локализации | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Li | Rb | Cs | | геотектонические | структурные |
| ***Углеводородные рассолы*** (Cl-Na-Ca, Cl-Ca-Na) | 70-400 | **От 10-100 до 140** | 3-23 | до 0,5 | **I, Br, Sr** (B,Ba,Mn, Ag,Hg,Cu, Zn,Pb, Ta) | Платформенные впадины и прогибы | Под экраном дислоцированных соленосных или глинистых отложений |
| ***Азотнометановые рассолы*** а) азотно-метановые (Cl-Na-Ca) | до 250 | **около 10** | < 3 | - | **I, Br, Sr** | Периферийные приподнятые части впадин и прогибов | Под маломощными недислоцированными экранами |
| б) азотно-углекисло-метановые, азотно-углекисло-водородно-метановые (Cl-Mg-Na, Cl-Ca-Mg, Cl-Ca-Na, Cl-Na-Ca, Cl-Na) | 325 до 600 | **От 145 до 1000** | до 62 | от 0,5 до 12 | **Br, Sr** (B, Ba, Mn, Ag, Hg, Cu, Zn, Pb, Nb, Ta, Cd) | Наиболее прогнутые участки прогибов и впадин. Зоны наибольшей тектонической активизации | Сочленение субмеридианальных и субширотных высокоамплитудных региональных разломов |
| ***Азотно-углекислые воды*** (Cl-Na, Cl-Na-K) | до 4 | **до 10** | до 2,5 | до 0,7 | **Li, Rb, Cs** (As, B, F) | Области современного и древнего вулканизма, древние кальдеры по периферии вулканических структур | Под экранирующими толщами над зонами глубинных разломов |

Значительные скопления нефти и газа Причерноморско-Крымской нефтеносной области связаны с терригенными породами готерив-барремского яруса и вулканогенно-обломочными отложениями альба [3], что может говорить о следующих поисковых признаках выявления лития в попутных водах нефтяных месторождений северной и северо-западной части Тарханкутского полуострова [4]:

1. Наличие газо- и нефтепроявлений, нескольких средних и мелких месторождений.
2. Новоселовское поднятие, валообразная структура, ограниченная крупным разломом, по которому может происходить привнос глубинных флюидов (газ, рассол).
3. Повышенные содержания брома.

Керченские озера представляют собой замкнутые соленые водоемы и могут быть условно разделены на материковые (находятся в центральной части полуострова) и морские (расположены вдоль береговой линии) [5].

Оз. Марфовское и Ачи располагаются в солончаковых впадинах. Возможно, повышенная концентрация лития связана с сорбционными свойствами глин, аргиллитов.

Следует отметить и Перекопскую группу соляных озер, куда входят озера Старое, Красное, Киятское, Айгуль, Керлеут, Сиваши и др. (табл. 2). Рудой в этих озерах является поверхностная и донная рапа – сырьевая база для Крымского содового и Перекопского бромного заводов. С поваренной солью извлекаются и другие полезные компоненты (бром, магний).

Таблица 2

Содержания лития и попутных компонентов в озерах Крымского полуострова

| Участок | Содержание полезного компонента | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Li, мг/л | Br, кг/м$^3$ | NaCl, кг/м$^3$ | Mg, кг/м$^3$ |
| Оз. Марфовское | 50 | - | - | - |
| Оз. Ачи | 20-45 | - | - | - |
| Оз. Западный Сиваш | - | 0,47-2,03 | 185-264 | 9,8-42,3 |

**Республика Дагестан**

На территории этих регионов в геолого-технологическом плане наиболее подготовленными к промышленному освоению являются геотермальные рассолы Берикейского, Тарумовского месторождений и попутные высокоминерализованные воды эксплуатационных скважин Сухокумской группы газонефтяных скважин Терско-Кумского артезианского бассейна в северной части республики Дагестан и погребенные геологические структуры юга республики (табл. 3, 4) [4, 6].

Таблица 3

Перспективные площади

| Расположение, перспективные площади (состав рассола) | Возраст пород (или глубина, км) | Минерализация, г/л (температура) | Дебит, м$^3$/сут | Среднее содержание, мг/л |
|---|---|---|---|---|
| Предкавказский прогиб, Вал Карпинского | $K_1$ - $J_3$ | 122 | 20 – 68 | Li – 28 |
| Прикумско-Тюленевский вал. Площади: Солончаковая, Южно-Сухокумская, Степная, Озек-Суат, Правобережная | (3,1 – 3,5); (2,8 – 5,4 – сам вал) | 128 | | Li – до 57 |
| Площадь Тарумовская (Cl – Ca – Na) | $J_2$ | 202 (T – 200$^o$C) | 12000, 80 (средний) | **Li – 196-200** Sr – 933, Cs – 2,0, Rb – 7,6 |
| Терско-Каспийский прогиб. Площади: Старогрозненская, Малгобек-Вознесенская | $K_2$ | | От 30 – 174 до 882 | Li – 22 |
| Брахиантиклинальные структуры – Берикей, Дагогни, Дузлак, Хошмензил. Берикей (Южный Дагестан) | - | 62 | 70000 - 40000 | Li – 42-46 Rb – 2,8 Cs – 0,94 |

**Оренбургская область**

На изучаемой территории в 70-х годах сотрудники ФГБУ "ИМГРЭ" проводили работы, связанные с редкими элементами, и в том числе, с литием в пластовых водах пробуренных скважин.

Основные перспективные площади выявления гидроминерального сырья приурочены к Бузулукской впадине, Восточно-Оренбургскому поднятию и северной прибортовой зоне Прикаспийской низменности.

Содержание лития в отдельных пробах, отобранных ИМГРЭ на этой территории, достигало в ряде случаев 744 мг/л (табл. 5).

Таблица 4

Минимальные промышленные концентрации ценных элементов в гидроминеральных ресурсах и сравнительные содержания их на месторождениях Дагестана, мг/л

| Полезные компоненты и минеральные соли | Минимальные промышленные концентрации | Концентрации полезных компонентов | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Тарумовское | Берикейское | Сухокумская группа |
| Литий | 10 | 200 | 42 | 40-44 |
| Бром | 250 | 630-815 | 165-200 | 365 |
| Йод | 18 | 62 | 11-13 | 10 |
| Оксид бора | 200 | 240-300 | 330-360 | - |
| Бор | 60 | - | - | 80 |
| Рубидий | 3 | 15 | 2,2-6 | 2,8 |
| Цезий | 0,5 | 3-5 | 1,1-1,6 | 0,81 |
| Калий | 350-1000 | 4500 | 550 | 1225 |
| Магний | 1000-5000 | 950 | 300-400 | - |
| Стронций | 300 | 1000-1700 | 475-1600 | 795 |
| Германий | 0,05 | - | - | - |
| Радий | $10^{-9}$-$10^{-5}$ | - | - | - |
| Сульфат натрия | $5*10^4$ | - | - | - |
| Хлорид натрия | $5*10^4$ | 66-122 | 24,6-40,5 | - |
| Сода | $5*10^4$ | 2,0 | 1,35 | - |

Таблица 5

Перспективные площади Оренбургской области

| Площадь | № скв. | Горизонт (индекс) | Интервал перфорации, м | Содержание в рассолах, мг/л | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Li | Rb | K | Na |
| **Иртекская** | 100 | Кунгурский ($P_1$) | 1533 | **744** | 1,5 | 9900 | 100800 |
| Мустаевская | 6 | Кунгурский ($P_1$) | 1306 | 95,5 | 8,3 | 33400 | 33700 |
| **Мустаевская** | 6 | Кунгурский ($P_1$) | 1276 | **660** | 8 | - | - |
| Чинаревская | П-2 | Кунгурский ($P_1$) | 1897 | 172 | 10,5 | 22500 | 4650 |
| Тананыкская | 156 | $C_1$ | 2440-2447 | 11 | 0,3 | 835 | 61000 |
| Никольская | 257 | $C_1$ | 2106-2112 | 10,5 | 0,5 | 835 | 28000 |
| **Ташлинская** | 1 | Казанский | 820 | **71** | 12,4 | - | - |
| Ташлинская | 9 | Казанский | 833 | 99 | 12,4 | - | - |
| Иртекская | 104 | Казанский | 1220 | 66,5 | 7,7 | - | - |

## Восточная Сибирь

Лено-Тунгусская нефтегазоносная провинция. Площадь 2,8 млн км$^2$, что составляет около 80% от нефтегазоперспективных земель всего региона.

В настоящее время притоки концентрированных промышленных рассолов отмечены в пределах всего вертикального разреза венда и нижнего кембрия юга Сибирской платформы. Нижняя терригенная часть разреза изучена глубоким бурением более детально по сравнению с верхней галогенно-карбонатной. Для терригенной формации разработаны структурные модели рассолонасыщенных резервуаров, охарактеризованы их фильтрационно-емкостные свойства. Для карбонатной части разреза эти вопросы не решены, хотя потенциальные резервуары для локализации промышленных рассолов в карбонатных горизонтах могут быть крупнее по размерам, их фильтрационные параметры в ряде случаев существенно выше, чем в терригенных коллекторах, а ожидаемые геологические запасы выше, по крайней мере, на порядок. Притоки предельно-насыщенных рассолов с максимальной концентрацией ценных компонентов приурочены именно к резервуарам галогенно-карбонатной гидрогеологической формации.

Работа глубоких скважин на перелив с промышленными дебитами от первых сотен до первых тысяч кубометров в сутки – весомый аргумент в пользу перспектив литиеносности галогенно-карбонатной толщи. Эти площади распространения пород галогенно-карбонатной формации, нередко с фонтанными проявлениями концентрированных рассолов, наиболее перспективны с геолого-экономических позиций [7].

Практически на всех разведочных площадях в процессе глубокого бурения в галогенно-карбонатном комплексе, наряду с нормальными (3-30 $м^3$/сут.), были получены фонтанные притоки концентрированных рассолов с дебитом до 7 тыс. $м^3$/сут. и более с повышенными содержаниями лития (табл. 6).

В своем роде «эталонные» Ковыктинское газоконденсатное и Знаменское месторождения характеризуются высокими содержаниями не только лития, но и сопутствующих компонентов (табл. 7).

Таблица 6

Химический состав весьма крепких (320-500 г/л) и предельно насыщенных (более 500 г/л) рассолов галогенно-карбонатной гидрогеологической формации

| № п/п | Площадь, № скв., интервал (м), дата отбора пробы (если известна) | Минерализация, $г/дм^3$ | Li, $мг/дм^3$ |
|---|---|---|---|
| 1 | Балаганкинская, 2, 2295-2308, 23.09.84 | 534 | **258** |
| 2 | Балаганкинская, 3, 2110-2142, 21.05.82 | 528,5 | **140** |
| 3 | Балыхтинская, 5, 1122-1130, 18.09.60 | 598,9 | **517** |
| 4 | Балыхтинская, 5, 1122-1130, 30.10.59 | 569,2 | **-** |
| 5 | Верхоленская, 100, 2080-2226, 20.06.86 | 411,4 | **135** |
| 6 | Верхоленская, 131, 2086, 10.08.83 | 436,4 | **282** |
| 7 | Знаменская, 3, 1827-1881, 21.03.86 | 560,1 | **366** |
| 8 | Илимская, 5, 2245-2284, 01.09.68 | 540,6 | **286** |
| 9 | Карахунская, 2, 2786-2787, 04.05.89 | 555,6 | **-** |
| 10 | Ковыктинская, 3, 2810-2857, 02.04.90 | 550,5 | **312** |
| 11 | Ковыктинская, 18, 2076-(забой), 27.01.94 | 581,4 | **-** |
| 12 | Ковыктинская, 52, 1875-(забой), 19.12.98 | 544,1 | **-** |
| 13 | Кутурминская, 156, 2755-2765 | 547,2 | **564** |
| 14 | Омолойская, 13, 1830-1888, 27.01.94 | 627,9 | **480** |
| 15 | Рудовская, 176, 2061-2091, 06.05.89 | 458,5 | **246** |
| 16 | Седановская, 34, 2786-2846 | 377 | **-** |
| 17 | Тутурская, 1, 1790-1846, 17.07.62 | 540,8 | **700** |

Таблица 7

Среднее содержание редких элементов в концентрированных рассолах

| Месторождение | Содержание, $г/дм^3$ | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | K | Na | Mg | Ca | Sr | Cl | I | Br | Li $мг/дм^3$ |
| Знаменское | 4,3 | 24 | 29,2 | 120,9 | 0,62 | 325,3 | 0,09 | **9,6** | **415** |
| Ковыктинское | 8,0 | 55 | 36,5 | 150,3 | 4,5 | 345 | 0,19 | **10** | **600** |

В галогенно-карбонатной части разреза наиболее перспективны по дебитам и содержаниям лития рассолы из карбонатных прослоев в нижней соленосной усольской свиты (осинский горизонт в низах свиты и балыхтинский горизонт в ее верхах), а также в нижней части следующей соленосной бельской свиты (христофоровский горизонт). Из-за сложного тектонического строения горизонты не имеют пластового залегания, а разбиты разломами на блоки, выклиниваются в ядрах нагнетания. По проводящим разломным зонам иногда обогащаются горизонты в верхних соленосных свитах. В подсолевом терригенном комплексе наиболее перспективны рассолы из парфеновского и боханского горизонтов, но с крайне низкими дебитами (табл. 8, 9).

Таблица 8

Средние содержания полезных компонентов рассолов по перспективным участкам галогенно-карбонатной формации юга Сибирской платформы, по материалам исследований глубоких скважин

| Участок | Среднее содержание компонентов, мг/л | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | B | Mg | Sr | Br | Li |
| Знаменский | 92,4 | 28000 | 2770 | 10620 | **366** |
| Балаганкинский | 110 | 15200 | 4100 | 9450 | **250** |
| Верхоленский | 234 | 9728 | 2700 | 6500 | **280** |
| Балыхтинский | - | - | 5920 | 8080 | **517** |
| Рудовский | - | - | - | 4300 | **246** |

Таблица 9

Содержание ценных компонентов в промышленных рассолах продуктивных горизонтов терригенной гидрогеологической формации юга Сибирской платформы

| Продуктивный горизонт | Среднее содержание компонента, мг/л | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | K | Mg | Mn | B | Cs | Rb | Sr | Br | Li |
| Парфеновский | 10000 | 14000 | 50 | 50 | 1 | 10 | 2200 | 5000 | **80** |
| Боханский | 5000 | 10000 | 100 | 30 | 5 | 40 | 2500 | 5000 | **130** |

Концентрации лития в пластовых водах на эксплуатационных месторождениях Иркутской нефтяной компании колеблются от 31 до 105 мг/л (табл. 10). Среднее содержание лития по месторождениям Дулисьминское, Даниловское, Аянское, Талаканское, Ярактинское составляет 54,7 мг/л.

Среднее содержание лития в пластовых водах по Верхнечонскому месторождению из верхнечонских горизонтов и коры выветривания составляет 33 мг/л при колебаниях от 10 до 69 мг/л (табл. 10). К сожалению, имеющихся доступных данных о дебитах пластовых вод недостаточно.

Таблица 10

Микроэлементный состав попутных хлоркальциевых вод эксплуатационных месторождений Непско-Ботуобинской нефтегазоносной области (Иркутская область)

| Месторождение, скважина (если известна) | Минерализация, г/л | Содержание, мг/л | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | J | Sr | B | Br | Li |
| Дулисьминское | 458,6 | 7,2 | 2770 | 95 | 7000 | 50 |
| Даниловское | 413,155 | 6,94 | | 229,7 | 6133 | **105** |
| Аянское | 348,7 | 4,23 | | 277,3 | 5330 | 31,2 |
| Талаканское | 406 | 5-10 | 1340 | | 6260 | 43 |
| Ярактинское | 322-412 | | 3660 | | 4500 | 58 |
| Ярактинское, 11-П, 2638-2660 | 350 | | 1920 | | 4380 | 41,3 |
| Ярактинское, КП-15, пластовая вода, поступающая на УПН | 378 | 6,98 | 3150 | 70 | 6842 | 59,5 |
| Ярактинская УПН, подтоварная вода | 162 | 4,13 | 1490 | 32 | 2843 | 30 |
| Верхнечонское, 105 | 401 | н/об | 2200 | 28,8 | 5200 | 32 |
| Верхнечонское, 59 | 450 | | 2806 | | 6600 | 53 |
| Верхнечонское, 31 | 384 | 3,78 | 2428 | 62,48 | 5930 | 51,84 |
| Верхнечонское, 31 | 398 | 6,52 | 1480 | 49,2 | 5533 | 38 |
| Верхнечонское, 70 | 396 | 6,68 | 1500 | 36,9 | 6660 | 33,39 |
| Верхнечонское, 30 | 379 | 3,27 | 2276 | 25,52 | 5860 | **69,6** |
| Верхнечонское, 53 | 385 | 5,88 | 2188 | 70,4 | 6400 | 51,84 |
| Верхнечонское, 31 | 341 | 4,06 | 2065 | 40,4 | 5066 | 30 |

Пластовые воды, поступающие на установку подготовки нефти (УПН), расположенную на Ярактинском месторождении, содержат 60 мг/л лития, т.е. среднее по месторождению сопоставимо с истинным средним в пластовой воде, поступающей на УПН. Общий дебит пластовой воды составляет 1200 $м^3$/сут. и, следовательно, ежегодно с пластовой водой Ярактинского месторождения поступает на УПН около 26 т лития.

Подтоварные воды получаются на УПН из двух объемов: пластовых вод дебитом 1200 $м^3$/сут и водозаборных вод для подготовки нефти на УПН дебитом 1056 $м^3$/сут., всего – 2256 $м^3$/сут. Содержание лития в подтоварной воде составляет 30 мг/л. Следовательно, ежегодный привнос лития в подтоварную воду достигает безвозвратно теряемых 24 т. Общее же количество возможного получения лития из пластовых вод, поступающих на УПН и из подтоварной воды, сопоставимы.

Следует заметить, что приведенные данные не будут постоянными, т.к. и дебиты поступающих пластовых вод и содержания полезных компонентов в них будут изменяться со временем. В связи с этим необходимы режимные наблюдения за пластовыми и подтоварными водами УПН.

**Кимберлитовые трубки Якутии (Трубка «Удачная»)**

Одним из наиболее доступных источников литиеносных промышленных вод являются рассолы разрабатываемых кимберлитовых трубок. Литиеносные поликомпонентные рассолы кимберлитовой трубки «Удачная» относятся к водам хлоридного кальциевого типа, слабо концентрируемым по литию галургическими приемами.

В дренажных водах карьера трубки Удачной среднее содержание лития достигает 148 мг/л (максимальное зафиксированное – 300 мг/л) [8].

Анализ отобранных проб (2015 год) рассолов кимберлитовой трубки «Удачная», выполненный ЗАО «Экостар-Наутех» (табл. 11), показал уровень содержания хлорида лития 1,1 кг/$м^3$. При этом признаков аномальной радиоактивности рассола обнаружено не было.

Таблица 11

Химический состав рассолов трубки «Удачная»

| Состав рассола | Номер пробы | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| **Li, мг/л** | **191** | **206** | **193** | **191** | **200** | **209** |
| LiCl (г/л) | 1,17 | 1,26 | 1,18 | 1,17 | 1,22 | 1,28 |
| Na/NaCl (г/л) | 27,8/70,6 | 25,1/63,8 | 26,9/68,3 | 25,6/65,0 | 24,5/62,2 | 22,0/55,8 |
| K/KCl (г/л) | 10,9/20,8 | 12,0/22,8 | 10,9/20,8 | 11,2/21,3 | 11,7/22,3 | 11,9/22,7 |
| Ca/$CaCl_2$ (г/л) | 78,2/217,0 | 81,2/225,3 | 79,2/219,8 | 79,2/219,8 | 75,2/208,7 | 77,2/214,2 |
| Mg/$MgCl_2$ (г/л) | 15,2/60,2 | 14,0/55,4 | 13,1/53,1 | 14,0/55,4 | 14,6/57,8 | 13,4/52,9 |
| Cl (г/л) | 232,4 | 243,4 | 229,3 | 234,0 | 227,8 | 223,1 |
| Fe общ. (г/л) | 0,09 | 0,085 | 0,089 | 0,112 | 0,074 | 0,164 |
| Br (г/л) | 4,27 | 4,53 | 4,27 | 4.27 | 4,27 | 4,40 |
| B (г/л) | 0,099 | 0,169 | 0,098 | 0,027 | 0,064 | 0,0229 |
| Общее солесодержание (г/л) | 369,96 | 368,8 | 363,4 | 362,8 | 352,4 | 347,3 |

**Западная Сибирь**

Западно-Сибирская нефтегазоносная провинция (ЗСНГП), одна из крупнейших на территории России, характеризуется наличием сотен скважин на нефть и газ, огромным количеством информации по химическим составам попутных вод.

Пластовые воды ЗСНГП, как и пластовые воды артезианских бассейнов, содержат повышенные концентрации йода, брома, лития, бора, стронция, магния, рубидия, цезия, германия и др. Однако практическое использование попутных вод затрудняется следующими факторами.

Во-первых, количество попутных вод (обычно незначительное по сравнению с запасами месторождений собственно гидроминерального сырья) целиком определяется

режимом эксплуатации месторождений основных полезных ископаемых и в первую очередь нефтяных залежей.

Во-вторых, повсеместная эксплуатация нефтяных месторождений с поддержанием пластового давления путем законтурной или внутриконтурной закачки воды в разрабатываемые горизонты приводит к разубоживанию попутных вод и ухудшению их качества как гидроминерального сырья.

В-третьих, для попутных вод нефтяных месторождений необходима очистка от нефтепродуктов и нафтеновых кислот, стоимость которой сопоставима со стоимостью добычи и переработки гидроминерального сырья.

Колоссальный объем информации по литиеносности ЗСНГП, к сожалению, не достаточно структурирован для целей прогноза и ждет своих исследователей.

***Таким образом, можно отметить следующее:***

1. Валовое опробование промышленных вод проводилось в советское время, единичными работами были отобраны пробы в 2000-х и в 2014-2015 гг.
2. Методика проведения региональных гидрогеологических работ, хотя и предусматривает отбор пробы на микроэлементы, в том числе и на литий, но специализированные гидрогеохимические исследования на него проводятся в редких случаях. Обычно выполняемый при данных работах отбор гидрохимических проб из поверхностных источников или неглубоких скважин только в редких случаях позволяет оценить изменения содержаний лития с глубиной. Обычные гидрогеологические исследования не дают достаточной информации для анализа литиеносности промышленных вод, в то время как бурение на глубины, сопоставимые с глубинами нефтегазовых месторождений, крайне затратно.
3. Попутные воды газонефтяных месторождений и алмазных трубок имеют наибольшее содержание лития, но при этом остается открытым вопрос о комплексном извлечении и договоренности с основным недропользователем. И, если для попутных вод газонефтяных месторождений внесены изменения в законодательную базу, то воды алмазоносных трубок остаются под действием старых статей закона «О недрах».
4. При содержаниях лития выше 60 мг/л и достаточных объемах подземных вод возможно получение в промышленных масштабах.
5. Как и большинство геологических проектов, извлечение лития из промышленных вод является высокозатратным и высокорисковым предприятием. Возможно, работы в рамках частно-государственных партнерств позволили бы изменить ситуацию в лучшую сторону.

К сожалению, в настоящее время промышленными водами, содержащими литий в количествах, представляющих интерес для промышленности, интересуются недостаточно. Специализированная оценка перспектив литиеносности подземных и поверхностных вод России позволит обобщить данные по существующим объектам и выявить новые потенциальные источники получения этого стратегического металла. Участие государства, возможно, исправит ситуацию с таким интересным и нужным полезным ископаемым.

**Литература**

1. «Геолого-экономическая оценка месторождений подземных промышленных вод». Бондаренко С.С., Куликов Г.В., Лубенский Л.А. Издание: Недра, Москва, 1988 г., 128 стр.

2. «Состояние ресурсной базы промышленных подземных вод (гидроминерального сырья) России и проблемы ее освоения». Плотникова Р.И. ВСЕГИНГЕО, Москва, http://oilgasjournal.ru/vol_4/plotnikova.html, Георесурсы, Геоэнергетика, Геополитика 2011, 18 стр.

3. Геологическая карта Крыма L-36(37) масштаба 1:1 000 000.

4. «Новое в методике оценки прогнозных ресурсов лития в гидроминеральном сырье» / Михеева Е.Д., Торикова М.В. Тезисы докл. шестой научно-практич. конференции молодых ученых и специалистов «Геология, поиски и комплексная оценка месторождений твердых полезных ископаемых» // Москва, 19-20 мая, 2015. - М., 2015. - стр.102-106.

5. «Гидрогеология СССР, том VIII», Крым. М., «Недра», 1971 г., 364 с.

6. «Литий, рубидий и цезий в глубоких подземных водах восточного Предкавказья». Диссертация на соиск. уч. степени к.г.-м.н., Г.К. Павленко, Москва, 1975 г.

7. «Закономерности формирования и концепция освоения промышленных рассолов: на примере юга Сибирской платформы». Вахромеев А.Г. Диссертация на соискание ученой степени д. г.-м. н., Иркутск, 2009 г. 380 с.

8. «Промышленные рассолы Сибирской платформы: гидрогеология, бурение и добыча, переработка, утилизация». Алексеев С.В., Вахромеев А.Г., Коцупало Н.П., Рябцев А.Д. - Иркутск: Из-во "Географ", 2014. – 162 с.

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

***Е.Н. Левченко***

*ФГБУ «ИМГРЭ», г. Москва*

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

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

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

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

Преобладающая часть (до 95%) производимого в мире титанового сырья из природных рутиловых/ильменитовых концентратов используется для производства диоксида титана, в том числе пигментного (89%).

В промышленности диоксид титана ($TiO_2$) получают двумя способами: *сульфатным* и *хлоридным* в пропорции 56 и 44 %. Оба способа весьма сложны в технологическом плане и небезопасны в экологическом. К тому же хлоридный способ, в отличие от сернокислотного, требует более высоких экономических затрат. Однако качество $TiO_2$, получаемого хлоридным способом, выше, чем у получаемого сернокислотным методом. Имеется много вариантов усовершенствований способа, что вызвано исключительной сложностью хлоридной технологии.

Выбор способа вскрытия концентрата определяет характер последующих технологических операций. В свою очередь он зависит от химических и физических свойств рудного сырья, потребности в конкретной продукции и экономических показателей (табл. 1).

Таблица 1

Общие требования к качеству исходного сырья
для производства титанового пигмента

| Качественные параметры | Хлоридная технология | Сульфатная технология |
|---|---|---|
| Параметры химического состава | | |
| Важные показатели | Низкое содержание Ca и Mg<br>Низкоумеренное содержание Mn<br>Низкая радиоактивность U, Th, Ra | Высокая активность в кислоте (высокое соотношение $FeO/Fe_2O_3$)<br>Низкое содержание Cr ,V<br>Низкоумеренная радиоактивность U, Th, Ra |
| Предпочтительные (желательные) показатели | Высокое содержание $TiO_2$<br>Низкое содержание примесных оксидов (Fe, Al, Si) | Низкая кислотная нерастворимость |
| Физические параметры | | |
| Важные показатели | Размер частиц ≥100 мкм и <300 мкм | Физические свойства не важны |
| Предпочтительные (желательные) показатели | Высокая относительная плотность<br>Высокая прочность частиц | |

Требования к ильменитовому концентрату всех марок регламентируют содержание $TiO_2$, к концентрату марок КИИ, КИЛ, КИМ, кроме того, – содержание $P_2O_5$ и $Cr_2O_3$, а для сорта, пригодного для металлургической переработки, который выпускается на ВДГМК, – содержание $SiO_2$ и $Al_2O_3$. Содержание $ZrO_2$ и $Fe_2O_3$ не нормируется (табл. 2).

Таблица 2

Качество ильменитовых концентратов балансовых месторождений России

| Показатели | Для пигмента | | Для титанового шлака | | Бешпагирское | Центральное | Ордынское | Тарское | Туганское | Правобережный | Стеклянка |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | ТУ-48-4-236-72 (марки КИИ, КИЛ) | | ТУ-48-4-267-73 | ТУ-48-4-267-74 | | | | | | | |
| $TiO_2$ | 54-57 | 54-56 | 52-62 | > 63,2 | 62,2 | 57,52 | 47,3 | **52,2** | 59,2 | 53,32 | **51,66** |
| $SiO_2$ | не норм. | не норм. | не норм. | ≤1,85 | 1,1 | **2,39** | 1,1 | 0,92 | 1,1 | 0,6 | **1,83** |
| $P_2O_5$ | ≤0,13 | ≤0,2 | не норм. | не норм. | 0,05 | **0,31** | 0,1 | 0,08 | **0,163** | 0,012 | **0,22** |
| $Cr_2O_3$ | ≤0,05 | ≤0,1 | не норм. | не норм. | 0,11 | **0,36** | **1,3** | **0,79** | **0,393** | 0,039 | **0,3** |
| $Al_2O_3$ | не норм. | не норм. | не норм. | ≤2,9 | 0,88 | 0,98 | 2,1 | 0,86 | 1,52 | 1,41 | **2,02** |
| экв.%Th | 0,1экв. %Th* | | | | 0,002 | 0,0036 | 0,0029 | 0,0027 | 0,0036 | 0,0036 | 0,0058 |

Примечание. Затушевано – несоответствие требованиям всех марок, жирно – несоответствие требованиям к отдельным маркам. *ОСТ-48-82-81, требования НРБ-99

Из данных таблицы 2 следует, что ильменитовые концентраты всех месторождений не достигают полного соответствия требованиям всех марок. По содержанию $TiO_2$ не соответствует ни одной из марок только ильменитовый концентрат Ордынского месторождения (не считая Лукояновского), которое от всех других объектов отличается наиболее низким содержанием $TiO_2$ в ильмените – 50,1% (ниже теоретического) по сравнению с Бешпагирским (55,5%), Тарским (58,3%), Туганским (59,2%) и Центральным (61,4%). В

Тарской россыпи пониженное содержание оксида титана в ильменитовых концентратах связано с высоким содержанием (до 10%) измененного (гематизированного) ильменита. В ильмените Ордынского и Центрального месторождений отмечается высокое содержание оксида хрома, сужающее области его применения. В ильмените Тарского месторождения оно невысоко, однако в минеральном составе содержатся в значимом количестве хромшпинелиды, и отделить их от измененного ильменита не всегда удается. Отмечено также наличие микровключений хромита в ильмените. Примесями хромшпинелидов обусловлено и повышенное содержание $A1_2O_3$, однако по его содержанию ильменит всех месторождений соответствует требованиям стандартов. Содержание фосфора в ильменитовых концентратах Центрального и Малышевского месторождений (0,3% $P_2O_5$) согласуется с данными химического состава ильменита, в ильменитах других месторождений фосфор не обнаружен.

Содержание вредных примесей возможно в двух формах: либо в форме высокого содержания вредного компонента в самом минерале, либо за счет примесей других минералов в концентрате с высоким содержанием лимитируемого компонента. Во втором случае возможна дальнейшая работа с концентратами с целью их доочистки либо глубокой переработки и получением продуктов следующих стадий передела с высокой добавленной стоимостью на основе инновационных технологий.

Изменчивость состава и наличие минералов-включений с изменяющимися физическими характеристиками приводят к засорению концентратов и снижению их качества (рис. 1, 2).

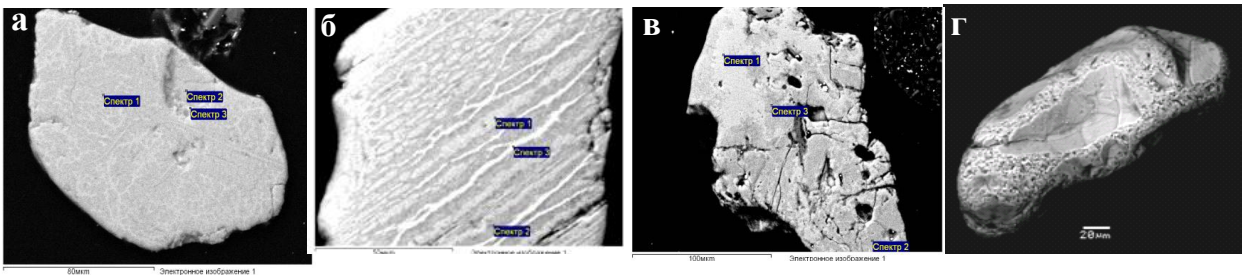



Рис.1. Разновидности неизмененных ильменитов в титан-циркониевых россыпях.
а – ильменит «дендритовидный», б – тонкослоистый ильменит, в – ильменит с пирофанитовой компонентой (Mn до 2,71 масс.%), г – зерно ильменита устойчивого состава с примесью 1,9% Mn

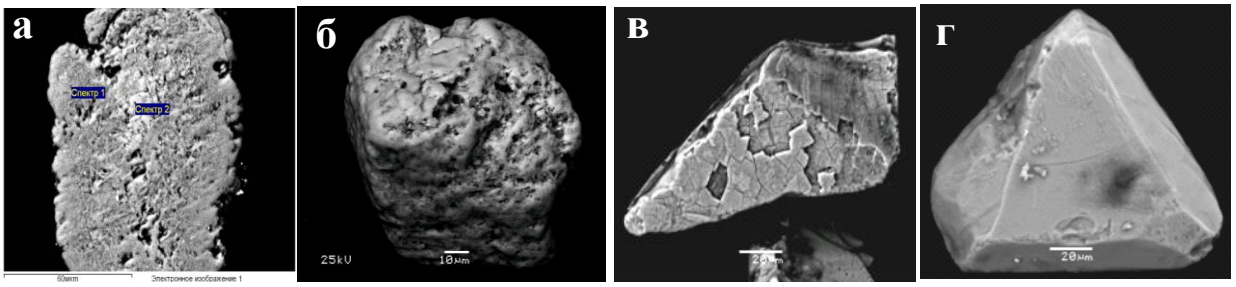



Рис. 2. Разновидности измененных ильменитов в титан-циркониевых россыпях.
а – лейкоксенизированный ильменит (процесс лейкоксенизации идет от периферии к центру, происходит вынос Fe и обогащение Mg, Al, Si); б – лейкоксенизированный ильменит с примесью Mn ($TiO_2$ – 73,9%, MnO-4,4%) (Тарское месторождение), постседиментационные новообразования на поверхности титановых минералов; в – железо-марганцевые корки на поверхности ильменита; г – минералы из группы танталониобатов на поверхности ильменорутила

Для эффективной химической переработки ильменитового концентрата сернокислотным способом нужен неизмененный ильменит. Для ильменитов, поступающих на получение пигментов по хлоридной технологии, фазовый состав ильменита не имеет значения, так как по этой технологии необходима плавка на шлак.

*Лукояновское месторождение* (Нижегородская область) может быть вовлечено в промышленную переработку как один из крупнейших источников циркониевого и титансодержащего сырья. Итмановский участок месторождения является самым богатым по содержанию циркона в руде (до 24 кг/м$^3$) из всех известных месторождений на территории РФ.

Однако разработанная технология обогащения рудных песков Итмановской россыпи не позволяет получить высококачественный ильменитовый концентрат из коллективного ильменит-хромит-гематитового продукта (ИХГ) вследствии близких физических свойств (плотность, электропроводимость, магнитная восприимчивость). Одной из форм выделения ильменита являются продукты распада твердого раствора (рис. 4), образующие пластинчатые и решетчатые структуры в титаномагнетите и гематите, реже он встречается в виде включений в шпинели и хромите.

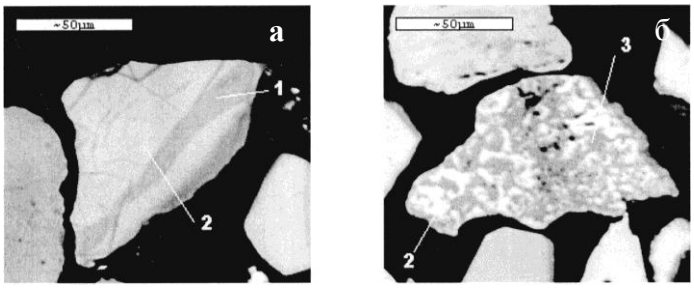



Рис. 3. Структуры распада твердых растворов (Лукояновское месторождение).
а) – ильменит (1) – титаномагнетит (2), б) - рутил (3) – титаномагнетит (2)

Выход ИХГ-продукта составляет 8,1% от исходной руды и более 75% от массы чернового коллективного концентрата. Отсутствие технических решений, позволяющих переработать некондиционный ИХГ продукт, является основной причиной, препятствующей освоению этого месторождения.

Проведенные в 2016 г. в ОАО «НИФХИ им. Л.Я. Карпова» комплексные экспериментальные исследования позволили впервые найти технологические решения, обеспечивающие возможность переработки более 70% ИХГ продукта в кондиционные ильменитовый и хромитовый концентраты с использованием окислительно-восстановительного обжига исходного материала.

В результате проведения экспериментов были получены опытные образцы ильменитового и хромитового концентратов. Химический состав полученного ильменитового концентрата (табл. 4) как по содержанию $TiO_2$, так и по содержанию $Cr_2O_3$ соответствует показателям качества для аналогичного вида сырья, предназначенного для переработки в металлический титан. Полученный образец хромитового концентрата содержит более 45% $Cr_2O_3$ и менее 8% $SiO_2$ и может быть использован в химической промышленности для получения соединений хрома.

На основании полученных данных была разработана принципиальная блок-схема процесса переработки ИХГ продукта (рис. 4) [2].

Полученные технологические принципы могут лечь в основу новой комплексной технологии переработки титаноциркониевых россыпей Лукояновского месторождения. Однако для этого необходимо проведение дополнительных исследований, направленных на оптимизацию условий проведения магнетизирующего обжига, а также технологических параметров электромагнитной сепарации.

Таблица 4

Характеристика полученных опытных образцов концентратов

| Химический состав, масс. % | Концентрат ильменитовый | Концентрат хромитовый |
|---|---|---|
| FeO | 48,08 | 22,07 |
| $Al_2O_3$ | 1,19 | 17,87 |
| $Cr_2O_3$ | 0,35 | 45,69 |
| MgO | 0,42 | 8,37 |
| MnO | 2,48 | 0,52 |
| $SiO_2$ | 0,33 | 2,26 |
| $TiO_2$ | 47,15 | 3,22 |
| Класс крупности, мм | -0,071+0,044 | -0,071+0,044 |
| Выход продукта, % | 51,8 | 18,9 |

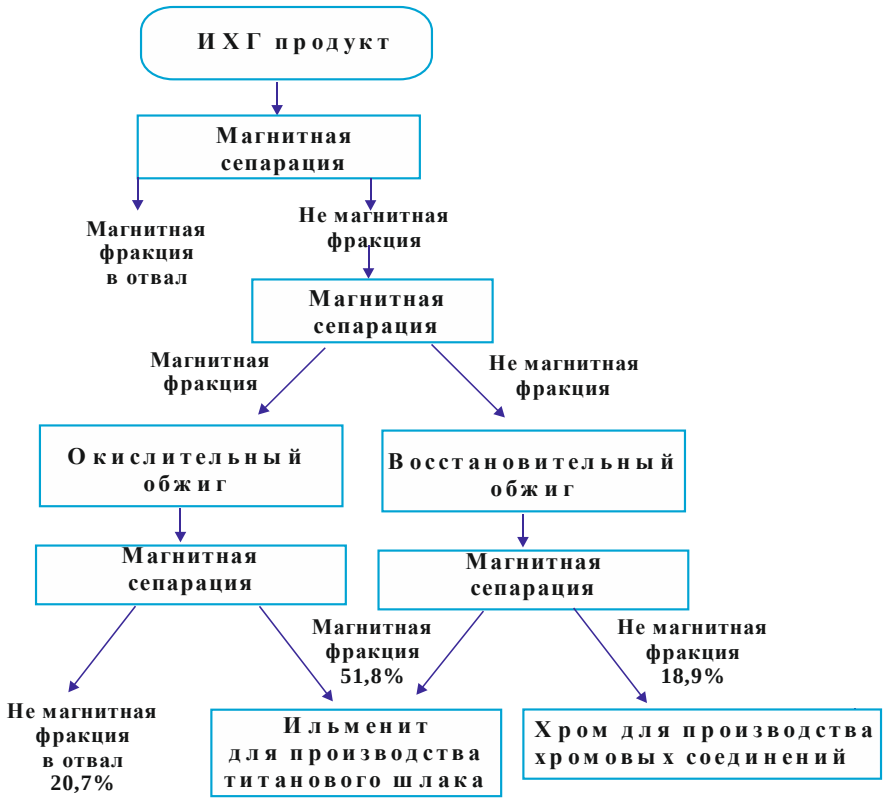



Рис. 4. Принципиальная блок-схема процесса переработки ИХГ-продукта Лукояновского месторождения [2]

В рутиловом концентрате регламентируется содержание $TiO_2$, $ZrO_2$, $SiO_2$, $P_2O_5$, $Al_2O_3$, $Fe_2O_3$, $SO_3$ (табл. 3). В отличие от ильменитовых концентратов не лимитируется содержание $Cr_2O_3$, но нормируется по ГОСТ 6613-73 крупность зерен: остаток на сетке 0,315 мм.

Рутиловые концентраты полностью соответствуют предъявляемым к ним требованиям, за исключением более низкого содержания $TiO_2$ в Ордынском месторождении, а также значительного превышения содержания фосфора в Центральном.

В химическом составе рутила всех месторождений содержится 96-98% $TiO_2$. Заниженное его содержание в Ордынском месторождении можно объяснить только загрязнением концентрата другими минералами. Повышенное содержание фосфора – самая характерная особенность Центрального месторождения по сравнению с другими объектами, что сказалось на качестве рутилового концентрата.

В целом по сравнению с ильменитом рутил характеризуется существенно меньшей изменчивостью физических и химических свойств. По химическому составу первичные рутилы близки между собой. Теоретический химический состав рутила $TiO_2$ – 100 %, но в

нем часто содержится изоморфная примесь Fe, из элементов-примесей – V, Sc, Nb, Ta, Cr, Sn. Редкоземельные элементы содержатся в малом в количестве, но обычно относительно обогащены иттриевыми лантаноидами (рис. 5).

Таблица 3

Соответствие рутилового концентрата балансовых месторождений требованиям к его качеству

| Показатели | ГОСТ 22938-78 | Бешпагирское | Центральное | Лукояновское | Ордынское | Тарское |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Содержание в концентрате, % | | | | | |
| $TiO_2$ | >94 | 94,1 | 95,1 | 94,2 | 93,75 | 94,1 |
| $ZrO_2$ | ≤1,0 | 0,61 | 0,14 | 0,14 | 0,4 | 0,95 |
| $SiO_2$ | ≤1,5 | 1,2 | 0,89 | 1,47 | 1,2 | 1,47 |
| $P_2O_5$ | ≤0,07 | 0,04 | 0,29 | 0,04 | 0,04 | 0,04 |
| $Al_2O_3$ | ≤0,6 | 0,5 | 0,1 | 0,56 | 0,5 | 0,54 |
| $Fe_2O_3$ | ≤3,0 | 1,9 | 1,2 | 2,5 | 1,9 | 2,3 |
| $SO_3$ | ≤0,05 | 0,02 | 0,03 | | 0,02 | 0,03 |
| экв.% Th | ≤0,1 | 0,0156 | 0,0064 | 0,0053 | 0,008 | 0,0064 |
| Остаток на сетке 0,315 мм по ГОСТ 6613-73 | - | отсут. | отсут. | отсут. | отсут. | отсут. |

Затушевано несоответствие требованиям стандартов.

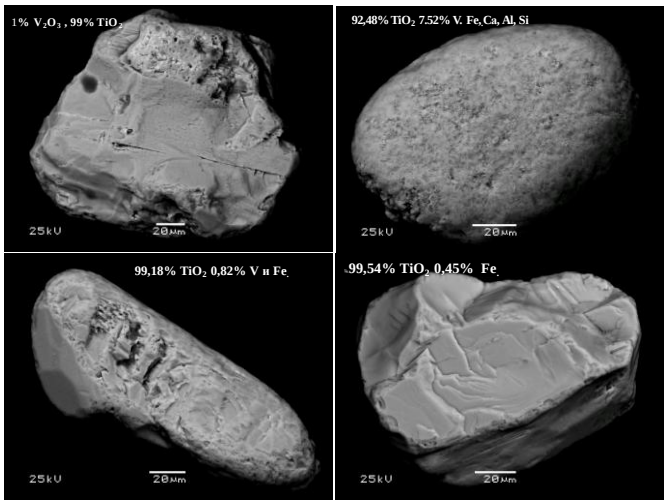



Рис. 5. Рутил с различным содержанием элементов-примесей (Тарское месторождение)

Переменный состав, наличие включений и посторонних примесей несомненно будет сказываться на качестве рутилового концентрата.

Главной причиной неустойчивости рынка пигментного диоксида титана является невозможность использования разных видов титанового сырья на заводах, работающих по разным технологиям. Для пигментной промышленности особое значение имеют те примеси, которые негативно влияют на пигментные свойства и, особенно, на белизну готового продукта: FeO, $Fe_2O_3$ (дают красный оттенок), CrO, $Cr_2O_3$, $CrO_2$, $CrO_3$ (коричнево-желтая расцветка), MnO (серый цвет), $V_2O_5$ (красный цвет).

В настоящее время не прекращаются попытки создания технологий получения пигментов из титансодержащего сырья, альтернативных существующим, одной из которых может стать *бифторидная*. Многие показатели хлоридной металлургии можно отнести и к достоинствам ***фторидной***. Это, прежде всего, эффективность и полнота вскрытия сырья, возможность разделения и очистки фторидов, нанесения с их помощью тонких покрытий, простота перевода в металлы, оксиды и другие товарные продукты. У фторидных процессов

есть и дополнительные преимущества: более надёжна экологическая безопасность процессов, более проста схема регенерации фторирующих агентов.

В «Лаборатории инновационных технологий» Института химии АН Дальневосточного филиала (г. Владивосток) была разработана фторидная технология разделения титановых продуктов различного качества.

В «Лаборатории инновационных технологий» Института химии АН Дальневосточного филиала (г. Владивосток) еще в 2005 г была разработана фторидная технология разделения ИХГ продукта. В результате лабораторных исследований были получены пигмент титана, пигмент железа и хромпик.

В 2006 году проведены исследования по переработке ильменитового концентрата месторождения Центральное (Тамбовская обл.) по фторидной технологии. Разработанная технологическая схема позволяет производить переработку титансодержащего сырья с получением товарных продуктов в виде пигментов на основе $Fe_2O_3$ и $TiO_2$ (рис. 6).

Однако теоретический анализ показывает, что в результате фторидного вскрытия, например, ильменитового концентрата, будет выделяться как побочный продукт вода (~300 кг при вскрытии 1000 кг ильменитового концентрата), которую необходимо выводить из технологического цикла.

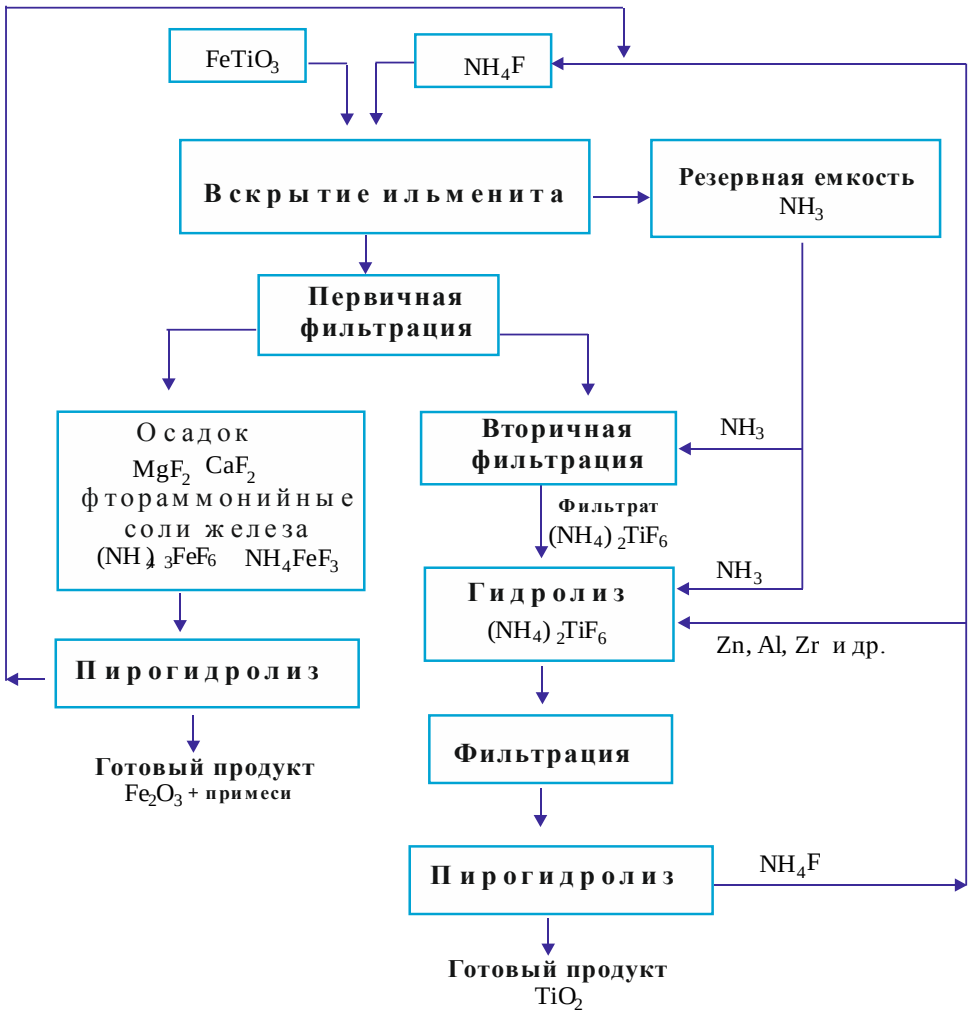



Рис. 6. Технологические операции при получении диоксида титана и окислов железа по фторидной технологии

Вывести чистую воду при работе с аммиачными растворами не представляется возможным, т.к. при выпаривании растворов «отходом» является вода с содержанием ~2% раствора аммиака, которую можно или нейтрализовать с получением соответствующих

солей, используемых в качестве удобрений, или для этих же целей использовать аммиачную воду. Других побочных продуктов не предполагается. Для разрабатываемой технологии к аппаратуре предъявляются повышенные требования, так как в воздушную среду не должны попадать ни $NH_3$, ни HF, что может быть достигнуто при герметичном выполнении в данной схеме большинства узлов.

Удачное сочетание термических и химических свойств $(NH_4)_2TiF_6$, $(NH_4)_3FeF_6$ и $(NH_4)_2SiF_6$ позволило разработать основу для простой и высокоэффективной схемы переработки ильменитов гидродифторидом аммония.

В Томском политехническом университете был предложен и апробирован в укрупненных лабораторных масштабах способ селективного вскрытия коллективного титано-циркониевого концентрата с использованием фторидной технологии [5, 6].

Результаты исследований свидетельствуют о возможности создания эффективной комплексной технологии переработки коллективных ильменит-рутил-цирконовых концентратов с селективным постадийным извлечением оксидов и фторидов минералообразующих элементов. Реализовать разработанную схему возможно на Сибирском химическом комбинате и использовать технологическое оборудование, применяемое во фторидной технологии урана и циркония.

Таким образом, используя только один реагент, можно по малооперационным замкнутым схемам с высоким выходом извлекать не только редкие тугоплавкие металлы, но и золото и серебро из упорного и, возможно, техногенного сырья.

Интерес к процессам переработки, в частности, титансодержащих руд, не уменьшается, о чём свидетельствуют многочисленные публикации. Ильменит – трудновосстановимое соединение, монооксид железа в его составе не восстанавливается селективно, поэтому искусственный рутил дорог, а сернокислотная технология – одна из экологически напряжённых и чувствительных к примесям окрашивающих катионов. Вот именно поэтому «мягкая» (*низкотемпературная, с высоким выходом, одореагентная и замкнутая)* бифторидная технология должна пробить себе дорогу сразу и по многим направлениям благодаря своей универсальности.

К инновационным можно отнести и другие разработанные в последнее время технологии переработки нетрадиционных минеральных концентратов.

Алгаминское рудопроявление относится к одному из трех известных в мире циркониевых объектов, в рудах которых одновременно присутствуют основные циркониевые минералы – бадделеит и циркон, находящиеся в ассоциации друг с другом.

Особенностью этого оруденения являются формы нахождения циркониевых фаз, которые представляют собой тончайшие срастания микрокристаллов циркона и бадделеита (размерами порядка 200 ангстрем) с аморфными фазами, содержащими гидроксильную составляющую и карбонаты циркония (рис. 7) [1].

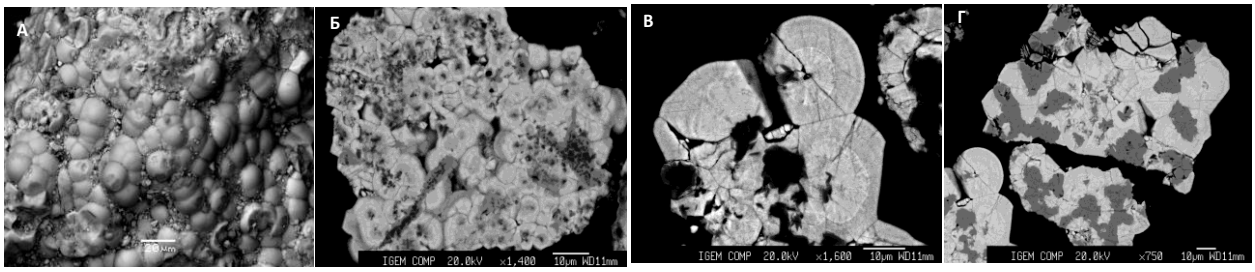



Рис. 7. Формы нахождения циркониевых фаз в породах рудопроявления Алгама.
А – колломорфные выделения криптокристаллических агрегатов циркониевых фаз (СЭМ);
Б – сингенетичное образование гидросиликатов, гидроксидов и карбонатов циркония в срастании с апатитом (мелкие черные кристаллиты), полированный шлиф; В – радиально-лучистое строение агрегатов циркониевых минералов, полированный шлиф; Г – сростки силиката и гидросиликата циркония (темные участки) с оксидами и гидроксидами циркония, полированный шлиф

Установлено, что концентраты гравитационного обогащения бадделеит-цирконовых руд отличаются переменным содержанием главных рудных минералов (циркона и бадделеита), сконцентрированных преимущественно в шламовом материале. В пробах в достаточно значительном количестве присутствует уран, входящий изоморфно в структуру циркониевых минералов, что не позволит избавиться от него в процессах технологической переработки.

Особенности состава и строения концентратов определили перспективу их переработки гидрометаллургическими методами. В ФГБУ "ВИМС" разработана рациональная схема переработки гравитационных концентратов обогащения с получением товарного цирконийсодержащего продукта, основными операциями которой являются: спекание концентрата при температуре 1050-1100°С, кислотное выщелачивание спека, сорбционное выделение урана из цирконийсодержащего раствора, осаждение вольфрамовой кислоты 25%-ным раствором аммиака с последующим получением вольфрамового ангидрида (табл. 4) [3]. Установлены основные параметры вскрытия концентрата обогащения, обеспечивающие селекцию кремния и получение растворов, пригодных для получения из них товарных соединений.

Таблица 4

Характеристика готовой продукции

| Наименование товарных продуктов | Выход от концентрата обогащения, % | Содержание основного компонента, % | Извлечение от концентрата обогащения, % |
|---|---|---|---|
| Диоксид циркония Цро-К (ГОСТ 21907-76) | 51,8 | 96,5 | 89,3 |
| Триоксид вольфрама (ТУ 1742-003-05783515-98) | 0,70 | 99,5 | 58,04 |
| Урановый химконцентрат | 0,04 | 75,0 | 73,0 |

В «Лаборатории инновационных технологий» Института химии АН Дальневосточного филиала (г. Владивосток) предложена альтернативная схема переработки концентрата гравитационного обогащения руды Алгаминского рудопроявления по бифторидной технологии. В результате получены высокочистый $ZrF_4$ и W-содержащий шлам [4].

Таким образом, сложный вещественный состав отечественных россыпей требует разработки более эффективных методов их переработки с применением новых процессов и аппаратов, что в конечном итоге может обеспечить решение проблемы промышленного использования россыпей с невысокими качественными характеристиками.

Перечень только основных технологических инноваций в переработке редкометалльно-титановых руд и минеральных концентратов показывает, что совершенствование технологий их производства – одна из наиболее ярких особенностей современного развития промышленности.

Технологические исследования обычно относятся к самой дорогостоящей части разрабатываемых проектов и последнее слово всегда остается за экономикой процесса.

**Литература**

1. Григорьева А.В., Левченко Е.Н., Магазина Л.О, Борисовский С.Е., Куликова И.М. Новый нетрадиционный тип циркониевого оруденения (рудопроявление Алгама). Материалы конференции «Месторождения стратегических металлов: закономерности размещения, источники вещества, условия и механизмы образования», посвящена 85-летию ИГЕМ РАН. М., ИГЕМ РАН, 2015. С. 186-187

2. Занавескин К.Л., Левченко Е.Н, Занавескин Л.Н., Масленников А.Н. Физико-химические основы разделения некондиционных продуктов обогащения титаноциркониевых россыпей Лукояновского месторождения. М.: Разведка и охрана недр. 2014. № 9. С. 30-35.

3. Лихникевич Е.Г., Левченко Е.Н., Якушина О.А., Фатов А.С. Принципиальная термохимическая технология переработки циркон-бадделеитовых концентратов. Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2016. № 3. С. 18-25.

4. Мельниченко Е.И. Фторидная переработка редкометалльных руд Дальнего Востока. / Владивосток: Дальнаука, 2002. – 260 с.

5. Рихванов Л.П., Бабенко С.А., Соловьев А.И. и др. Циркон-ильменитовые россыпные месторождения как потенциальный источник развития Западно-Сибирского региона. - Кемерово: САРС. 2001. – 214 с.

6. Соловьев А.И., Малютина В.М., Рихванов Л.П., Усманова Т.В, Бабенко С.А. Комплексная переработка коллективных рудных концентратов, выделяемых из песков россыпных ильменит-цирконовых месторождений. / Горный журнал. Специальный выпуск. Цветные металлы. 2006. №6. С. 52-56.

# НЕТРАДИЦИОННЫЕ ИСТОЧНИКИ КРИТИЧЕСКИХ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

***Е.Н. Левченко, Д.С. Ключарев***

*ФГБУ «ИМГРЭ», г. Москва*

Редкие металлы являются особо важными стратегическими материалами, обеспечивающими безопасность и обороноспособность государства и представляют основу для технологий XXI века. В настоящее время редкометалльная промышленность мира переживает период активного развития. Редкие металлы по объему продукции играют относительно небольшую роль в суммарной стоимости производимого минерального сырья, но они являются металлами наиболее передовых технологий и по темпам роста производства и потребления в странах с развитой рыночной экономикой опережают многие традиционные виды сырья.

Концепция «стратегических» и «критических» металлов сформировалась в конце двадцатого века применительно к обеспечению функционирования военной и гражданской промышленности на период войны. Эта концепция учитывала зависимость от импорта и, как следствие, затраты на производство внутри страны или невозможность покупки сырья за рубежом [12]. В этом определении термины «критические» и «стратегические» предельно сближены и отражена, прежде всего, позиция США в реалиях «холодной войны» и начинающейся глобализации. Вместе с тем, перечень «критических» и «стратегических» металлов зависит от рассматривающей его страны, т.е. при многих общих параметрах эти перечни будут различны.

Развитие промышленности и естественное выделение стран-производителей минерального сырья снивелировало различия между понятиями «стратегических» и «критических» металлов. Собственно «стратегическим» сырьём принято считать сырьё для нужд ВПК и сырьё, имеющее решающее значение для экономики, для которых угроза прекращения поставки может нанести серьезный экономический ущерб.

Спектр критериев отнесения к группе «критического» сырья, которое может и не быть стратегическим, существенно шире. Так, критические металлы необходимы для военных, промышленных или коммерческих целей: для производства возобновляемых источников энергии, национальной обороны, медицинских приборов; электроники; агрохимическое сырьё – для сельскохозяйственного производства. Для критического сырья возможны потенциальные перебои с поставками; для них, как правило, мало или нет удовлетворительных заменителей; отсутствие критического сырья может привести, и часто приводит, к нежелательным экономическим, прежде всего финансовым, или социальным последствиям [10].

Критические виды минерального сырья характеризуются следующими основными особенностями: малыми объемами производства по сравнению с объемами производства «основного» вида сырья; как правило, критические виды сырья добываются в качестве попутных компонентов, имеют специфические области применения, часто имеют высокие требования к химической чистоте и, как следствие, высокую стоимость.

В первой декаде двухтысячных годов ведущие страны мира стали вести работу по оценке «критичности» минерального сырья. Так, в декабре 2010 года Министерством энергетики США (DOE) был опубликован перечень критических видов минерального сырья. Методики оценки критических видов минерального сырья и перечни публиковались в США 2016 и 2018 годах [13].

В 2008 году в ЕС была образована специальная Рабочая группа по определению критического сырья, а в 2009 году – дополнительно консультативная группа по выявлению неэнергетического сырья, которое считается критически важным для ЕС. Основными критериями оценки были приняты экономическая значимость и риски прекращения поставок. В 2010 году был опубликован первый отчет – «Критическое сырье

для ЕС». С 2011 года Еврокомиссией принят трехлетний срок для обновления перечня критических металлов для экономики ЕС. К настоящему времени обновления публиковались в 2011 (14 металлов), 2014 (20 металлов) и в 2017 (27 металлов) годах (табл. 1).

Таблица 1

Сопоставление перечней критического и стратегического сырья для ЕС [9], США [11] и России*

| | РФ** | ЕС | | | США (USGS, 2018) |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 2011 | 2014 | 2017 | |
| Сурьма | + | + | + | + | + |
| Барит | - | - | - | + | + |
| Бериллий | + | + | + | + | + |
| Висмут | - | - | - | + | + |
| Бораты | - | - | + | + | - |
| Хром | - | - | + | - | - |
| Кобальт | + | + | + | + | + |
| Коксующийся уголь | - | - | + | + | - |
| Флюорит | - | + | + | + | + |
| Галлий | - | + | + | + | + |
| Германий | + | + | + | + | + |
| Графит | - | + | + | + | + |
| Гафний | - | - | - | + | + |
| Гелий | - | - | - | + | + |
| Индий | - | + | + | + | + |
| Магнезит | - | - | + | - | + |
| Магний | - | + | + | + | + |
| Ниобий | + | + | + | + | + |
| Металлы платиновой группы | + | + | + | + | + |
| Фосфатные породы | - | - | + | + | - |
| - | - | - | - | Фосфор | - |
| Скандий | + | - | - | + | + |
| Кремний | + | - | + | + | - |
| Тантал | + | + | - | + | + |
| РЗМ | - | Редкоземельные металлы (РЗМ) | Легкие РЗМ | Легкие РЗМ | - |
| | Тяжелые РЗМ | | Тяжелые РЗМ | Тяжелые РЗМ | - |
| Вольфрам | + | + | + | + | + |
| Ванадий | - | - | - | + | + |

* – показаны только совпадающие виды сырья в списках,

** – перечень основных видов стратегического минерального сырья РФ от 16 января 1996 года №50-р

Таким образом, для большинства развитых стран перечни критического сырья являются динамическими, обновляемыми через принятый временной интервал по набору критериев и определенной методологии. В этом заключается коренное отличие Перечня основных видов стратегического минерального сырья, принятого распоряжением Правительства Российской Федерации №50-р от 16 января 1996 года, согласно которому на протяжении более чем двадцати лет к стратегическим видам минерального сырья

отнесены литий, бериллий, тантал, ниобий, скандий, цирконий, германий и редкоземельные металлы иттриевой группы.

По сравнению с советским периодом истории, когда страна являлась одним из значимых производителей стратегических металлов и почти полностью обеспечивала свои нужды, новейший период истории России характеризуется резким падением уровня их производства (рис. 1). Вместе с тем, обеспечение экономики любой промышленно развитой страны РМ и РЗМ носит критический характер для национальной безопасности, а для России является важным условием модернизации промышленности. Без развития отечественной РМ и РЗМ промышленности невозможно полноценное внедрение 14 из 27 критических технологий, утвержденных Указом Президента Российской Федерации от 07 июня 2011 г. № 899.

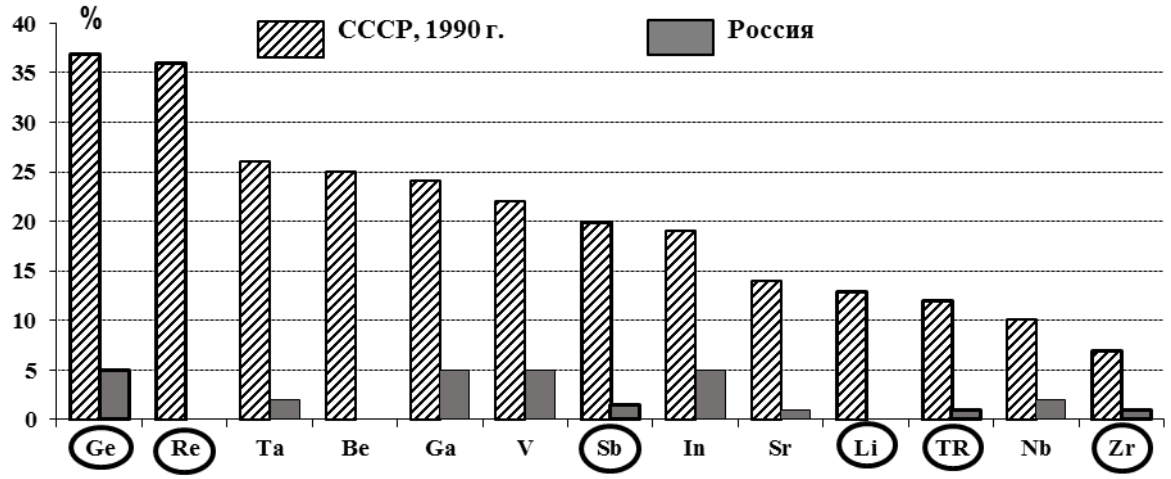



Рис. 1. Доля СССР и России в мировом производстве редких металлов, %

Месторождения редких (в том числе редкоземельных) металлов широко распространены на всей территории Российской Федерации. Часть из них (Li, Be, Sr, РЗЭ, Zr, Ta, Nb) образуют собственные месторождения, а остальные (Sc, Ga, Ge, Re и др.) являются рассеянными в рудах черных, цветных и благородных металлов и горных породах (угли, глины, сланцы и т.д.). По запасам редких металлов Россия занимает одно из ведущих мест в мире. Использование собственной МСБ в перспективе обеспечивает не только бюджетные поступления, но и занятость населения, рост социальной стабильности и защищенности в регионах.

Практически все редкие, в том числе и редкоземельные стратегические металлы в настоящее время не обеспечены собственной добычей сырья. По ряду металлов, например редкоземельным металлам иттриевой группы, литию, цирконию и рению Россия полностью зависит от импорта как по сырью, так и по готовой продукции. По этим металлам не удовлетворяются текущие и перспективные потребности промышленности (табл. 2, рис. 2). Несмотря на то, что по этим металлам балансовая обеспеченность запасами составляет 50 и более лет, обеспеченность активными, экономически выгодными для освоения запасами крайне низка.

Сложившаяся ситуация обуславливает высокий уровень зависимости внутреннего потребления от импортных поставок. По ряду металлов практически отсутствуют объекты, подготовленные для быстрого освоения.

Моделирование ситуации показывает, что по редкоземельным металлам иттриевой группы, литию, цирконию и рению возможный рост потребления этих металлов в России на ближнюю перспективу может компенсироваться внутренним производством сырья на уже известных месторождениях (табл. 3). Оценка на более длительный временной интервал показывает падение добычи. Известные месторождения не могут обеспечить

дальнюю перспективную потребность промышленности и необходим ввод в эксплуатацию новых объектов. Вместе с тем, попутное извлечение ряда металлов на уже действующих месторождениях (трубка Удачная, месторождения Хибинской группы, Михеевское и др.) позволило бы в близком будущем существенно сократить зависимость от внешних источников металлов и их соединений.

Таблица 2

Обеспеченность России критическими (стратегическими) металлами

| Металл | Обеспеченность России по текущему уровню производства | | Обеспеченность потребностей собственной товарной продукцией и сырьем | Проблемы освоения МСБ и возможные пути решения |
|---|---|---|---|---|
| | Общие запасы | Активные запасы | | |
| Рений | более 50 лет | 0 | Импорт сырья – 100% и товарной продукции | Необходим ввод в разработку Аксугского месторождения, организация извлечения Re на Михеевском месторождении, организация опытно-промышленных работ на Брикетно-Желтухинском месторождении |
| Литий | более 100 лет | 0 | Импорт концентратов – 100%. Экспорт товарной продукции (металл, гидроксид) | Необходима геолого-экономическая переоценка пегматитовых месторождений (в первую очередь Колмозерского), оценка объектов гидроминерального сырья |
| Германий | более 100 лет | Менее 30 лет (Павловское месторождение, участок «Спецугли») | Экспорт товарной продукции – 80%. Импорт продукции – 90% | Лицензированные объекты до настоящего времени не освоены |
| Цирконий | более 100 лет | Ковдорский ГОК – бадделеитовый концентрат; Туганское месторождение. | Экспорт бадделеитового концентрата – 95%, импорт цирконового концентрата – 95% | Лицензированные объекты до настоящего времени не освоены |
| Сурьма | 40 лет | 20 лет, месторождения Сарылах и Сентачан – 6 тыс. т сурьмы в концентрате. Производства из собственного сырья нет | Экспорт сурьмяного концентрата –100%, импорт товарной продукции – 100% | Нет поискового задела. Исчерпание активных запасов к 2030 г. |

Рис. 2. Обеспечение текущих потребностей России собственным сырьем

Таблица 3

Ожидаемый баланс потребности и добычи (производства) РМ
в рамках Стратегии развития МСБ РФ

| Металлы | Текущая и прогнозируемая потребность (степень обеспечения потребности добычей) | | |
|---|---|---|---|
| | 2018 | 2032 | 2062 |
| РЗМ, тыс. т $TR_2O_3$ | 2,5 (100%) | 20 (100%) | 100 (64%) |
| Литий, тыс. т | 1 (0%) | 10 (100%) | 80 (25%) |
| Цирконий, тыс. т концентрата | 14,5 (0%) | 75 (100%) | 250 (85%) |
| Рений, т | 2,5 (0%) | 25 (20%) | 35 (0%) |
| Германий, т | 7,5 (100%) | 20 (100%) | 60 (83%) |

Основная особенность минерально-сырьевой базы редких металлов в России – низкое, по сравнению даже с советским временем. потребление редких металлов и, как следствие, слабое использование минерально-сырьевого потенциала. И хотя по сравнению с зарубежными разрабатываемыми объектами руды отечественных месторождений сопоставимы по основным параметрам, а часто имеют более высокие содержания полезных компонентов, конкурентоспособность месторождений невысокая.

Крупные редкометалльные месторождения России расположены в неосвоенных или слабоосвоенных районах Якутии, Забайкалья, Иркутской области и Кольского полуострова. Большинство лучших объектов, имеющих промышленную значимость, лицензированы, но не осваиваются из-за относительно низкой рентабельности добычи и/или переработки, необходимости инвестирования «долгих денег» для организации попутного производства.

Тем не менее, часть редких металлов доступна для попутного извлечения, а для остальных существуют эффективные технологии переработки. Поэтому для редких металлов глубокая и комплексная переработка руд может не только обеспечить получение добавленной стоимости извлекаемых компонентов, но и превратить убыточные, по технико-экономической оценке, объекты в экономически эффективные.

По объему потребления редких металлов Россия во многие разы отстает от индустриально развитых стран (рис. 3). Так, потребление редкоземельных металлов в России сегодня не превышает 2-3 тыс. т в год в пересчете на РЗО. Отсутствие крупных стратегических потребителей на редкометалльную продукцию и производителей РМ полного цикла в России является сдерживающим фактором для освоения редкометалльных месторождений.

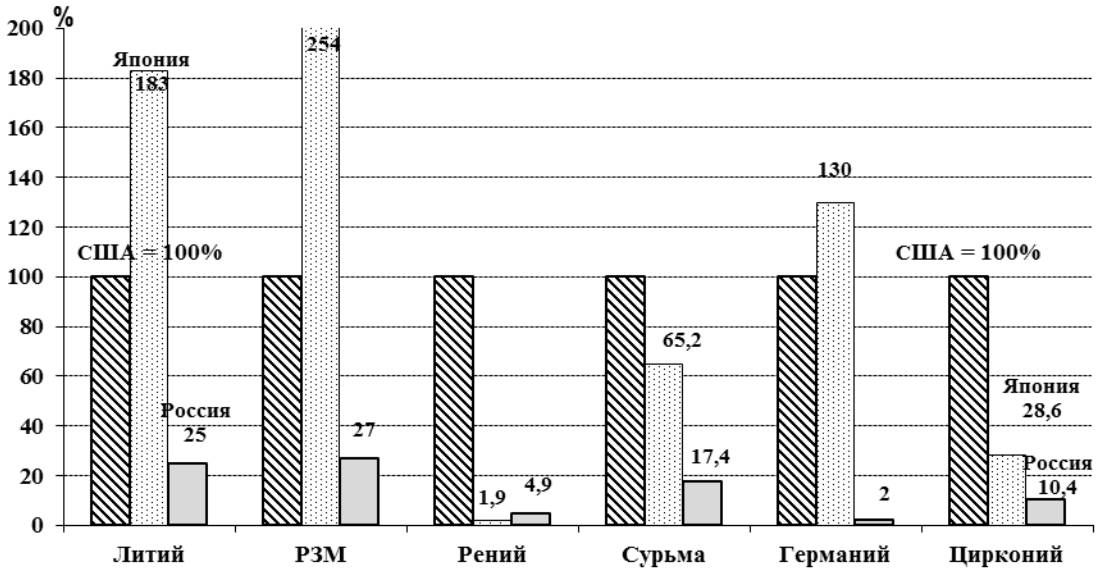



Рис. 3. Сравнительный анализ объемов потребления РМ
и сурьмы в России и зарубежных странах

Государственной программой Российской Федерации «Развитие промышленности и повышение ее конкурентоспособности на период до 2020 года» Мероприятием 15.2 «Развитие минерально-сырьевой базы РМ и РЗМ» предусмотрено преодоление сырьевых ограничений и сглаживание геологических и технологических рисков вовлечения в освоение отечественных месторождений редких и редкоземельных металлов (табл. 4, рис. 4).

Таблица 4

Сценарии и показатели развития РЗМ промышленности (Подпрограмма 15.2. Развитие промышленности редких и редкоземельных металлов)

| Показатели | Инерционный сценарий | Базовый сценарий | Оптимистический сценарий |
|---|---|---|---|
| Объем потребления РЗМ в 2020 году | 2-3 тыс. т | 5-7 тыс. т | 12-15 тыс. т |
| Требуемый объем производства РЗМ для полного удовлетворения потребностей | 6 тыс. т | 19,8 тыс. т | 27 тыс. т |
| Доля импорта в потреблении российских производителей в критических РЗМ | 0,65 | Не более 5 % | Не более 5 % |
| Объем экспорта РЗМ за рубеж | 4 тыс. т (La и Ce) | 13 тыс. т (La, Ce, РЗМ среднетяж. гр.) | 15 тыс. т (La, Ce, РЗМ среднетяж. гр.) |
| Доля мирового рынка в 2020 г. | 3% | 11% | 15% |
| Социальный эффект | | | |
| Создание высокотехнологичных рабочих мест в РФ | 6,0 тыс. | 16,5 тыс. | 18 тыс. |
| Подготовка квалифицированных кадров в РФ | 3,0 тыс. человек | 9,0 тыс. человек | 9,5 тыс. человек |

Рис. 4. Перечень редких и редкоземельных металлов, включенных в подпрограмму 15.2

Необходимость воссоздания редкометалльной отрасли в России диктуется необходимостью ликвидации зависимости отечественной промышленности от импорта стратегических редких металлов (в т.ч. РЗМ), а также для создания в России собственного производства высокотехнологичной продукции, конкурентоспособной на мировом рынке.

Из всего многообразия минерально-сырьевой базы России для ряда дефицитных металлов в последние годы возрастает роль техногенных и нетрадиционных источников редкометалльного сырья [5].

Так, для рения, кроме традиционных медно-порфировых (Ак-Сугское месторождение), молибденовых (Сорское и Агаскырское) и вольфрам-молибденовых (Коклановское) руд, потенциальными источниками могут стать инфильтрационно-полиметаллические руды Брикетно-Желтухинского месторождения; металлоносные сублиматы и, возможно, фумарольные газы вулкана Кудрявый; горючие сланцы Прибалтийского и Приволжского бассейнов.

Наиболее перспективным и подготовленным для первоочередного освоения является Брикетно-Желтухинское рений-уран-молибденовое пластово-инфильтрационное месторождение с утвержденными в 2016 г. запасами рения. Основные преимущества объекта – благоприятное физико-географическое положение и разработанная и апробированная технология селективного подземного выщелачивания рения.

Рениевое оруденение локализовано в рыхлых отложениях палеодолин. Носителями рения являются органическое (углистое) вещество, глинистые минералы и сульфиды. Соединения рения также присутствуют в растворенной форме в металлоносных растворах водоносного горизонта. Содержание рения в рудах месторождения составляет 0,005-3,3 г/т. Рений образует тела в подошвенной части сероцветной толщи палеодолин. Размах оруденения, оконтуренного по среднему содержанию Re > 0,5 г/т, достигает 30 метров.

Для рениевых руд Брикетно-Желтухинского месторождения разработана и апробирована технология скважинного подземного выщелачивания и извлечения Re и попутных компонентов.

Другой нетрадиционный источник рения связан с современной вулканической активностью. На Курильских островах выявлено около 20 проявлений рениевой минерализации самых различных типов. Среди них преобладают сублимационные серно-сульфидные, гейзеритовые и эпитермальные сульфидно-кремнистые. Существенные концентрации этого металла (до 3-12 г/т) отмечены также в отложениях термальных источников целого ряда геотермальных полей на островах Итуруп [8]. К сожалению, объемы таких пород невелики.

Наиболее известный рениевый объект Курил – вулкан Кудрявый на острове Итуруп. В ходе исследований проявлений вулкана Кудрявый геохимиками ИМГРЭ во

главе с Ф.И. Шадерманом было установлено, что фумарольные газы, кроме рения, содержат ряд других ценных элементов – индий, германий, золото, висмут.

В 1999 году был оформлен патент на изобретение «Способ извлечения рения и других металлов», описывающий процесс осаждения рения в виде летучего семивалентного оксида из вулканических газов на различных сорбентах (патент № 2159296 от 20 ноября 2000 года, правообладатели Ф.И. Шадерман, А.А. Кременецкий, Г.С. Штейнберг).

В 2000 году был поставлен натурный эксперимент по получению рения из вулканических газов вулкана Кудрявый. В 2003 году для доказательства возможности промышленной добычи рения из вулканических газов на вулкане Кудрявый в полупромышленном эксперименте была опробована технология по его извлечению из вулканических газов, показавшая возможность осаждения рения из вулканических газов на слое цеолита.

Динамические запасы рения в газовой фазе, утвержденные решением ЦКЗ МПР России (протокол от 08.07.2002 г., б/н) до сих пор представляются дискуссионными, так как данные о содержании рения в газах крайне противоречивы (табл. 5).

Таблица 5

Содержания рения в вулканических газах вулкана Кудрявый [3]

| Год, метод определения | 1995 г., адсорбционный | 2007 г., кинетический | 2007 г, ICP+ИНАА |
|---|---|---|---|
| Диапазон температур, °С | г/т | мг/т | |
| 440-450 | 1,57 | 2,4 | 0,06 |
| 540 | 0,57 | 1,0 | 0,05 |
| 600-620 | 2,51 | 1,3 | 0,02 |
| 600-620 | 0,83 | 1,1 | 0,04 |
| 700-730 | 2,47 | 6,8 | 18,03 |

Исследования содержаний рения в фумарольных газах, конденсатах и осадках конденсатов показали, что они составляют 0,02-6 мг/т, а вовсе не 1-5 г/т. Таким образом, суммарный вынос рения на вулкане Кудрявый оценивается в 30-60 кг/год, что существенно ниже динамических запасов, отмеченных в Государственном балансе полезных ископаемых [3].

Накопление рения происходит и на фумарольных полях в осаждающихся металлоносных сублиматах. Тут рений входит в состав молибденита, образует собственные минералы, прежде всего рениит и повеллит.

Для подтверждения возможности использования «твердой фазы» как источника рения, экспериментально была показана возможность совместного получения перрената аммония и оксида молибдена из металлоносных сублиматов прямыми химическими методами. Локализованные прогнозные ресурсы участка «Горячий купол», в авторской оценке специалистов ИМГРЭ, не превышают 1,3 тонны рения при среднем содержании 20 г/т; сходными объемами характеризуются «Рениевое поле» и остальные высокотемпературные поля кратерной части вулкана. Таким образом, суммарная оценка ресурсов рения в металлоносных сублиматах кратерной части вулкана Кудрявый не превышает 5 тонн.

Повышенные содержания редких элементов часто являются обычными для горючих сланцев. Так, потенциальным источником рения являются граптолитовые аргиллиты (диктионемовые сланцы) Прибалтийского сланцевого бассейна, где по результатам работ (ВСЕГЕИ, ИМГРЭ) были локализованы и апробированы прогнозные ресурсы рения категории $P_1$ в количестве 12 тонн при среднем содержании 0,112 г/т, и категории $P_2$ – 63 тонны при среднем содержании 0,132 г/т (протокол НТС ИМГРЭ №25 от 11.12.2014).

Зоны максимальных содержаний рения (более 0,35 г/т) формируют прерывистые линзы на фоне устойчивых средних концентраций 0,2 –0,3 г/т. Оруденение комплексное с ураном, редкоземельными металлами, металлами платиновой группы [1].

Основным носителем Re в горючих сланцах является органическое вещество сланцев, где рений находится в виде элементоорганических соединений [6]. Рений из элементоорганических соединений может быть извлечен в растворы в присутствии окислителей при повышенной щелочности выщелачивающего агента.

Экспериментальные исследования по извлечению редких металлов из сланцев Прибалтийского бассейна показали возможность совместного выщелачивания из сланцев комплекса полезных компонентов – рения, редкоземельных металлов, урана и др. [2].

Нетрадиционным источником лития для России является гидроминеральное сырье – промышленные подземные воды. В то время, как более 70% мировой добычи лития приходится на долю саларов Чили, Аргентины, Боливии, Китая и США, основные запасы лития России сосредоточены в пегматитовых месторождениях – Колмозерском, Вороньетундровском, Тастыгском, Улуг-Танзекском, Гольцовом; в грейзенах – Вознесенском, Пограничном.

На волне повышенного интереса к литию в России обратили внимание на многообразие гидроминеральных источников (табл. 6). Разработанные российскими учеными технологические решения позволяют рентабельно извлекать соединения лития из этого вида сырья.

Таблица 6

Основные типы перспективного гидроминерального сырья России

| Типы месторождений | Геохимический тип литийсодержащих рассолов минерализация, кг/м$^3$ | Содержание $Li_2O$, % масштаб | Другие полезные ископаемые | Примеры российских объектов |
|---|---|---|---|---|
| Глубокозалегающие рассолы нефтегазоносных провинций | Br-Li рассолы Cl-Na-Ca Cl-Ca-Na Cl-Ca 250-450 | 0,0*n до крупных | Sr, B, Br, Rb, Cs, хлориды Ca, Mg, Na, K | Ангаро-Ленский бассейн, Иркутский амфитеатр (Знаменское м-ние промышленных вод и др.), Непско-Ботуобинская провинция |
| Подземные воды нефтегазоконденсатных месторождений | Br-Li рассолы Cl-(Mg)-Ca-Na 100-350 | 0,008 не оценен | Sr, B, Br, Rb, Cs, хлориды Ca, Mg, Na, K | Нефтегазоносные провинции: Лено-Тунгусская, Прикаспийская, Предкавказская |
| Дренажные рассолы алмазоносных провинций | Cl-Ca 400 | 0,0*n не оценен | Br, Ca, Mg | Якутская алмазоносная провинция, трубка "Удачная" |

Основными проблемами переработки гидроминерального сырья в России являются отсутствие развитой МСБ (нет запасов, оценены и апробированы прогнозные ресурсы Ангаро-Ленского бассейна), отсутствие принятой методики оценки запасов; как результат – литий в гидроминеральном сырье не учитывается Государственным балансом полезных ископаемых.

О повышенном внимании к данному сырью и возможных изменениях в лучшую сторону свидетельствуют внесенные в «Закон о недрах» поправки, позволяющие вести попутную добычу гидроминерального сырья на углеводородных месторождениях.

Перспективным источником германия для России могут стать германиеносные лигниты Касской впадины в Красноярском крае. Перемытые углефицированные фрагменты древесины заполняют толщи слабосцементированных глинистых песков и песчаников, формируя в разрезе несколько горизонтов.

Наряду с простой схемой обогащения – достаточно отмывки древесных фрагментов от песка и глины; преимущество лигнитов заключается в минимальных концентрациях токсичных микроэлементов. Например, содержание серы в них существенно ниже уровня в бурых углях. При сжигании лигнитов осуществляется более глубокая очистка газовых выбросов от механической пыли (КПД = 99,8%) с минимальным воздействием выбросов пылевых частиц на окружающую среду. Способ сжигания определяет полный переход CO в $CO_2$.

Технологические характеристики германиеносных лигнитов как перспективного источника германия в настоящее время не до конца изучены. Сотрудниками Сибирского федерального университета, ОАО «Германий» и ООО «Березовское карьероуправление» проведены пилотные технологические исследования, позволяющие оценить возможность выделения германия из лигнитов в процессе их сжигания с целью отработки рабочих режимов, а в последующем – для промышленной технологии извлечения материала. Показано, что для достижения максимальной степени извлечения германия в газовую фазу, равной 94,0%, сжигание лигнита необходимо производить при следующих условиях: температура 1150 ÷ 1200°C; расход воздуха 4 л/мин*$см^2$; влажность лигнита 10%; размер частиц 3÷5 мм.

Эти исследования по сжиганию лигнитов и оценке распределения германия в газовой фазе и несгораемом остатке (золе) позволяют наметить решения по созданию промышленной технологии его извлечения.

Среди известных геолого-промышленных типов редкометальных кор выветривания первоочередной интерес как источник редкоземельных металлов представляют апогранитные коры выветривания или так называемые «ионные руды». Руды этого типа наряду с запасами гигантского месторождения бастнезитовых карбонатитов Баюнь-Обо позволили Китаю достигнуть 60% доли в мировых запасах и 90% – в мировой добыче.

В осадочном чехле и верхней части фундамента кайнозойских впадин Павловско-Раковской депрессии (Приморье) в серии компактных тел была выявлена редкоземельная минерализация нескольких типов, в том числе и нового, необычного, связанного с молодым базальтовым вулканизмом. При относительном сходстве с «ионными рудами» Китая среднее содержание РЗЭ в аргиллизированных базальтах на порядок выше, чем в китайских «ионных» рудах. Доля дефицитной иттриевой группы здесь также аномальна – 60-75 % [4].

Редкоземельные руды Павловской площади в подавляющем большинстве случаев сложены тонкодисперсными, размером первые микроны – десятки микрон, минералами. Основные собственные рудные минералы – кимурайт и Nd-лантанит, нотронит, локкаит, чёрчит. Значительная часть РЗМ сорбирована на глинистой фазе.

Содержания суммы РЗЭ в рудных телах Абрамовского рудопроявления варьируют от 0,05 до 1,4%, в том числе иттрия – от 0,025 до 1,02% [7].

Небольшие по запасам рудные тела площади относительно обогащены средними и тяжелыми лантаноидами и резко обеднены церием.

РЗМ легко выщелачиваются слабыми растворами кислот. Руды классифицируются как очень богатые ценные и сверхценные руды, в составе и стоимости которых иттрий и дефицитные лантаноиды играют главную роль.

Отдельного внимания заслуживают техногенные источники критических редких металлов.

Так, литиевые руды Вознесенского и Пограничного месторождений (Приморский край) представляют собой хвосты обогатительной фабрики, сложенные лепидолитом.

В пределах Куларского рудного района, расположенного в Якутии, практически на побережье Северного Ледовитого океана, развиты золотоносные россыпи с куларитом

(низкоториевым РЗМ монацитом). Россыпи приурочены к водотокам, размывающим сланцевые толщи, содержащие и золото и куларит, содержание которого в сланцах достигает первых кг/т.

Россыпи Центральная-Нижняя и Центральная-Верхняя в настоящее время отработаны и куларит с тонкодисперсным золотом концентрируется в хвостах промывки. Остальные россыпи не отрабатывались.

Куларит в россыпях встречается в виде сростков и самостоятельных индивидов различной степени окатанности. Содержание оксидов РЗМ в куларите превышает для лантана, церия и неодима 30%. Куларит в россыпях Куларского района концентрируется в различных классах крупности. Суммарное содержание РЗМ по классам превышает 7 кг/т, достигая 20 кг/т.

Значительные объемы редких металлов находятся в месторождениях бокситов, часто содержащих в виде сорбированных на глинистых минералах редкоземельные металлы и скандий. Содержания РЗМ в бокситах Тимана 33-1007 г/т, скандия – до 72,65 г/т (Сосьвинское). При условном бортовом содержании суммы РЗЭ+Y ≥500 г/т в корах выветривания выявлены рудные зоны со средними содержаниями от 523 до 2 616 г/т суммы РЗЭ+Y.

В среднем по бокситам, вмещающим и подстилающим породам средние содержания РЗО составляют 600 г/т, максимально достигая 3800-7900 г/т.

Сопоставление составов редкоземельных металлов в бокситовых рудах Тимана с китайскими месторождениями ионных руд показывает иное соотношение лантана-церия и остальных РЗЭ. По этим параметрам бокситы превосходят месторождение Ксанва, а от месторождения Лонгнан отличаются более разнообразным спектром тяжелых РЗЭ, на долю которых (с иттрием включительно) приходится 50% от суммы.

При переработке бокситов на глинозем практически весь объем редких металлов переходит в «красные шламы», формируя техногенные месторождения.

Потенциальным источником стратегических металлов могут стать и металлоносные нефти. Повышенные содержания рения характерны для высоковязких и полутвердых углеводородов (мальты, асфальтиты). В мальтах Ашальчинского месторождения в Татарстане отмечается 0,02 г/т рения. В битумных разностях Мордово-Кармальского месторождения (Татарстан) содержание рения составляет 0,1 г/т. В тяжелых фракциях выявлены концентрации рения от сотых долей г/т до 2 г/т.

При перегонке нефти часть рения концентрируется на катализаторах и может быть выделена. Значительные объемы вторичного рения России получают из этого источника.

Нефти различных нефтеносных провинций России, независимо от возраста, часто содержат широкий спектр металлов (табл. 7).

Таблица 7

Металлы в нефти и битумах нефтеносных провинций России

| Название провинции | Возраст | Сопутствующие редкие металлы |
|---|---|---|
| Северо-Кавказская | P-N | V, Ni, **Re** (Mo, Zn, Pb, Cu, Cr, Co, Au, As, **Sb**) |
| Волго-Уральская | P | V, Mo, As, Au, Ni, Sc, U, Hg, **Sb** (Cu, Pb, Zn, **Sb**, Ag, Tl, **Re**, Se) |
| Прикаспийская | N-Pg | V, Ni, Mo (As, Cu, Co, Pb, **Sb**, **Ga**, Ag, **Re**) |
| Енисейско-Анабарская | J-K | V, Ni, **Re** (Mo, Co, Cr, **La**, **Ce**, As, **Sb**, Au, Zn, Se, **Sc**) |

Несмотря на невысокие концентрации металлов, перспективность попутного получения редких металлов из металлоносных нефтей обуславливается значительными объемами переработки.

Таким образом можно отметить, что российская минерально-сырьевая база критических редких металлов имеет все предпосылки (геологические, технологические и экономические) для создания отечественного конкурентоспособного редкометалльного производства, способствующего инновационному развитию России, в том числе за счет использования нетрадиционных источников минерального сырья.

Для восстановления и развития российской редкоземельной промышленности необходимо принять ряд неотложных организационных мер, направленных на снижение фискальной нагрузки на производителей редкометалльной продукции, упрощение использования попутного и техногенного сырья.

Положительную роль в восстановлении редкометалльной отрасли должно сыграть создание предприятий полного цикла переработки редкометалльных руд от добычи до производства полного спектра продукции на основе частно-государственного партнерства (возможно с участием Госкорпораций).

Одним из приоритетов в государственной политике Российской Федерации должно стать становление и развитие редкометалльной и редкоземельной промышленности, интегрированной с отраслями производства конечной высокотехнологичной продукции, обеспечивающей устойчивое потребление редких металлов на начальных этапах становления производства. Но процесс этот должен быть обоюдным. В свою очередь, от недропользователей и производителей редких металлов необходимо повышение сортамента и качества производимых металлов и соединений при низком уровне отпускных цен.

**Литература**


1. Вялов В.И., Балахонова А.С., Ларичев А.И., Богомолов А.Х. Рений в диктионемовых сланцах прибалтийского бассейна. Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 4. Геология. 2013. № 2, с. 63-68.
2. Ключарев Д.С., Соесоо Алвар. Рудное будущее горючих сланцев. Разведка и охрана недр, 2019. №1, с. 57-62.
3. Кременецкий А.А., Чаплыгин И.В. Содержание рения и других редких металлов в газах вулкана Кудрявый (остров Итуруп, Курильские острова). Доклады Академии наук, 2010, том 430, № 3, с. 365-370.
4. Кременецкий А.А., Ключарев Д.С. Стратегические редкие и рассеянные элементы в месторождениях цветных, черных и благородных металлов. В сборнике материалов Всероссийской конференции «Месторождения стратегических металлов: закономерности размещения, источники вещества, условия и механизмы образования». ИГЕМ РАН, 25-27 ноября 2015 г.
5. Левченко Е.Н., Быховский Л.З., Спиридонов И.Г., Ключарев Д.С. Особенности учета запасов редких металлов. Разведка и охрана недр, 2019. № 1, с. 45-51.
6. Поплавко Е.М., Иванов В.В., Орехов В.С. Особенности металлоносности горючих сланцев и некоторые предположения об их генезисе // Геохимия. 1978. № 9, с.1411-1418.
7. Середин В.В., Кременецкий А.А., Трач Г.Н., Коваленко С.В., Семенов Е.Ф. Новый потенциально промышленный тип иттриевоземельной минерализации в Юго-Западном Приморье. Разведка и охрана недр. 2006. № 9/10, с. 37-42.
8. Чаплыгин И.В. «Рудная минерализация высокотемпературных фумарол вулкана Кудрявый (о. Итуруп, Курильские острова)». Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук. Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской Академии наук (ИГЕМ РАН) 2009.
9. Communication from the commission to the European Parliament, the council, the european economic and social committee and the committee of the regions on the 2017 list of Critical Raw Materials for the EU COM/2017/0490 final.
10. Critical metals handbook Edited by Gus Gunn British Geological Survey 2014 by John Wiley & Sons, Ltd.
11. Fortier, S.M., Nassar, N.T., Lederer, G.W., Brainard, Jamie, Gambogi, Joseph, and McCullough, E.A., 2018, Draft critical mineral list – Summary of methodology and background information – U.S. Geological Survey technical input document in response to Secretarial Order No. 3359: U.S. Geological Survey Open-File Report 2018-1021, 15 p., https://doi.org/10.3133/ofr20181021.
12. Strategic and critical nonfuel minerals: problems and policy alternatives. The Congress of the United States Congressional Budget Office, August 1983.
13. Assessment of critical minerals: updated application of screening methodology., A Report by the Subcommittee on Critical and Strategic Mineral Supply Chains Committee on Environment, Natural Resources, and Sustainability National Science And Technology Council., 2018.

# ПРОГНОЗНЫЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ВЫБОРА ТЕХНОЛОГИЙ ПЕРЕРАБОТКИ НИОБИЙ-РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ РУД КОР ВЫВЕТРИВАНИЯ

***Е.Г. Лихникевич, Е.Г. Ожогина***

*ФГБУ «ВИМС», г. Москва*

Редкометалльные руды относятся к наиболее сложным по вещественному составу видам минерального сырья, при технологических исследованиях которого возникают определенные трудности, связанные со специфическими особенностями состава руд месторождений различного генезиса. Основными минералогическими критериями при выборе технологий переработки редкометалльных руд являются:

- сложный морфоструктурный состав, переменный гранулярный состав, значительное количество тонкодисперсных, метаколлоидных образований, сформированных минеральными индивидами и агрегатами микро- и нанометрового размера; фазовая гетерогенность минеральных зерен, обусловленная различными причинами;
- переменный химический состав рудообразующих минералов, вызванный изоморфными замещениями атомов химических элементов в их кристаллической структуре;
- полиминеральный состав, связанный с одновременным присутствием минералов разных ассоциаций.

В большинстве своем руды ниобиевой, ниобий-редкоземельной специализации относятся к категории мелко-тонковкрапленных, нередко в них присутствуют тонкодисперсные системы полиминерального состава. Для руд типичен весьма сложный текстурный рисунок, обусловленный пространственным распределением минеральных агрегатов и развитием вторичных текстур.

Гетерогенность гранулярного состава отмечается в ниобий-редкоземельных рудах Томторского месторождения, сформированных несколькими полезными минералами: пирохлором, монацитом, ксенотимом и минералами группы крандаллита. Гранулярный состав этих минералов достаточно разнообразный, разнообразны и взаимоотношения минералов. Пирохлор – главный минерал ниобия, представлен кристаллами, обломками размером 0,001-0,5 мм и агрегатами, сформированными зернами размером первые микрометры. Иногда присутствуют зерна размером до 1,5 мм. Еще больше варьирует размер зерен монацита. Наиболее ранний монацит встречается в виде мельчайших включений размером 10-15 мкм в кристаллах пирохлора. Реликтовый монацит, унаследованный от латеритных охр, присутствует в виде зерен неправильной формы и агрегатов размером от первых микрометров до 3 мм, нередко корродирован минералами группы крандаллита. Помимо варьирующего гранулярного состава монацита установлено, что нередко сплошные агрегаты монацита в действительности имеют сложное внутреннее строение. Они сформированы длиннопризматическими кристаллами (размер по длинной оси 10-20 мкм, ширина десятые доли микрометра), беспорядочно ориентированными в пространстве, иногда приобретающими субпараллельную ориентировку или образующими сферолит. Нередко такие кристаллы монацита представляют собой полые трубки, поверхность которых осложнена более мелкими разноориентированными трубками или шиповидными наростами. Монацитовый агрегат представляет собой решетчатое, сетчатое, спутанно-волокнистое, сетчатое или ажурное образование. Минералы группы крандаллита, преобладающие в этих рудах, представлены тонкодисперсными метаколлоидными выделениями, в которых величина минеральных индивидов, по данным электронной микроскопии, обычно не превышает 1 мкм. Очень редко отмечаются зерна размером около 5 мкм.

Гранулярный состав полезных минералов неблагоприятен для обогащения руд механическими методами. Следует также учитывать фазовую неоднородность минералов (распад твердых растворов, сингенетичные включения, зональный рост, многократные

акты генерации, частичная перекристаллизация, твердофазовые вторичные преобразования и т.д.), а также дефектность зерен и агрегатов (трещиноватость, блочность, отдельность, пористость и пр.). Например, для пирохлора Томторского месторождения типично и зональное строение, и дефектность минеральных зерен.

Типичной особенностью минералов редкометалльных руд является их переменный состав, обусловленный, в первую очередь, изоморфными замещениями атомов химических элементов в кристаллической структуре. Изменчивость состава минералов отмечается не только в рудах месторождений разных промышленных типов, отличающихся условиями образования, но и в рудах однотипных месторождений и даже в рудах одного месторождения. Стадийность рудообразования приводит к появлению нескольких генераций или разновидностей одних и тех же минералов, отличающихся морфологией выделения, составом, строением и физическими свойствами.

Примером изоморфизма в минералах являются минералы руд Томторского месторождения. Замещение катионов кальция и натрия на стронций, барий и свинец определяют четыре разновидности пирохлора – от первичного неизмененного Ca-Na-пирохлора I, гипергенно измененного Sr-Ba-пирохлора II, интенсивно измененного Pb-пирохлора III и IY, различающегося содержанием свинца  всегда встречающегося в весьма тесной ассоциации. В минералах группы крандаллита прослеживаются изоморфные замещения во всех группах катионов (структурных позициях). В группе A катионы Ca, Sr, Ba, La, Ce и др., в группе B может иметь место частичное замещение Al на $Fe^{3+}$, а в группе X – P на S, C, As. Катионы группы A определяют минеральные виды, являющиеся крайними членами ряда: крандаллит (Ca), гояцит (Sr), горсейксит (Ba) и флоренсит (Ce, La). В действительности минералы группы крандаллита имеют смешанные составы, доминируют при этом минеральные фазы промежуточного состава между флоренситом и гояцитом.

Особенностью томторских руд является присутствие в них циркониевого ксенотима. Образование циркониевой разновидности ксенотима связано с изоструктурностью ксенотима и циркона, обусловленной вхождением циркония в структуру ксенотима. Это подтверждается прямой корреляцией между содержаниями $ZrO_2$ и $SiO_2$ в ксенотиме и обратной корреляцией Zr+Si и Y+P.

Редкометалльные руды, за редким исключением, комплексные полиминеральные образования, в которых полезные минералы могут быть представлены несколькими минеральными видами, тесно ассоциирующими между собой и встречающимися в переменном количестве. Различные минералы каждого металла обладают собственными физическими (технологическими) свойствами, которые нередко существенно отличаются, поэтому требуются разные технологии переработки руд.

Полиминеральные руды латеритной коры выветривания Чуктуконского месторождения имеют существенно гетитовый состав. Содержание гетита варьирует в значительных пределах и иногда достигает 70%. В формировании руд принимают участие более 20 минералов. Редкоземельные минералы представлены Ce- и La- монацитом, ксенотимом, церианитом и минералами группы крандаллита. За редкометалльную специализацию руд отвечает вторичный пирохлор, представленный несколькими разновидностями (стронциево-цериевой, стронциево-бариевой, стронциевой и смешанной барий-церий-стронциевой). В переменном количестве отмечаются оксиды, гидроксиды марганца и каолинит. Особенностью руд является практически постоянное присутствие пленок гетита на зернах монацита, которые «затушевывают» технологические свойства этого минерала. Рудные минералы тесно ассоциируют друг с другом и породообразующими фазами, образуют сложные по составу полиминеральные агрегаты, нередко отличающиеся высокой дисперсностью.

Более сложным составом отличаются руды Томторского месторождения, в формировании которых принимают участие более 80 минералов, главные и второстепенные среди которых: оксиды (пирохлор, ильменорутил, рутил, гетит, гематит),

фосфаты (монацит, минералы группы крандаллита, апатит, ксенотим), карбонаты (сидерит), слоистые алюмосиликаты (каолинит, иллит), сульфиды (пирит, марказит, халькопирит, сфалерит, галенит). Большая часть руд представлена тонкодисперсными агрегатами сложного минерального состава.

Ниобий-редкоземельные руды отличаются переменным, в целом весьма тонким гранулярным составом со значительной долей дисперсного материала микро-нанометрического размера. Для них типичен полиминеральный состав, обусловленный одновременным присутствием нескольких полезных минералов, ассоциирующих друг с другом и породообразующими фазами в различных сочетаниях и количественных соотношениях. Также особенностью руд являются широко развитые в минералах изоморфные замещения. Все это в совокупности негативно влияет на обогащение ниобий-редкоземельных руд механическими методами, делая их практически необогатимыми. В то же время именно эти минералогические особенности руд определяют возможность применения при их переработке методов пиро-гидрометаллургического передела, позволяющих получить продукцию широкого ассортимента и требуемого промышленностью качества.

# ПРОГНОЗ ШАМАНСКОГО МАССИВА НА ХРОМИТИТЫ И УЛЬТРАБАЗИТЫ СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ

***И.Ю. Лоскутов, В.С. Старосельцев***

*АО «СНИИГГиМС», г. Новосибирск*

Оценка прогнозной хромитоносности Шаманского массива (Забайкалье) по различным критериям, в том числе петрохимическим, проводилась несколько раз [6,8,10]. Была дана как общая оценка его потенциала, так и частичное выделение поисковых площадей при двухмерной обработке силикатных анализов.

Основы прогноза базируются на мультипликативном петрохимическом показателе, разработанном ещё в конце прошлого века по эталонным объектам Урала [1,3].

**Решаемые задачи на основе метода**

**1. Выделение наиболее перспективного объекта** для детальных работ на основании имеющихся петрохимических данных по различным массивам региона в совокупности со всей имеющейся геологической информацией.

**2. Выделение перспективных участков** для поиска хромитовых руд в пределах гипербазитового массива.

Необходимые данные – силикатные анализы гипербазитов, выполненные по сравнительно равномерной сетке опробования, с соответствующей привязкой точек отбора проб. Параметры сети опробования определяются масштабом работ и размером объекта. В идеальном случае, при наличии проб по профилям скважин и/или расчлененном рельефе (наличие третьей координаты точки) – возможно прогнозирование перспективных участков на глубину.

**Краткое описание методики**

В каждой пробе силикатным химическим анализом определяются содержания $SiO_2$, MgO, FeO, $Fe_2O_3$ (упрощенная схема) и дополнительно $TiO_2$, $Al_2O_3$, MnO, $Cr_2O_3$, ППП. (полный вариант). Далее рассчитывается комплексный показатель $Z_0$:

1) $Z_0= y_1M-y_2h-y_3$;

2) $Z_0=x_1M-x_2h-x_3SiO_2-x_4TiO_2+x_5Al_2O_3-x_6Fe_2O_3+x_7FeO-x_8MnO+x_9MgO+x_{10}Cr_2O_3-X_{11}$,

где $y_{1-3}$, $x_{1-11}$ – константы, $M=MgO/SiO_2$, $h=Fe_2O_3/(Fe_2O_3+FeO)*100\%$, содержание окислов даны в массовых процентах. Положительные величины свидетельствуют о наличии хромитоносных (вмещающих хромитовые руды) пород. Построение изолиний параметра (как для двухмерного, так и для трёхмерного опробования) позволяет выделить перспективные участки по положительным аномалиям.

Уравнения рассчитаны методом линейных дискриминантных функций по данным более чем 300 полных силикатных анализов Уральской складчатой области. Эффективность методики 90-95% (теоретическая ошибка 5-10%), что иллюстрируется на примере опробования серпентинитов одной из скважин Кемпирсайского массива (рис.1).

Впервые апробация методики была проведена на Тогул-Сунгайском массиве (Салаир), где на трех выделенных перспективных площадях в двух из трех заверочных скважинах (300 м) подсечены зонки (до 5 см) со сливным и густовкрапленным хромитовым оруденением [2].

Помимо этого, по литературным данным были оценены массивы: Эргакский [5, 11], Калнинский (Саяны) [4], Рай-Из, Сыум-Кеу (Полярный Урал), Шаманский (Забайкалье) [6, 8, 10]. Установлена хорошая сопоставимость известных рудопроявлений с расчетными потенциально перспективными площадями.

Последний из массивов представляет наибольший интерес в Сибирском федеральном округе на предмет выявления промышленных запасов хромовых руд (рис. 2).

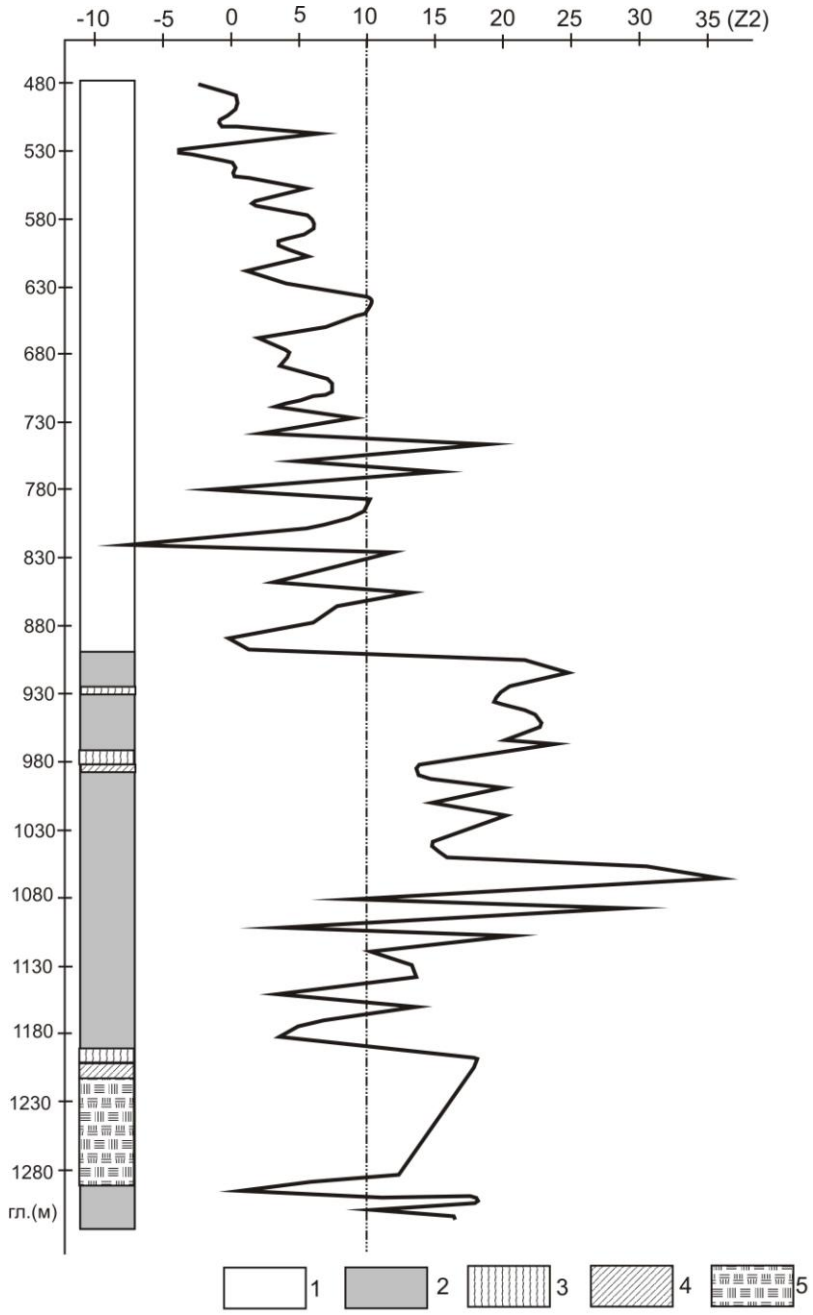



Рис. 1. Изменение дискриминатора хромитоносности в СКВ. 245. Кемпирсайский массив.
1 – надрудный горизонт. 2 – рудный горизонт. 3-5 тела хромититов с содержанием $Cr_2O_3$
3 – 10-30%; 4 – 30-45%; 5 – 45%

Данный массив предлагается нами [7] для поисковых работ на основе многочисленных признаков, в том числе и как имеющий наибольшую площадь (около 100 км$^2$).

Для выделения в массиве перспективных блоков необходимо выполнить трехмерный обсчет данных, что ранее не делалось, желательно на основе «свежего» петрохимического опробования. Это позволит выделить блоки для проведения буровых либо горновзрывных работ. Площади поиска сокращаются таким образом в десятки раз.

Петрохимические исследования массива на современном уровне с привлечением ранее полученных данных позволят локализовать поисковые участки на хромовую руду с вероятностью, близкой к 90 %. Помимо хромититов, вероятно присутствие вблизи этих площадей россыпных месторождений платиноидов с платино-палладиевой специализацией.

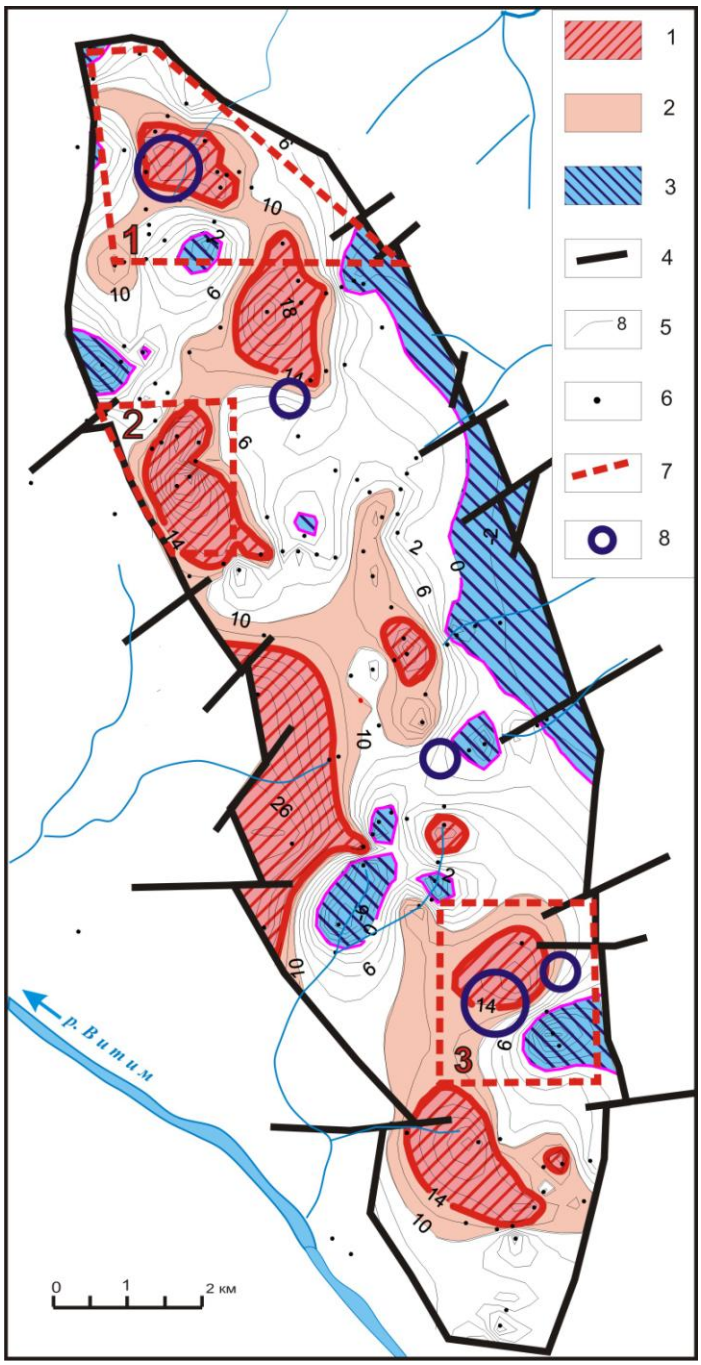



Рис. 2. Карта прогнозной хромитоносности Шаманского массива (двумерная обработка).
1 – наиболее перспективные площади (Z>14); 2 – перспективные участки (Z>10); 3 – потенциально безрудные участки (Z<0); 4 – контуры массива; 5 – изолинии дискриминатора хромитоносности и их значения; 6- точки петрохимического опробования – 150 шт. [9]; 7 – перспективные поисковые участки [7]; 8 – точки с подсчитанными ресурсами руд (Госгеолкарта 2000, 2007)

Ультраосновные породы тесно ассоциированы с базальтовой магмой и, соответственно, особенности гипербазитовых тел обрамления Сибирской платформы не могут не зависеть от строения и образования её базитовой компоненты.

Вопрос о формировании на платформе пикритовых долеритов в дифференцированных рудоносных тоналитах решается неоднозначно. Наиболее распространены две точки зрения на их образование. Согласно одной из них, они образуются в результате дифференциации при остывании мощных трапповых интрузий; по другой – в результате завершающего внедрения ультрабазитовой магмы. Наличие близких по составу пикритовых базальтов, развитых только над рудоносными интрузиями или в непосредственной близости от них, свидетельствуют, скорее всего, о большей обоснованности второй версии [9]. В Талнахско-Октябрьском месторождении, наиболее богатом из открытых в Норильском районе, толщина жил сплошных руд в его подошве достигает 48 м, а в расположенном юго-юго-восточнее месторождении Норильск 1 лишь единичные рудные жилы достигают 5 м.

Площадь самой крупной гулинской интрузии, расположенной на противоположном северо-восточном краю трапповой Тунгусской провинции превышает 500 км$^2$. В ней ультраосновные породы резко преобладают над щелочными. Её формирование начинается с наиболее богатых оливином разностей, которые сопровождаются линзовидными и жильными карбонатами, вероятно, метасоматического или даже магматического происхождения. С этими интрузивными комплексами связаны нефелин, флогопит, апатит, титаномагнетит.

Намечается другая особенность историко-геологического размещения очагов ультрабазитового магматизма. Все его проявления приурочены к бортовым зонам рифейских прогибов: Приенисейского перикратонного и Ангаро-Котуйского внутриплатформенного. Именно в таких зонах наблюдается градиентное погружение поверхности Мохоровичича, они чаще могли способствовать более глубокому зарождению магматического расплава, поступившего к поверхности в позднепермское-раннетриасовое время. Учитывая отмеченное выше расположение ультраосновных и ультраосновных щелочных интрузий и связанных с ними полезных ископаемых на градиентных бортовых зонах глубоких рифейских прогибов, можно с учетом последних результатов сейсморазведки МОГТ с 15 до 20 и более секунд предварительно наметить зоны возможного формирования таких интрузий. Наиболее вероятны они в зонах сочленения Ангаро-Котуйского рифтогенного прогиба с Байкитской и Непско-Ботуобинской антеклизами.

**Литература**


1. Лоскутов И.Ю., Велинский В.В. Петрохимические критерии оценки хромитоносности альпинотипных гипербазитов // Геол. и геофиз., 1989, № 12. С. 60-70.
2. Лоскутов И.Ю. Альпинотипные гипербазиты Центрального Салаира. Новосибирск, 1993. автореф. к.г.-м.н. 21 с.
3. Лоскутов И.Ю. Петрохимический метод поиска хромитовых руд в альпинотипных серпентинитах. Геология и минерагения Сибири. Новосибирск, 2010, СНИИГГиМС, с. 129-133.
4. Лоскутов И.Ю., Чернышов А.И., Кичеева А.В. Связь химизма и рудоносности гипербазитов Калнинского массива (Западный Саян) // Вестник Томского Государственного университета. 2015. № 400, С.366-370.
5. Лоскутов И.Ю., Долгушин С.С. Особенности химизма хромитоносных гипербазитов Эргакского массива. // Всероссийская конференция «Рудообразующие процессы: от генетических концепций к прогнозу и открытию новых рудных провинций и месторождений» к 100-летию со дня рождения академика Н.А.Шило (1913-2008) 29 октября – 1 ноября 2013, г. Москва, ИГЕМ РАН. С.46.
6. Лоскутов И.Ю., Асосков В.М. Оценка потенциальной хромитоносности Шаманского гипербазитового массива. Руды и металлы. №6, 2010, с. 32-36.
7. Минерально-сырьевые ресурсы Читинской области (инвестиционные предложения). Чита. 2003. 134 с.
8. Перспективы создания базы хромового сырья Сибири (В пределах Сибирского Федерального округа) С.С. Долгушин, В.В. Жабин, И.Ю. Лоскутов, О.Г. Садур. Новосибирск, 2019. 240 с.
9. Старосельцев В.С. Ультрабазит-базитовые комплексы Сибирской платформы. Тектоника, магматизм и геодинамика Восточной Азии. VII Косыгинские чтения (материалы всероссийской конференции, 12-15 сентября 2011 г., г. Хабаровск, 2011, с. 620-632.
10. Чернышов А.И., Лоскутов И.Ю., Пугачева Е.Е. Потенциальная хромитоносность пластически деформированных ультрамафитов Шаманского массива (СВ Прибайкалье) // Петрология магматических и метаморфических комплексов. Вып. 10. Томск, 2018. С. 423-427.
11. Чернышов А.И., Лоскутов И.Ю., Кичеева А.В., Подлипский М.Ю. Потенциальная хромитоносность ультрамафитов Эргакского массива (Западный Саян) // Руды и металлы. 2018. № 1. стр. 47-53.

# ПИЖЕМСКОЕ ТИТАНОВОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЕ, ОСОБЕННОСТИ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ И СОСТАВА РУД

***А.Б. Макеев[1], Г.Б. Садыхов[2]***

*1 – ИГЕМ РАН, АО «РУСТИТАН», г. Москва,*
*2 – ИМЕТ РАН, г. Москва*

Два крупнейших титановых месторождения – Пижемское и Ярегское, залегающих в сходных геологических обстановках и расположенных одно в пределах Среднего, а другое Южного Тимана на расстоянии примерно 230 км друг от друга, составляют главную потенциальную промышленную базу коренных титановых месторождений России. Особенности геологического строения Пижемского титанового месторождения наглядно показаны на геологической карте (рис. 1) и геологическом разрезе (рис. 2). Титаноносная малоручейская толща с угловым несогласием залегает на рифейских глинистых сланцах $PR_3lv$, погружается под углом $7^o$ на С-В и также с угловым несогласием перекрывается терригенно-осадочными и вулканогенно-осадочными породами среднего-верхнего девона.

Среднее содержание $TiO_2$ в пижемских сероцветных песчаниках средней малоручейской толщи ($mr^2$) – 5.3 мас.%, при средней мощности пласта 6 м в красноцветных песчаниках нижней малоручейской толщи ($mr^1$) – 3.5 мас.% (35 м). На восток и северо-восток мощность пластов значительно увеличивается до 40 и 100 м соответственно. Существенной особенностью обоих месторождений является нестандартный для промышленного освоения состав титановых руд, сдерживающий до недавнего времени их освоение. Основной титановой компонентой обоих месторождений является композитная фаза лейкоксена, состоящая из сагенитовой решетки рутила с многочисленными микровключениями (1−50 мкм) кварца (15−40 мас.%). Если в Ярегском нефтетитановом месторождении лейкоксен главная титановая фаза, то в рудах Пижемского месторождения диагностировано 40 минералов и их разновидностей: ильменит, пикроильменит, рутил, Fe-рутил, псевдорутил – $(Fe^{2+},Fe^{3+})_{2-n}Ti_3O_9*SiO_2$, лейкоксен – $TiO_2*SiO_2$, Nb-рутил («ильменорутил»), Ta-Nb-рутил («стрюверит»), колумбит, циркон, монацит, куларит, ксенотим, флоренсит, хромит, алюмохромит, хромпикотит, герцинит, гематит, сидерит, пирит, арсенопирит, силицид железа, муассонит (SiC), кварц, апатит, турмалин (шерл, дравит), амфиболы (5 видов), гранат (ряда кноррингит–пироп–мейджорит–альмандин), слюда ФАСИ (ряда флогопит–аннит–сидерофиллит–истонит), гидромусковит (серицит), каолинит, хлорит (шамозит) [2]. Типичная структура титановой руды показана на рис. 3. Главные рудные титановые минеральные фазы – лейкоксен и псевдорутил – не имеют строгой сортировки и ориентировки в пространстве, как и остроугольные зёрна кластогенного кварца. Цементом рудных песчаников являются гематит, сидерит, гидромусковит, каолинит. Сидерит нередко образует тонкие прожилки толщиной до 1–2 мм.

Видовой состав титановых фаз Пижемского месторождения сложнее, чем Ярегского: присутствуют все промежуточные минеральные фазы, указывающие на направление и стадии высокотемпературного преобразования первичного титанового минерала, которым был ильменит: ильменит → Fe-рутил → псевдорутил → лейкоксен + сидерит + рутил [1-3].

Соотношение титан-железистых фаз в пижемских рудах удалось установить с помощью мёссбауэровской спектроскопии (рис. 4), магнитный концентрат содержит псевдорутил, Fe-рутил и ильменит в соотношении – 10:3:2 [3], оно несколько меняется в мелких классах.

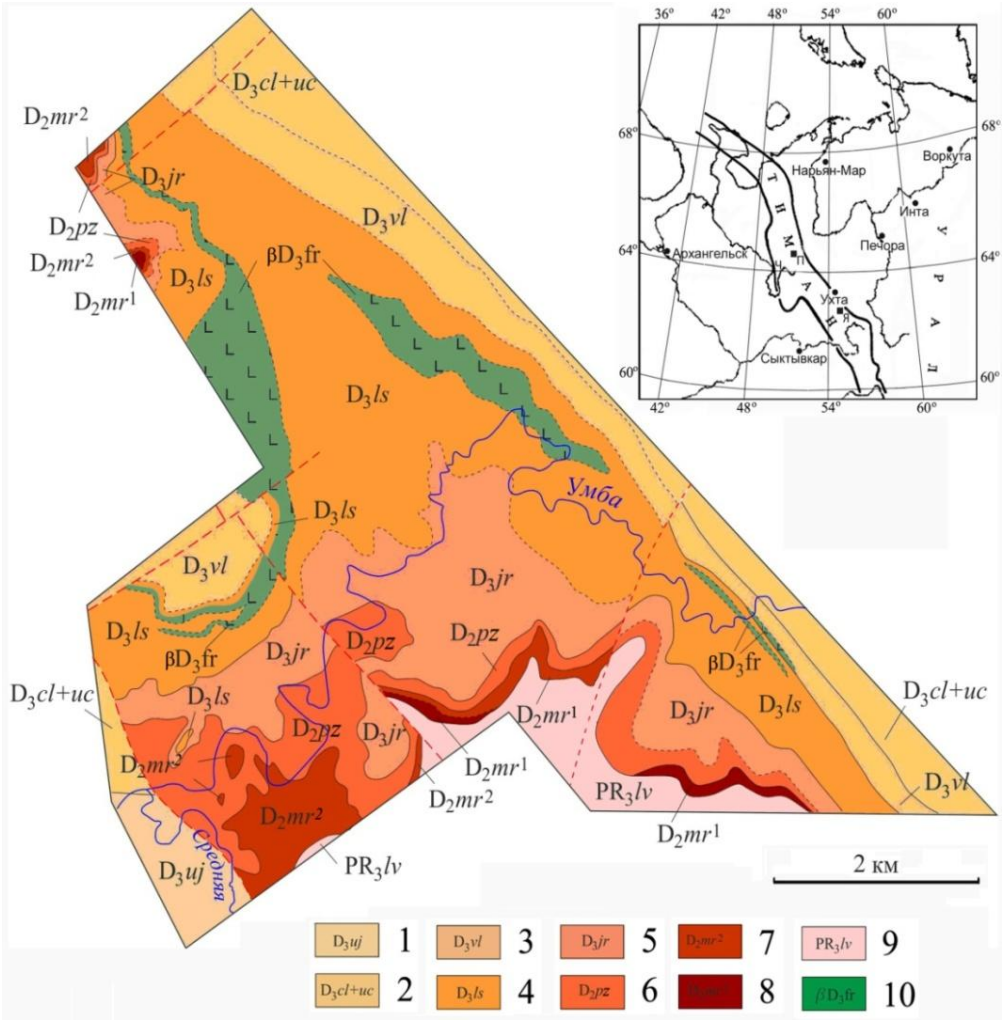



Рис. 1. Геологическая карта южной части Пижемского месторождения в границах лицензионного участка ЗАО «РУСТИТАН» (по материалам ФГУНПП «Аэрогеология», 2015). Во врезке схема расположения Пижемского месторождения, Республика Коми.
1 – устьярегская свита (песчаники, алевролиты, мергели, глины, реже известняки); 2 – устьчиркинская и цилемская свиты (песчаники, аргиллиты); 3 – валсовская свита (туфы, базальты, туфопесчаники, туфоаргиллиты); 4 – лиственничная свита (алевролиты, глины, песчаники); 5 – яранская свита (песчаники с прослоями гравелитов, алевролитов, аргиллитов); 6 – пижемская свита (кварцевые песчаники с прослоями аргиллитов, гравелитов, конгломератов, конглобрекчий); 7 – малоручейская толща, верхний и средний пласты (сероцветные каолинизированные титаноносные песчаники с прослоями алевролитов); 8 – малоручейская толща, нижний пласт (красноцветные каолинизированные, сидеритизированные, гематитизированные и серицитизированные титаноносные песчаники, алевролиты, а также гравелиты в базальных слоях); 9 – вымская серия, лунвожская свита (сланцы кварцево-глинистые с прослоями алевролитов и песчаников); 10 – базальты. Во врезке: П – Пижемское, Я – Ярегское титановые месторождения, Ч – гряда Четласский Камень

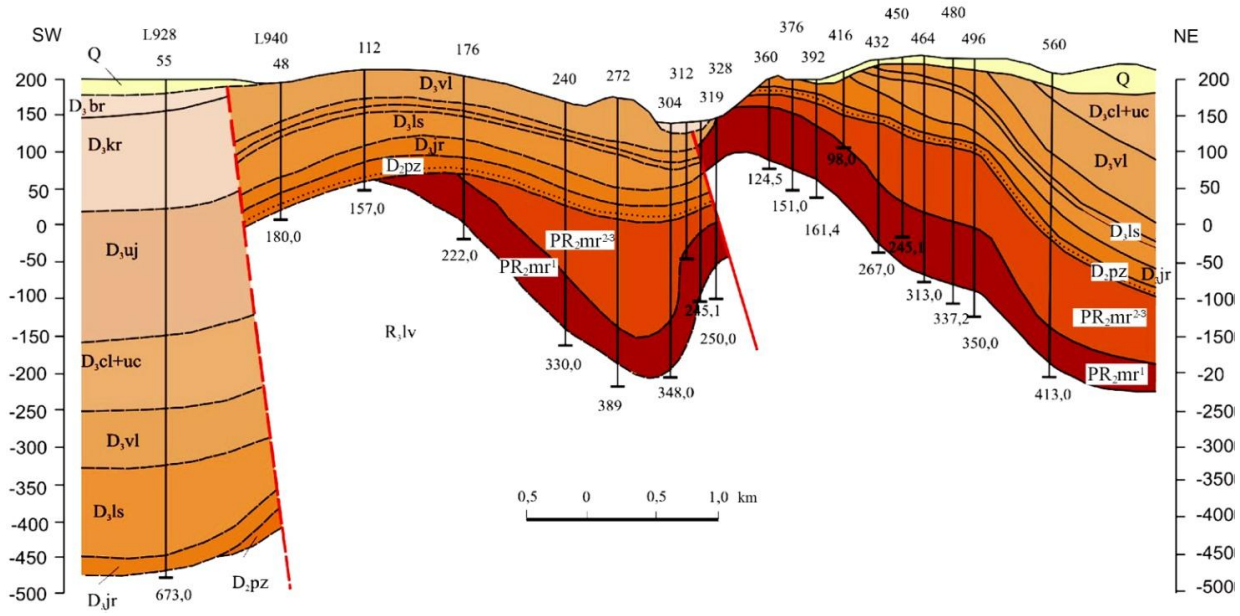



Рис. 2. Геологический разрез через Пижемское титановое месторождение (по материалам УГРЭ «Ухтагеология», 1992). Разрез проходит по направлению ЮЗ-СВ вблизи северной рамки геологической карты. Условные обозначения на рис. 1

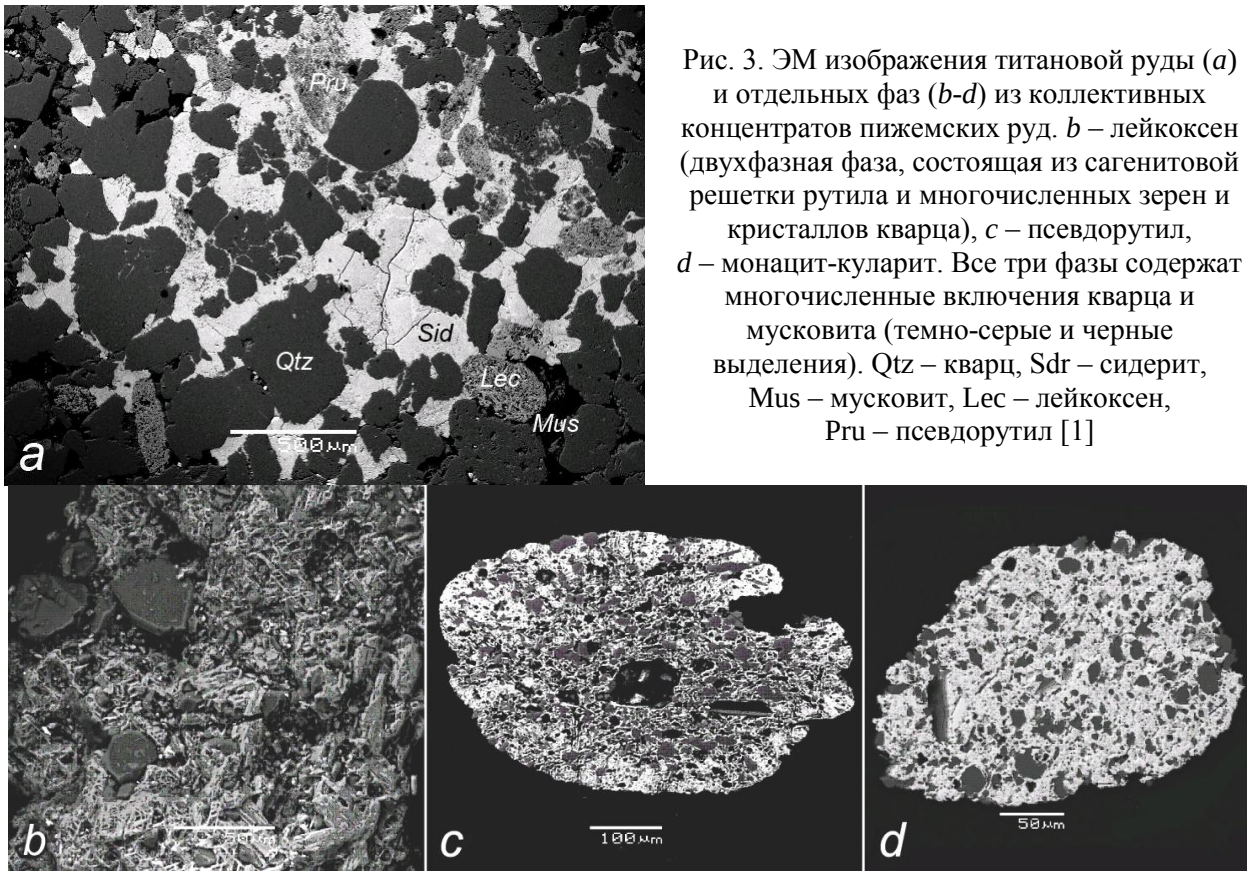



Рис. 3. ЭМ изображения титановой руды (*a*) и отдельных фаз (*b*-*d*) из коллективных концентратов пижемских руд. *b* – лейкоксен (двухфазная фаза, состоящая из сагенитовой решетки рутила и многочисленных зерен и кристаллов кварца), *c* – псевдорутил, *d* – монацит-куларит. Все три фазы содержат многочисленные включения кварца и мусковита (темно-серые и черные выделения). Qtz – кварц, Sdr – сидерит, Mus – мусковит, Lec – лейкоксен, Pru – псевдорутил [1]

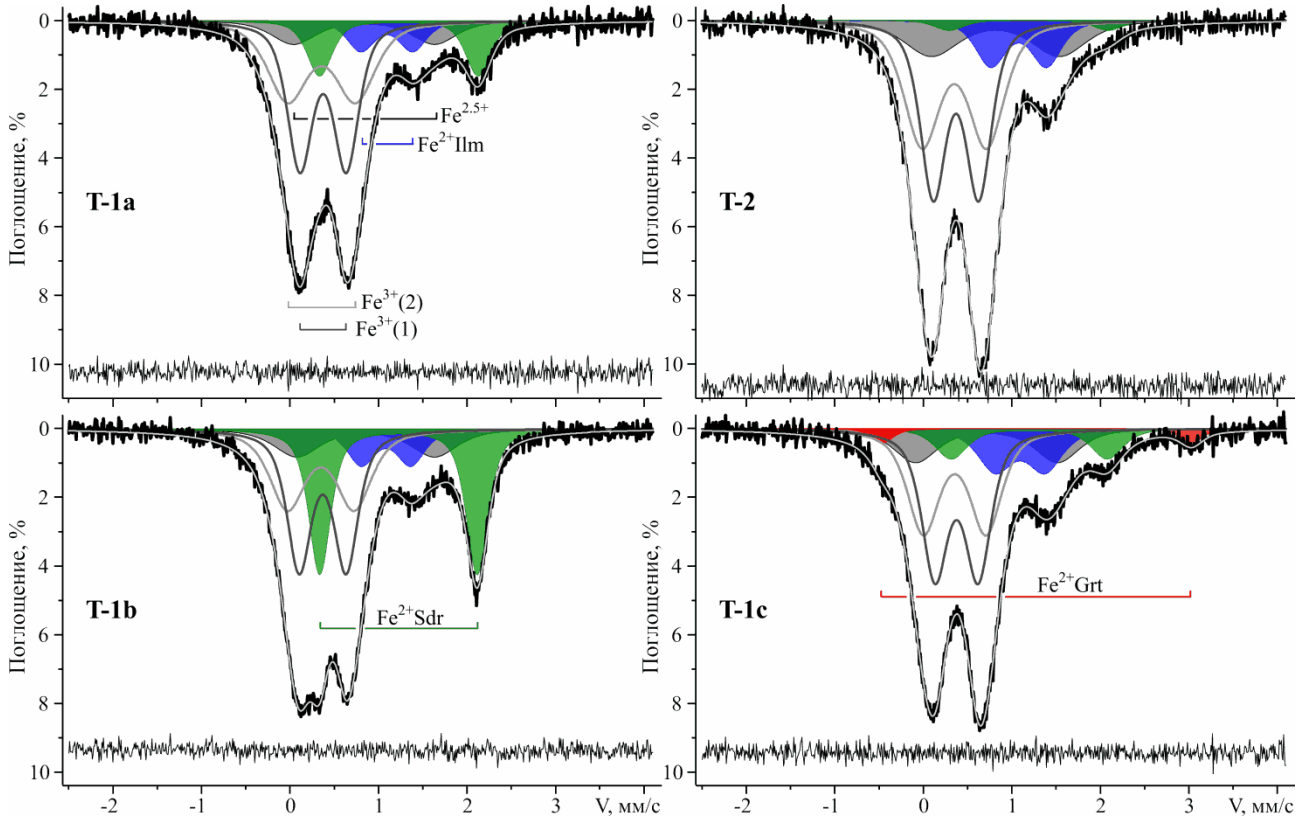



Рис. 4. Парамагнитные части мёссбауэровских спектров концентратов и их декомпозиция. Дублеты сидерита окрашены зеленым, ильменита – синим, граната – красным, два пустых {$Fe^{3+}$(1) и $Fe^{3+}$(2)}и серые ($Fe^{2.5+}$) отнесены к псевдорутилу. В нижней части приведена разность экспериментального спектра и расчетной суммы выделенных дублетов [1]

Псевдорутил (основная фаза магнитного концентрата пижемских руд) также содержит в своем объеме многочисленные микровключения (1−20 мкм) кварца (13−17 мас.%), но меньше, чем в лейкоксене. Высвобождающееся из ильменита железо при его высокотемпературном преобразовании связывается с $CO_2$ и накапливается в руде в виде сидерита; последний окисляется в приповерхностных условиях до гематита и гетита. Поры в этих титановых фазах заполняются кварцем. Именно кварц в лейкоксене и псевдорутиле препятствует напрямую использованию рудных концентратов обоих месторождений в промышленном переделе (в процессе хлорирования), до этого концентрат должен пройти автоклавную стадию обескремнивания. Определены пределы распространения рудных минералов по гравитационным классам (г/$см^3$): так, лейкоксен (с микровключениями кварца и различной пористостью) встречен во фракциях 2.7–3.7, псевдорутил – 2.7–3.9, герцинит – 3.7–4.1, рутил – 3.5–4.3, ильменит, циркон и монацит – 3.7– >4.3; хромит – 3.9 – >4.3 г /$см^3$. Эти данные важны для технологов, которые используют их для подбора способов гравитационного обогащения руд и получения чистых минеральных фракций.

Главными задачами технологического передела пижемских руд являются: разработка эффективной схемы получения титановых лейкоксен-псевдорутиловых концентратов; отделение их от мешающей сидеритовой компоненты; обескремнивание титановых фаз с целью получения товарного продукта, востребованного современной промышленностью; извлечение попутных ценных компонентов; утилизация хвостов обогащения для создания безотходного производства. По заказу АО «РУСТИТАН» в ИМЕТ РАН разрабатывается технология получения товарных продуктов из лейкоксена и псевдорутила путем их обескремнивания с получением искусственного пористого рутила. Пористый рутил – весьма востребованный товарный продукт, он используется для получения титановых белил, металлического титана, для обмазки сварочных электродов, а

также как катализатор для инициирования процесса хлорирования природных рутиловых концентратов. При этом скорость реакции хлорирования возрастает в несколько раз из-за увеличения площади реакционной поверхности. Для лейкоксена и псевдорутила задача обескремнивания решена – кварц связывается в автоклавном переделе с известковым молоком (рис. 5):

$2TiO_2*SiO_2 + Ca(OH)_2 = 2TiO_2 + CaSiO_3 + H_2O$,

$(Fe^{3+},Fe^{2+})_{2-n}Ti_3O_9*SiO_2 + Ca(OH)_2 = (Fe^{3+},Fe^{2+})_{2-n}Ti_3O_9 + CaSiO_3 + H_2O$

с образованием дополнительного ценного товарного продукта волластонита [5–6].

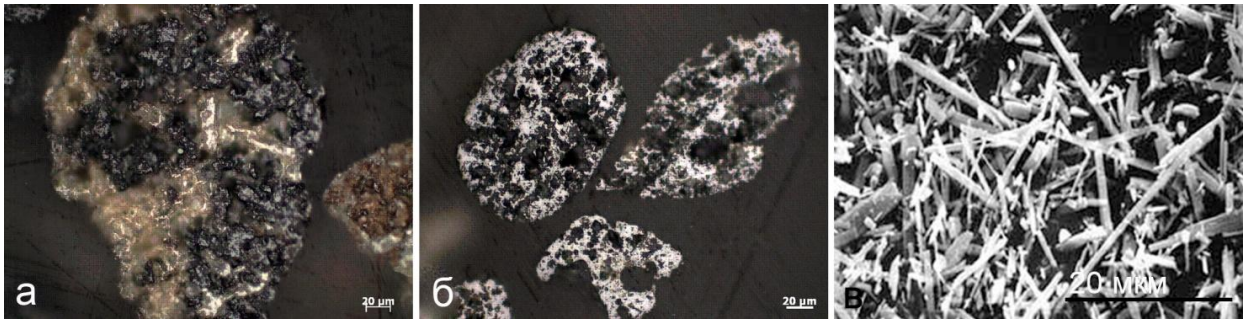



Рис. 5. Товарные продукты после обескремнивания титановых концентратов пижемских руд.
а – срастание пористого рутила и псевдорутила; б – пористый псевдорутил;
в – игольчатый волластонит. Оптические и ЭМ изображения, режимы: а – бинокуляр;
б, в – BSE

Генезис Пижемского месторождения все еще остается дискуссионным. Новые изотопно-геохимические данные [4, 7 и др.] опровергают гипотезу об участии кор выветривания по подстилающим рифейским глинистым сланцам $PR_3$lv (Rb-Sr-возраст которых 816.3±5.2 млн лет [4]) в поставке рудного вещества в титаноносную толщу, также, как и дальний снос материала в процессе «россыпеобразования». Нами предполагается глубинный эндогенный коренной источник рудного вещества [2], и само месторождение мы относим к классу коренных, фреато-магматических. Ранее возраст немой титаноносной малоручейской толщи безосновательно относился к среднему девону ($D_2$mr). Наши Rb-Sr-изотопные определения возраста вмещающих песчано-глинистых пород малоручейской толщи и собственно титановых руд позволили определить возраст самого месторождения – 685±30 млн лет [7] – $PR_3$mr. Таким образом, нигде в других местах не повторяющаяся малоручейская толща является рудным пластом, а не стратиграфическим подразделением.

Комплексность Пижемского титанового месторождения складывается из возможности попутного использования пород вскрыши – базальтов, кварцевых песчаников (стекольного качества), каолинит-кварцевых песчаников, редких и редкоземельных металлов, золота и алмазов полиминерального проявления Ичетью, а также всех полезных компонентов из самих титановых руд. Предварительные экономические расчеты с бортовым содержанием 2% $TiO_2$ и вскрышей перекрывающей толщи 20–60 м при мощности ГОКа по добыче руды 3 млн т в год показывают рентабельность и быструю окупаемость будущего производства. Верхнепижемский лицензионный участок (Пижемское месторождение), учитывая гигантские ресурсы титановой руды, имеет особое значение для развития отечественной минерально-сырьевой базы титана, необходимой для развития гражданской промышленности и оборонно-промышленного комплекса, а также выполнения государственной программы по импортозамещению соответствующей продукции.

Сравнивая два крупнейших титановых месторождения Тимана – Ярегское и Пижемское (суммарные ресурсы которых составляют 70% от общероссийских), следует отметить, что скорейшее вовлечение в эксплуатацию Пижемского месторождения является наиболее актуальной задачей для промышленности России, рентабельность отработки этого

месторождения будет значительно выше Ярегского, так как оно не отягощено присутствием нефти и может добываться открытым карьерным способом. Отделение нефти от ярегского лейкоксенового концентрата (ее сжигание) в промышленных масштабах будет связано со значительным ухудшением экологической обстановки в Ухтинском районе. Поэтому в ближайшее время в промышленную разработку в Республике Коми может быть вовлечено только Пижемское титановое месторождение.

**Литература**

1. Лютоев В.П., Макеев А.Б. Оценка качества магнитных концентратов титановых руд Пижемского месторождения с позиции технологической минералогии. // Изв. ВУЗов. Геология и разведка. 2019. № 3, С. 31-41. DOI:10.32454/0016-7762-2019-3-31-42

2. Макеев А.Б. Типоморфные особенности минералов титановых руд Пижемского месторождения // Минералогия. 2016. № 1. С. 24-49.

3. Макеев А.Б., Лютоев В.П. Спектроскопия в технологической минералогии. Минеральный состав концентратов титановых руд Пижемского месторождения (Средний Тиман) // Обогащение руд. 2015. № 5. С. 33-41. DOI: http://dx.doi.org/10.17580/or.2015.05.06.

4. Макеев А.Б., Красоткина А.О., Скублов С.Г. Глинистые сланцы лунвожской свиты Вольско-Вымской гряды (Средний Тиман): состав, возраст, акцессорный циркон // Материалы Минералогического семинара с международным участием «Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения – 2018)». Сыктывкар, 2018. С. 40-41.

5. Заблоцкая Ю.В., Садыхов Г.Б., Гончаренко Т.В., Олюнина Т.В., Анисонян К.Г., Тагиров Р.К. Особенности процессов автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата с участием $Ca(OH)_2$ // Металлы. 2011. № 6. С. 9-14.

6. Садыхов Г.Б., Заблоцкая Ю.В., Анисонян К.Г., Копьев Д.Ю., Олюнина Т.В., Гончаренко Т.В. Получение игольчатого волластонита при каталитическом автоклавном выщелачивании лейкоксенового концентрата известковым молоком // Перспективные материалы. 2015. № 1. С. 65-72.

7. Чернышев И.В., Макеев А.Б., Гольцман Ю.В., Брянчанинова Н.И. Возраст титановых месторождений Северо-Востока Восточно-Европейской платформы: Rb-Sr-данные // Докл. РАН. 2010. Т.435. № 3. С. 378-383.

# ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОРЕОЛЫ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИ ПОИСКАХ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ В НУРАТИНСКОМ РЕГИОНЕ ЮЖНОГО ТЯНЬ–ШАНЯ

***Ж.Ж. Мовланов, Л.А. Абдуллаев, Г.А. Баев, Л.В. Седельников***

*ГП «ИМР» Госкомгеологии РУз, Ташкент*

***Актуальность.*** В последнее десятилетие для геологии Узбекистана, а также для многих государств мира актуальной проблемой стало решение главной задачи геологии – расширение минерально-сырьевой базы. Причина этому: поверхностные и близхповерхностные месторождения давно обнаружены, их лимит исчерпан; быстрый рост экономики Республики требует увеличения производства черных, цветных, благородных и редкоземельных металлов и радиоактивных элементов; большая часть территории находится в закрытом или полузакрытом состоянии, где рудоносный палеозойской фундамент закрыт чехлом мезо-кайназойских образований.

Последнее характерно для Центрально-Кызылкумского и Нуратинского регионов. В связи с этим для расширения минерально-сырьевой базы золота названных горно-рудных районов наиболее эффективными методами поисков являются геохимические.

При прогнозе и поисках скрытого оруденения наиболее эффективно комплексное использование геохимических критериев, на основе данных первичных и вторичных ореолов, где первичные ореолы, как прямой признак оруденения, указывают на наличие скрытого оруденения по аналогии с эталонным объектом.

На основании изложенного для решения проблемы расширения минеральной базы золота Нуратинского региона был выбран геохимический метод поисков.

***Объект исследования.*** Объектом исследования явилась одна из перспективных площадей Северного Нуратау – Джилгинская площадь.

Джилгинская площадь ($S = 40$ км$^2$) расположена в западной части Северного Нуратау. В геологическом строении участвуют протерозойские образования: чередующиеся пачки и прослои кварцитов, сланцев, доломитов и известняков кансайской, сувликсайской (раньше тасказганской) и учмолинской свит. Они смяты в сложнодислоцированные складки и прорваны Мадаватским интрузивом с сопровождающими его дайками. Характерно осложнение многочисленными дизъюнктивами с областями влияния до 210-250 м, где развиты катаклазированные, милонитизированные, углеродистые, ожелезненные и окварцованные сланцы и алевролиты. Для площади характерно присутствие золото-кварцевой минерализации, локализованной в зонах разломов, а также в образованиях линейно минерализованных зон, главным элементом является золото, содержание которого составляет от 0,8 до 17,4 г/т.

***Результаты исследования.*** В исследуемом объекте проводилась геохимическая съемка по первичным ореолам рассеяния масштаба 1:2000, в результате которой была уточнена геохимическая специализация перспективного участка Джилга с золото-кварцевым типом оруденения.

По результатам выполненных работ проведена автоматизированная статистическая обработка результатов анализов проб (ЛБД), включающая определение общих статистических параметров (минимальное и максимальное значения, среднее содержание, дисперсия, коэффициент вариации), оценку распределения концентраций золота, серебра, мышьяка и расчет коэффициента корреляции. Для сравнения концентраций элементов были приняты кларковые содержания по А.П. Виноградову.

Установлены относительно низкие средние содержания по всем элементам, включая спутники золота: As и Ag. Низкие значения As предполагают возможность его использования в качестве индикатора золотого оруденения. Также характерны очень низкие кларки концентраций большинства химических элементов, показывающие

отсутствие их накопительных возможностей, кроме сурьмы, мышьяка, молибдена, вольфрама и серебра.

Подсчитаны статистические параметры химических элементов по золото-спектральному и спектральному анализам (просыпка) по результатам 196 проб. В результате получен несколько повышенный кларк концентрации большинства химических элементов, в том числе As – 85,6; Mo – 37,8; Ag – 29,7; W – 22,1; Au – 6,4.

Наиболее значимые корреляционные связи элементов получены по первичным ореолам (820 проб) при критическом значении коэффициента корреляции для 5% уровня значимости, где Rk-0,195. В этой выборке отмечается следующий набор химических элементов: Be, Cd, Cu, Pb, Bi, Ni, Zn, Co, Ag, Mo, Mn, Cr, V, W, Ga, Nb, Ge, As, Sb.

Наиболее значимые корреляционные связи элементов по первичным ореолам (по данным 196 проб), показывают, что при критическом значении коэффициента корреляции для 5% уровня значимости Rk-0,195 отмечается: корреляция 21 элемента со следующим набором: Pb, Bi, Zn, Ni, Be, Cd, Cu, Ag, Co, Mo, Cr, Mn, V, W, Sb, Sn, Ga, Nb, As, Ge, Au.

Исследование корреляционных связей между элементами по вмещающим породам показывает, что золото в песчаниках наиболее ярко коррелирует с Cr, Be, W, Ag и Cd; в кварцевых образованиях – с As; в дайках диоритов – с Ga и W; в алевропесчаниках – с W, Co, Mo, Ge, Bi, Nb, V, Zn, Cr, As и Mn; в сланцах – с Cd и Co; в кварцитах – с Co и W.

По результатам анализа рядов наиболее сильных корреляционных связей золота из рассмотренных геологических ситуаций чаще всего встречаются вольфрам (4 раза); кобальт (3 раза); мышьяк, хром, кадмий (2 раза); галлий, серебро, висмут, молибден, бериллий, германий, ниобий, ванадий, цинк, марганец (по 1 разу). Обобщая данные геохимических расчетов, можно констатировать наиболее сильные корреляционные связи золота с вольфрамом и кобальтом.

В целом для общей выборки характерна синхронность распределения низких содержаний элементов, включающих Au, Cu, Pb, Zn, As, Cr и V.

Характерно распределение проб по классам содержаний химических элементов, которое обычно соответствует мономодальному ассиметричному профилю с максимумом в фоновой области с резким снижением в области накопления, что демонстрируется на примере содержаний Au, Ag и As.

Для сурьмы характерно равномерное среднее содержание по всем классам. Анализ изменения средних содержаний химических элементов по классам проб показал независимость их содержаний и незначительные изменения выше рассмотренных геохимических параметров.

Иная картина характерна для золота: уже начиная с низших классов, распределение средних содержаний его непрерывно, максимальное среднее возрастает до 13,3 раз от кларкового значения, а нижнее фоновое значение достигает 0,2 г/т.

Содержание серебра начинает увеличиваться в классах 1-<10 г/т и достигает 25 г/т.

Кривая распределения средних содержаний мышьяка также отличается от «большинства», наблюдаются возрастания в 14,5; 13; 14 раз.

Средние содержания Au и Ag по разным типам пород показывают их равномерно низкие содержания.

***Выводы.*** На основании проведенных исследований уверенно выделяется информативная группа элементов-индикаторов (Au, Ag и As) для золото-кварцевого типа оруденения. Для определения перспектив золотой рудоносности Джилгинской площади целесообразно рассматривать не только распределения моноэлементных индикаторов в первичных и вторичных ореолах рассеяния, но и мультипликативные и аддитивные их показатели, применение которых значительно повышает информативность геохимических методов исследования на данной площади.

# ПРОБЛЕМА БАЛАНСА ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ РЗМ И ПУТИ ЕЁ РЕШЕНИЯ

***А.В. Нечаев, Е.Г. Поляков***

*НПК «Русредмет», г. Санкт-Петербург*

Благодаря развитию науки в последние десятилетия спектр применения редкоземельных металлов и их соединений многократно расширился. За минувшие 25 лет мировой рынок РЗЭ вырос почти в 3,5 раза и прогнозы его дальнейшего развития, в основном, оправдываются. Так, мировое производство в 2018 г. – 184 000 т (на 21% больше, чем в 2017 г.) – даже несколько превышает прогноз Industrial Minerals Company of Australia. Вместо коллективного использования они приобрели узкую специализацию и заняли собственные ниши в различных отраслях современной техники. В производстве первичной продукции 68% принадлежит Китаю, Мьянме – 11%, Австралии – 10%, США – 9%, всем остальным – 2%. При этом Китай производит подавляющую часть вторичной продукции (85% оксидов и по 90% металлов, сплавов и магнитов). И такая структура производственной цепочки, где Китай контролирует практически все нисходящие высокотехнологичные звенья, делает будущих владельцев нового сырья, инвесторов и потребителей конечной продукции уязвимыми и полностью зависимыми от непрозрачной и непрогнозируемой политики монополиста. 90% мирового производства составили лёгкие РЗМ (по классификации Adamas Intelligence – La-Gd) и 10% – тяжёлые (Tb-Y). В мировой структуре потребления преобладают магниты (35% по объёму и 91% – по стоимости) и катализаторы (26% по объёму). Производство магнитов – наиболее динамичная область потребления РЗЭ – 20% в 2012 г., 31% в 2016 г. и 35% в 2018 г. При этом в преобладающем сегменте – магнитах типа FeNdB, среднее массовое соотношение компонентов – Pr, Nd, Tb и Dy – составляет в процентном отношении 16:65:3:16. Пока новых объёмных областей применения РЗЭ не появится, этот квартет будет наиболее критическим в структуре грядущего потребления РЗЭ.

Производство неодима будет покрывать текущую потребность в нём до 2025 г., а уже в 2030 г. дефицит достигнет 7-8 тыс. т/г. Дефицит диспрозия возникнет ещё быстрее – 40-50 т в 2020 г., около 100 т в 2025 г. и порядка 250 т в 2030 г., если не появятся новые источники сырья [1]. Если вспомнить о том, что в разрабатываемых сырьевых источниках существенно преобладают элементы цериевой подгруппы, а запасы ионно-адсорбционных глин не бесконечны, нарастание дисбаланса в структуре производства/потребления редкоземельной продукции неизбежно. Уже сейчас производство церия избыточно [1]; по оценке проф. Гшнейднера, в 2010 г. утилизировалось только 43% добываемого церия и ситуация будет ухудшаться [2]. Наблюдаемый дисбаланс неизбежно отразится на ценах РЗЭ, поскольку стоимость вынужденного производства нереализуемой продукции выльется в повышение цены востребованной.

В 2018 г., по данным ВИАМ, суммарное потребление РЗЭ в России достигло всего 973 т (114% к 2015 г.) с распределением по отраслям: катализаторы – 593,5 т (61%), металлургия – 155,6 т (16%), стекло – 97,3 т (10%), ядерная энергетика и др. – 97,3 т (10%), магнитные материалы – 19,6 т (2%). Реальный рост, в основном на импортном сырье, наблюдается только в производстве катализаторов, что вполне объяснимо для крупнейшей нефтедобывающей страны. Между тем, с 2013 г. в стране реализуется государственная программа «Развитие промышленности и повышение её конкурентоспособности» с подпрограммой 15, согласно которой к 2020 году спрос на РЗМ в России должен был достичь 5-7 тыс. тонн в год, а по более оптимистичному сценарию – почти 13 тыс. тонн. Возникает справедливый вопрос, стоит ли нам беспокоиться о дисбалансе производства/потребления РЗЭ при столь малом масштабе производства?

Подготовленный ВИАМ проект «Стратегии развития промышленности РМ и РЗМ до 2035 г.» предполагает довести внутреннее потребление к 2021 г. до 1000 т, к 2025 – до 2000 т, к 2030 – до 3500 т и к 2035 – до 4500 т в год. При этом производство разделённых РЗЭ должно расти гораздо быстрее – 1000 т в 2021 г., 5000 т в 2025 г., 18000 т в 2030 г. и 25000 т в 2035 г. Таким образом, мы снова планируем отставание высокотехнологичных отраслей, дающих продукцию с высокой добавленной стоимостью. Рост производства предполагается осуществить, доведя количество сырьевых источников до 10, и создав мощности по разделению РЗЭ. В результате доля экспорта разделённых РЗЭ в 2025 г. должна составить 3000 т, в 2030 г. – 14500 т и в 2035 г. – 20500 т.

Есть два подхода к решению задачи увеличения производства РЗЭ:

- осваивать с огромными затратами новые гигантские источники сырья и решать затем проблемы сбыта;
- оптимально произвести необходимое для внутренних потребностей и экспортировать излишки. Предлагаемые Стратегией цифры говорят о выборе первого подхода (Рис. 1).

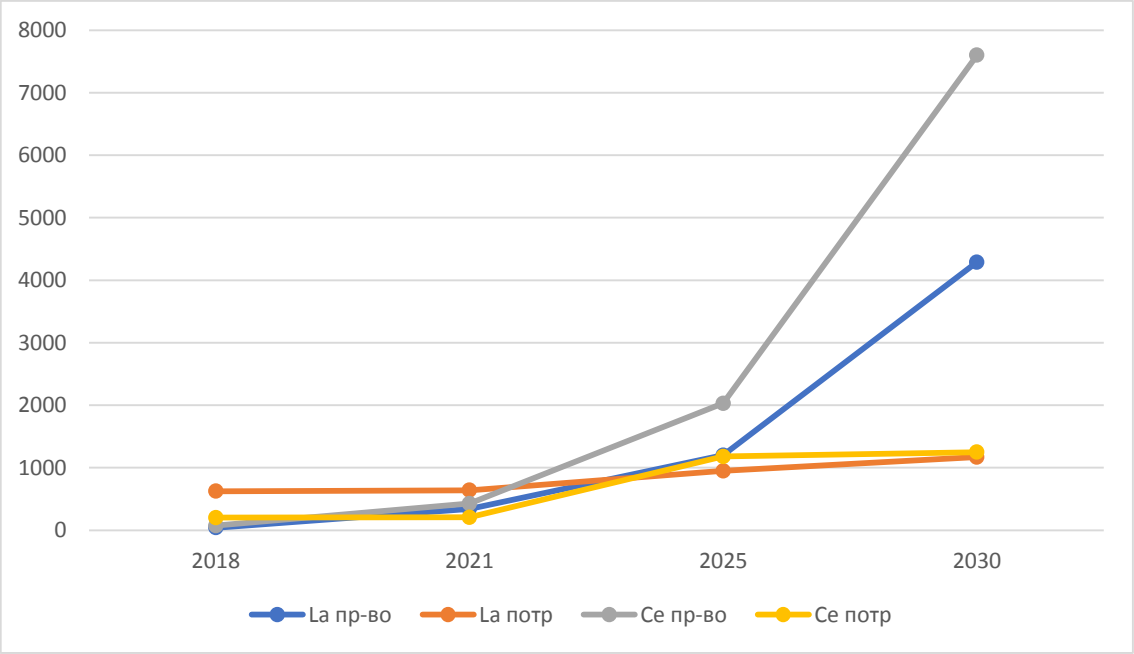



Рис. 1. Динамика производства/потребления La и Ce согласно Стратегии, т/г

Такая же картина и для других РЗЭ, и уже в ближайшем будущем нас ждёт огромное превышение производства над потреблением. Планы развития Томтора до 150 тыс. т руды сулят до 15 тыс. т суммы РЗЭ и проблему со сбытом около 10 тыс. т церия и лантана. Но сначала придётся потратиться на их выделение из редкоземельного концентрата, а это 67% его массы и, соответственно, объёмы реагентов, масштаб оборудования, энергетика, вода, персонал и т.д. Поэтому среднетяжёлые РЗЭ из руды Томтора не могут стоить дёшево.

Существуют ли альтернативы предлагаемому подходу? Сравним мировую структуру потребления, к которой следует стремиться как из соображений развития высоких технологий, так и перспектив выгодного экспорта, с потенциалом наших сырьевых источников и цифрами, заложенными в Стратегию. Сравним мировую структуру потребления (Рис. 2), с потенциалом наших сырьевых источников и цифрами, заложенными в Стратегию (Рис. 3-5).

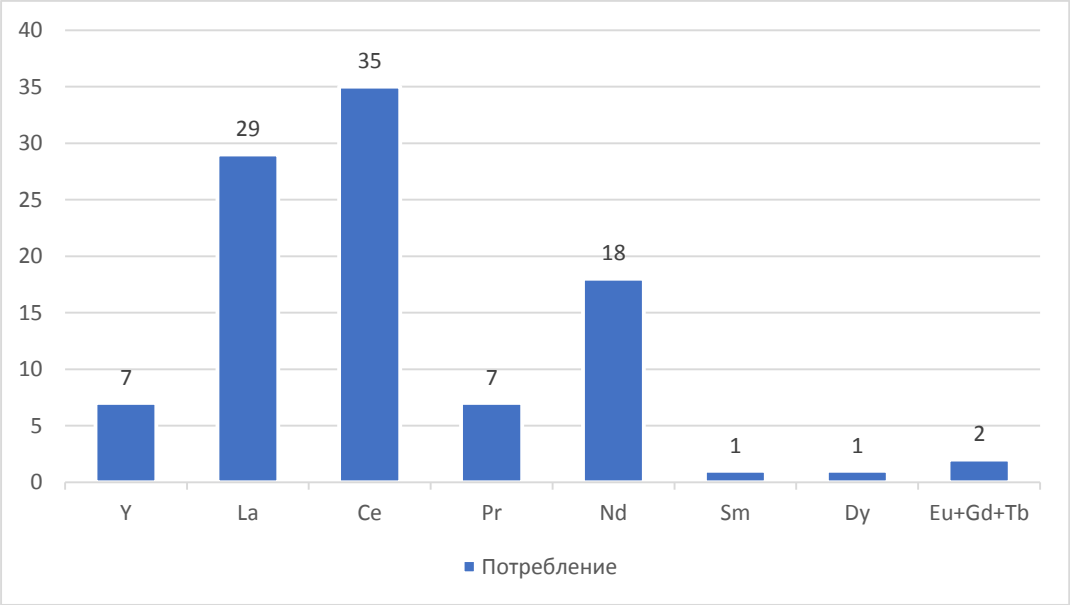



Рис. 2. Мировая структура потребления РЗЭ, % (2015 г.) [3]

На следующих диаграммах эти цифры приведены вверху для сравнения, дадим для краткости только 2018 и 2030 гг.

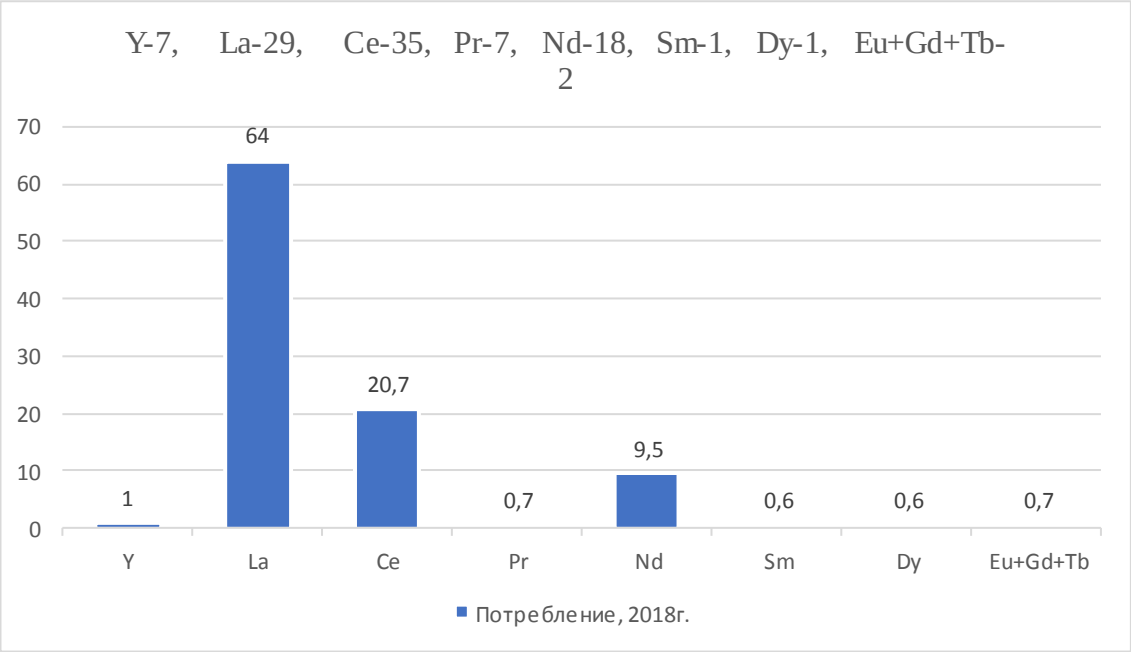



Рис. 3. Потребление редких земель в РФ в 2018 г., % от Σ РЗО

Видно, что предлагаемые Стратегией структурные сдвиги делаются в правильном направлении, хотя и в 2030 г. не достигают мировых показателей для 2015 г.

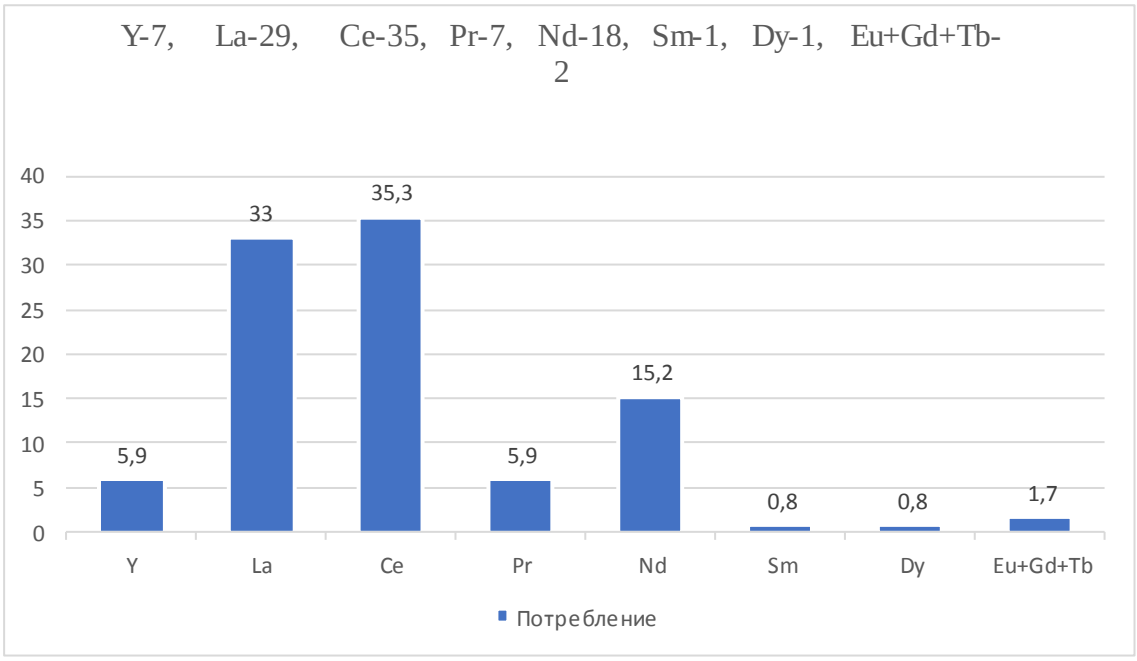



Рис. 4. Прогноз потребления в РФ в 2030г., % от Σ РЗО

Ещё интереснее сравнение мировой структуры потребления с потенциалом отдельных наших сырьевых источников.

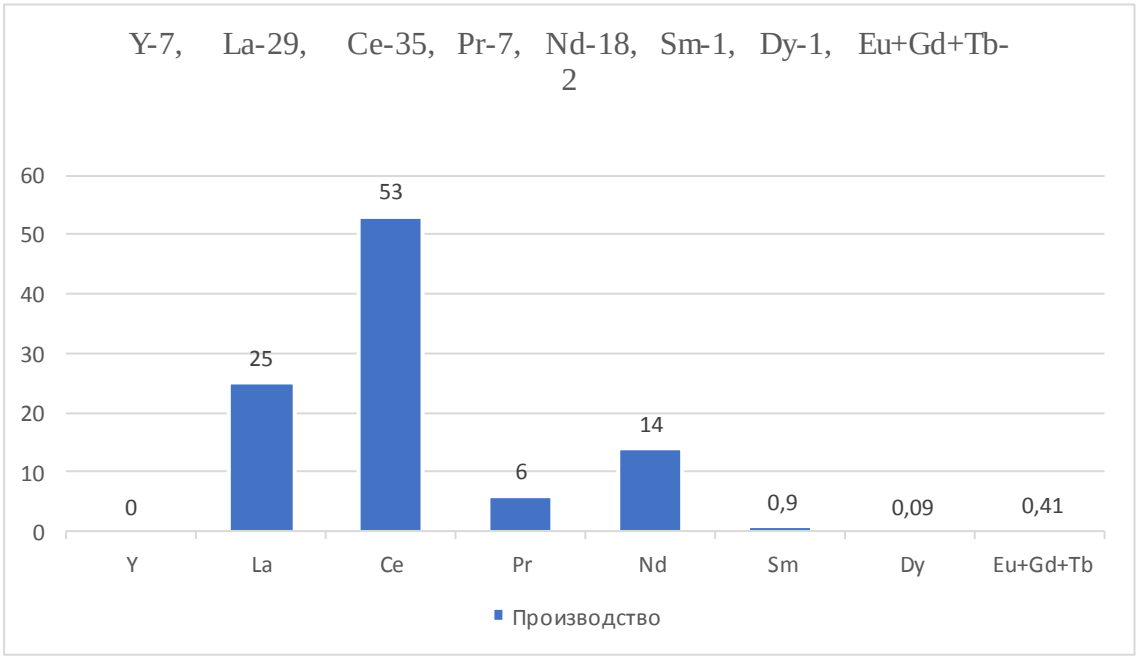



Рис. 5. Потенциал лопарита, % от Σ РЗО

У монацита этот ряд (Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Dy, Eu+Gd+Tb) выглядит, как 1,1; 22; 47; 5; 20; 1,9; 0,18; 1,18, у руды Томтора – 7,6; 21; 46; 5; 14; 2,1; 0,8; 2,5, у эвдиалита – 22; 11,5; 28,5; 3,64 14,5; 3,6; 4,4; 6,1, у Зашихинского колумбитового концентрата – 66,26; 0,63; 1,13; 0,34; 1,12; 2,38; 6,13; 4,98. Лучше ситуация у техногенных источников: азотно-фосфорнокислый раствор «Акрона» – 3,7; 23,5; 40,5; 4,6; 22; 2,5; 0,65; 2,1, фосфогипса – 3,5; 20,5; 45,9; 5,1; 17; 2,3; 0,9; 2,5, экстракционной фосфорной кислоты – 18,2; 14,1; 26,7; 3,9; 24,8; 4; 2,3; 5,65 и красного шлама – 16,2; 17,6; 32,1; 3,8; 15,3; 3,4; 2,5; 5.

Очевидно, что ни один из них полностью не отвечает текущей мировой структуре потребления. По мере приближения к ней наше сырьё располагается в порядке: ЭФК, красный шлам, АФКР, ФГ, эвдиалит, природный концентрат Томтора, монацит, лопарит, колумбит Зашихинского месторождения. Отметим, что отношение РЗЭ в эвдиалите (Pr, Nd, Tb, Dy, %, 15:62:19:4) практически точно совпадает с требуемым в производстве магнитов, а спектр РЗЭ в ЭФК наиболее близко соответствует текущей мировой структуре потребления и минимально влияет на нарастающий год от года дисбаланс её составляющих. Для удовлетворения потребностей отечественной промышленности необходимо комбинировать сырьё из разных источников, добавляя к преобладающим лёгким РЗЭ элементы средне-тяжёлой группы. При этом придётся учитывать готовящиеся изменения в структуре потребления и наличие пока единственного действующего крупномасштабного источника сырья – лопарита, разрабатываемого для удовлетворения потребности не только в РЗЭ, но и в тантале, ниобии и, отчасти, в титане.

Попытаемся сделать некоторые прикидки оптимизации, взяв за основу потребление диспрозия как наиболее «критического» на сегодняшнем и перспективном мировом рынке, и ограничив расчёты четырьмя наиболее значимыми элементами.

2021 г. Потребность, т: La – 640,1; Ce – 206,8; Nd – 95,3; Dy – 6,4

| Источник сырья | Объём сырья, т | Σ РЗО, т | $La_2O_3$ отн.%/т | $CeO_2$ отн.%/т | $Nd_2O_3$ отн.%/т | $Dy_2O_3$ отн.%/т |
|---|---|---|---|---|---|---|
| лопарит | 9 000 | 2 700 | 25/675 | 53/1438 | 14/378 | 0,12/3,24 |
| ФГ | 138 000 | 345 | 20,5/71 | 45,9/159 | 17/59 | 0,9/3,11 |
| Всего | | | 746 т | 1597 т | 437 т | 6,35 т |
| Баланс | | | +106 | +1390 | +342 | 0 |

В 2025 г. производство диспрозия ожидается уже на уровне 29 т, и, даже если производство лопаритового концентрата увеличится вдвое, придётся переработать более миллиона тонн фосфогипса в год. А редкоземельный потенциал фосфогипса ограничен возможностями рентабельного производства и сбыта, включая транспортировку, его гипсовой составляющей. Кроме того, это даст стране ещё 1300 т церия из ФГ и 2900 т из лопарита, не говоря уже об остальных невостребованных РЗЭ. Если же производство суммы оксидов РЗ из лопарита сохранится на уровне 2700 т/г, то объём переработки ФГ должен будет вырасти до 1 145 000 т/г.

При текущем внутреннем потреблении РЗМ в 973 т и доле церия 46-63% потребность в нём составляет 450-615 т; основные потребители – производство катализаторов для нефтеоргсинтеза, производство и обработка стекла; металлургия не обещает стремительного развития. Можно предположить, что в среднесрочной перспективе внутренняя потребность в церии не превысит 1 000 т/г. Таким образом, производство церия уже сейчас явно избыточно и будет возрастать при любом (из просчитанных нами в рамках Стратегии) сценарии развития редкоземельной отрасли. Едва ли это можно рассматривать как перспективную статью экспорта.

Вовлечение в переработку руды Томтора (до 150 000 т/г) с суммарной долей лантана и церия 67%, 14% неодима и 0,8% диспрозия (при извлечении 90%) практически не изменит баланс составляющих в редкоземельном производстве.

Существенно повлиять в положительную сторону на эту ситуацию может переработка сырья Зашихинского месторождения с его 6,2% диспрозия в колумбитовом концентрате и 5,2% – в цирконовом.

Здесь уместно вспомнить об альтернативных минеральных и техногенных источниках редкоземельного сырья в РФ. Так, эвдиалит участка Аллуайв разрабатываемого Ловозёрского месторождения лопарита, при суммарном содержании лантана и церия 40% содержит 4,4% диспрозия в сумме РЗЭ. И, конечно, экстракционная фосфорная кислота, с которой только «ФосАгро АГ» ежегодно безвозвратно теряет более

250 т неодима и празеодима, 40 т гадолиния, 5 т тербия, 20 т диспрозия и 5 т эрбия. Хорошим подспорьем в решении поставленной на 2021 г. задачи может стать азотно-фосфорнокислый раствор ПАО «Акрон». Проектные 200 т/г Σ РЗО теоретически (без учёта степени извлечения) позволяют получить 1,3 т $Dy_2O_3$, 44 т $Nd_2O_3$, 52 т $La_2O_3$ и 81 т $CeO_2$. Недостающие церий и лантан можно получить из лопарита или фосфогипса.

| Источник сырья | Объём сырья, т | Σ РЗО, т | $La_2O_3$ отн.%/т | $CeO_2$ отн.%/т | $Nd_2O_3$ отн.%/т | $Dy_2O_3$ отн.%/т |
|---|---|---|---|---|---|---|
| лопаритовый концентрат | 9 000 | 2 700 | 25/675 | 53/1438 | 14/378 | 0,12/3,24 |
| концентрат Томтора | 21 900 | 1 970 | 21/414 | 46/906 | 14/276 | 0,8/15,76 |
| Всего | | | 1089т | 2344 т | 654 т | 19 т |
| Баланс | | | **+139** | **+1164** | **+307** | **0** |

2021 г. Потребность, т: La – 640,1; Ce – 206,8; Nd – 95,3; Dy – 6,4

| Источник сырья | Объём сырья, $м^3$ | Σ РЗО, т | $La_2O_3$ отн.%/т | $CeO_2$ отн.%/т | $Nd_2O_3$ отн.%/т | $Dy_2O_3$ отн.%/т |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ЭФК | 219 564 | 200 | 14,1/31 | 26,7/58,6 | 24,8/54,5 | 2,3/5,05 |
| Акрон | | 200 | 23,5/52 | 40,5/81 | 22/44 | 0,65/1,3 |
| Всего | | | 83 | 139,6 | 102,6 | 6,35 |
| Баланс | | | **-557** | **-67** | **+7,3** | **0** |

Важно отметить, что в этом варианте нужно разделить всего 400 т концентрата РЗЭ в отличие от 3 000 т в комбинации лопарита и ФГ.

Привлекательно выглядит и комбинация лопарита с эвдиалитом, потребность, т:

2025 г. La – 950; Ce – 1180; Nd – 347; Dy – 19

| Источник сырья | Объём сырья, т | Σ РЗО, т | $La_2O_3$ отн.%/т | $CeO_2$ отн.%/т | $Nd_2O_3$ отн.%/т | $Dy_2O_3$ отн.%/т |
|---|---|---|---|---|---|---|
| лопарит | 9 000 | 2 700 | 25/675 | 53/1438 | 14/378 | 0,12/3,24 |
| эвдиалит | 20 000 | 358,2 | 11,5/41,2 | 28,5/ 102,1 | 14,5/ 51,9 | 4,4/15,76 |
| Всего | | | 716 т | 1540 т | 430 т | 19 т |
| Баланс | | | **-234** | **+360** | **+83** | **0** |

Дополнительную пищу для размышлений по теме сегодняшней конференции даёт сопоставительный анализ некоторых отечественных сырьевых источников РЗЭ:

| Источник РЗЭ | Содерж. критическ. РЗЭ, %* | Содерж. наиболее ценных, %* | Отношение критич./ La+Ce | Выход La+Ce/ 1кг Dy, кг | Выход Th/1кг Dy кг |
|---|---|---|---|---|---|
| лопаритовый концентрат | 12,9 | 0,3 | 0,15 | 950 | 20,2 |
| концентрат Томтора | 28,3 | 1,7 | 0,42 | 84 | 3,8 |
| монацитовый концентрат | 26,6 | 1,2 | 0,38 | 384 | 55,6 |
| эвдиалитовый концентрат | 44,0 | 6,5 | 1,04 | 10 | 0,1 |
| ФГ | 27,3 | 1,7 | 0,41 | 74 | |
| ЭФК | 50,7 | 3,8 | 1,24 | 18 | |
| Кр.шлам | 39,2 | 3,9 | 1,01 | 17 | |

* - % от ∑ РЗЭ

У каждого из будущих производителей первичной продукции и разделённых РЗЭ могут быть собственные представления о необходимом объёме производства и точке безубыточности. Это, в свою очередь, повлияет на внутренние цены, может осложнить жизнь отечественным потребителям и создать ненужную конкуренцию при выходе на внешний рынок.

В этой ситуации государству необходимо проявить волю и организаторские способности, влияя на развитие сырьевой и перерабатывающей базы, вкладывая средства и стимулируя развитие нисходящих звеньев высокотехнологичных производств до потребительской продукции и продвигаясь тем самым к созданию устойчивой и эффективной вертикально интегрированной структуры.

К сожалению, не находит отклика высказанная нами ещё пять лет назад инициатива создания мощного разделительного хаба с решающей долей государственного участия, что позволило бы регулировать как потоки коллективных концентратов РЗЭ из различных источников, так и согласованную экспортную политику.

**Литература**

1. Rare Earths Elements: Market Issues and Outlook. Adamas Intelligence, Q 2, 2019, 9 p.

2. Gschneidner K.A., Jr. The Rare Earth Crisis—The Supply/Demand Situation for 2010–2015// Material Matters. 2011. v.6. № 2. P.32-37.

3. http://www.argusmedia.jp/~/media/files/pdfs/regional-specific/jp/downloads/argus-metal-pages-forum082016-rareearths.pdf?la=en.

# ОСНОВНЫЕ ОБЛАСТИ ПОВЫШЕННОГО СПРОСА НА ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧНЫЕ РЕДКИЕ МЕТАЛЛЫ

***И.М. Петров[1], Е.Б. Белоусова[1], А.И. Петрова[2]***

*1 – ООО «ИГ «Инфомайн», г. Москва,*
*2 – ИПКОН РАН, г. Москва*

Устойчивое увеличение спроса на редкие металлы (РМ) является характерной особенностью сегодняшнего дня. Они используются в самых разнообразных отраслях промышленности, поэтому нами была сделана сегментация по основным направлениям использования [1].

В частности, выявлена группа РМ с преимущественным потреблением в качестве компонентов электронных и оптических систем – галлий, индий, германий, тантал, теллур и таллий.

В отдельный сегмент определена группа редких элементов, которая находит основное применение в аэрокосмической и атомной промышленности в качестве конструкционных материалов и добавок к ним – бериллий, рений, гафний и скандий.

К «аккумуляторным» РМ отнесены литий, использующийся в литий-ионных батареях и лантан – в никель-металлгидридных батареях. Магнитными материалами являются компоненты редкоземельных постоянных магнитов, прежде всего неодим, празеодим, диспрозий и самарий.

Вместе с тем, выделяют 4 наиболее перспективных сегмента современного использования РМ – транспортные средства, эффективное использование энергии, защита окружающей среды и средства коммуникации.

Согласно прогнозу Международного энергетического агентства (IEA), в перспективе доля бензиновых и дизельных автомобилей начнет сокращаться, и человечество будет переходить на другие виды транспорта, связанные с электрическими двигателями или разные гибридные типы. Весь этот процесс идет в соответствии с Парижским соглашением по снижению содержания углекислого газа в атмосфере.

В 2018 г. мировые продажи гибридных автомобилей и электромобилей составили уже 2 млн единиц, что в 1,6 раза выше уровня предыдущего года (всего продажа автомобилей составила 86 млн единиц).

Китай уже возглавил мировой рынок электромобилей – сейчас в этой стране зарегистрировано более 2,6 млн таких автомобилей (46% от мирового парка). В 1-м полугодии 2019 г. в Китае было продано в 2 раза больше электромобилей, чем за аналогичный период 2018 года.

Характерным является содержание лития в аккумуляторных батареях разных электромобилей. Модель Tesla 3 отличается высоким уровнем лития (38 кг в пересчете на карбонат лития), а китайская модель Beijing Automotive Group – низким (15 кг). В частности, Tesla применяет батареи типа литий-кобальт-алюминий (NCA) с содержанием лития 7%, а китайские компании – в основном батареи литий-марганец LMO с низким содержанием лития (4%).

Согласно умеренному прогнозу, к 2030 г. продажи электромобилей (EV) в мире составят 20 млн единиц, по оптимистическому варианту – 40 млн единиц. Целый ряд стран собирается выполнить свое обязательство по достижению 30% доли рынка EV к 2030 г.

Все это вызовет дальнейшее повышение использования лития. По данным компании SQM [2], в настоящее время доля использования лития для выпуска литий-ионных батарей для электромобилей составляет около 40%, к 2025 гг. она увеличится до 60%.

В настоящее время мировое использование лития составляет около 250 тыс. т в пересчете на карбонат. Внутреннее потребление лития в России находится на уровне около 2 тыс. т [3].

В среднесрочной перспективе наиболее перспективным вариантом замены литий-ионных батарей считаются литий-воздушные источники тока. Они основаны на реакции лития с кислородом с образованием пероксида лития.

Для электромобиля также характерным является увеличение использования РЗМ. Стандартная модель содержит около 2 кг редкоземельных магнитов для своего двигателя, а люксовая модель – еще большее количество. При этом Tesla ориентируется на более широкое использование постоянных редкоземельных магнитов Nd-Fe-B.

Мировая ветроэнергетика развивается стремительными темпами, в 2018 г. мощности составили почти 600 ГВт, то есть за 5 лет выросли почти вдвое. При этом треть мировых ветроэнергетических мощностей приходится на Китай. Согласно отдельным прогнозам, к 2050 г. мировые ветроэнергетические мощности вырастут почти в 10 раз по сравнению с текущим уровнем.

Для производства одного ветрогенератора на РЗМ-магнитах мощностью 1 МВт необходимо до 120 кг неодима. Исходя из прогнозов по электромобилям и ветроустановкам (даже с учетом ряда технологических ограничений), прогнозируется существенный рост потребности в неодиме. Умеренный прогноз дает к 2030 г. потребление неодима около 90 тыс. т по сравнению с 40 тыс. т в настоящее время, а оптимистичный – около 115 тыс. т. В условиях дефицита неодима, скорее всего, будет более активными темпами развиваться рециклинг – переработка отработанных магнитов.

В настоящее время в мире идет активный поиск заменителей РЗМ в производстве магнитов, однако существенного прогресса в этом направлении добиться не удалось. Тем не менее, улучшены характеристики магнитных систем ряда нередкоземельных магнитов. Это – сплавы на основе марганца (соединения MnBi и MnAl), нитриды железа и карбиды кобальта [4].

Правда, по мнению ряда аналитиков, рынок пришел к выводу, что РЗМ являются единственными «жизнеспособными» материалами для постоянных магнитов и больше нет причин продолжать искать их заменители.

В структуре потребления РЗМ в Китае основной объем приходится на выпуск редкоземельных магнитов (около 45%). Кстати, Китай «перехватил» в начале 2000-х годов лидерство у Японии в производстве РЗМ-магнитов.

В России основное количество используемых РЗМ приходится на выпуск катализаторов (свыше 50%), которые используются для каталитического крекинга в нефтеперерабатывающей промышленности.

Уровень внутреннего использования РЗМ является характерным признаком реальной экономической мощи государства. Однако внутренний рынок РЗМ России продолжает оставаться слабым, по данным «Инфомайн», уровень потребления редких земель в пересчете на оксиды в 2019 г. составил около 1,1 тыс. т [5]. Для сравнения, в Китае потребляется свыше 100 тыс. т РЗМ, Япония использует 20-25 тыс. т, США – около 15 тыс. т.

**Литература**

1. Петров И.М. О классификации редких металлов на основе рыночного спроса // Минеральные ресурсы России. 2019. №5. С. 47-49.

2. Lithium Market Outlook. URL: http://s1.q4cdn.com/793210788/files/ doc_news/2018/6/Foro-del-Litio-2018-Lithium-Market-Update-20180808-FINAL.pdf (дата обращения 22.11.2019).

3. Обзор рынка лития и его соединений в мире и России. 2-е изд. М.: ООО «Исследовательская группа «Инфомайн», 2017. URL: http://www.infomine.ru/research/ 38/374 (платный доступ) (дата обращения 20.11.2019).

4. Jun Cui, Matthew Kramer, Lin Zhou, Fei Liu, Alexander Gabay George Hadjipanayis, Balamurugan Balasubramanian, David Sellmyer Current progress and future challenges in rare-earth-free permanent magnets. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/ S1359645418305858 (дата обращения 22.11.2019).

5. Обзор рынка редкоземельных элементов (металлов) в России. 12-е изд. М.: ООО «Исследовательская группа «Инфомайн», 2019. URL: http://www.infomine.ru/research/ 38/615 (платный доступ) (дата обращения 23.11.2019).

# ЭКСТРАКЦИОННОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ПРОДУКЦИОННЫХ РАСТВОРОВ ЛАНТАНА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ

***А.А. Семенов[1], Б.Р. Кулагин[1], Г.И. Пудовкина[1], Е.В. Богатырева[2], А.С. Шиманец[2]***

*1 – ООО «ЛИТ», г. Королёв,*
*2 – НИТУ «МИСиС», г. Москва*

В связи с переходом крупнейших российских нефтяных компаний на производство высококачественного моторного топлива, соответствующего мировому экологическому стандарту «Евро–5», АО «Газпромнефть-ОНПЗ» совместно с ведущими институтами нефтеперерабатывающей отрасли (ИК СО РАН, ИППУ СО РАН, ИНХС РАН) разрабатывают и внедряют в настоящий момент инновационные цеолитсодержащие катализаторы, модифицированные катионами лантана, для крекинга и гидрокрекинга нефти [1-3].

Деятельность АО «Газпромнефть-ОНПЗ» в сфере создания новых отечественных катализаторов, осуществляемая в соответствии с Приказом Министерства энергетики РФ от 31.03.2015 № 210 «Об утверждении Плана мероприятий по импортозамещению в нефтеперерабатывающей и нефтехимической отраслях промышленности Российской Федерации», предопределила сотрудничество компании с ООО «ЛИТ» – одним из немногих, наряду с ПАО «Акрон», производителей соединений разделенных РЗЭ, полученных из российского сырья.

Для получения азотнокислого раствора лантана марки «А» на экспериментальном производстве ООО «ЛИТ» применяется осадительный метод, характеризующийся высокими трудозатратами и материалоемкостью, что вызывает необходимость его модернизации. Достойной альтернативой осадительному методу может стать экстракционный вариант очистки (рис. 1). Однако это требует экспериментального подтверждения, что и стало целью настоящей работы.

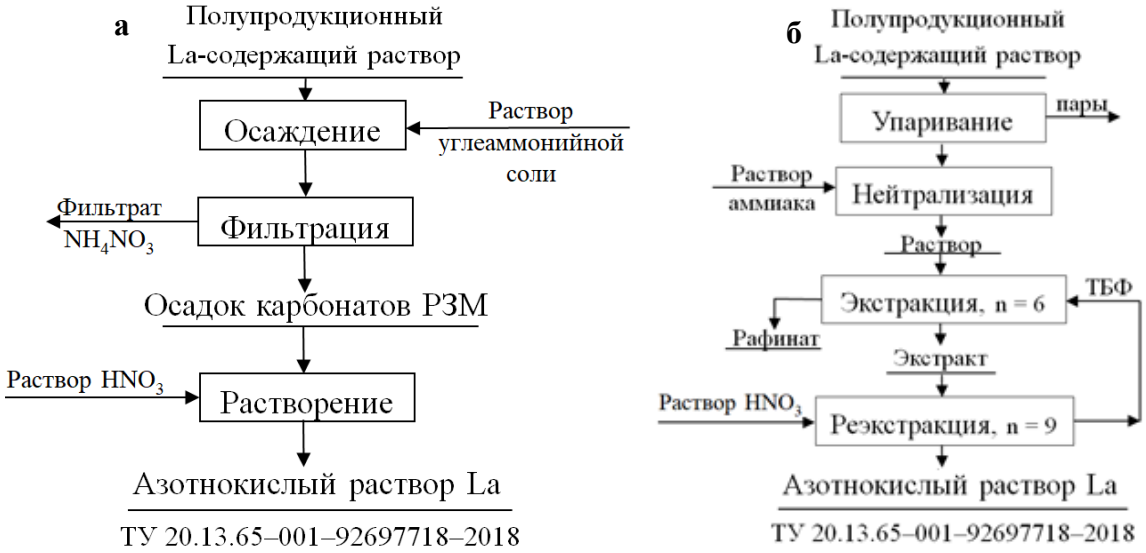



Рис. 1. Принципиальная технологическая схема получения азотнокислого раствора лантана.
а – осадительным методом (действующая); б – экстракционным методом (предлагаемая)

Объект исследований – полупродукционный La-содержащий раствор состава, г/л: 100 $РЗЭ_2O_3$, 6 $HNO_3$, 170 $NH_4NO_3$; растворы после его упаривания и нейтрализации аммиаком до pH=1,5. Доля $La_2O_3$ в исходном растворе составляет 90 %, поэтому далее

результаты исследований приведены по основному компоненту ($La_2O_3$). Экстрагент – 75 об.% раствор трибутилфосфата (ТБФ, ТУ 2435–305–05763–458–01) в разбавителе РЭД–3М (ТУ 0255–028–33014052–06). Реэкстрагирующий раствор – деонизированная вода, подкисленная азотной кислотой до pH=1,5.

В ходе выполнения работы экспериментальным путем построены изотермы экстракции La для каждого из рассмотренных растворов (рис. 2), из результатов анализа которых (рис. 3) следует, что для достижения степени извлечения La ≥99,9% при числе теоретических ступеней (n) ≥12 и отношении органической фазы к водной (α) ≤3 (технологический режим, удовлетворяющий требованиям ООО «ЛИТ») степень насыщения экстрагента по $La_2O_3$ должна составлять ~85%.

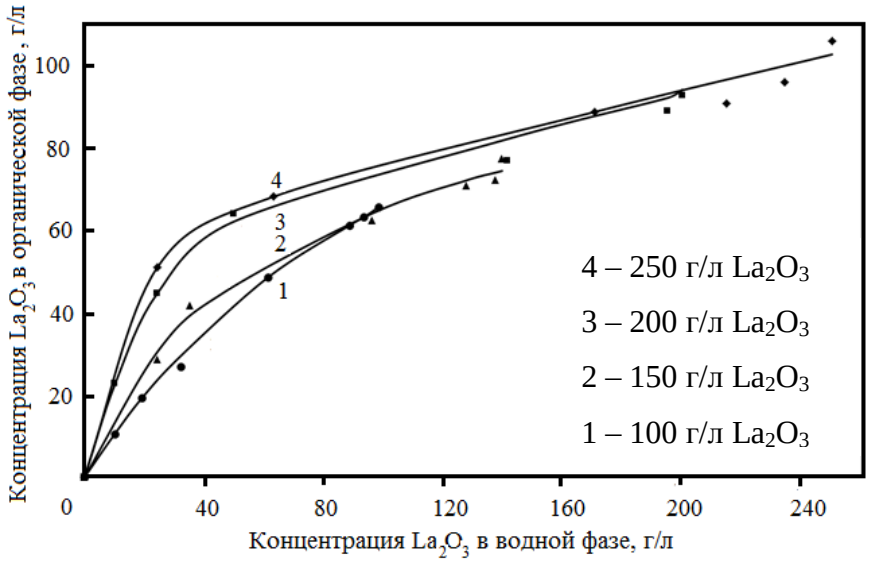



Рис. 2. Изотермы экстракции La 75 об.% ТБФ при различных концентрациях $La_2O_3$ в исходном растворе

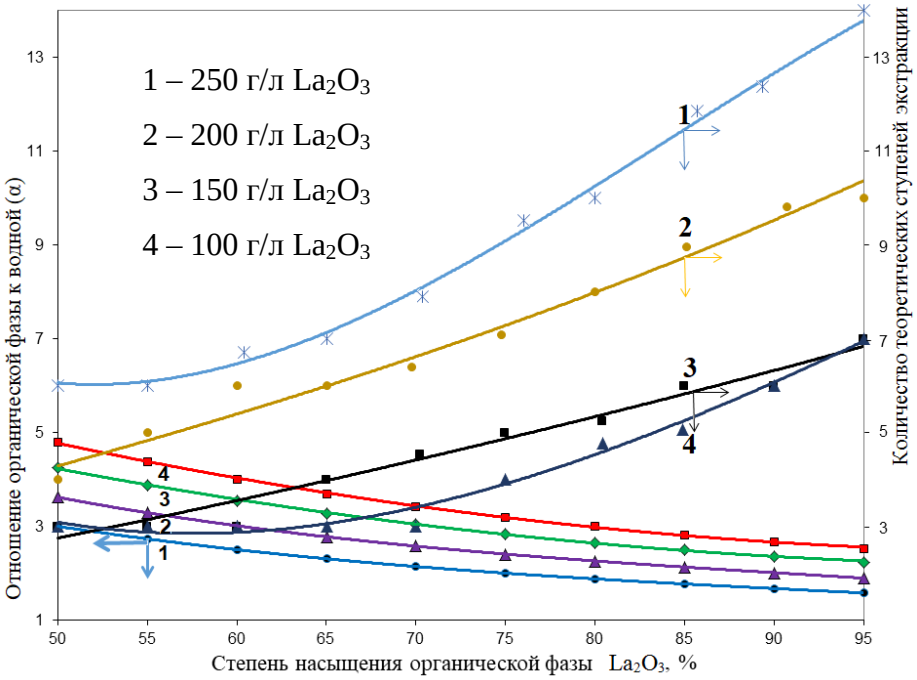



Рис. 3. Зависимости количества теоретических ступеней экстракции и α от степени насыщения 75 об.% ТБФ $La_2O_3$ (при условии ≥99,9% извлечения La в экстракт)

Дальнейшие исследования, результаты которых приведены на рисунке 4, показали, что для получения в процессе реэкстракции азотнокислого раствора лантана с требуемой концентрацией La необходимо предварительное двукратное упаривание исходного полупродукционного раствора (до концентрации $La_2O_3$ ≥200 г/л) перед проведением экстракции.

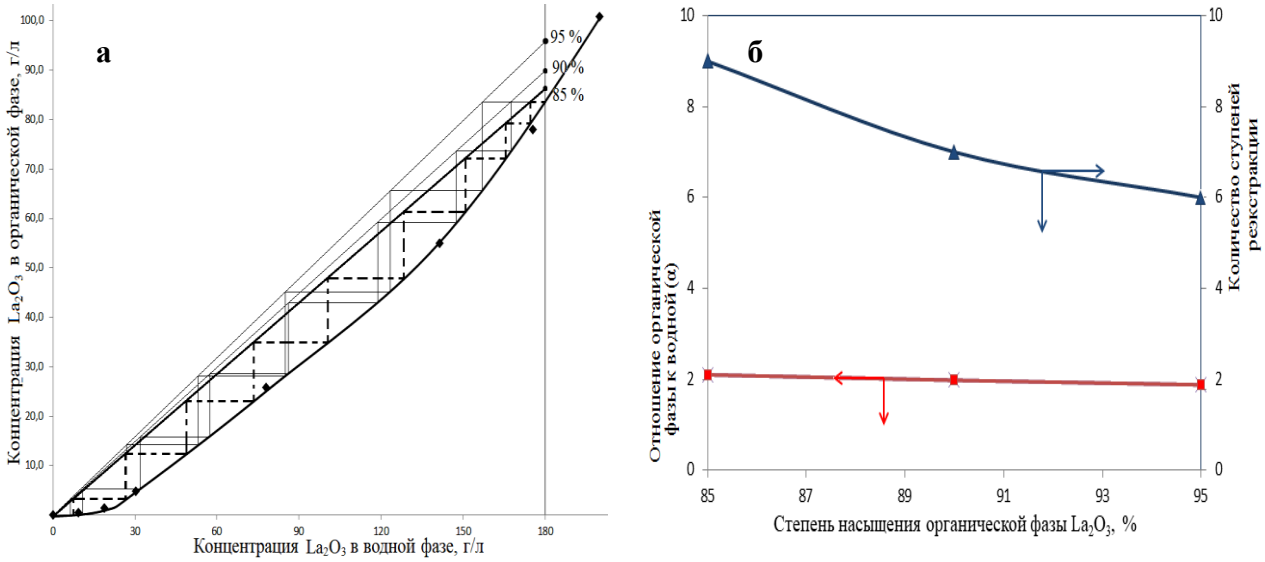



Рис. 4. Изотерма реэкстракции La из насыщенного 75 об.% ТБФ (а); зависимости количества ступеней реэкстракции и α от степени насыщения 75 об.% ТБФ $La_2O_3$ (при условии ≥99,9% извлечения La в реэкстракт)

На основании результатов настоящей работы:

1) установлена возможность экстракционного получения азотнокислого раствора лантана марки «А» из полупродукционного La-содержащего раствора экспериментального производства ООО «ЛИТ»;

2) рекомендованы технологические режимы:

– экстракция: исходный раствор, содержащий, г/л: 200 $La_2O_3$, 340-350 $NH_4NO_3$, pH=1,5; экстрагент – 75 об.% ТБФ; α=2,5; n=6;

– реэкстракция: реэкстрагирующий раствор – $HNO_3$, pH = 1,5; α=2; n=9;

3) предложена принципиальная технологическая схема получения азотнокислого раствора лантана, представленная на рисунке 1 б.

**Литература**

1. Разработка новых отечественных катализаторов глубокой гидропереработки вакуумного газойля / М.О. Казаков, К.А. Надеина, О.В. Климов и др. // Перспективные катализаторы и технологии. – 2016. – № 6.

2. Апробированные технологии бицеолитных катализаторов FCC в ОАО «Газпромнефть», опыт производства и эксплуатации // Russia & CIS BBTC. – URL: http://www.ctkeuro.ru/userfiles/docs/rss/2015/04_BBTC/RusBBTC2015_GAZPROM_NEFT_OMSK_REFINERY_SERGEY_GURIEVSKIKH_rus.pdf (дата обращения 12.09.2019).

3. Катализаторы импортозамещения // «Евро-5»: Перезагрузка. – URL: https://selectum.tass.ru/ (дата обращения: 12.09.2019).

# ОТРАБОТАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРООЧИСТКИ: ХАРАКТЕРИСТИКИ И ПОЛУЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

***Ю.В. Соколова, М.Н. Тер-Акопян***

*НИТУ «МИСиС», г. Москва*

Отработанные катализаторы (ОК) являются богатым вторичным ресурсом платиновых, редких, цветных и черных металлов, среди которых платина, палладий, рений, молибден, вольфрам, ванадий, медь, никель, кобальт, хром и др. Утилизация ОК с извлечением ценных компонентов проводится преимущественно для катализаторов, содержащих металлы платиновой группы; основная масса ОК поступает в отходы.

Около 30% используемых катализаторов – катализаторы гидроочистки, которые содержат до 20% Mo, 5% Co, 9% Ni, 8% V (табл. 1). Объем получаемых ОК гидроочистки в России составляет около 5 тыс. тонн/год [2]; в мире этот показатель сейчас оценивается в 150 – 170 тыс. т/год; ожидалось, что к 2020 г. он может достичь 200 тыс. т/год [3]. В РФ с переходом на получение топлива марки ЕВРО 5 [4] до 95% всего объема используемых катализаторов гидроочистки – импортные [2].

Таблица 1

Содержание элементов в отработанных катализаторах гидроочистки [1]

| Катализатор | Концентрация, масс. % | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Mo | $Fe_2O_3$ | NiO | Co | $V_2O_5$ | Cu | Si | C+S | P |
| Mo-Fe | 5 | 48 | - | - | - | 1 | - | до 30 | - |
| Mo-Ni | 18,5 | - | 4,0 | - | - | - | 4,7 | - | 2 |
| Mo-Co | 8-20 | - | 4,1 | 2,5-5,5 | - | - | - | 16-25 | 1 |
| Mo-V | 1-10 | - | 1-12 | - | 1-15 | - | - | 2-12 | - |

Основными причинами падения активности катализаторов являются образование углеродсодержащих отложений (кокса), блокирующих каталитические центры, спекание, уменьшение концентрации активных компонентов, изменение фазового состава, а также наличие примесей, относящихся к каталитическим ядам.

Содержание кокса (представляет собой смесь органических соединений, главным образом компонентов сырья и сажи) составляет от 7 до 18%. Катализатор используется в сульфидированной форме, поэтому содержит 8-9% сульфидной серы; также обычно присутствуют примеси железа (из материала оборудования), натрия и некоторых других элементов.

В настоящей работе определены физико-химические характеристики ОК Co-Mo/γ-$Al_2O_3$ глубокой гидроочистки дизельного топлива. Образцы необожженного ОК были отобраны в октябре 2017 г. после его выгрузки (время эксплуатации 4 года) методом квартования из нижней части реакторов Р-101 и Р-201 установки глубокой гидроочистки дизельного топлива одного из нефтеперерабатывающих заводов НК «Роснефть». Содержание Mo(VI) в растворе определяли фотоколориметрическим методом с роданидом аммония с использованием в качестве восстановителя тиомочевины в присутствии катализатора (сульфата меди) [5]. Определение концентрации Co(II) и примесей в катализаторах проводили эмиссионно-спектральным методом с индукционно связанной плазмой на приборе iCAP 6300 (США). Концентрацию серы и углерода определяли инфракрасно-абсорбционным методом с использованием анализатора CS-230IH (США).

Образцы ОК незначительно отличались по химическому составу. Характеристики катализатора (использовали образец, отобранный из реактора Р101) изучены с использованием необожженного катализатора (ОК) и после обжига на воздухе в

статических условиях в муфельной печи при периодическом перемешивании и температуре 550°С в течение 3 час (ООК). Результаты исследования приведены в табл. 2,3.

Таблица 2

Содержание элементов в образцах катализатора

| Образец катализатора | Концентрация, масс. % | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Mo | Co | C | S | Fe | Na | V | P |
| свежий | 14.16 | 3.42 | - | - | 0.01 | 0.091 | <0.001 | 0.75 |
| ОК | 11.7 | 3.04-3.13 | 7.15 | 9.33 | 0.12-0.15 | 0.13-0.25 | 0.04-0.09 | не опр. |
| ООК | 13.1 | 3.40-3.50 | 0.085 | 0.036 | 0.13-0.17 | 0.15-0.30 | 0.05-0.11 | не опр. |

Таблица 3

Текстурные характеристики катализатора

| Характеристика | Свежий | Отработанный | Обожженный отработанный |
|---|---|---|---|
| Удельная поверхность, $м^2/г$ | 219 | 114 | 150 |
| Общий объем пор, $см^3/г$ | 0.517 | 0.211 | 0.370 |
| Поры диаметром 20 - 82 Å, % | 92.63 | 39.24 | 33.76 |
| Плотность, $г/см^3$ | 2.73 | 2.78 | 3.05 |
| Диаметр частиц, нм | 10.0 | 18.9 | 13.1 |

С использованием методов СЭМ, РФА, ИК-спектрометрии изучен фазовый состав, распределение примесей по диаметру частицы катализатора, состав кокса [6]. В результате установлено:

- поверхность отработанного катализатора равномерно покрыта пленкой кокса, который окисляется в температурном интервале 190–375°С («мягкий» кокс) и 375–525°С («жесткий» кокс). В состав «мягкого» кокса преимущественно входит смесь предельных углеводородов с невысокой степенью разветвленности структуры. Количественное удаление кокса (а также серы) достигается обжигом отработанного катализатора в воздушной атмосфере при температуре 550°С в течение 3 час;

- в процессе эксплуатации катализатора произошел ряд изменений, имеющих необратимый характер: появились фазы $Co_3O_4$, $CoCO_3$ и $CoSO_4 \cdot 6H_2O$; уменьшение на 7.7% содержания активного компонента Mo; накопление примесей Fe, Na и V; увеличение размера частиц в результате спекания; снижение удельной поверхности и общего объема пор на 31.5 и 28.4% соответственно.

Полученные данные позволяют сделать вывод о невозможности регенерации изученного ОК и рекомендовать его для разработки схемы утилизации с получением востребованных на рынке продуктов.

## Переработка отработанных катализаторов гидроочистки

Методы переработки ОК гидроочистки с целью извлечения ценных компонентов включают вскрытие ОК с переводом в раствор Mo и Co (Ni), разделение элементов и получение соединений Mo и Co (Ni).

Способы выщелачивания, используемые для перевода Mo и Co (Ni) в раствор, можно разделить на

- включающие обжиг ОК для удаления кокса и серы (используемые для переработки выгружаемых из реакторов ОК);
- без предварительного обжига ОК (пригодны для переработки ОК, складированных в отвалах);
- селективного выщелачивания необожженного ОК (рис. 1).

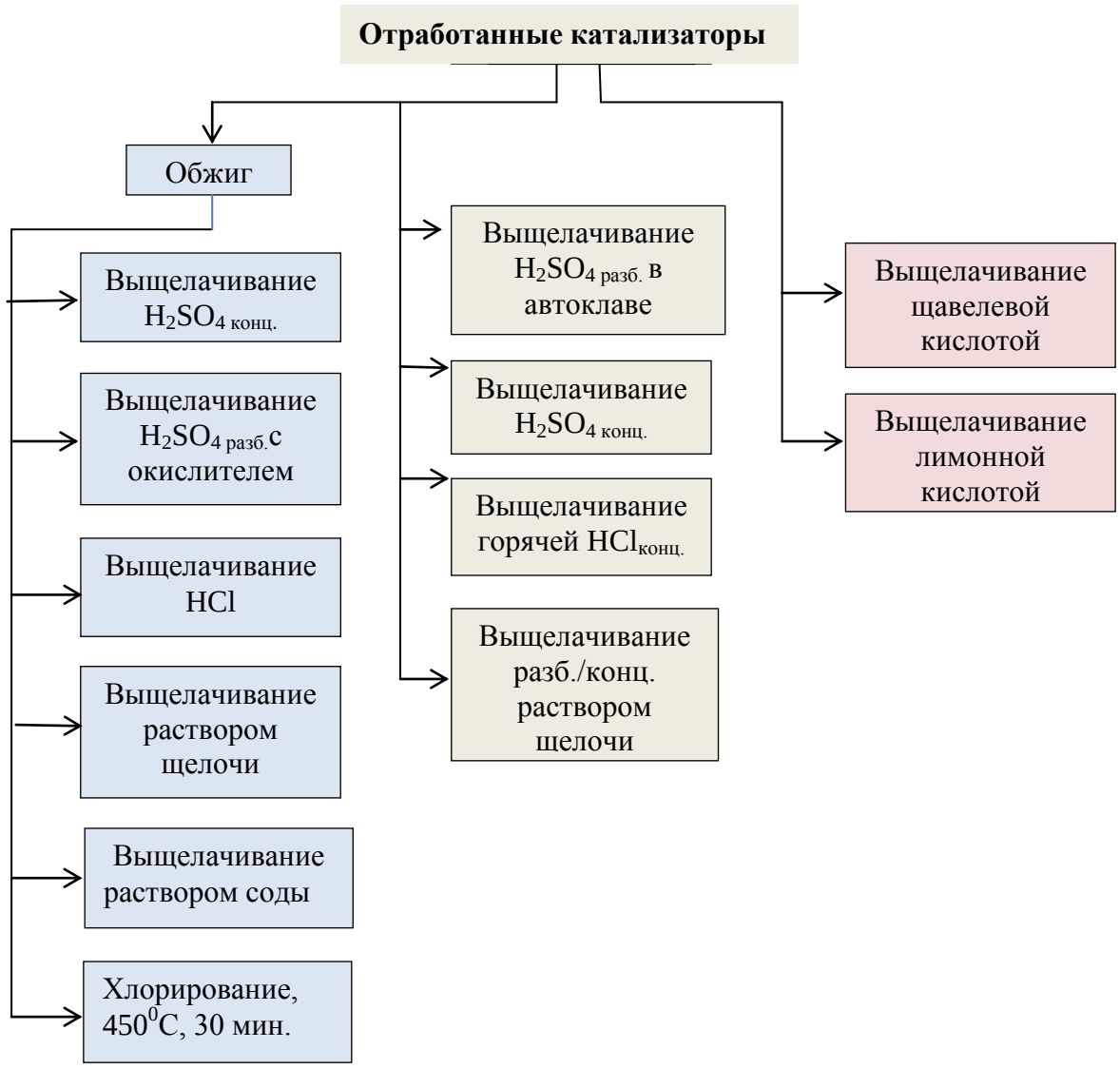



Рис. 1. Основные способы вскрытия отработанных катализаторов [1, 4, 7-13]

В литературе этому вопросу посвящено значительное количество публикаций, в том числе обзоров. Растворение ОК после предварительного обжига с удалением серы и кокса целесообразно проводить без растворения основы ОК в виде $\gamma$-$Al_2O_3$; это позволяет использовать оксид алюминия, например, при получении керамик.

При обработке необожженных ОК (относятся к самовоспламеняющимся отходам) используют жесткие условия обработки (автоклавное вскрытие в растворах щелочей или кислот, в концентрированных растворах кислот и щелочей). Для решения этой задачи представляется целесообразным использование предварительного спекания ОК с добавками реагентов (табл. 4). Обработка спека с Са-содержащими добавками раствором карбоната натрия позволяет перевести в раствор Мо с отделением Со и основы ОК.

Таблица 4

Спекание ОК гидроочистки с добавками реагентов

| Реагент | Температура, $^0$C | Продукты | Отделяемые элементы | Литература |
|---|---|---|---|---|
| Хлорид натрия | 850 | $NaVO_3$, $Na_2Mo_2O_7$, $NaAlO_2$ | Co, Ni, | [14] |
| Карбонат натрия | 650-900 | $Na_2MoO_4$, $Na_3VO_4$, | Co, Ni, Al | [15] |
| Са-содержащие добавки | 570-580 | $CaMoO_4$ | Co, Ni, Al | [16] |

Для разделения Mo, Co, V и Al используют осадительные методы, сорбцию, ионный обмен, экстракцию и др. методы. Наибольшей эффективностью обладают экстракционные методы, позволяющие получать наиболее высокие коэффициенты разделения элементов, и очистки их соединений от примесей, а также вернуть растворы после извлечения элементов на выщелачивание (табл. 5).

Таблица 5

Экстракционное разделение элементов при переработке растворов выщелачивания отработанных катализаторов [17, 18]

| | Экстрагент | Разделение |
|---|---|---|
| Катионо-обменная экстракция | Д2ЭГФК | Экстракция Mo с отделением V, pH <1 |
| | Cyanex 272 | Экстракция Mo с отделением V, Ni, Co, Fe, Al, pH=1,5 |
| | LIX 63 | Экстракция Mo, V с отделением Ni, Co, Fe, Al, pH<1,5 |
| Основные экстрагенты | Аламин 336 | Экстракция Mo с отделением V, pH<1 |
| | Аликват 336 | Экстракция V с отделением Mo, 7<pH<9 |
| | МТАА+ МТОА в толуоле | Экстракция Mo из карбонатных растворов |
| Другие | Ацетил-ацетон+ Kelex 100 | 1)Экстракция V ацетил-ацетоном<br>2) Экстракция Mo Kelex 100 |

## Выводы

Отработанные катализаторы гидроочистки являются богатым сырьевым источником Mo, Co, Ni, V. Переработка этого вторичного сырья позволит сократить количество отходов нефтепереработки и уменьшить отрицательное воздействие на окружающую среду.

Для организации производства соединений Mo, Co, Ni, V и других редких металлов из отработанных катализаторов нефтепереработки имеются решения по выщелачиванию сырья, разделению, очистке и получению соединений этих элементов, в том числе из лежалого сырья.

При переработке свежих отработанных катализаторов гидроочистки в России возможно получение до 600 т/год Mo и около 170 т/год кобальта в виде соединений. При вовлечении в переработку лежалых отработанных катализаторов получение соединений Mo и Co может быть значительно выше.

**Литература**


1. Zeng L., Cheng C.Y. //Hydrometallurgy. Vol. 98. 2009. P. 1-9.
2. Пармон В.Н., Носков А.С. / Тез. Межд. науч.-практич. конф. «Развитие глубокой переработки углеводородного сырья в Российской Федерации». 2015. Нефтекамск. Сайт http://taneco.tatneft.ru.(дата обращения 22.10.2019).
3. Chiranjeevi T., Pragya R., Gupta S. et al. // Procedia Enviromental Science. 2016. № 35. P. 610-617.
4. ГОСТ 32511-2013 (EN 590:2009) Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия.
5. Бусев А.И. Аналитическая химия молибдена / М.: АН СССР. 1962. 303 С. Busev A.I. Analytical chemistry of molybdenum / M .: USSR Academy of Sciences. 1962. 303 P.
6. Соколова Ю.В., Белкина И.С., Свиридова Т.А. // Катализ в промышленности. 2019. №19(5). С. 375-381.
7. Marafi M., Stanislaus A. //Resources, Conservation and Recycling. 2008. V. 52. P. 859-873.
8. Dufresne P. // Appl. Catal. A: General. 2007. Vol. 322. P. 67-75.

9. Marafi M., Stanislaus A. // Appl. Catal. B: Environmental. 2007. Vol. 71. № 3-4. P. 199-206.
10. Vogelaar B.M., Eijsbouts S., Bergwerff J.A., Heiszwolf J.J. //Catal. Today. 2010. Vol. 154. P. 256-263.
11. Tsakoumisa N.E., Dehghan-Nirib R., Rønninga M., Walmsleyb J.C., Borgc O., Ryttera E., Holmenaa A. // Appl. Catal. A: General. 2014. Vol. 479. P. 59-69.
12. Eijsbouts S., Oetelaar L. C. A., Van den, Puijenbroek R. R. Van. //J. Catal. 2005. Vol. 229. № 2. P. 352-364.
13. Sahoo S. K., Ray S. S., Singh I.D. //Appl. Catal. A: General. 2004. Vol. 278. P. 83-91.
14. Biswas, R.K. et al. //Hydrometallurgy. Vol. 14. 1985. P. 219-230.
15. Naka, I. /Japanese Pat. № 47031892. 1972.
16. Соколова Ю.В., Белкина И.С. / Тр. IV Всерос. науч. симпозиума «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов». Мат. конф. ФГБОУ ВО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново. 2019. С. 390-392.
17. Raju Banda, Thi Hong Nguyen, Seong Ho Sohn, Man Seung Lee / Hydrometallurgy. V. 133. 2013. P. 161-167.
18. Мельникова И.М., Бояринцев А.В., Степанов С.И. / Тез. конф. «Экстракция и мембранные методы в разделении веществ». М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. 2018. С. 49.

# ИЗВЛЕЧЕНИЕ СКАНДИЯ ИЗ КРАСНЫХ ШЛАМОВ И ОТХОДОВ МОКРОЙ МАГНИТНОЙ СЕПАРАЦИИ ТИТАНОМАГНЕТИТОВЫХ РУД

***С.И. Степанов, А.В. Бояринцев, Хтет Йе Аунг, А.М. Чекмарев, А.В. Гозиян***

*ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва*

В настоящее время два вида отходов крупномасшабной переработки природного минерального сырья можно отнести к техногенным источникам скандия, содержащим до 120 г/т этого редкого рассеянного элемента: красные шламы (КШ) – многотоннажный отход переработки бокситов и отходы мокрой магнитной сепарации (ММС) титано-железо-ванадиевых руд Гусевогорского месторождения Качканарского ГОКа Свердловской области. Количества накопленных КШ и отходов ММС составляют миллиарды тонн и прирастают ежегодно на миллионы тонн.

Если отходы ММС представляют собой в основном источник только скандия, т.к. содержание в них таких элементов, как ванадий, титан, железо сравнительно невелико, то КШ можно рассматривать как поликомпонентное сырье, содержащее скандий, алюминий, редкоземельные элементы (РЗЭ), титан, цирконий, железо, и, в меньших количествах, галлий и индий.

Учитывая значительные количества этих отходов, переработка их не может ограничиваться только извлечением скандия, но требует комплексного извлечения всех ценных компонентов и превращения минеральной основы в ликвидные продукты, используемые в различных видах промышленности, преимущественно в металлургии и промышленности строительных материалов. Комплексность переработки и КШ, и отходов ММС позволит исключить образование вторичных отходов и перейти к постепенной ликвидации обширных шламовых прудов и хранилищ, занимающих большие земельные площади.

В то же время комплексность переработки КШ и отходов ММС подразумевает предварительное извлечение из них скандия как наиболее дорогостоящего и ценного компонента, последующего извлечения других ценных компонентов и затем уже переработку минеральной основы. Если проводить классификацию этих двух отходов по химическому составу, то КШ можно отнести условно к «щелочному» сырью, переработка которого целесообразна в щелочно-карбонатных средах, а отходы ММС – к «кислотному» сырью, извлечение скандия из которого целесообразно проводить в растворы минеральных кислот. Кроме того, отходы ММС можно отнести к упорному, трудновскрываемому силикатному сырью. Исходя из приведенной химической классификации, для извлечения скандия из КШ и отходов ММС требуется разработка гидрометаллургических методов, различающихся по своей реагентной составляющей: использование карбонатно-щелочных растворов при переработке КШ и кислотных – при переработке отходов ММС.

Действительно, для извлечения скандия из КШ разработан карбонатный метод его выщелачивания с последующим извлечением из растворов осаждением щелочными реагентами [1]. Для переработки отходов ММС предложен способ сернокислотного выщелачивания скандия в присутствии так называемой «фторидной добавки» – кремнефторида натрия – для облегчения вскрытия силикатной матрицы отхода [2]. Оба названных способа извлечения скандия характеризуются положительными и отрицательными свойствами. Так, извлечение скандия из КШ в процессах карбонатного выщелачивания по описанному в патенте [3] способу не превышает 17-20 %, что, конечно, представляется достаточно низким. Введение фторидной добавки при извлечении скандия из отходов ММС позволяет поднять выход скандия в сернокислые растворы до 55-60 %, однако вторичные отходы силикатной основы, сбрасываемые в шламохранилища,

загрязняются достаточно токсичным фтором, что повышает стоимость обращения с такими отходами.

В настоящей работе развивается подход, основанный на разработке ключевых стадий в процессах извлечения скандия из КШ и отходов ММС, позволяющих выявить главные факторы, влияющие на полноту его выхода в растворы выщелачивания, и реализовать технологические схемы с высокими показателями по извлечению скандия.

**Карбонатное выщелачивание скандия из КШ**

В настоящей работе использовали КШ «Богословского алюминиевого завода» следующего состава, в % масс.: $Al_2O_3$ – 14,2, $Fe_2O_3$ – 41,5, CaO – 12,14, MgO – 1,6, $SiO_2$ – 9,75, $Na_2O$ – 4,52, $K_2O$ – 0,19, $TiO_2$ – 3,78, $P_2O_5$ – 0,76, S – 1,45, $ZrO_2$ – 1,11, Sc – 0,0090-0,012, ∑Ln – 0,122 со следующим фракционным составом, в % масс.: >180 мкм – 36,6; 125–180 мкм – 29,2; 90–125 мкм – 17,0; 63–90 мкм – 14,5; 45–63 мкм – 2,6; <45 мкм – 0,2.

Выщелачивание скандия (при его нахождении в КШ в форме оксида) из КШ водными растворами $Na_2CO_3$ при сатурации пульпы углекислым газом обусловлено протеканием следующих реакций:

$Sc_2O_3 + 3H_2CO_3 = Sc_2(CO_3)_3 + 3H_2O$ (1), или

$Sc_2O_3 + 6NaHCO_3 = Sc_2(CO_3)_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O$ (2) и

$Sc_2(CO_3)_3 + (n-3)Na_2CO_3 = 2Na_{(2n-3)}[Sc(CO_3)_n]$ (3).

$CO_2$ в таких системах обеспечивает образование протона угольной кислоты, без которого невозможно растворение оксида скандия. Кинетические кривые выщелачивания, полученные для различных условий проведения процесса (рис. 1), проходят через максимумы, что обусловлено вторичным осадкообразованием.

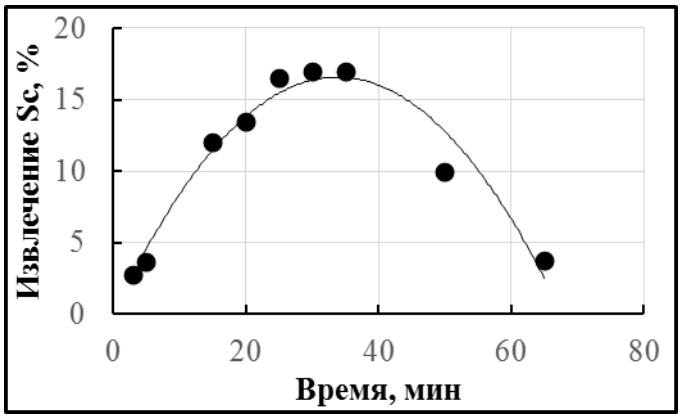



Рис. 1. Зависимость извлечения Sc от времени при выщелачивании из КШ 1,2 М раствором $Na_2CO_3$ и барботаже $CO_2$. Условия выщелачивания: Т:Ж=1:5, расход $CO_2$ –1,5 л/мин, t = 70±5°C, исходная концентрация скандия в КШ – 100 г/т

Анализ причин выделения скандия из карбонатных растворов в форме вторичных осадков позволил сформулировать гипотезу о гидролитической полимеризации его карбонатных соединений в присутствии того же протона угольной кислоты [4]. Этот процесс может быть описан следующими уравнениями:

$[Sc(CO_3)_2]^- + H^+ \rightarrow [(CO_3)ScCO_3H]$ (4),

$[(CO_3)ScCO_3H] + [HO_3CSc(CO_3)] \rightarrow [(CO_3)ScCO_2–O–O_2CSc(CO_3)] + H_2O$ (5),

$[(CO_3)ScCO_2–O–O_2CSc(CO_3)] \rightarrow [(CO_3)Sc–O–Sc(CO_3)] + 2CO_2\uparrow$ (6).

Сатурация углекислым газом модельных карбонатных растворов, содержащих до 1,5 г/л Sc, не обнаружила образование вторичных осадков, даже при длительном барботаже $CO_2$ и изменении температурного и концентрационного режимов.

Однако в конкретных КШ содержатся разнообразные примеси, которые также могут переходить в карбонатные растворы. Наиболее вероятным компонентом, который может переходить в растворы при карбонатном выщелачивании и претерпевать гидролитическую полимеризацию по схеме, описанной уравнениями (4-6), является остаточный алюминий. Для проверки гипотезы о гидролитической полимеризации алюминия в карбонатно-щелочных растворах при их сатурации $CO_2$, был проведен барботаж углекислого газа через 4,0 М водный раствор NaOH выщелачивания КШ,

содержащий 0,61 г/л Al (рис. 2). Через 15-30 минут проведения сатурации весь алюминий был переведен во вторичный осадок. Таким образом была подтверждена гипотеза протекания гидролитической полимеризации в карбонатных растворах в присутствии избытка протонов угольной кислоты.

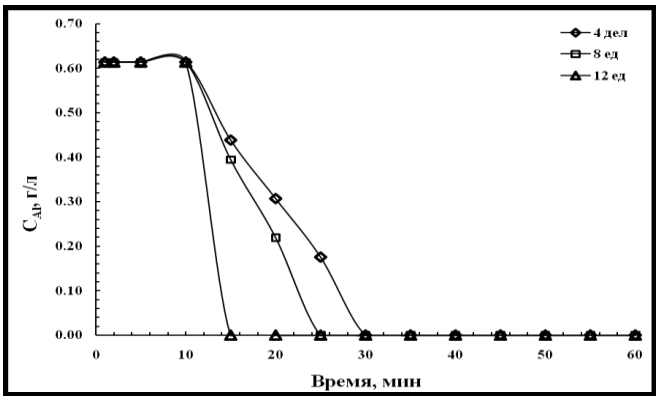



Рис. 2. Кинетика осаждения Al при барботаже $CO_2$ через раствор выщелачивания КШ 4,0 М водным раствором NaOH, содержащим 0,61 г/л Al, при расходе $CO_2$, л/мин: 0,5 – 4 ед.; 1,0 – 8 ед.; 1,5– 12 ед.

Для объяснения осаждения скандия во вторичные осадки при карбонатном выщелачивании в присутствии $CO_2$ была предложена схема образования смешанных Al-Sc гидролитических осадков, описываемая уравнениями (7-10):

$[Sc(CO_3)_2]^- + H^+ \rightarrow [(CO_3)ScCO_3H]$ (7),

$[Al(CO_3)_2]^- + H^+ \rightarrow [(CO_3)AlCO_3H]$ (8),

$[(CO_3)ScCO_3H] + [HO_3CAl(CO_3)] \rightarrow [(CO_3)ScCO_2–O–O_2CAl(CO_3)] + H_2O$ (9),

$[(CO_3)ScCO_2–O–O_2CAl(CO_3)] \rightarrow [(CO_3)Sc–O–Al(CO_3)] + 2CO_2\uparrow$ (10).

Эта схема была подтверждена экспериментально на модельном растворе, содержащем 0,55 г/л Al и 0,71 г/л Sc в 0,12 М NaOH + 0,25 М $Na_2CO_3$ (рис. 3). В смешанный осадок было переведено 83,6% Al и 85,9% Sc. Полученные данные показали, что Sc соосаждается из карбонатных растворов только в присутствии Al в рассмотренной области концентраций. РФА по кристаллографической базе JCPDS позволил выявить следующие фазы в осадке: ScOOH (карта № 72–0360), $Al_5(CO_3)_3(OH)_{13}\cdot xH_2O$ (карта № 42–0588), AlO(OH) (карта № 83–1505) и $NaAlCO_3(OH)_2$ (карта 45–1359).

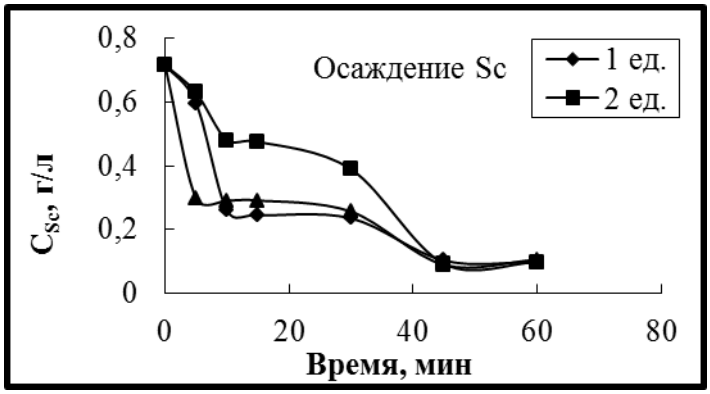



Рис. 3. Кинетика осаждения Sc при барботаже $CO_2$ через смешанный щелочно-карбонатный раствор, содержащий 0,55 г/л Al и 0,71 г/л Sc при расходе $CO_2$, л/мин: 0,125 – 1 ед.; 0,25 – 2 ед.; 0,5– 4 ед.

Проведенные исследования показали, что основной причиной перехода скандия во вторичные осадки при выщелачивании из КШ водными растворами $Na_2CO_3$ в присутствии газообразного $CO_2$ является его гидролитическая полимеризация с другими примесями, переходящими в карбонатный раствор, преимущественно с алюминием.

Для предотвращения образования смешанных гидролитических осадков скандия и алюминия были разработаны условия проведения карбонатного выщелачивания при оптимизации исходного состава карбонатного раствора и расхода $CO_2$ (табл.1), что позволило повысить выход скандия в карбонатные растворы до ~60%, т.е. практически в три раза.

Таблица 1

Карбонатное выщелачивание Sc из КШ при сатурации и обработке пульпы УЗ

| Стадия выщелач. | Объем р–ра $Na_2CO_3$, мл | $C_{Sc}$, мг/л | $P_{Sc}$, по водн. фазе, % | $C_{Sc}$ в кеке, % | $P_{Sc}$, по тв. фазе, % |
|---|---|---|---|---|---|
| 1–1 | 150 | 6,50 | 53(54,1) | – | – |
| 1–2 | (130+20) | – | – | 0,0049 | 59,1 |
| 2–1 | (130+20) | 10,75 | 36(44,7) | – | – |
| 2–2 | (130+20) | – | – | 0,0053 | 55,8 |

Остаточные ~40% Sc не удается извлечь в карбонатные растворы в предлагаемом процессе, что обусловлено, по-видимому, изоморфным вхождением Sc в кристаллическую решетку не разлагаемых в карбонатных растворах алюмосиликатов.

Другим вариантом повышения выхода скандия в растворы выщелачивания является предварительное удаление остаточного алюминия, растворимого в щелочных растворах. С этой целью было изучено выщелачивание алюминия водой и водными растворами NaOH, в том числе при использовании остаточного гидроксида натрия, содержание которого в КШ достигает 5%. Максимальное извлечение алюминия в щелочные растворы из КШ не превысило 30% от его исходного содержания в КШ даже после предварительного спекания с $Na_2CO_3$ или NaOH (табл. 2).

Таблица 2

Извлечение Al из спеков КШ с NaOH, полученных при 900°С при выщелачивании водой при 100°С и Т:Ж=1:10

| Время, мин | Количество NaOH, взятое на спекание, % | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 |
| | степень извлечения алюминия, $P_{Al}$, % | | | | |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 10 | 3,15 | 11,54 | 13,11 | 20,45 | 20,97 |
| 30 | 3,67 | 14,16 | 17,83 | 27,26 | 30,41 |
| 60 | 7,34 | 15,73 | 19,40 | 25,69 | 29,36 |
| 120 | 5,24 | 12,58 | 22,55 | 24,12 | 26,22 |

Тем не менее, эта стадия, проведенная перед карбонатным выщелачиванием Sc, повысила его выход до 55-60%. Другим положительным эффектом щелочного выщелачивания алюминия из КШ является его обогащение по железу, что в сочетании с карбонатным выщелачиванием скандия и сопутствующих редких металлов, таких, как цирконий, позволяет получать конечные остатки, содержащие до 70-80% $Fe_2O_3$. При последующем гранулировании железосодержащих остатков и восстановительной плавке можно получить металлическое железо или чугун, т.е. вовлечь в конечную переработку значительную составную часть КШ. В образующийся при восстановительной плавке шлак переходят остатки скандия, РЗЭ, титана и других примесей, недоизвлеченных в процессах щелочного и карбонатного выщелачиваний. Учитывая незначительное количество таких шлаков по сравнению с исходным объемом КШ, они могут быть в дальнейшем переработаны кислотными методами с достаточно полным выделением всех ценных компонентов.

**Сернокислотное выщелачивание скандия из отходов ММС**

Отходы ММС относятся к упорному типу сырья и лишь с большим трудом поддаются вскрытию традиционными гидрометаллургическими методами. Отходы ММС представлены следующими минералами: диопсидом – $Ca(Mg,Al)(Si,Al)_2O_6$, авгитом – $Ca(Mg,Fe^{3+},Al)(Si, Al)_2O_6$, диоксидом титана – $TiO_2$. Скандий находится в отходах ММС в форме оксида – $Sc_2O_3$.

Для выщелачивания скандия из отходов ММС было предложено использовать серную кислоту, однако без дополнительных реагентов или применения специальной

обработки скандий практически не извлекается в сернокислые растворы. В варианте технологической схемы, разработанной во ВНИИХТ [2], для повышения извлечения скандия при сернокислотном выщелачивании использовали ускоряющую добавку – кремнефторид натрия в количестве от 30 до 50 кг/т отходов ММС, что породило проблемы с утилизацией фтора, сбрасываемого в отвалы.

Для повышения извлечения скандия из отходов ММС в технологической схеме, разработанной в РХТУ им. Д.И. Менделеева, было предложено проводить предварительную механообработку в энергонасыщенных механоактиваторах [5-6]. Как было установлено, основным протекающим процессом в активаторе является аморфизация кристаллической структуры диопсида, который составляет более 90 % отходов ММС.

В настоящей работе были использованы отходы ММС Качканарского ГОКа, содержание элементов в которых варьировало в интервале, в масс. %: Ti – 0,43-0,77; V – 0,04-0,13; Fe – 6,64-7,27; Al – 1,46-1,55; Ca – 11,25-12,07; Mg – 7,82-8,37; Si – 16,31-17,23; O – 51,30-51,46. Содержание Sc – 40-100 г/т. Механообработку твердых отходов ММС проводили на лабораторных активаторах марки Активатор 2SL, АГО-2У, Pulverisette 5 и в промышленных аппаратах «Активатор 500» и МП5. Эффективность механоактивации определяли по степени аморфизации кристаллической структуры после механообработки. Степень аморфизации (А) оценивали по соотношению интенсивностей основного рефлекса исходного ($H_0$) и измельченного ($H_i$) минерала: $A=(H_0–Hi)/H_0$.

Проведенные исследования показали, что с увеличением времени механообработки и соотношения массы мелющих тел к массе отхода ММС происходит увеличение аморфизации кристаллических образцов. Максимальная степень аморфизации при обработке в Активатор-2SL за 15 мин при массовом отношении проба ММС : мелющие тела = 1:10 достигала 70 %, а при увеличении времени до 1 часа при обработке в Pulverisette 5 – 85%. При увеличении центробежного ускорения в АГО-2У до 60 g и массового отношения проба отходов ММС : мелющие тела до 1:20 степень аморфизации возросла до 95%, но наблюдался рост агрегации частиц порошка и его уплотнение.

Для определения эффективности механоактивации проводили контрольное выщелачивание Sc из активированных образцов при следующих условиях: $C_{исх.}$ $H_2SO_4$ – 300 г/л, Т:Ж = 1:7, $T_{выщ.}$ – 95°С, время выщелачивания – 5 ч. Извлечение Sc в сернокислый раствор ($\alpha_{Sc}$) рассчитывали по его остаточному содержанию в отфильтрованном, отмытом до нейтральной реакции и высушенном при 100°С кеке. Данные по влиянию степени аморфизации на извлечение скандия в сернокислые растворы представлены в табл. 3.

Таблица 3

Влияние аморфизации на извлечение Sc из отходов ММС при выщелачивании $H_2SO_4$

| А, % | 60-70 | 60-80 | 80-90 |
|---|---|---|---|
| $\alpha_{Sc}$, % | 65-70 | 75-85 | 90-95 |

Данные табл. 3 подтверждают установленную корреляцию степени аморфизации отходов ММС, достигнутой при механоактивации на планетарно-центробежных активаторах, с извлечением Sc в сернокислый раствор. При переходе к промышленным мельницам Активатор-500 и Активатор-5000 наблюдается иная картина. Аппараты этого типа относятся к центробежно-эллиптическим шаровым мельницам. Эффективность помола определяется количеством проходов через размольную трубу активатора. Чем больше повторных проходов размалываемого материала через мельницу, тем большие нарушения в структуре претерпевает обрабатываемый материал. Достигаемые величины степени аморфизации при этом не превышали 20-25 %. Однако извлечение Sc достигает 70 % с ростом числа проходов (табл. 4).

Таким образом, активация в промышленных центробежно-эллиптических шаровых мельницах позволяет достигать извлечения Sc на уровне 70-75%, что удовлетворяет крупнотоннажной переработке отходов ММС.

Таблица 4

Извлечение Sc в растворы $H_2SO_4$ после обработки отходов ММС в Активатор-500

| № прохода | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ММС II, $\alpha_{Sc}$, % | 16 | 23 | 45 | 43 | 55 | 70 |
| ММС III, $\alpha_{Sc}$, % | 26 | 26 | 55 | 42 | 56 | 60 |

Для оптимизации условий сернокислотного выщелачивания Sc предварительно проводили балансовые опыты с образцами, подвергнутыми механообработке на различных активаторах. В табл. 5 представлены балансы по выщелачиванию скандия из отходов ММС, активированных в аппарате АГО-2У. Время обработки – 15 мин. при ускорении 40 g. Отношение масс образец : мелющие стальные шары диаметром 8-9 мм = 1:20.

Аналогичные данные были получены для отходов ММС, обработанных в мельнице Pulverisette 5. Для балансового опыта было проведено выщелачивание растворами 300 г/л $H_2SO_4$. Извлечение Sc составило 83 % при степени аморфизации образцов ~85 %. Содержание Sc в растворах повысилось до 13 мг/л, а в твердом остатке снизилось до 18 г/т. Безвозвратные потери $H_2SO_4$ составили от 589 до 675 кг/т отходов ММС или 67,2÷77,1 % от максимальных потерь на сульфатизацию.

Таблица 5

Распределение Sc при выщелачивании из отходов ММС, активированных на АГО-2У

| Исходные реагенты | | | | Фильтрат | | | Промывной раствор | | | Кек | | $\alpha_{Sc}$, % (по кеку) | $\alpha_{Sc}$, % (по р-ру) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| m, г | V $H_2SO_4$, мл | V $H_2O$, мл | m Sc, мг | $V_ф$, мл | $C_{Sc}$, мг/л | $m_{Sc}$, мг | $V_{пр.р.}$, мл | $C_{Sc}$, мг/л | $m_{Sc}$, мг | m, г | $C_{Sc}$, г/т | | |
| Серная кислота, 300 г/л | | | | | | | | | | | | | |
| 43 | 50 | 250 | 4,472 | 285 | 10,0 | 2,85 | 230 | 0,8 | 0,25 | 37,9 | 26 | 75 | 70,5 |
| Серная кислота, 150 г/л | | | | | | | | | | | | | |
| 25 | 41 | 135 | 2,6 | 250 | 7,1 | 1,78 | 180 | 0,64 | 0,12 | 23,0 | 24 | 76,9 | 73,0 |

При переработке опытной партии использовали 50 кг отходов ММС, обработанных на мельнице Активатор-500. Аморфизация после механообработки не превышала 30 %. Выщелачивание проводили раствором 300 г/л $H_2SO_4$ при Т:Ж=1:7, Т=95°С, 4 часа. Объем фильтрата составил 1700 мл, $C_{Sc}$ в фильтрате – 7,0 мг/л, С $H_2SO_4$ – 255 г/л. Объем промывных вод: 1-я промывка – 805 мл, $C_{Sc}$ – 2,0 мг/л, С $H_2SO_4$ = 45,6 г/л, 2-я промывка – 785 мл, С $H_2SO_4$ = 6,6 г/л. Масса сухого остатка после выщелачивания – 297 г. Содержание Sc в сухом остатке 32 мг/т. $\alpha_{Sc}$ в раствор по водной фазе – 63,7 %. $\alpha_{Sc}$ в раствор по твердой фазе – 64,4 %. Безвозвратные потери $H_2SO_4$ на сульфатизацию – 453-579 кг на 1 т отходов ММС, или 51,7-66,9%.

Наряду со Sc в сернокислые растворы переходят примеси других элементов. Их содержание в растворе выщелачивания из отходов ММС II представлено в табл. 6, из которой следует, что хорошо растворимые сульфаты Mg, Fe, Al, а также V достаточно полно переходят в раствор.

Таблица 6

Извлечение примесей в раствор при выщелачивании $H_2SO_4$ отходов ММС

| Элемент | Mg | V | Fe | Al | Ti | Ca | Si |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Концентрация в растворе, г/л | 12,3 | 0,033 | 7,2 | 4,5 | 0,44 | 0,19 | 0,052 |
| Извлечение, % | 100 | 100 | 80,1 | 77,8 | 65 | 1,8 | 0,2 |

Последующую переработку сернокислых растворов Sc осуществляли экстракционным методом с использованием в качестве экстрагента бинарной смеси

сульфата метилтриалкиламмония (МТАА) и ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (Д2ЭГФК) в толуоле [7]. Экстракция Sc из сернокислых растворов смесью Д2ЭГФК+сульфат МТАА может быть описана следующим уравнением:

$3[(R'O)_2P(O)OH]_{\text{ОРГ.}} + 0{,}5(R_3CH_3N)_2SO_{4\ \text{ОРГ.}} + Sc_2(SO_4)_{3\ \text{ВОДН.}} \rightarrow$

$\rightarrow [(R'O)_2P(O)O]_3Sc \cdot 0{,}5[R_3CH_3N]_2SO_{4\ \text{ОРГ.}} + 1{,}5\ H_2SO_{4\ \text{ВОДН.}}$ (11).

В зависимости от условий проведения экстракции скандия 0,4-0,9 М изомолярными растворами смесей Д2ЭГФК+сульфат МТАА в толуоле из сернокислых растворов выщелачивания концентрация Sc в органической фазе достигает 350-400 мг/л, при остаточной концентрации в рафинате – от 0,02 до 2 мг/л.

Реэкстракцию Sc из экстрактов проводили водными растворами $Na_2CO_3$, NaOH и их смесей. Для эффективного осаждения Sc из экстрактов в черновой скандиевый концентрат (ЧСК) был выбран водный раствор, содержащий 12 % $Na_2CO_3$+1 % NaOH. Реэкстракция Sc в этих условиях составляла ~95 %, а степень осаждения Sc в ЧСК ~96 %. С учетом того, что насыщенная органическая фаза содержала значительное количество соэкстрагированной $H_2SO_4$, перед реэкстракцией проводили 3 последовательные промывки водой при 30-40ºС и О:В=1:1. Концентрация Sc в промывных водах 1-ой промывки достигала 0,005 мг/л, $H_2SO_4$ – 0,8–0,9 М, 2-ой и 3-ей промывок – менее 0,001 мг/л Sc и ~ 0,4 М и 0,05 М $H_2SO_4$. В зависимости от содержания Sc в экстрактах получали 2-8 % ЧСК. Реэкстракция из экстрактов с более 300 мг/л Sc позволяла получать ЧСК, содержащий до 8 % Sc, табл.7.

Дальнейшую переработку ЧСК с получением оксида скандия чистотой 99,9 – 99,99% проводили экстракционным методом из азотнокислых растворов с использованием фосфиноксидов (ФОР, ТОФО) в углеводородном разбавителе в качестве экстрагентов.

Таблица 7

Состав ЧСК, полученного из органического экстракта, содержащего 350 мг /л Sc

| Элемент | Sc | $SiO_2$ | Ti | Fe | Al | Mg | Ca | V |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Содержание, % | 7,70 | 21,3 | 15,0 | 8,00 | 0,20 | 0,52 | 0,83 | 0,16 |

Необходимо отметить, что такая экстракционная переработка может быть использована и для ЧСК, полученного из КШ, и для ЧСК, полученного из отходов ММС. Так, из ЧСК из отходов ММС был получен оксид скандия чистотой 99,978% с содержанием металлических примесей не более 0,022% (Сертификат химического состава №3058-13 от 14 марта 2013 г.).

## Заключение

Ключевым отрицательным фактором, определяющим извлечение скандия из КШ при карбонатном выщелачивании и сатурации пульпы углекислым газом, является образование вторичных осадков за счет гидролитической полимеризация скандия с алюминием и некоторыми другими растворимыми примесями в присутствии протона угольной кислоты. Оптимизация условий, снижающих или устраняющих протекание этого процесса, позволяет повысить извлечение скандия в карбонатные растворы в 3-3,5 раза.

Эффективность извлечения скандия из отходов ММС в процессе сернокислотного выщелачивания определяется предварительной механоактивацией минерального сырья с аморфизацией кристаллической структуры отходов, представленных на 90-95% силикатным минералом диопсидом. С ростом аморфизации до 90-95% степень извлечения скандия в раствор также возрастает до 90-95%. Последующая экстракционная переработка сернокислых растворов выщелачивания скандия позволяет получить 2-8% ЧСК, экстракционная переработка которого позволяет получать оксид скандия чистотой 99,9-99,99%.

**Литература**

1. Сабирзянов Н.А., Яценко С.П. Гидрохимические способы комплексной переработки бокситов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. – 386 с.

2. Быховский Л.З., Архангельская В.В., Тигунов Л.П., Ануфриева С.И. Скандий России: перспективы освоения минерально-сырьевой базы и развития производства / Минеральное сырье. Серия геолого-экономическая, № 22. М.: Изд-во ВИМС, 2007. 45 с.

3. Патент RU 2247788 РФ, МПК C22B59/00, 3/04, 3/20, C01F17/00. Способ получения оксида скандия из красного шлама / Яценко С.П., Сабирзянов Н.А., Пасечник Л.А. и др. Заявка № 2003119050/02; заявл. 24.06.2013; опубл. 10.03.2005. Бюл. № 7.

4. Бояринцев А.В., Маунг Аунг Маунг, Йе Аунг Хтет, Степанов С.И., Гиганов В.Г., Чекмарев А.М. Химические аспекты карбонатного выщелачивания скандия из красных шламов // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2018. Т. 80. № 4. С. 301–309.

5. Патент RU № 2094374 РФ, МПК C01F17/00, B09B3/00. Способ извлечения скандия из кремнийсодержащих материалов / Степанов С.И., Ильенок А.А., Чижевская С.В., Клюшников М.И., Мусаев В.В. Заявитель и патентообладатель федеральный институт промышленной собственности, отделение ВПТБ. Заявка № 96111651/25; заявл. 11.06.96; опубл. 27.10.97.

6. Степанов С.И., Хейн Пьей, Бояринцев А.В., Гиганов В.Г. Применение механоактивации для повышения извлечения скандия из трудновскрываемого силикатного сырья // Химическая технология. 2017 г. № 10.С. 450-455.

7. Степанов С.И., Хейн Пьей, Бояринцев А.В., Гиганов В.Г., Маунг Маунг Аунг, Чекмарев А.М. Экстракция скандия из сернокислых растворов смесями Д2ЭГФК и сульфата МТАА в толуоле // Химическая технология. 2016 г. № 10. С. 466-470.

# НИКЕЛЬ- И КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИЕ МИНЕРАЛЫ В РУДАХ БУРУКТАЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

***Н.А. Сычева, К.Р. Галин, О.А. Якушина, Е.Г. Ожогина***

*ФГБУ «ВИМС», г. Москва*

Потребности в минеральном сырье таких отраслей экономики, как микроэлектроника, атомная энергетика, робототехника, аэрокосмическая техника, приборостроение ведут к росту спроса на металлы высоких технологий, в том числе на никель и кобальт. Основной рост потребления никеля и кобальта связан с производством инновационной продукции из нержавеющих и специальных сталей и сплавов для развития различных видов промышленности, ракетостроения, нефте- и газодобычи. Кроме того, никель и кобальт являются перспективными видами сырья для производства батарей и аккумуляторов большой емкости и мощности для электромобилей, умных домов, хранения энергии.

Основными источниками никеля и кобальта в нашей стране являются сульфидные медно-никелевые руды, запасы которых истощаются. Для поддержания добычи этих металлов на существующем уровне в качестве дополнительного источника рассматриваются силикатные никель-кобальтовые руды, запасы которых значительны. Однако из-за несовершенства технологии обогащения отработка их в настоящее время является нерентабельной. Необходимы оптимальные технологические схемы их переработки, учитывающие изменчивость минерального состава в коре выветривания, обеспечивающие максимальное и комплексное извлечение полезных компонентов.

Буруктальское месторождение силикатных кобальт-никелевых руд является самым крупным в РФ среди месторождений этого геолого-промышленного типа. Запасы никеля по категориям $A+B+C_1$ составляют 1154,1 тыс. т, $C_2$ – 7,8 тыс. т, забалансовые – 77 тыс. т при содержании никеля 0,85%. Запасы попутного кобальта оцениваются в 121 тыс. т; кроме того, учтены запасы природно-легированных железных руд в количестве 1,3 млн т [1]. Месторождение расположено на восточном склоне Южного Урала в Оренбургской области, приурочено к одноименному ультраосновному массиву и представляет собой площадную кору выветривания по гарцбургитам, дунитам и серпентинитам. Мощность коры выветривания составляет 15-20 м при локальных увеличениях в зонах разломов до 50-80 м. Кора имеет неоднородное строение и представлена тремя типами профилей выветривания: охристым, окремненным и нонтронитовым.

Ранее исследователями были выделены шесть природных типов руд, различающихся по минеральному составу, структурно-текстурным особенностям и условиям залегания [2]. Исследованию подвергалась проба, представленная смесью руд нескольких природных типов, поэтому полученные результаты нельзя распространять на все руды месторождения в целом. Однако уже первая информация показала сложный характер перераспределения никеля и кобальта в коре выветривания. Высвобождаясь из магматогенных и гидротермальных минералов и мигрируя в коре выветривания, никель и кобальт накапливаются в гипергенных минералах в виде изоморфной примеси или в адсорбированной форме. Кроме того, в процессе гипергенеза происходит вторичное переотложение металлов в результате дальнейшего разложения более ранних продуктов выветривания [3]. Поэтому руда характеризуется весьма сложным минеральным составом, а никель и кобальт присутствуют в большинстве рудообразующих минералов в переменном количестве.

Руда Буруктальского месторождения сформирована как гипергенными (минералы группы монтмориллонита и каолинита, клинохлор, слюда, кварц, гематит, гетит, гидрогетит, минералы марганца), так и остаточными минералами (серпентин, магнетит, хромшпинелид, амфибол, тальк). Собственных минералов никеля и кобальта не обнаружено, что связано, по-видимому, с их незначительным содержанием в руде, а также характером распределения в профиле коры выветривания.

Минералами-концентраторами никеля и кобальта являются минералы марганца (асболан, псиломелан), железа (магнетит, гетит, гидрогетит), хромшпинелид, серпентин, нонтронит и клинохлор. Распределение никеля и кобальта по минералам приведено в таблице 1.

Таблица 1

Распределение содержания никеля и кобальта по минералам

| Минерал | Содержание никеля в минерале, % | Содержание кобальта в минерале, % |
|---|---|---|
| Асболан | 4,19-15,38 | 0,35-12,74 |
| Псиломелан | 0,71-5,11 | 0,41-4,85 |
| Клинохлор | 1,12-2,73 | 0-0,31 |
| Нонтронит | 1,00-1,78 | 0,06-0,30 |
| Магнетит | 0,72-1,16 | 0,45-0,94 |
| Гетит | 0,16-1,14 | 0-0,39 |
| Серпентин | 0,16-0,53 | 0-0,14 |
| Хромшпинелид | 0,03-0,69 | 0,10-0,72 |

Как видно из таблицы, содержание никеля и кобальта в минералах варьирует в значительных пределах. Максимальные содержания металлов установлены в асболане и псиломелане (табл. 1). Минералы марганца, образовавшиеся в результате разложения более ранних продуктов выветривания, присутствуют в виде корок, сажистых и натечных образований, дендритов. Образуют тесные срастания с гидроксидами железа и глинистыми минералами. Однако содержание их в руде незначительное – около 1%.

Минералом с высоким содержанием никеля (до 2,73%) также является клинохлор. Количество кобальта в нем не превышает 0,31%. Минерал представлен чешуйками светло-зеленого цвета, встречается в тесных срастаниях с серпентином, тальком и гетитом. Клинохлор присутствует в небольшом количестве (5%).

Нонтронит содержит до 1,78% никеля и 0,30% кобальта. Минерал развивается по серпентину. Образует землистые скрытокристаллические агрегаты темно-зеленого, буровато-зеленого (обохренные) и черно-зеленого цвета (окрашенные минералами марганца). Содержание нонтронита в руде достигает 13%.

Магнетит также отличается достаточно высокими содержаниями никеля (до 1,16%) и кобальта (до 0,94%). Он образуется в процессе серпентинизации ультраосновных пород и встречается в виде гнездовидных выделений в серпентине, нонтроните, клинохлоре, в виде оторочек вокруг зерен хромшпинелида и в срастаниях с минералами марганца. В руде содержится в значительном количестве – 20%.

Содержание никеля в гетите достигает 1,14%, кобальта – 0,39%. Гетит отмечается в виде плотных скрытокристаллических масс и в виде охр (гидрогетит). Присутствует в тесных срастаниях практически со всеми минералами. Содержится в руде в небольшом количестве (5%).

Серпентин является главным рудообразующим минералом (28%), однако отличается невысокими содержаниями никеля (до 0,53%) и кобальта (до 0,14%).

Хромшпинелид содержит до 0,69% никеля и до 0,72% кобальта. Присутствует в незначительном количестве (менее 1%).

Таким образом, главными минералами-концентратами никеля в руде являются нонтронит и магнетит, что обусловлено их высокими содержаниями. С ними связано 31,1% и 27,2% никеля (рис. 1). В меньшем количестве никель содержится в клинохлоре (14,8%) и серпентине (11,8%), 15% никеля распределено между минералами марганца, гетитом и хромшпинелидом.

Главным минералом-концентратором кобальта является магнетит, с которым связано 58,6% металла (рис. 2). Остальная часть кобальта содержится в асболане (14,2%), нонтроните (9,2%), серпентине (5,9%), псиломелане (4,2%), гетите (3,6%) и хромшпинелиде (1,7%).

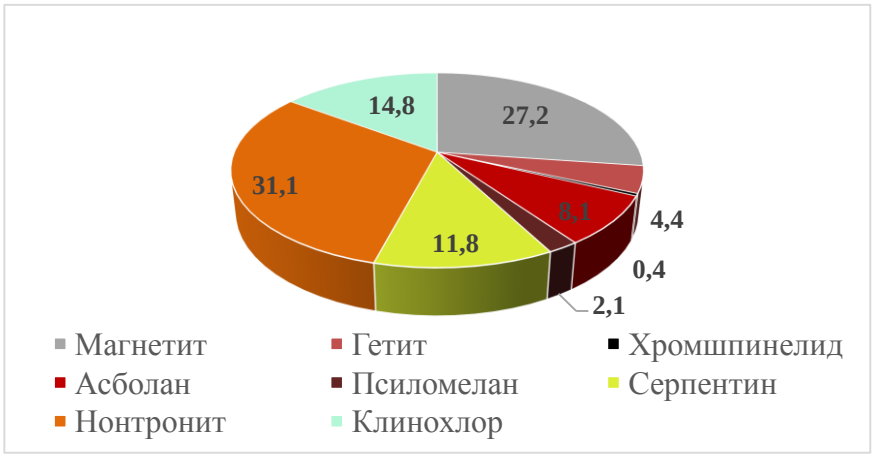



Рис. 1. Количество никеля, связанное с минералами (%)

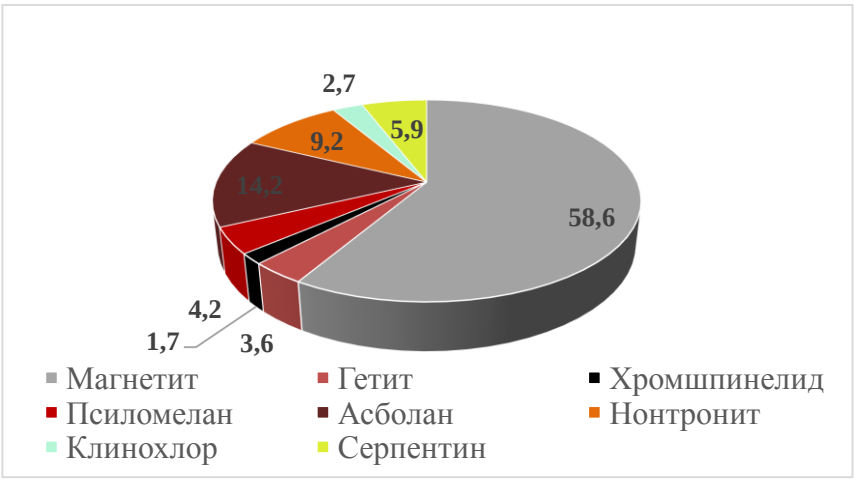



Рис. 2. Количество кобальта, связанное с минералами (%)

В результате исследований установлено, что силикатная кобальт-никелевая руда Буруктальского месторождения характеризуется сложным минеральным составом. Присутствуют как остаточные, так и новообразованные (гипергенные) минералы, количественное соотношение которых в руде варьирует. Никель и кобальт связаны с большинством рудообразующих минералов, при этом содержание их в одних и тех же минералах сильно колеблется. Кобальт в основном сконцентрирован в магнетите, никель – в нонтроните и магнетите. Рудообразующие минералы находятся в тесных срастаниях друг с другом, образуют псевдоморфные и коррозионные замещения. Главные минералы-концентраторы металлов – магнетит и нонтронит – отличаются физическими (технологическими) свойствами, что предопределяет возможность их селективного выделения с целью дальнейшего извлечения из них никеля и кобальта.

**Литература**

1. Волчков А.Г., Никешин Ю.В., Конкина О.М., Ходина М.А., Чеботарева О.С. Состояние и перспективы развития минерально-сырьевой базы цветных, черных и редких металлов Приволжского Федерального округа // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – 2018. – №3. – С. 36-47.

2. Рыжкова С.О. Типы руд и особенности формирования Буруктальского никелевого месторождения: Южный Урал. Дисс. канд. геол.-мин. наук. СПб. 2010. – 168 с.

3. Никитин К.К. Древняя кора выветривания Буруктальского массива ультраосновных пород. // Труды Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии АН СССР. М.: ИГЕМ, 1962, – Вып.69. – 169 с.

# ПОВЫШЕНИЕ КОМПЛЕКСНОСТИ СОРБЦИОННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ УРАНСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ ПОДЗЕМНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

***И.Д. Трошкина[1], Н.В. Балановский[2], И.А. Ванин[1], Ф.Я. Вацура[1], И.Е. Тарганов[1]***

*1 – ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва,*
*2 – АО «ВНИИХТ», г. Москва*

Совершенствование ядерно-топливного цикла, включающего процессы от добычи сырья для производства ядерного топлива до утилизации радиоактивных отходов, неразрывно связано с усилением роли комплексной переработки объектов при осуществлении переделов на всех его этапах [1-4]. Ядерный топливный цикл начинается со стадии получения урана из природного минерального сырья. Реализация этой стадии осложняется исчерпанием ресурсов, необходимостью постоянного поиска и разработки новых месторождений.

Отличительной особенностью многих видов уранового сырья является его полиметалльный характер – наличие других ценных элементов: редких, благородных, цветных и др. [3]. Извлечение этих попутных элементов при гидрометаллургической переработке уранового сырья повышает рентабельность производства урана, а также усиливает их собственную минерально-сырьевую базу. В связи с наблюдаемой тенденцией постепенного исчерпания основных богатых источников урана в мире роль полиметаллических руд урана возрастает, и целесообразность их добычи и переработки становится оправданной.

Создание новых современных технологий разработки природных ресурсов определяется применением экологически безопасных способов их комплексного освоения и максимально возможной глубиной переработки на продукты, востребованные народным хозяйством. Под комплексной переработкой сырья как основе создания малоотходных технологий понимают использование всех минеральных составляющих сырья путем превращения их в полезные продукты за счет совмещения нескольких производств внутри одного предприятия. Нередко при извлечении из сырья двух и более компонентов снижается нижний концентрационный предел рентабельной переработки.

Необходимо отметить, что самое рентабельное в мире извлечение урана из руд со средним содержанием 0,06 % урана достигнуто при отработке комплексной руды медь-золото-серебросодержащего уранового месторождения Олимпик Дам в Австралии.

Урану в рудах сопутствует ряд элементов, востребованных промышленностью: золото, ванадий, молибден, рений, медь, никель, кобальт, мышьяк, фосфор, редкоземельные элементы, в том числе скандий и иттрий. Торий и селен присутствуют в меньшей степени. Следует отметить, что концентрация этих элементов в рудах часто слишком мала, чтобы обеспечить экономически выгодное разделение и извлечение, но, с другой стороны, она достаточно высока, чтобы изменить качество первичного концентрата урана – «желтого кека» [1]. В связи с этим к задачам комплексной переработки уранового сырья примыкает и задача повышения качества одного из основных товарных продуктов уранового передела.

Извлечение урана из рудного сырья осуществляют различными методами. Начиная с 1945 г. доля скважинного подземного метода в общей добыче урана как в СССР, так и Российской Федерации постоянно возрастала. В последнее десятилетие она увеличилась с 5 до 34 %. К 2020 г. планируется добыча этим методом половины руд России. Та же тенденция наблюдается и в мировом производстве природного урана. Достоинства этого метода, способствующие освоению новых месторождений урана и расширению областей применения, связаны с минимизацией отходов производства и его безопасностью, а также

рентабельностью извлечения урана из убогих по его содержанию руд (сотые доли процента).

Цель работы – сорбционное извлечение рассеянных редких элементов – рения и скандия из кислых слабоминерализованных растворов, моделирующих состав продуктивных урановых растворов подземного выщелачивания (ПВ) полиметалльных руд.

Скандий и рений – важнейшие материалы стратегического назначения. Скандий используется при производстве высокопрочных сплавов и сверхтвердых материалов в аэрокосмической технике, электролитов для топливных элементов, спортивной экипировки, рений – в авиакосмической, нефтеперерабатывающей областях промышленности, в электронике. Около 70 % производимого в мире рения используется в составе жаропрочных суперсплавов для изготовления лопаток турбин реактивных двигателей.

Сернокислые растворы подземного выщелачивания уранового полиметалльного сырья можно рассматривать как дополнительный сырьевой источник скандия и рения. Работы по извлечению скандия из растворов ПВ в последние годы проводятся в России (УРФУ, НИТУ МИСИС, РХТУ) и Казахстане (ИВТ, Казатомпром), рения – в России (АО ВНИИХТ, РХТУ), Казахстане (ИМЕО, ИВТ, Казатомпром), Узбекистане (Навоийский горно-металлургический комбинат).

*Скандий.* Содержание скандия в продуктивных растворах ПВ составляет 0,2–0,4 мг/дм$^3$ (до 1,5 мг/дм$^3$). Для его извлечения можно использовать макропористые комплексообразующие иониты (например, АФИ-22), катиониты, волокнистые иониты с различными функциональными группами, материалы с подвижной фазой экстрагента. Осуществление десорбции скандия (с некоторых сорбентов карбонатными растворами) и последующая его сорбция из раскисленных элюатов позволяет концентрировать скандий до 20-30 мг/дм$^3$. Из растворов такой концентрации можно проводить экстракцию и очистку скандия.

В работе для извлечения скандия из растворов, моделирующих состав сернокислых растворов ПВ (pH 2, сульфат-ионы – 10 г/л, хлорид-ион – 1 г/л), использовали импрегнаты, содержащие ди-2-этилгексилфосфорную (Д2ЭГФК) и этилгексилфосфорную (ЭГФК) кислоты (И-Д2ЭГФК, И-ЭГФК).

В качестве носителя импрегнатов использовали сверхсшитый полистирол, обладающий развитой нанопористой структурой с аномальным свободным объемом (0,7 г/см$^3$) и большой внутренней удельной поверхностью (1000-1500 м$^2$/г) [5]. Этот полимер обладает высокими сорбционными свойствами по органическим веществам и способен прочно удерживать их благодаря особенностям синтеза. В качестве экстрагентов использовали ди-2-этилгексилфосфорную кислоту (Д2ЭГФК), изготовленную в соответствии с ТУ 2435-028-82006400-2008 (Россия) и этилгексилфосфорную кислоту (ЭГФК) (экстрагент 57) (Россия).

Образцы импрегнатов И-Д2ЭГФК и И-ЭГФК получены в лаборатории стереохимии сорбционных процессов ИНЭОС РАН (зав. лабораторией Даванков В.А.). Для их изготовления навеску сверхсшитого полистирола пропитывали экстрагентом, растворенным в спирте. После контактирования полимер с экстрагентом промывали небольшим количеством воды, переносили на фильтр, отжимали и направляли на сушку до постоянного веса в вакуум-эксикатор над фосфорным ангидридом. Полученные образцы взвешивали и по разнице массы импрегната и навески носителя определяли содержание экстрагента в импрегнате. Образцы импрегнатов, полученных методом пропитывания, содержали 0,233 и 0,244 г экстрагента и импрегната соответственно.

В статических условиях изучено влияние pH, концентрации скандия, температуры и времени на емкость импрегнатов по скандию. Установлено, что при сорбции скандия из сернокисло-хлоридных растворов импрегнаты обладают относительно низкой СОЕ ($\leq$ 0,251 ммоль/г) (табл. 1) [6].

Таблица 1

Константа равновесия и максимальная емкость по скандию импрегнатов И-Д2ЭГФК и И-ЭГФК

| Константа равновесия, л/моль | Максимальная емкость импрегната, ммоль/г |
|---|---|
| И-Д2ЭГФК | |
| 2,65 | 0,251 |
| И-ЭГФК | |
| 3,22 | 0,248 |

Равновесие сорбции скандия устанавливается на 20-30 мин. Модели псевдо-первого и псевдо-второго порядков, а также уравнение Еловича были использованы для обработки интегральных кинетических кривых сорбции скандия. Значения констант скоростей, рассчитанных по модели псевдо-второго порядка, описывающие кинетические данные с лучшими коэффициентами корреляции ($R^2$ 0,999) достигают 14,4 г·(ммоль·мин)$^{-1}$ (табл. 2).

Таблица 2

Константы скорости сорбции скандия импрегнатами И-Д2ЭГФК и И-ЭГФК, рассчитанные с использованием моделей псевдо-первого, псевдо-второго порядка и модели Еловича

| Температура, К | Модель псевдо-первого порядка | | Модель псевдо-второго порядка | | Модель Еловича | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $k_1$, 1/мин | $R^2$ | $k_2$, г·(ммоль ·мин)$^{-1}$ | $R^2$ | β, г·ммоль$^{-1}$ | $R^2$ |
| | Д2ЭГФК | | | | | |
| 293 | 0,184 | 0,906 | 10,2 | 0,999 | 200,0 | 0,911 |
| 303 | 0,198 | 0,994 | 12,7 | 0,999 | 143,0 | 0,990 |
| 313 | 0,322 | 0,991 | 14,3 | 0,999 | 125,0 | 0,978 |
| | ЭГФК | | | | | |
| 293 | 0,219 | 0,969 | 11,1 | 0,999 | 111,0 | 0,981 |
| 303 | 0,295 | 0,954 | 12,9 | 1,000 | 143,0 | 0,923 |
| 313 | 0,336 | 0,896 | 14,4 | 0,999 | 143,0 | 0,911 |

Энергия активации сорбции скандия находится в диапазоне 10,0-13,4 кДж/моль (табл. 3).

Таблица 3

Кажущаяся энергия активации сорбции скандия импрегнатами И-Д2ЭГФК и И-ЭГФК

| Импрегнат | Екаж., кДж/моль при температуре, К | | | Среднее значение Екаж., кДж/моль |
|---|---|---|---|---|
| | 293-303 | 303-313 | 293-313 | |
| И-Д2ЭГФК | 17,2 | 9,5 | 13,4 | 13,4 |
| И-ЭГФК | 11,4 | 8,5 | 10,0 | 10,0 |

В результате обработки кинетических данных показано, что механизм сорбционного процесса имеет сложный характер. Благодаря высокой проницаемости матрицы обеспечивается высокая скорость массопереноса при сорбции скандия на импрегнатах. Скорость определяется самой медленной стадией процесса – диффузией. В связи с быстрой кинетикой процесса и высокопроницаемой структурой матрицы, позволяющей рассматривать сорбент как квази-гомогенную систему, применение модели Еловича затруднено. Низкие значения величины кажущейся энергии активации сорбции скандия импрегнатами И-Д2ЭГФК и И-ЭГФК (10,0-13,4 кДж/моль) также свидетельствуют о значительном вкладе диффузии в скорость-определяющую стадию. В

механизме сорбции скандия импрегнатами необходимо учитывать катионообменное взаимодействие в системе сорбтив-экстрагент, что может быть косвенно подтверждено применением моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядка [6].

*Рений.* Один из самых редких элементов Периодической системы Д.И. Менделеева рений находится в водных растворах в виде отрицательно заряженного перренат-иона, который сорбируется совместно с ураном анионитом АМП. Технологическая схема предусматривает совместную сорбцию урана и рения с последующей селективной десорбцией последнего раствором, например, содержащим нитрат-ионы (80–90 г/дм$^3$) и азотную кислоту (4–4,5 %). Из элюатов проводят экстракцию с концентрированием рения до 8 г/дм$^3$. После твердофазной реэкстракции рения, перекристаллизации перрената аммония, промывки его декатионированной водой и спиртом получают товарный продукт – перренат аммония (в зависимости от чистоты марки АР-1 или после перечистки методом электродиализа АР-0 или АР-00) [1-4, 7-9].

Для извлечения рения из продуктивных и оборотных растворов ПВ урана в Республике Узбекистан использовали композиционный экстрагирующий полимер КЭП-200 (компании Пьюролайт). Слабоосновные аниониты Пьюролайт А-170 и А-172 могут быть применены для извлечения рения из растворов такого состава [7].

В работе для извлечения рения из сернокислых растворов, моделирующих по анионному составу состав продуктивных растворов ПВ урана, в АО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии» (АО «ВНИИХТ», Москва) синтезированы наноструктурированные слабоосновные иониты на стирольно-акрилатной основе, содержащие аминирующий агент – циклогексиламин (ЦГА) в количестве 1,9-3,0 мг-экв/г (образцы 7302, 7303 и 7306). Для сравнения их сорбционных характеристик по отношению к рению был использован слабоосновный аминосодержащий ионит марки Purolite A-170 (Великобритания). Для оценки извлечения рения из исходных урансодержащих продуктивных растворов опробовали сильноосновный синтетический гранулированный наноструктурированный ионит Россион 62 на стирольно-акрилатной основе (АО «ВНИИХТ»), отличающийся отсутствием мезопор, высокой диффузионной проницаемостью матрицы, селективностью по отношению к урану и прочностью [9]. Этот ионит имеет гелевую изопористую структуру.

Сорбцию рения ионитами из минерализованного раствора (pH 2), содержащего сульфат-ионы – 10 г/л, хлорид-ионы – 1 г/л, ионы железа (III) – 100 г/л, изучали в статических условиях при комнатной температуре. Соотношение фаз сорбента и раствора Т:Ж на стадии сорбции составляло 1:2000. В таблице 4 представлены значения сорбционной емкости ионитов по рению и коэффициента распределения $K_d$, рассчитанного как отношение равновесной емкости ионита (мг/г) к равновесной концентрации рения в растворе (мг/л), приведенного к размерности коэффициента распределения $K_d$ – мл/г.

Таблица 4

Сорбция рения азотсодержащими ионитами из сернокислых минерализованных растворов [10]

| Марка анионита | Сорбционная емкость по рению СЕ, мг/г | Коэффициент распределения $K_d$, мл/г |
|---|---|---|
| 7302 | 37,0 | 24500 |
| 7303 | 38,2 | 43800 |
| 7306 | 37,0 | 24200 |
| Purolite A-170 | 34,8 | 13300 |
| Россион-62 | 30,8 | 6720 |

Исследуемые аниониты по убыванию величины сорбционной ёмкости по рению располагаются в ряду: 7303 > 7302 > 7306 > Purolite A-170 > Россион-62. Использование в качестве полимерной основы ионита-ЦГА наноструктурированных интерсетчатых сополимеров, состоящих из нескольких взаимопроникающих полимерных сеток,

характерной особенностью которых является преобладание наноразмерных пор и отсутствие макропор, приводит к повышению доступности «глухих» участков матрицы и емкости по рению. Как результат взаимного проникновения и запутанности вторичных сеток локальные концентрации полимерных цепей возрастают, обеспечивая понижение диэлектрических констант в высокоосновной матрице и возрастание селективности ионита-ЦГА по рению.

Изучение кинетики сорбции показало, что емкость анионита 7303 по рению за время контактирования ~30 мин. принимает большие значения (~80 % от равновесной), что свидетельствует о высокой скорости сорбции рения [10].

В статических условиях исследована сорбция рения и урана при одновременном их присутствии в сернокислом минерализованном растворе указанной выше минерализации и кислотности. Концентрация урана составляла 50 мг/л, рения – 20 мг/л. Коэффициенты разделения рения и урана (урана и рения) (S) рассчитывали по полученным данным (табл. 5) как отношение коэффициентов распределения элементов $K_d$.

Таблица 5

Коэффициенты разделения рения и урана при сорбции слабоосновными ионитами из сернокислых минерализованных растворов [10]

| Ионит | Элемент | СЕ, мг/г | Kd, мл/г | S |
|---|---|---|---|---|
| 7303 | U | 1,9 | 39,5 | 270 |
| | Re | 33,6 | 10500 | |
| Purolite A-170 | U | 94,8 | 36800 | 6,8 |
| | Re | 29,2 | 5430 | |

Как видно из таблицы 5, коэффициент разделения рения и урана при сорбции из сернокислых растворов слабоосновным ионитом 7303 составляет 270, что свидетельствует о высокой его селективности при извлечении рения из урансодержащих растворов [11].

Таким образом, в результате исследования сорбции рения из кислых минерализованных растворов, моделирующих состав продуктивных урановых растворов подземного выщелачивания (ПВ) полиметалльных руд, синтезированными наноструктурированными ионитами различного типа в сравнении со слабоосновным ионитом Purolite A-170 выбран слабоосновный анионит (7303), содержащий функциональные группы циклогексиламина. Ионит отличают малое время достижения равновесия, высокая селективность извлечения рения по отношению к урану.

**Литература**


1. Редкие элементы в ядерном топливном цикле: монография / Под ред. И.Д. Трошкиной, М. Озавы, К.Э. Германа. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2018. 272 с.
2. Геотехнология урана (российский опыт): монография / Под ред. И.Н. Солодова, Е.Н. Камнева. М.: «КДУ», «Университетская книга», 2017. 576 с.
3. Подземное выщелачивание полиэлементных руд / Н.П. Лаверов, И.Г. Абдульманов, К.Г. Бровин и др. Под ред. Н.П. Лаверова. М.: Изд-во Академии горных наук, 1998. 446 с.
4. Трошкина И.Д., Руденко А.А. Подземное выщелачивание редких элементов: учебное пособие. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017. 128 с.
5. Davankov V.A., Tsyurupa M.P. Structure and properties of hypercross-linked polystyrene the first representive of a new class of polymer networks // React. Polymer. 1990. V. 13. P. 27-42.
6. Пьяе Пьо Аунг, Трошкина И.Д., Веселова О.А., Давидович Ю.А., Цюрупа М.П., Даванков В.А. Сорбция скандия сверхсшитыми полистирольными импрегнатами, содержащими фосфорорганические кислоты // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17. № 1. С. 45-53.
7. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М., Костылев А.И. Технология рения. М.: ООО «Галлея-Принт», 2015. 329 с.

8. Загородняя А.Н., Абишева З.С., Пономарева Е.И., Боброва В.В. Комбинированная сорбционно-экстракционно-электродиализная технология получения перрената аммония из урансодержащих растворов // Цветные металлы. 2010. № 8. С. 59-62.

9. Трошкина И.Д., Балановский Н.В., Шиляев А.В., Чернядьева О.Н. Сорбция рения из минерализованных сернокислых растворов наноструктурированными ионитами // Хим. технология. 2011. № 6. С. 337-341.

10. Трошкина И.Д., Балановский Н.В., Ванин И.А., Гакиев А.Л., Вацура Ф.Я., Тарганов И.Е. Селективное извлечение рения из урансодержащих сернокислых растворов // Актуальные проблемы урановой промышленности: сборник трудов IX Международной научно-практической конференции. Ч. 2. 7-9 ноября 2019 г. Алматы: Қазақ университеті, 2019. 434 с. С. 88-90.

11. Патент РФ 2627838. Трошкина И.Д., Балановский Н.В., Ванин И.А. и др. Способ извлечения рения из урановых растворов. Заявка № 2016110588 с приоритетом от 23.03.2016. Опубл. 11.08.2017. Бюл. 23.

# СОРБЦИЯ РЕНИЯ МАТЕРИАЛАМИ НА ОСНОВЕ ДРЕВЕСНЫХ ОТХОДОВ

***И.Д. Трошкина[1], А.А. Шляпникова[1], П.А. Булгакова[1], А.Л. Гакиев[1], Е.В. Удоратина[2], А.А. Кучин[2]***

*1 – ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва,*
*2 – Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар*

Рений – редкий и рассеянный элемент, основным источником которого служат производственные растворы различного состава, получаемые в процессе переработки молибденитовых, медных, свинцовых, урановых руд [1]. Содержание рения в них колеблется от долей до десятков миллиграммов на литр. Для наиболее полного его извлечения необходимы селективные высокоемкие ионообменники.

Лигнин – природный биополимер, образующийся в тканях сосудистых и древовидных растений и некоторых водорослей. Помимо лигнина, важнейшей составляющей растительных материалов является целлюлоза. Лигнин располагается в межклеточном пространстве целлюлозы, образуя лигно-углеводный комплекс [2].

Один из перспективных источников лигноцеллюлозного материала – однолетние травянистые растения семейства злаковых: пшеница, рожь и овес.

Сорбенты на основе продуктов переработки древесины имеют ряд достоинств, таких, как экологичность, невысокая стоимость и доступность применения. Кроме того, утилизация отработанных сорбентов возможна сжиганием или пиролизом для получения углей, которые также используют для сорбционной очистки.

Цель работы: сорбционное извлечение рения из водных растворов лигноцеллюзными ионообменниками на основе природного сырья – древесной массы.

Сорбцию рения проводили порошкообразными сорбентами четырех марок: ПЦ, ЛПЦ, ЛЦП ХТММ5-Ti (на основе химико-термомеханической древесной массы), ЛПЦ ТММ (на основе термомеханической древесной массы). Образцы сорбентов были изготовлены в Институте химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

Характеристики используемых сорбентов приведены в таблице 1.

Сорбцию ионов рения из растворов $NH_4ReO_4$ изучали в статических условиях при соотношении ионит: раствор, равном 1: 1000. Исходные и равновесные концентрации ионов металла в растворе определяли фотометрическим методом [3]. Измерения проводили на фотоэлектроколориметре КФК-3-01 при длине волны, равной 430 нм.

В таблицах 2 и 3 приведены данные по сорбции рения из растворов с различным значением pH.

По увеличению сорбционной емкости сорбенты можно расположить в следующий ряд:

ЛПЦ ХТММ < ПЦ < ЛПЦ ТММ < ЛПЦ (pH=5) (таблица 2),

ЛПЦ ТММ < ПЦ < ЛПЦ < ЛПЦ ХТММ (pH=2) (таблица 3).

На рисунке 1 приведена зависимость коэффициента распределения от значения pH. Установлено, что при повышении pH раствора емкость сорбента ЛПЦ увеличивается, а сорбента ЛПЦ ХТММ уменьшается.

Методом ограниченного объема раствора изучена кинетика сорбции рения на сорбенте ЛПЦ ТММ при комнатной температуре. Интегральная кинетическая кривая сорбции рения, имеющая характерную выпуклую форму, представлена на рисунке 2.

Как видно из рисунка 2, равновесие в процессе извлечения рения сорбентом ЛПЦ ТММ устанавливается за 37 ч, при этом насыщение рением до 67 % от равновесной емкости происходит за 2,5 ч.

Таблица 1

Основные характеристики образцов лигноцеллюлозных сорбентов

| Марка сорбента | Состав | Размер частиц (длина волокон), мкм | Плотность, г/см$^3$ | Внешний вид |
|---|---|---|---|---|
| ПЦ | Целлюлозный порошок (гидролиз 10 % $H_2SO_4$) | 75-3000 | 0,143 | |
| ЛПЦ | Лигноцеллю-лозный порошок (гидролиз 10 % $H_2SO_4$) | 75-3000 | 0,096 | |
| ЛПЦ ХТММ5-Ti (химико-термоме-ханичес-кая древесная масса) | Лигноцеллю-лозный порошок (сольволиз $TiCl_4$, отмывка 10 % $H_2SO_4$) | $l_{ср}$=0,22 мм и $w_{ср}$=29,8 мкм | 0,14 | |
| ЛПЦ ТММ (термоме-ханичес-кая древесная масса) | Лигноцеллю-лозный порошок (гидролиз 10 % $H_2SO_4$) | $l_{ср}$=0,18 мм и $w_{ср}$=28,3 мкм | 0,15 | |

Таблица 2

Сорбционные характеристики лигноцеллюлозных сорбентов при извлечении рения из растворов (pH=6)

| Марка сорбента | Сорбционная емкость, мг/г | Коэффициент распределения, мл/г | Степень извлечения, % |
|---|---|---|---|
| ПЦ | 7,7 | 1664 | 62 |
| ЛПЦ | 11,5 | 12952 | 93 |
| ЛПЦ ХТММ | 6,4 | 1063 | 52 |
| ЛПЦ ТММ | 8,8 | 2488 | 71 |

Таблица 3

Сорбционные характеристики лигноцеллюлозных сорбентов при извлечении рения из растворов (pH=2)

| Марка сорбента | Сорбционная емкость, мг/г | Коэффициент распределения, мл/г | Степень извлечения, % |
|---|---|---|---|
| ПЦ | 3,7 | 422 | 29 |
| ЛПЦ | 3,8 | 443 | 30 |
| ЛПЦ ХТММ | 4,7 | 628 | 52 |
| ЛПЦ ТММ | 3,5 | 389 | 30 |

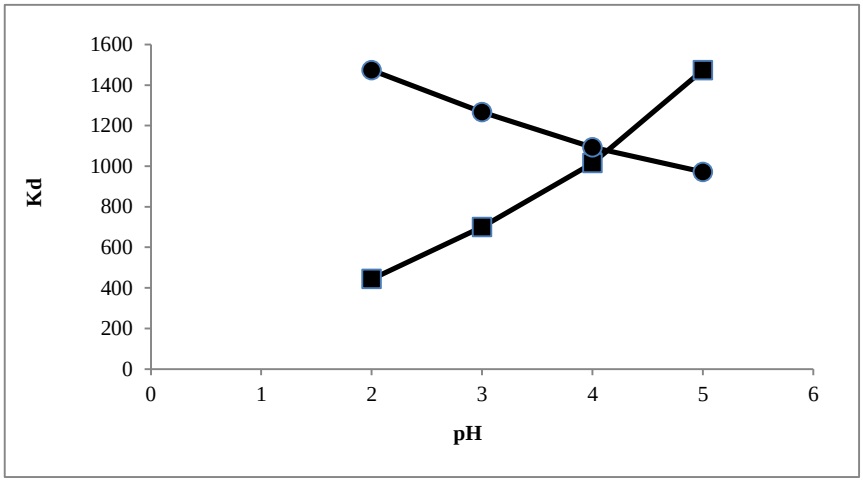



Рис. 1. Влияние pH среды на сорбционные характеристики лигноцеллюлозных сорбентов: ●- ЛПЦ, ♦- ЛПЦ ХТММ

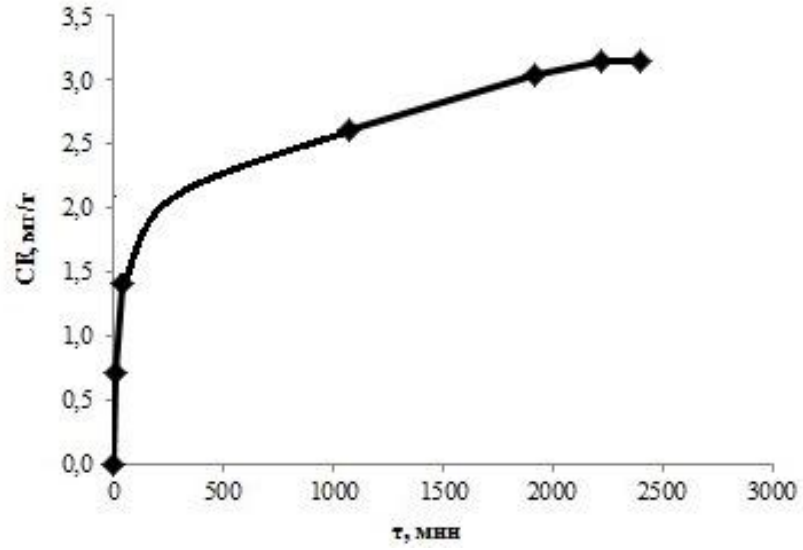



Рис. 2. Интегральная кинетическая кривая сорбции перренат-иона лигноцеллюлозным сорбентом ЛПЦ ХТММ

## Выводы

Показана возможность извлечения рения природными сорбентами на основе древесных отходов. Коэффициент распределения рения при сорбции исследованными ионообменниками при pH=5 увеличивается в ряду: ЛПЦ ХТММ < ПЦ < ЛПЦ ТММ < ЛПЦ, при pH=2: ЛПЦ ТММ < ПЦ < ЛПЦ < ЛПЦ ХТММ. Установлено, что при повышении pH раствора емкость сорбента ЛПЦ по рению увеличивается, а сорбента ЛПЦ ХТММ – уменьшается. Равновесие в процессе извлечения рения сорбентом ЛПЦ ХТММ устанавливается за 37 ч, при этом насыщение рением до 67 % от равновесной емкости происходит за 2,5 ч.

**Литература**

1. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М., Костылев А.И. Технология рения. М.: ООО «Галлея-Принт», 2015. 329 с.

2. Чудаков М.И. / Промышленное использование лигнина. М.: Лесная промышленность. 1983. 196 с.

3. Малютина Т.М., Конькова О.В. Аналитический контроль в металлургии цветных и редких металлов. М.: Металлургия, 1988. 240 с.

# ТЕКУЩИЙ СТАТУС РЕАЛИЗАЦИИ ПРОЕКТА ОСВОЕНИЯ УЧАСТКА БУРАННЫЙ ТОМТОРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

***А.В. Алёшин, Д.Ю. Воронин***

*ООО «ТриАрк Майнинг», г. Санкт-Петербург*

В настоящее время ООО «ТриАрк Майнинг» (основной акционер – ГК «ИСТ») с участием своих дочерних обществ реализует проект освоения участка Буранный Томторского редкометалльного месторождения.

Целью проекта является создание высокотехнологичного производства, способного полностью обеспечить внутренний спрос на РЗМ и ниобий, в рамках воссоздания в РФ конкурентоспособной редкоземельной промышленности полного технологического цикла для удовлетворения потребностей различных отраслей промышленности.

Реализация 1-ой стадии проекта предполагает производство до 10 тыс. тонн/год по ниобию в феррониобии, до 3,5 тыс. тонн/год смеси оксидов неодима-празеодима и до 2,5 тыс. тонн/год (по оксидам) коллективного концентрата среднетяжелой группы РЗМ.

Реализация 2-ой стадии проекта предполагает производство индивидуальных оксидов среднетяжёлой группы с учётом реальной внутренней и мировой потребности.

Томторское месторождение открыто в 1977 г. Онкучахской партией НПО «Севморгео» при проведении поисково-оценочных работ на алмазы, бокситы, фосфор и редкие металлы. Геологоразведочные работы на месторождении проводились постадийно с 1985 г. В результате поисково-оценочных работ 1985-1990 гг. были выявлены 3 участка скопления руд – Северный, Буранный, Южный.

Предварительная разведка была проведена в 1990-1997 гг. на наиболее богатом и перспективном участке Буранный площадью 8 км$^2$. В 1996 г. было разработано ТЭО временных кондиций, в 1998 г. в ГКЗ был представлен отчет о результатах предварительной разведки участка Буранный с подсчетом запасов. Запасы по состоянию на 01.01.1998 г. были утверждены протоколом ГКЗ № 513 от 23.04.1999 г.

Детальная разведка участка Буранный проведена в 2014-2017 гг. Месторождение разведано вертикальными скважинами колонкового бурения на глубину распространения рудной залежи крандаллитового горизонта (до 150-200 м). Основной объем бурения стадии детальной разведки выполнен в центральной и северной частях участка Буранный для доведения параметров сети до 50х50 м и 100х100-50 м с целью детализации запасов категорий В+С1, планируемых к первоочередной отработке. В 2017 г. разработаны ТЭО постоянных разведочных кондиций и отчет с подсчетом запасов на участке Буранный Томторского месторождения по состоянию на 01.01.2017 г. Запасы по состоянию на 01.01.2017 г. утверждены протоколом ГКЗ № 5366 от 24.04.2018 г.

Оценка балансовых запасов руд крандаллит-монацитового типа для условий отработки открытым способом по состоянию на 01.01.2017 г приведена в табл. 1.

Таблица 1

Запасы участка Буранный

| Категория запасов | Запасы руды, тыс. т | Среднее содержание,% | | | Запасы оксидов металлов, тыс. т | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $Nb_2O_5$ | $\Sigma TR_2O_3$ | $Sc_2O_3$ | $Nb_2O_5$ | $\Sigma TR_2O_3$ | $Sc_2O_3$ |
| В | 7921 | 4,58 | 11,91 | 0,04 | 363,1 | 943,1 | 3,4 |
| $C_1$ | 14103 | 4,50 | 12,03 | 0,04 | 635,2 | 1697,3 | 5,6 |
| $B+C_1$ | 22024 | 4,53 | 11,99 | 0,04 | 998,3 | 2640,4 | 9,0 |
| $C_2$ | 8496 | 2,59 | 6,98 | 0,03 | 220,4 | 592,5 | 2,5 |
| $B+C_1+C_2$ | 30520 | 3,99 | 10,59 | 0,04 | 1218,7 | 3232,9 | 11,5 |

По результатам детальной разведки была составлена геологическая модель месторождения (см. рис.1). Рудными минералами промышленно ценных элементов являются минералы группы крандаллита, монацит, пирохлор, ксенотим. База данных для моделирования включает информацию по всем трём стадиям геологического изучения: более 700 скважин; около 15 тыс. проб; около 8 тыс. интервалов по литологии.

Рудоносная крандаллитовая залежь имеет пластообразную форму, вытянутую в субмеридиональном направлении на 2600 м при ширине до 1400 м и не обнажается на дневной поверхности. Мощность перекрывающих рудный пласт пород изменяется от 5-10 метров в северной части до 80-100 м в южной части. Мощность залежи в разрезе непостоянная. По большей части она находится в диапазоне от 5 до 10 м, но отмечаются локальные раздувы до 30-40 м. Средняя мощность рудоносного пласта – 13 м.

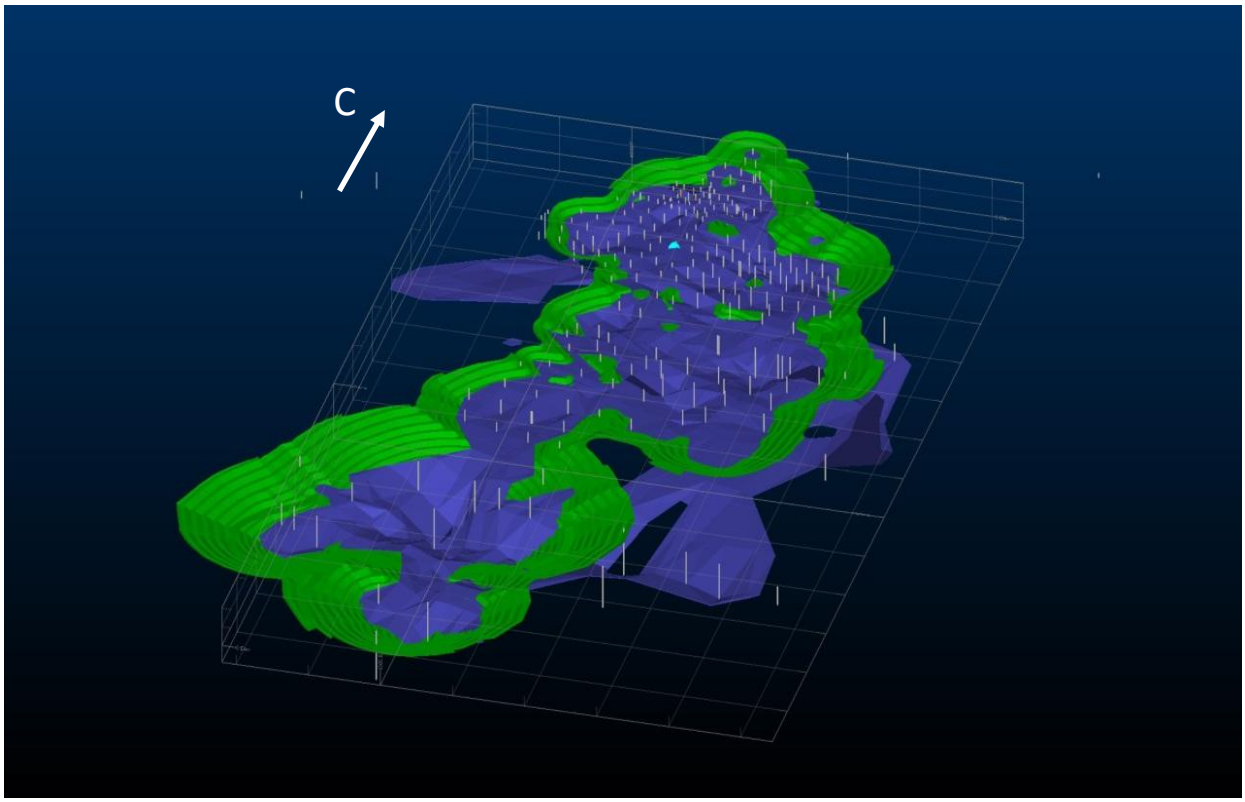



Рис. 1. Геологическая модель участка

Месторождение планируется отрабатывать открытым способом. Отработку планируется начать с северной части. В связи с низкой несущей способностью талых пород в летнее время горные работы планируются с октября по апрель.

Оптимизация границ карьера выполнена на основе блочной геологической модели при помощи программного обеспечения Micromine и Datamine (рис. 2).

На горнодобывающем предприятии планируется осуществлять только первичное дробление и сушку руды до влажности ~ 5%. Начало горных работ – 2023 г. Годовая отгрузка руды на переработку 160 тыс. т по сухому весу.

В таблице 2 приведены планируемые параметры карьеров.

Транспортировка руды будет осуществляться в несколько этапов:

- до порта Хатанга – автотранспортом по зимнику с января по апрель,
- до порта Архангельск – судами арктического флота в навигационный период с июля по сентябрь,
- до Краснокаменского гидрометаллургического комбината – железнодорожным транспортом.

Начало перевозки руды – 2024 г. Схема перевозки руды приведена на рис. 3.

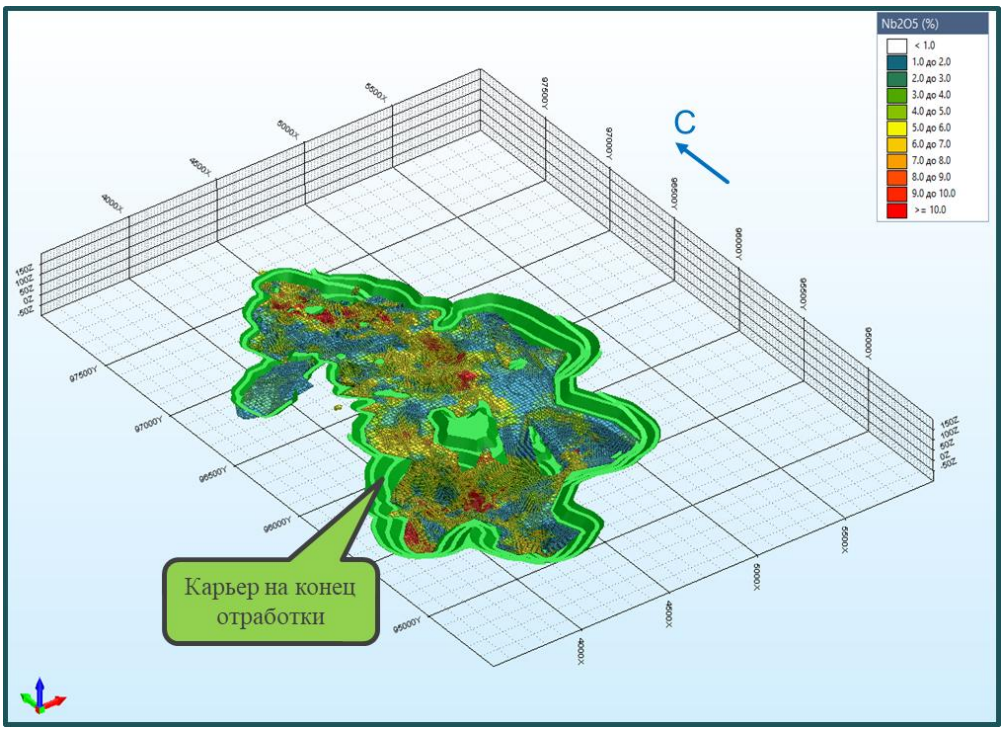



Рис. 2. Оптимизация границ карьера

Таблица 2

Параметры карьеров

| Наименование показателей | 1 очередь (20 лет) | 2 очередь (конец отработки) |
|---|---|---|
| Длина по верху, м | 775 | 2750 |
| Ширина по верху, м | 531 | 1450 |
| Глубина, м | 65 | 185 |
| Площадь по верху, га | 30,4 | 263,3 |

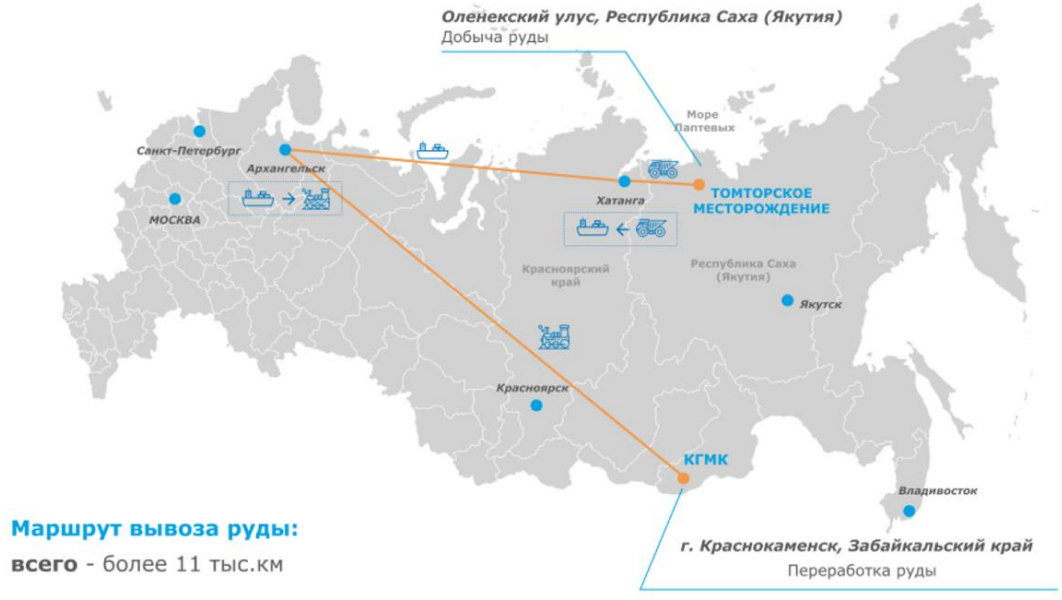



Рис. 3. Транспортная схема перевозки руды

Переработка руды с получением соединений редкоземельных металлов и оксида ниобия будет производиться в Забайкальском крае на проектируемом Краснокаменском гидрометаллургическом комбинате (КГМК).

Сложность переработки руды Томторского месторождения обусловлена высокой дисперсностью, тесным взаимным срастанием минеральных фаз, связями одного и того же полезного компонента с несколькими минералами.

Технологическая схема разрабатывается практически «с нуля» уже более четырех лет. В разработке участвовали как российские, так и зарубежные исследовательские центры, научные и инженерные организации. Методы механического обогащения для томторской руды не эффективны, требуется сложный гидрометаллургический процесс (более 70 операций с применением концентрированных растворов щелочи и нескольких кислот при повышенных температурах, более тысячи позиций технологического оборудования).

Планируемая производительность КГМК по руде – 160 тыс. т/год по сухому весу. Потребность в реагентах – более 500 тыс. т/год, в том числе около 260 тыс. т/год кислот (соляная, азотная, серная, плавиковая) и около 235 тыс. т/год едкого натра, извести, известняка. Планируется начать пусконаладочные работы в 2024 г., с выходом на проектную мощность в 2025 г.

Особое внимание уделяется экологическим вопросам. Проект по комплексному освоению Томторского месторождения будет реализован в строгом соответствии с действующим экологическим законодательством Российской Федерации. В проектной документации будут предусмотрены обоснованные технические решения, обеспечивающие минимизацию негативного влияния на окружающую среду и местное население, будет выполнена ОВОС, проведены все необходимые экспертизы. Разработка месторождения планируется исключительно в зимний период.

Согласно выполненным в 2018-2019 гг. специализированным исследованиям по оценке потенциальных стоков из-под рудных складов, при взаимодействии руды с водой (талой и от осадков), радионуклиды не выщелачиваются, разложение минералов возможно только в условиях гидрометаллургического производства.

Маршрут перевозки руды выбран с учетом минимизации экологических рисков, не предполагает использование рек и не окажет влияния на маршруты передвижения диких оленей. Перевозка и хранение руды будут осуществляться в герметичных биг-бегах специальной конструкции, предотвращающей выход руды в окружающую среду.

Продукция КГМК – основной драйвер в развитии экологически безопасных «зеленых технологий», в снижении вредных выбросов и промышленном развитии страны.

Комплексное освоение Томторского месторождения положительно скажется на социально-экономических показателях нескольких регионов – Оленекского и Анабарского районов Якутии, Таймырского района Красноярского края, г. Краснокаменск Забайкальского края.

Реализация проекта позволит создать более 2000 рабочих мест, причем не только на новых горнодобывающем и гидрометаллургических предприятиях, но и в сопутствующих сферах – транспортной, торгово-экономической, топливно-энергетической, социальной и др. Также повышению уровня жизни населения регионов присутствия будет способствовать инвестирование в объекты социального назначения, образование, здравоохранение, культуру и инфраструктуру.

Статус проекта на декабрь 2019:

- Лицензия на право пользования недрами на участке Буранный Томторского месторождения получена в 2014 г., актуализирована в 2017 г.
- Детальная разведка месторождения завершена в 2017 г., запасы утверждены в 2018 г.
- Разработка технологической схемы в целом завершена, продолжаются технологические исследования и оптимизация технологических режимов отдельных операций.
- Комплексные инженерные изыскания для строительства объектов инфраструктуры горнодобывающего предприятия выполнены, для строительства объектов

КГМК – продолжаются.

- Выполняется получение исходно-разрешительной документации для проектирования.
- Идёт работа по обеспечению будущего строительства общераспространёнными полезными ископаемыми.
- Завершается разработка предварительного ТЭО проекта.
- Выполняется дальнейшая проработка и детализация основных технических решений по гидрометаллургическому заводу, разделительному заводу, инфраструктурным объектам КГМК.
- В 2020 году планируется начало разработки отдельных комплектов проектной документации.
- Сдерживающим фактором является решение вопроса о размещении РАО КГМК.

Редакционно-издательский сектор (РИС) ВИМС.
119017, Москва, Старомонетный пер., д. 31. Тел. (495) 9503180
Компьютерная верстка Е.О. Василёва, А.В. Барышников.
Отпечатано на ризографе в РИС ВИМС.

Подписано в печать 27.10.2020 г.
Формат 60×90 1/8. Усл. печ. л. 10,1
Тираж 300 экз. Заказ № 8