

УДК 622.7

## МИНЕРАЛЬНЫЕ ОТХОДЫ ОБОГАЩЕНИЯ АПАТИТ-НЕФЕЛИНОВЫХ РУД – СЫРЬЕВОЙ ИСТОЧНИК ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ



**Л. Г. ГЕРАСИМОВА,**  
главный научный сотрудник,  
д-р техн. наук,  
l.gerasimova@ksc.ru



**А. И. НИКОЛАЕВ,**  
зав. лабораторией,  
чл.-корр. РАН, д-р техн. наук



**Е. С. ЩУКИНА,**  
научный сотрудник,  
канд. техн. наук



**И. В. САФОНОВА,**  
инженер, канд. техн. наук

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья  
им. И. В. Тананаева, Апатиты, Россия

### Введение

Месторождения комплексных апатит-нефелиновых руд (АНР), расположенные в Хибинах, являются крупнейшими не только в России, но и мире. В руде установлены пять породообразующих минералов: апатит, нефелин, сфен, эгирин и титаномагнетит, содержание которых в зависимости от рудоносных пород колеблется следующим образом, % (масс.): 33,7–35 апатит; 40,6–42,2 нефелин; 8,7–9,5 эгирин; 2,4–2,9 сфен; 1–1,2 титаномагнетит [1]. Современная схема обогащения АНР направлена на извлечение апатита и частично – нефелина. Остальные минералы практически не выделяют из-за отсутствия спроса, и поэтому складывают в обширных хвостохранилищах [2].

Среди неиспользуемых минералов практический интерес представляет титаносиликат кальция – сфен, в состав которого входит титан. При современных объемах добычи руды ежегодно выбрасывается до 200 тыс. т (по  $TiO_2$ ) этого дефицитного для страны элемента. Металлический титан и его соединения имеют весьма разнообразное применение в отраслях промышленности, производящих продукцию двойного назначения. Сфен – типичный апатит-нефелиновый горный минерал, относящийся к второстепенным породообразующим типам. Так, в месторождении Коашва включения минерала проявляются в апатит-нефелиновой и апатит-титанитовой руде [3].

Показана целесообразность использования техногенных отходов обогащения апатит-нефелиновых руд, в частности пенного продукта нефелиновой флотации, для получения титансодержащей дефицитной импортозамещающей продукции, необходимой для развития передовых отраслей промышленности, а также решения острых экологических проблем горнопромышленных производств, предприятий цветной металлургии и объектов оборонного назначения.

**Ключевые слова:** минеральные отходы, химическая обработка, сфен, разложение, синтез, рутил, кремнезем, пигменты, сорбенты, наполнители.

**DOI:** 10.17580/gzh.2020.09.11

Выделению минерального концентрата сфена и его химической переработке посвящено немало публикаций [2, 4, 5]. В апатит-нефелиновой рудной массе содержание минерала сфена колеблется в пределах от 2,5 до 3 % (масс.). По традиционной технологии сфен в виде концентрата выделяют из отходов обогащения нефелиновой флотации, представляющих собой минеральную композицию среднего состава, % (масс.): 41 титанит, 27 нефелин, 20 апатит, 12 эгирин. Сложность физико-химического процесса разделения минералов АНР связана с большими технологическими потоками и невысоким извлечением сфена (10–15 %) [6, 7].

Научный и практический интерес представляют исследования по сернокислотной переработке сфена с получением различных продуктов: нетоксичных дубящих материалов [8]; функциональных наполнителей пластмасс; резины; строительных изделий [9, 10]; минералоподобных щелочных титаносиликатов каркасной структуры [11–14], обладающих фотокаталитическими и сорбционными свойствами.

В данной работе приводятся результаты исследований по разработке нового варианта переработки минеральных титансодержащих отходов с выделением сфенового концентрата и получением на их основе минерального атмосферостойкого пигмента, кремнийсодержащего титанофосфатного сорбента и гибридного наполнителя для термостойких клеев и герметиков.

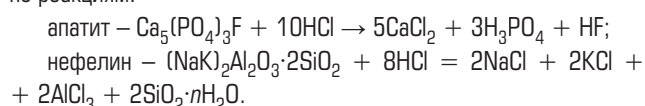
### Методика исследований и полученные результаты

Объектом исследования являются титансодержащие отходы (ТО), образующиеся после флотации нефелина, так называемый пенный продукт в виде песковой фракции (размер зерен песка 0,8–2 мм). Минеральный состав объекта исследований указан выше. Для разрушения кристаллических зерен ТО измельчали на шаровой мельнице при соотношении мельящих тел и концентрата 5:1 в течение 1 ч [15]. С целью удаления кислоторастворимых минералов (apatит и нефелин, титаномагнетит) проводили обработку измельченного ТО разбавленной соляной кислотой

**Таблица 1. Условия обработки ТО в составе, % (масс.):**  
**16 TiO<sub>2</sub>; 7,5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 6 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**

Условия экспериментов	Содержание компонентов в сфеновом концентрате, % (масс.)		
	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
HCl = 30 г·л <sup>-1</sup> ; T:V <sub>ж</sub> = 1:3, 2 ч; t = 20 °С	27,5	0,97	4,23
HCl = 50 г·л <sup>-1</sup> ; T:V <sub>ж</sub> = 1:4, 2 ч; t = 20 °С	29	2,69	1
HCl = 50 г·л <sup>-1</sup> ; T:V <sub>ж</sub> = 1:4, 2 ч; t = 40 °С	31,5	1,62	0,21

в концентрации 30 и 50 г·л<sup>-1</sup> HCl при отношении массы концентрата к объему кислоты, равному T:V<sub>ж</sub> = 1:(3÷4) и температуре 20 и 40 °С в течение 3 ч. Обработанный осадок отделяли, промывали его дистиллированной водой от кислого маточного раствора. Влагу из осадка удаляли сушкой при 105 °С. При обработке ТО разбавленным раствором HCl растворяются апатит и нефелин по реакциям:

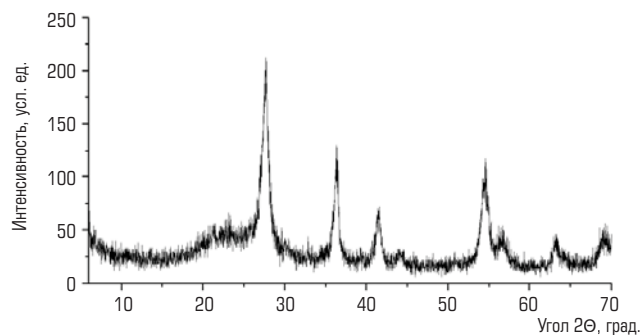


Исследования показали целесообразность проведения процесса при использовании соляной кислоты в концентрации 50 г·л<sup>-1</sup> HCl и температуре 40 °С (табл. 1). Сфен и эгирин в указанных условиях не растворяются. Содержание сфена в полученном концентрате составляет 80 %, что соответствует содержанию титана 31,5 % по TiO<sub>2</sub>.

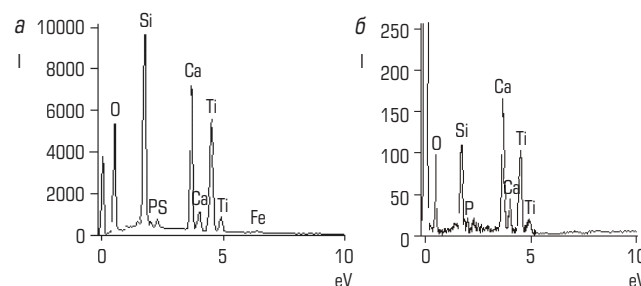
Кислотное разложение сфенового концентрата проводили более концентрированной соляной кислотой – 32 % HCl при отношении массы сфена к объему кислоты T:V<sub>ж</sub> = 1:3 при кипении и перемешивании в течение 8–10 ч с возвратом в зону реакции паргазовой смеси. В указанных условиях происходит выщелачивание кальция, титана и кремния в жидкую фазу, и в зависимости от их растворимости в поликомпонентной системе TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-CaO-HCl формируются твердая и жидкая фазы. Твердая фаза, по данным РФА, состоит из аморфного кремнезема и диоксида титана со структурой рутил – титанокремневый осадок (ТК) (рис. 1). Кальций концентрируется в жидкой фазе, из которой методом кристаллизации выделяется в виде хлорида кальция [16] – CaCl<sub>2</sub>·nHCl·mH<sub>2</sub>O (n = 0,1÷0,15; m = 1÷1,5).

Наработанный в указанных условиях ТК использовали для синтеза различных титаносодержащих продуктов. При получении титаносодержащих продуктов из ТК использовали прием механоактивации в шаровой планетарной мельнице Pulverisette-7 (Fritsch Germany). Мельница имеет два стакана объемом 50 мл с шарами диаметром 10 мм. Материал стенок стаканов и шаров – титан. Скорость вращения стаканов 750 мин<sup>-1</sup>. Соотношение шары : измельчаемый материал равно 10:1. Продолжительность измельчения 1 ч.

Фазовый состав полученных твердых фаз устанавливали с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-6000. Морфологию частиц определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа Philips XL 30. Размер частиц оценивали с помощью лазерного дифракционного анализатора размера частиц Shimadzu SALD-201V. Поверхностные свойства полученных образцов определяли с использованием прибора TriStar 3020 по методам



**Рис. 1. Дифрактограмма титаносиликатного осадка**



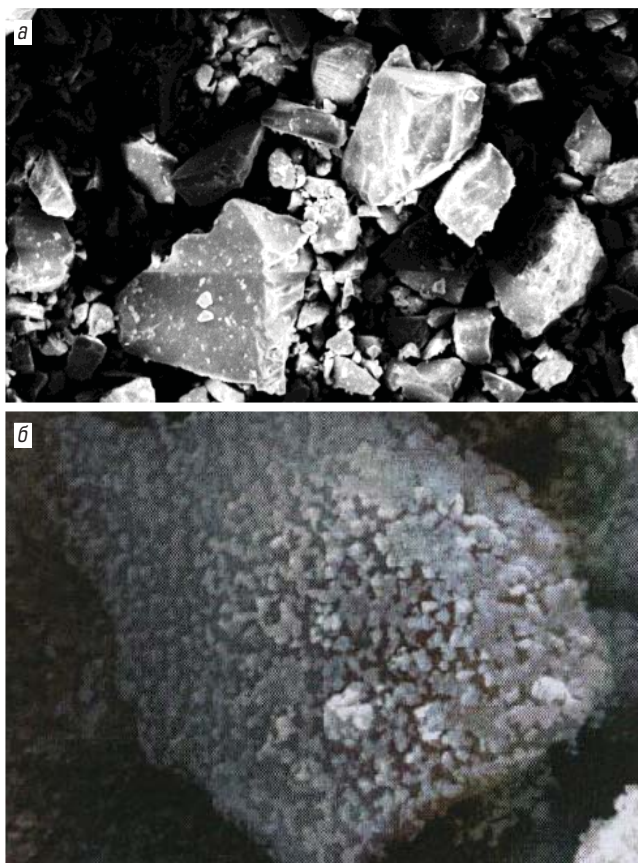
**Рис. 2. Энергодисперсионный анализ поверхности частиц концентрата:**

a – планетарная мельница; б – исходный концентрат  
 I – интенсивность, усл. ед.; eV – электрон-вольт

ВЕТ (Брунауэра–Эммета–Теллера) и ВJН (Баррета–Джойнера–Халенда), основанных на адсорбции-десорбции азота. Состав твердых фаз устанавливали рентгенофлуоресцентным анализом с использованием спектрометра МАКС-GV. Сорбционную емкость Es по отношению к катионам Sr и Cs оценивали в статических условиях при соотношении твердой и жидкой фаз 1:200 и продолжительности контактирования сорбента с очищаемым раствором в течение 24 ч. Содержание катионов в растворах после сорбции определяли на масс-спектрометре ELAN 9000 DRC.

*Получение атмосферостойкого пигмента из сфенового концентрата*

В основу способа получения пигмента положен процесс ультраизмельчения концентрата, который сопровождается не только изменением дисперсного состава, но и преобразованием поверхности частиц за счет механоактивации. Интерес к стадии активации хорошо иллюстрируется возможностью получения легированных порошков диоксида титана различного использования: для фотокатализа, антибактериологических материалов, композитов [17]. В исследуемом случае высокоэнергетическое воздействие сопровождается нарушением структурного порядка зерен и кристаллов сфена, что ведет к появлению аморфизированного химически активного поверхностного слоя микрочастиц. Эффект механоактивации порошка наблюдается визуально и подтверждается показателем белизны, установленным с помощью спектрофотометра X-RtteSP-62: у исходного 60 % и измельченного 87 %. На рис. 2 приведены данные энергодисперсионного анализа частиц



**Рис. 3. СЭМ-изображение частиц сфена:**  
 а – до измельчения; б – после измельчения

измельченного в планетарной мельнице концентрата. Так, интенсивность отклика Si составляет более 9000, Ca – 7000, а Ti – 6000 (см. рис. 2, а), в то время как у исходного образца эти показатели равны 110, 170 и 100 соответственно (см. рис. 2, б).

Изображение частиц сфенового концентрата, полученного до и после измельчения на планетарной мельнице, приведено на рис. 3.

Высокая степень аморфизации частиц концентрата проявляется на показателях, характеризующих поверхность частиц и его поровую систему (табл. 2). Удельная поверхность механоактивированного сфена увеличивается почти в 5 раз. Объем пор также повышается, в основном за счет роста количества мезапор.

Благодаря высокой степени разрыхления поверхностного слоя, вызванного ионизацией и аморфизацией, повышается способность материалов к адсорбции модифицирующих веществ. Процесс поверхностного модифицирования широко применяется на практике при получении пигментов и наполнителей различного назначения. Механизм адсорбции имеет физико-химическую природу – заполнение веществом дефектов структуры и поверхностное комплексобразование, вследствие чего происходят преобразование поверхностного слоя, его модифицирование. Так, при модифицировании ТК фосфорной кислотой при ее расходе 0,5 % на амортизированной поверхности частиц сфена образуются труднорастворимые фосфаты кальция и титана, улучшающие белизну

**Таблица 2. Поверхностные свойства исходного и ультраизмельченного концентрата**

Характеристики поверхности	Исходный титанитовый концентрат	Титанитовый концентрат после планетарной мельницы
$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	1,57	7,82
$V_{пор}$ , см <sup>3</sup> /г	0,005	0,01
$V_{микропор}$ , см <sup>3</sup> /г	0,00012	0,00013
$S_{микропор}$ , м <sup>2</sup> /г	0,30	0,33
$D_{ср}$ , нм	25,68	15,71

**Таблица 3. Условия экспериментов, поверхностные и сорбционные свойства синтезированных продуктов (50 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)**

Образец, опыт	Условия получения КТФ	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$E_c$ , мг/г	
			$S_T$ (в исходном растворе 1 г/л)	$C_s$ (в исходном растворе 1,5 г/л)
ТК без МА	–	26,6	–	–
ТК после МА	–	41,4	–	–
1	ТК без МА; TiO <sub>2</sub> :P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> = 1:2; 20 °С	24,6	20	8
2	ТК после МА; TiO <sub>2</sub> :P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> = 1:2; 20 °С	40,93	25,4	15
3	ТК без МА; TiO <sub>2</sub> :P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> = 1:2; 50 °С	32,8	31,1	22,1
4	ТК после МА; TiO <sub>2</sub> :P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> = 1:2; 50 °С	77,02	56,5	35

конечного продукта и повышающие его стойкость к влаге и изменению температуры. Для закрепления на частицах сфена поверхностных новообразований проводили термическую обработку при 200 °С. Белизна модифицированного пигментного материала увеличилась с 87 до 92,5 %. Коэффициент преломления – 2 усл. ед., что сравнимо с цинковыми белилами (ZnO).

Разработанная технология с получением минерального пигмента запатентована [18] и реализована в опытно-промышленном масштабе с производством водно-дисперсионной краски ВД-ВА, ВД-АК различных цветов. Такие лакокрасочные материалы на 15–20 % дешевле аналогичных продуктов, приготовленных с использованием диоксида титана.

*Получение кремнийсодержащего титанофосфатного сорбента*

Эксперименты проводили с ТК без предварительного измельчения, а также с измельчением в шаровой планетарной мельнице. Дисперсность частиц измельченного порошка – менее 15 мкм. В реакционную колбу с фосфорной кислотой в концентрации 50 % по H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> постепенно при перемешивании вводили ТК до достижения массового отношения TiO<sub>2</sub>:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 1:2. Процесс выполняли при 20 и 50 °С в течение 5–6 ч. Взаимодействием ТК с фосфорной кислотой осуществляли в автоклаве при температуре 110 и 130 °С. Полученную суспензию фильтровали, осадки промывали на фильтре дистиллированной водой и сушили при 65–70 °С. В указанных условиях термообработки удаляется

только свободная вода. Структурные изменения кремнийсодержащего титанофосфатного продукта (КТФ) исключаются. В **табл. 3** приведены условия экспериментов и свойства полученных при этом образцов твердых фаз.

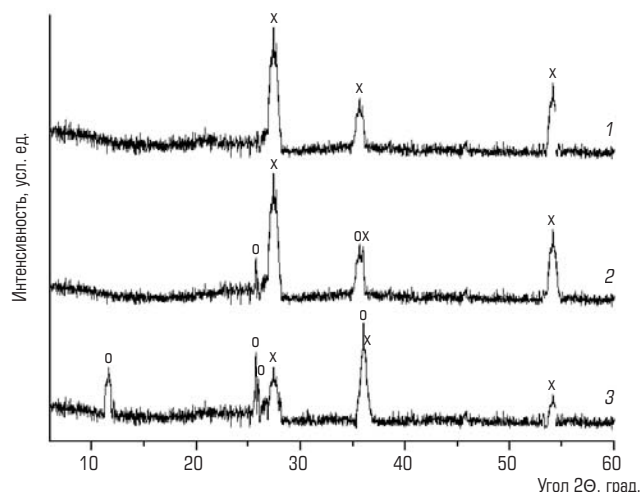
Данные РФА свидетельствуют о том, что без предварительной механоактивации реакция ТК с кислотой не протекает из-за низкой активности структурно-стабильного рутила. Повышение реакционной способности ТК путем предварительной активации его в планетарной мельнице в течение 1 ч при массовом отношении шары : ТК = 10:1 и при скорости вращения барабана 600 мин<sup>-1</sup> заметно проявилось на образце, полученном лишь при температуре 50 °С. Наряду с рутилом в конечном продукте идентифицирована фаза состава, соответствующего моногидрату гидрофосфата титана – αTi(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, который образуется по реакции TiO<sub>2</sub> + 2H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> = ↓[Ti(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O] + H<sub>2</sub>O.

Морфологические и фазовые превращения в различных оксидах во время их сухого измельчения даже при очень коротком времени (до 3–5 мин) наблюдали многие авторы [19–21]. В исследуемом случае механоактивация ТК приводит не только к уменьшению размера его частиц, о чем свидетельствует повышение показателя удельной поверхности на 30–40 %, но также к морфологическим и микродеформационным изменениям кристаллических частиц рутила, как отмечалось и в работе [22]. Поверхностный заряд, приобретенный в результате высокоэнергетического ударно-сдвигового воздействия на твердые частицы тяжелых шаров, способствует повышению степени конверсии рутила в титанофосфатные соединения при взаимодействии активированного порошка с H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Присутствие функциональных гидрофосфатных групп в конечном композиционном продукте обеспечивает его способность поглощать из растворов катионы Cs<sup>+</sup>, Sr<sup>2+</sup> за счет обменных процессов (см. табл. 3). Невысокое извлечение названных катионов на продукте, в котором отсутствуют гидрофосфатные группы, происходит, по-видимому, в основном вследствие поверхностной адсорбции, главным образом на частицах кремнезема (см. табл. 3).

Классическим приемом повышения скорости химических реакций в гетерогенной системе, протекающих по диффузионному механизму, является повышение температуры [23]. Для реализации этих условий синтез проводили в автоклаве с фторопластовым вкладышем, в котором готовили смесь ТК и H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> в концентрации 50 и 30 % с массовым соотношением TiO<sub>2</sub>:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 1:(1,5÷2), после чего выдерживали ее с перемешиванием в течение 6 ч при температуре 110 и 130 °С. По окончании процесса охлажденную суспензию фильтровали, осадок отмывали от кислого маточника и сушили при 65–70 °С.

Рентгенофазовый анализ образцов КТФ, полученных в автоклаве, показал, что в составе их кристаллической фазы превалирует гидрофосфат титана с формулой αTi(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, примесной фазой является рутил (**рис. 4**).

На формирование твердой фазы КТФ оказывают влияние параметры синтеза – температура процесса и концентрация кислотного реагента. При этом преобразованию в большей степени подвержена аморфная фаза кремнезема, частицы которой уплотняются за счет их дегидратации. При этом чем выше



**Рис. 4. Дифрактограммы КТФ, полученных обработкой ТК 50%-ной H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>:**

1 – без механоактивации; 2 – после МА при 20 °С; 3 – после МА при 50 °С; о – αTi(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O; х – TiO<sub>2</sub> (рутил)

**Таблица 4. Условия экспериментов, поверхностные и сорбционные свойства продуктов, синтезированных в автоклаве**

Опыт	Условия получения КТФ	Статическая емкость E <sub>c</sub> , мг/г		S <sub>уд</sub> КТФ, м <sup>2</sup> /г
		S <sub>г</sub> (в исходном растворе 1 г/л)	C <sub>s</sub> (в исходном растворе 1,5 г/л)	
50%-ная H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>				
1	В автоклаве без МА; 110 °С; TiO <sub>2</sub> :P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> = 1:2	2	32	7,98
2	В автоклаве без МА; 130 °С; TiO <sub>2</sub> :P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> = 1:2	8	24	9,7
3	В автоклаве без МА; 110 °С; TiO <sub>2</sub> :P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> = 1:1,5	6	24	9,22
4	В автоклаве без МА; 130 °С; TiO <sub>2</sub> :P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> = 1:1,5	16	20	6,55
5	В автоклаве после МА; 110 °С; TiO <sub>2</sub> :P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> = 1:1,5	18	44	12,4
30%-ная H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>				
6	В автоклаве без МА; 110 °С; TiO <sub>2</sub> :P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> = 1:2	34	78	34,69
7	В автоклаве без МА; 130 °С; TiO <sub>2</sub> :P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> = 1:2	4	18	26,43

температура, тем заметнее степень воздействия условий синтеза на строение КТФ. Отмечено, что при снижении концентрации кислоты до 30 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> частицы КТФ имеют более рыхлую структуру по сравнению со структурой образцов, синтезированных с использованием 50%-ной H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Это отражается на показателе удельной поверхности, который снижается от 3 до 5 раз (**табл. 4**). Уплотнение матрицы затрудняет транспортирование

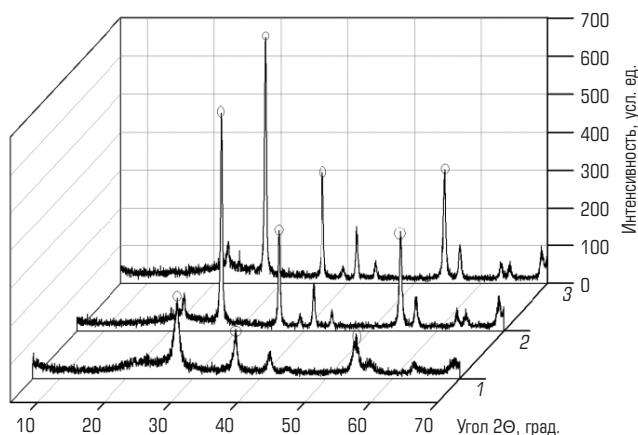


Рис. 5. Дифрактограммы исходного ТК (1) и ТК с добавками  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  в количестве 2 % (2) и  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  в количестве 5 % (3). Образцы прокалены при 850 °С. о – рутил

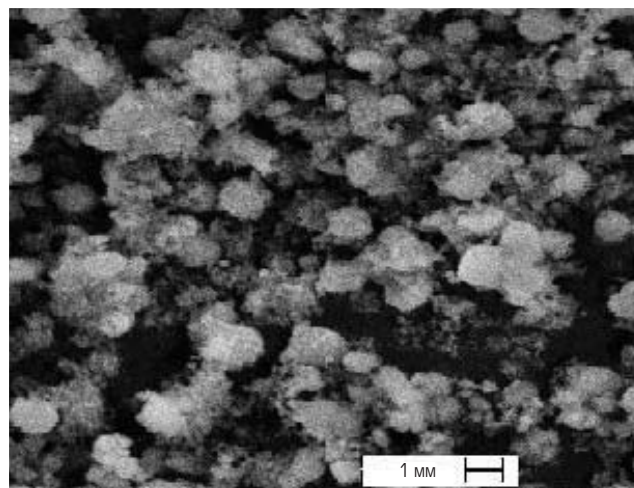


Рис. 6. СЭМ-изображение частиц наполнителя

Таблица 5. Свойства полученных композиционных наполнителей

Расход $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , % (масс.) ТК	pH	Масляное число, г/100 г образца	Содержание рутила, % (масс.)	Содержание кремнезема, % (масс.)	Содержание водорастворимых веществ, %
0	6,60	34,5	54,19	44,11	0,30
2	6,65	30,1	54,21	44,22	0,35
5	6,71	28,3	54,30	44,35	0,39

катионов к сорбционно-активной поверхности кристаллической фазы гидрофосфата титана, что является причиной снижения показателя  $E_c$  в опытах 1–5 (см. табл. 4). При использовании для синтеза более разбавленной кислоты (30 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) гидрофосфат титана, по-видимому, формируется в виде кристаллической и аморфной фаз. Их соотношение зависит от температуры, и при ее повышении увеличивается в пользу более плотно упакованного кристаллического гидрофосфата титана. Сорбционная активность образцов КТФ коррелирует с показателями их удельной поверхности (опыты 6–9) (см. табл. 4).

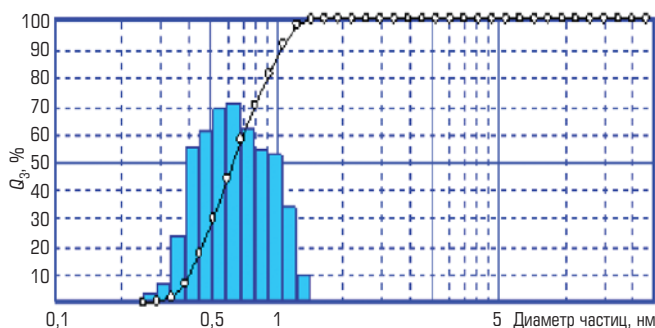
*Получение титаносиликатного наполнителя для термостойких клеев и герметиков*

В состав рецептур многих видов герметизирующих материалов вводят различные добавки, каждая из которых выполняет определенную функцию, что в совокупности значительно повышает их диэлектрические и термостабилизирующие свойства, радиационную и химическую стойкость, устойчивость к изгибу, что, в свою очередь, крайне важно для ответственной внешней и внутренней герметизации оборудования, работающего в экстремальных условиях [24–26]. Наиболее распространенными наполнителями, которые вводят в виде индивидуальных добавок, являются диоксид титана и кремнезем. Интерес представляют композиции, полученные при их совместном осаждении. Действие полезных факторов таких композиций существенно превосходит простое суммарное действие каждого из компонентов за счет синергетического эффекта.

Одним из важных факторов, определяющих свойства наполнителя, является отсутствие структурных дефектов частиц. Однако присутствие в ТК значительного количества аморфной

фазы кремнезема препятствует структурированию кристаллической фазы рутила. Для снижения отрицательного влияния этого фактора перед прокаливанием, которое проводили при 850 °С в течение 3 ч, в состав ТК вводили щелочной реагент в виде силиката натрия, расход которого изменяли от 2 до 5 % (масс.). Щелочная среда, по мнению некоторых специалистов [27], способствует нарушению порядка построения аморфных частиц и тем самым локализует (ограничивает) их влияние на структурирование рутила. Этот факт подтверждается данными, представленными на дифрактограммах (рис. 5).

Пики на дифрактограмме исследуемых наполнителей, принадлежащие рутилу и соответствующие углам 27,58; 36,34; 54,44°, отмечены у всех образцов (см. рис. 5). Однако интенсивность их возрастает с увеличением добавки  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Такая зависимость свидетельствует о повышении степени кристалличности образца, по-видимому, за счет уплотнения кристаллической решетки диоксида титана. Данное предположение подтверждается и показателем масляного числа наполнителя, который уменьшается примерно на 18 %. Из-за повышения регламентируемого показателя водорастворимых веществ увеличение добавки в составе наполнителя более 4–5 % нежелательно (табл. 5). Судя по изображению частиц наполнителя на микрофотографии (рис. 6), они представляют собой агломераты из фрагментов достаточно правильной формы, что характерно для кристаллических веществ, в данном случае для частиц рутила. Средний размер частиц не превышает 0,5–1,5 мкм (рис. 7). Показатель удельной поверхности композиции соответствует 17,75 м<sup>2</sup>/г, и основной вклад в его формирование вносит, по-видимому, активная фаза кремнезема.



**Рис. 7. Распределение частиц в ТК по размерам после измельчения**

$Q_3$  – установленное количество частиц

Определены основные свойства наполнителя применительно к использованию их в качестве композиционного наполнителя для клеев и герметиков. Для оценки возможности использования полученной композиции в качестве наполнителя, в частности для клеев и герметиков, наработана лабораторная партия продукта для тестирования в лабораториях ОАО «Композит» (г. Королёв) и компании «Адгезив» (г. Нижний Новгород).

### Выводы

Показана целесообразность использования техногенных отходов обогащения апатит-нефелиновых руд, в частности пенного продукта нефелиновой флотации, для получения титаносодержащей дефицитной импортозамещающей продукции, необходимой для развития передовых отраслей промышленности, а также решения острых экологических проблем горнопромышленных

производств, предприятий цветной металлургии и объектов оборонного назначения.

Путем солянокислотной обработки продукта удалось осуществить разделение минеральных составляющих (апатита, нефелина, титаномагнетита) и получить концентрат сфена ( $\text{CaSi}_2\text{TiO}_7$ ) с содержанием диоксида титана 29–31,5 %. Разработан способ получения нового титаносодержащего прекурсора композиционного состава  $\text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  путем термического разложения сфена концентрированной соляной кислотой.

Установлена эффективность высокоэнергетического ударно-сдвигового воздействия на частицы прекурсора, обеспечивающего нарушение их структурного и морфологического порядка. Термодинамическая стабильность активированных частиц достигается путем хемосорбции или обжига с получением модифицированных титаносодержащих продуктов, в частности атмосферостойкого минерального пигмента, кремнийсодержащего титанофосфатного сорбента и гибридного наполнителя термостойких клеев и герметиков.

В связи с тем, что в настоящее время деятельность АО «Апатит» оптимизирована на выпуск основных минеральных концентратов, титаносодержащие техногенные отходы обогащения апатит-нефелиновых руд выбрасывают. Однако они могут быть реализованы в рамках, например, среднего предпринимательства, поскольку получаемые материалы относятся к малотоннажным видам дефицитной и достаточно дорогой химической продукции. Предлагаемая авторами технология универсальна, проста в реализации, а получаемая продукция ликвидна на рынке. Поэтому окупаемость производства может быть достигнута в сроки, приемлемые для успешного бизнеса.

### Библиографический список

1. Коноплева Н. Г., Калашников А. О., Иванюк Г. Ю. Возможность расчета содержания попутных компонентов в минералах Хибинских апатито-нефелиновых руд по данным рядового опробования // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2019. № 16. С. 283–287.
2. Федоров С. Г., Николаев А. И., Брыляков Ю. Е., Герасимова Л. Г., Васильева Н. Я. Химическая переработка минеральных концентратов Кольского полуострова. – Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2003. – 196 с.
3. Иванюк Г. Ю., Коноплева Н. Г., Пахомовский Я. А., Яковенчук В. Н., Михайлова Ю. А., Базай А. В. Титанит Хибинского щелочного массива (Кольский полуостров): новые данные // Записки Российского минералогического общества. 2016. Т. 145. № 3. С. 36–55.
4. Мотов Д. Л. Физико-химия и сульфатная технология титано-редкометаллического сырья. – Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2002. Ч. 2. – 163 с.
5. Chaptman D. M., Roe A. L. Synthesis, characterization and crystal chemistry of microporous titanium-silicate materials // Zeolites. 1990. Vol. 10. Iss. 8. P. 730–737.
6. Мотов Д. Л., Максимова Г. К. Сфен и его химическая переработка на титановые пигменты и наполнители. – Л.: Наука, 1983. – 88 с.
7. Горячев А. А., Двезгубский Н. С. Сернокислотная переработка сфенового концентрата // Лакокрасочные материалы и их применение. 1990. № 4. С. 30–34.
8. Щукина Е. С., Герасимова Л. Г., Маслова М. В. Синтез комплексной соли титана (IV) – эффективного дубителя кож и меха // Фундаментальные исследования. 2018. № 11-1. С. 18–23.
9. Латышев Ю. В., Ленева А. М., Семенов Н. Ф. Антикоррозийные пигменты // Лакокрасочные материалы и их применение. 1997. № 2. С. 14–18.
10. Golewski G. L. Estimation of the optimum content of fly ash in concrete composite based on the analysis of fracture toughness tests using various measuring systems // Construction and Building Materials. 2019. Vol. 213. P. 142–155.
11. Zhaoxia Ji, Yilmaz B., Warzywoda J., Sacco A. Hydrothermal synthesis of titanosilicate ETS-10 using  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  // Microporous and Mesoporous Materials. 2005. Vol. 81. Iss. 1-3. P. 1–10.
12. Thakkar J., Wissler B., Dudenas N., Xinyang Yin, Vailhe M. et al. Recovery of Critical Rare-Earth Elements Using ETS-10 Titanosilicate // Industrial and Engineering Chemistry Research. 2019. Vol. 58. Iss. 25. P. 11121–11126.
13. Celestian A. J., Chappell C. J., Rucks M. J., Norris P. Structure Determination and Time-Resolved Raman Spectroscopy of Yttrium Ion Exchange into Microporous Titanosilicate ETS-4 // Inorganic Chemistry. 2016. Vol. 55. Iss. 21. P. 11057–11063.
14. Kostov-Kytin V., Ferdov S., Kalvachev Yu., Mihailova B., Petrov O. Hydrothermal synthesis of microporous titanosilicates // Microporous and Mesoporous Materials. 2007. Vol. 105. Iss. 3. P. 232–238.
15. Калинин А. М., Калинин Е. В., Васильева Т. Н. Влияние механической активации сфена на его реакционную способность // Коллоидный журнал. 2004. Т. 66. № 2. С. 190–197.
16. Майоров В. Г., Николаев А. И., Зильберман Б. Я. Осаждение радия из растворов с высоким содержанием хлорида кальция // Цветные металлы. 2007. № 5. С. 79–81.
17. Šepelák V., Bégin-Colin S., Le Caër G. Transformations in oxides induced by high-energy ball-milling // Dalton Transactions. 2012. Vol. 41. Iss. 39. P. 11927–11948.
18. Пат. 2177016 РФ. Способ получения атмосферостойкого пигмента из сфенового концентрата / С. Г. Федоров, Ю. Е. Брыляков, Л. Г. Герасимова, А. И. Алексеев, Л. А. Галинурова, Н. Я. Васильева, В. Ф. Плахин; заявл. 14.06.2000; опубл. 20.12.2001.
19. Michel D., Mazerolles L., Berthet P., Gaffet E. Nanocrystalline and amorphous oxide powders prepared by high-energy ball-milling // European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry. 1995. Vol. 32. Iss. 7-8. P. 673–682.
20. Bégin-Colin S., Le Caër G., Zandona M., Bouzy E., Malaman B. Influence of the nature of milling media on phase transformations induced by grinding in some oxides // Journal of Alloys and Compounds. 1995. Vol. 227. Iss. 2. P. 157–166.
21. Fang Zhou, Louxiang Wang, Zhenghe Xu, Qingxia Liu, Ruan Chi. Reactive oily bubble technology for flotation of apatite, dolomite and quartz // International Journal of Mineral Processing. 2015. Vol. 134. P. 74–81.

22. Кузьмич Ю. В., Герасимова Л. Г., Шукина Е. С. Структурные преобразования  $TiO_2$  при механоактивации и последующем отжиге // Неорганические материалы. 2020. Т. 56. № 2. С. 165–172.

23. Еремин В. В., Каргов С. И., Успенская И. А., Кузьменко Н. Е., Лукин В. В. Основы физической химии: учебник. – 5-е изд., перераб. и доп. – М.: Бинوم. Лаборатория знаний, 2019. Ч. 1. – 351 с.

24. Тюменева Т. Ю., Когтёнок А. С., Лукина Н. Ф., Чурсова Л. В. Успехи в области разработки клеев и технологий для изготовления резинотехнических изделий авиационной техники // Клеи. Герметики. Технологии. 2013. № 10. С. 7–10.

25. Лукина Н. Ф., Дементьева Л. А., Петрова А. П., Сереженков А. А. Конструкционные и термостойкие клеи // Авиационные материалы и технологии. 2012. Спец. номер. С. 328–335.

26. Каблов Е. Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии. 2012. Спец. номер. С. 7–17.

27. Чуппина С. В., Жабрев В. А. Органосиликатные материалы. – СПб.: Литео, 2016. – 182 с. [ГЖ](#)

«GORNYI ZHURNAL», 2020, № 9, pp. 78–84  
DOI: 10.17580/gzh.2020.09.11

**Apatite–nepheline ore mill tailings – A source of functional materials**

**Information about authors**

**L. G. Gerasimova**<sup>1</sup>, Chief Researcher, Doctor of Engineering Sciences, l.gerasimova@ksc.ru  
**A. I. Nikolaev**<sup>1</sup>, Head of Laboratory, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Doctor of Engineering Sciences  
**E. S. Shchukina**<sup>1</sup>, Researcher, Candidate of Engineering Sciences  
**I. V. Safonova**<sup>1</sup>, Candidate of Engineering Sciences  
<sup>1</sup>Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Minerals, Kola Science Center, Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

**Abstract**

The modern scheme of apatite–nepheline ore beneficiation is aimed at the extraction of apatite and partially nepheline. The remaining minerals are practically lost due to the lack of demand and, therefore, are stored in vast tailings dumps which worsen the ecological situation. Among the unused minerals, the practical interest is drawn by calcium titanosilicate—sphene which includes titanium. Given the current scale of ore mining, up to 200 thousand tons of  $TiO_2$  of this deficient element are lost annually. An original method has been developed for separation of the titanium-bearing minerals from waste in the form of the sphene concentrate. The method is based on treatment of the mineral with dilute hydrochloric acid ( $50\text{ g}\times\text{l}^{-1}\text{ HCl}$ ). This allows separation of acid-soluble mineral components—apatite, nepheline, titanomagnetite, and production of sphene concentrate ( $\text{CaSiTiO}_2$ ) with the titanium dioxide content of 29–31.5%. Calcium is leached from sphene by thermal decomposition with concentrated hydrochloric acid. In this case, titanium and silicon are deposited in the form of the two-phase precipitate— $\text{SiO}_2$  (silica) $\times\text{TiO}_2$  (rutile) $\times\text{xH}_2\text{O}$ , which is the parent subject for the synthesis of the functional materials. The efficiency of the high-energy shock–shear action on sphene particles and the titanosilicate parent subjects, which violates their structure and morphology, has been determined. The thermodynamic stability of the activated particles is achieved by chemisorption or firing to obtain the modified products. Due to the high degree loosening of the surface layer of sphene particles under mechanical activation, the ability of the materials to adsorb modifying substances increases. In preparation of mineral pigment, it is recommended to treat activated sphene particles with phosphoric acid. Hardly soluble calcium and titanium phosphates formed in this process improve the whiteness of the pigment product and its resistance to the moisture and temperature changes. The method for the production of hybrid fillers for special adhesives and sealants has been developed. In general, this article illustrates expediency of the use of the manmade waste in dressing of apatite–nepheline ores, in particular the froth product of nepheline flotation, to obtain deficient import-substituting titanium-containing products necessary for the development of the advanced industries, as well as to solve the acute environmental problems in mining, nonferrous metallurgy and defense facilities.

**Keywords:** mineral mining and processing waste, chemical treatment, sphene, decomposition, synthesis, rutile, silica, pigments, sorbents, fillers.

**References**

1. Konopleva N. G., Kalashnikov A. O., Ivanyuk G. Yu. Possibility of calculation of trace elements concentrations in minerals of the Khibiny apatite–nepheline ores according to ordinary sampling. *Trudy Fersmanovskoy nauchnoy sessii GI KNTs RAN*. 2019. No. 16. pp. 283–287.

2. Fedorov S. G., Nikolaev A. I., Brylyakov Yu. E., Gerasimova L. G., Vasileva N. Ya. Chemical processing of mineral concentrates of Kola Peninsula. Apatity: Izdatelstvo KNTs RAN, 2003. 196 p.

3. Ivanyuk G. Yu., Konopleva N. G., Pakhomovskiy Ya. A., Yakovenchuk V. N., Mikhailova Yu. A., Bazay A. V. Titanite of the Khibiny alkaline massif (Kola peninsula): new data. *Geology of Ore Deposits*. 2016. Vol. 145, No. 3. pp. 36–55.

4. Motov D. L. Physicochemistry and sulfate technology for titanium–rare metal minerals. Apatity: KNTs RAN, 2002. Vol. 2. 163 p.

5. Chaptman D. M., Roe A. L. Synthesis, characterization and crystal chemistry of microporous titanium-silicate materials. *Zeolites*. 1990. Vol. 10, Iss. 8. pp. 730–737.

6. Motov D. L., Maksimova G. K. Sphene and its chemical conversion into titanium pigments and fillers. Leningrad: Nauka, 1983. 88 p.

7. Goryachev A. A., Dvegubskiy N. S. Sulfuric acid treatment of sphene concentrate. *Lakokrasochnye materialy i ikh primenenie*. 1990. No. 4. pp. 30–34.

8. Shchukina E. S., Gerasimova L. G., Maslova M. V. Synthesis of the complex titanium (IV) salt – effective tanning agent for leather and fur. *Fundamentalnye issledovaniya*. 2018. No. 11-1. pp. 18–23.

9. Latyshev Yu. V., Lenev A. M., Semenov N. F. Anticorrosion pigments. *Lakokrasochnye materialy i ikh primenenie*. 1997. No. 2. pp. 14–18.

10. Golewski G. L. Estimation of the optimum content of fly ash in concrete composite based on the analysis of fracture toughness tests using various measuring systems. *Construction and Building Materials*. 2019. Vol. 213. pp. 142–155.

11. Zhaoxia Ji, Yilmaz B., Warzywoda J., Sacco A. Hydrothermal synthesis of titanosilicate ETS-10 using  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ . *Microporous and Mesoporous Materials*. 2005. Vol. 81, Iss. 1-3. pp. 1–10.

12. Thakkar J., Wissler B., Dudenau N., Xinyang Yin, Vailhe M. et al. Recovery of Critical Rare-Earth Elements Using ETS-10 Titanosilicate. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2019. Vol. 58, Iss. 25. pp. 11121–11126.

13. Celestian A. J., Chappell C. J., Rucks M. J., Norris P. Structure Determination and Time-Resolved Raman Spectroscopy of Yttrium Ion Exchange into Microporous Titanosilicate ETS-4. *Inorganic Chemistry*. 2016. Vol. 55, Iss. 21. pp. 11057–11063.

14. Kostov-Kyrtin V., Ferdov S., Kalvachev Yu., Mihailova B., Petrov O. Hydrothermal synthesis of microporous titanosilicates. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2007. Vol. 105, Iss. 3. pp. 232–238.

15. Kalinkin A. M., Kalinkina E. V., Vasileva T. N. Effect of mechanical activation on sphene reactivity. *Colloid Journal*. 2004. Vol. 66, No. 2. pp. 160–167.

16. Mayorov V. G., Nikolaev A. I., Zilberman B. Ya. Radium deposition from solutions with high calcium chloride content. *Tsvetnye Metally*. 2007. No. 5. pp. 79–81.

17. Šepelák V., Bégin-Colin S., Le Caër G. Transformations in oxides induced by high-energy ball-milling. *Dalton Transactions*. 2012. Vol. 41, Iss. 39. pp. 11927–11948.

18. Fedorov S. G., Brylyakov Yu. E., Gerasimova L. G., Alekseev A. I., Galinurova L. A., Vasileva N. Ya., Plakhin V. F. Method of preparing atmosphere-resistant pigment from sphene concentrate. Patent RF, No. 2177016. Applied: 14.06.2000. Published: 20.12.2001.

19. Michel D., Mazerolles L., Berthet P., Gaffet E. Nanocrystalline and amorphous oxide powders prepared by high-energy ball-milling. *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*. 1995. Vol. 32, Iss. 7-8. pp. 673–682.

20. Begin-Colin S., Le Caër G., Zandona M., Bouzy E., Malaman B. Influence of the nature of milling media on phase transformations induced by grinding in some oxides. *Journal of Alloys and Compounds*. 1995. Vol. 227, Iss. 2. pp. 157–166.

21. Fang Zhou, Louxiang Wang, Zhenghe Xu, Qingxia Liu, Ruan Chi. Reactive oily bubble technology for flotation of apatite, dolomite and quartz. *International Journal of Mineral Processing*. 2015. Vol. 134. pp. 74–81.

22. Kuzmich Yu. V., Gerasimova L. G., Shchukina E. S. Structural transformations of  $TiO_2$  during mechanical activation and subsequent annealing. *Inorganic Materials*. 2020. Vol. 56, No. 2. pp. 156–163.

23. Eremин V. V., Каргов С. И., Успенская И. А., Кузьменко Н. Е., Лукин В. В. Fundamentals of physical chemistry: Textbook. 5th enlarged and revised edition. Moscow: Binom. Laboratoriya znaniy, 2019. Iss. 1. 351 p.

24. Тюменева Т. Ю., Когтёнок А. С., Лукина Н. Ф., Чурсова Л. В. Advances in the development of adhesives and technologies for manufacturing mechanical rubber parts of aircraft. *Polymer Science, Series D: Glues and Sealing Materials*. 2014, Vol. 7, No. 2. pp. 115–117.

25. Лукина Н. Ф., Дементьева Л. А., Петрова А. П., Сереженков А. А. Structural and high-temperature adhesive. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii*. 2012. Special issue. pp. 328–335.

26. Каблов Е. Н. Strategic areas of developing materials and their processing technologies for the period up to 2030. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii*. 2012. Special issue. pp. 7–17.

27. Chuppina S. V., Zhabrev V. A. Organosilicates. Saint-Petersburg: Liteo, 2016. 182 p.