



УДК 669.052

DOI 10.17073/0368-0797-2024-1-27-36



Оригинальная статья

Original article

СОВМЕСТНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ПЕРОВСКитОВОГО И ИЛЬМЕНитОВОГО КОНЦЕНТРАТОВ. СООБЩЕНИЕ 1. ХИМИКО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ (Вещественная) ХАРАКТЕРИСТИКА ПЕРОВСКитОВОГО И ИЛЬМЕНитОВОГО КОНЦЕНТРАТОВ

С. А. Федоров[✉], Л. Ю. Удоева, А. С. Вусихис,
К. В. Пикулин, Л. А. Черепанова

■ Институт металлургии Уральского отделения РАН (Россия, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101)

✉ saf13d@mail.ru

Аннотация. Россия обладает внушительной минерально-сырьевой базой титана, при этом ее вклад в мировое производство титановых концентратов ничтожно мал. Текущая годовая потребность российских предприятий в титановом сырье в 40 раз выше его производства. Для вовлечения в переработку отечественного титанового сырья, для которого характерно низкое качество и сложный полиминеральный состав, необходимы новые технологические решения, позволяющие полноценно извлекать TiO_2 и сопутствующие ценные компоненты из руд месторождений, освоение которых планируется или уже началось (например, перовскит-титаномагнетитовое месторождение Африканда на Кольском полуострове). В настоящем сообщении представлены результаты изучения химического и минерального составов перовскитового и ильменитового концентратов для оценки возможности их совместной переработки путем карботермической восстановительной плавки. В исследованиях использованы методы эмиссионной спектроскопии, рентгеновской дифракции, электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа. Установлено, что в пробе ильменитового гравитационного концентрата основу составляет измененный ильменит, представленный продуктами лейкоксенизации – псевдорутилом и рутилом, суммарная доля которых в концентрате около 80 мас. %. В незначительных количествах титан встречается в составе других минералов (алюмохромит, хромит, магнетит) в качестве примесей (2 – 3 мас. %). В пробе перовскитового флотоконцентрата титан содержится в перовските и титаните, составляющих основную часть рудных минералов концентрата. Из минералов редких и редкоземельных элементов (РЗЭ) в ильменитовой пробе обнаружены монацит, содержащий до 33 мас. % Се, и циркон. В перовскитовой пробе РЗЭ находятся (концентрация РЗЭ в мас. %) в лопарите-(Се) (22,8), алюиноцерите-(Се) (46,2), анкилите-(Се) (51,3), торите (22,3), а также в основном минерале – перовските (2,8). За исключением перовскита и лопарита-(Се), другие РЗЭ-содержащие минералы встречаются редко, и их доля в сумме не превышает 1 мас. %.

Ключевые слова: титановое сырье, ильменит, псевдорутит, перовскит, концентрат, химический состав, минеральный состав, микроструктура

Благодарности: Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН (№ гос. регистрации темы: 122020100404-2) с использованием оборудования ЦКП «Урал-М».

Для цитирования: Федоров С.А., Удоева Л.Ю., Пикулин К.В., Вусихис А.С., Черепанова Л.А. Совместная переработка перовскитового и ильменитового концентратов. Сообщение 1. Химико-минералогическая (вещественная) характеристика перовскитового и ильменитового концентратов. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2024;67(1):27–36. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2024-1-27-36>

JOINT PROCESSING OF PEROVSKITE AND ILMENITE CONCENTRATES.

PART 1. CHEMICAL-MINERALOGICAL (MATERIAL) CHARACTERISTICS OF PEROVSKITE AND ILMENITE CONCENTRATES

S. A. Fedorov[✉], L. Yu. Udоеva, A. S. Vusikhis,
K. V. Pikulin, L. A. Cherepanova

Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (101 Amundsena Str., Yekaterinburg 620016, Russian Federation)

✉ saf13d@mail.ru

Abstract. Russia has an impressive titanium mineral resource while the contribution into the global production of titanium concentrates is quite insignificant. The current annual demand of Russian enterprises for titanium raw materials is 40 times higher than its production. To improve and launch the processing of domestic titanium raw materials characterized by low quality and complex polymineral composition, new process solutions are required. These solutions should aim at the full extraction of TiO_2 and related valuable components from the ore deposits whose development is planned or already started (for example, Afrikanda – perovskite-titanomagnetite deposit located on the Kola Peninsula). This report presents the results of studying the chemical and mineral compositions of perovskite and ilmenite concentrates with the purpose to assess the possibility of their joint processing using carbothermic reduction melting. Emission spectrometry, X-ray diffraction, electron microscopy, and X-ray spectral microanalysis were applied in these studies. It was found that the basis of the ilmenite gravity concentrate sample is modified ilmenite represented by leucoxenization products – pseudorutile and rutile, with their total content in the concentrate to be about 80 wt. %. Composition of other minerals (alumochromite, chromite, magnetite) includes titanium in the form of impurities – 2 – 3 wt. %. In the perovskite flotation concentrate sample titanium is contained in perovskite and titanite making up the bulk of the ore minerals of the concentrate. As for rare and rare-earth elements contained in the ilmenite sample – monazite having up to 33 wt. % Ce, and zircon were found. Perovskite sample contains rare-earth elements (REE concentration in wt. %) in loparite-(Ce) (22.8), aluminocerite-(Ce) (46.2), ancylite-(Ce) (51.3), torite (22.3), as well as in the main mineral – perovskite (2.8). With the exception of perovskite and loparite-(Ce), other REE-containing minerals are rare, and their share in total does not exceed 1 wt. %.

Keywords: titanium raw materials, ilmenite, pseudorutile, perovskite, concentrate, chemical composition, mineral composition, microstructure

Acknowledgements: The work was performed according to the State task of the Institute of Metallurgy of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (no. of the state registration: 122020100404-2) using the equipment of the Center for Collective Use “Ural-M”.

For citation: Fedorov S.A., Udоеva L.Yu., Pikulin K.V., Vusikhis A.S., Cherepanova L.A. Joint processing of perovskite and ilmenite concentrates. Part 1. Chemical-mineralogical (material) characteristics of perovskite and ilmenite concentrates. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2024;67(1):27–36. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2024-1-27-36>

ВВЕДЕНИЕ

Россия обладает внушительной минерально-сырьевой базой титана [1; 2]. По данным Минприроды за 2019 г. на долю нашей страны приходится 12,5 % мировых запасов, а вклад в мировое производство титановых концентратов ничтожно мал – 0,04 % (около 9 тыс. т). Получают его на Туганском ГОКе «Ильменит» – единственном действующем в РФ производстве титановых концентратов. При этом, по сведениям ФГБУ «ВИМС» [3], текущая годовая потребность российских предприятий в титановом сырье составляет примерно 365 тыс. т. Практически полностью это импортные ильменитовые (около 340 тыс. т) и рутиловые (около 12 тыс. т) концентраты. Вклад отечественного сырья – лопаритового концентрата – составляет 13 тыс. т.

Такое положение дел объективно связано с тем, что в РФ основные запасы титана, которые на январь 2022 г. оцениваются в 587,6 млн т TiO_2 , сосредоточены в полиметаллических рудах, эффективность переработки которых определяет возможность попутного извлечения содержащихся других ценных компонентов. Одно из уникальных российских месторождений комплексных полиметаллических руд расположено на

Кольском полуострове (пос. Африканда). Это перовскит-титаномagnetитовые руды, содержащие кроме титана и железа редкие (тантал, ниобий), редкоземельные (лантан, церий и др.) и радиоактивные (торий) металлы. Общие запасы превышают 626 млн т. Содержание перовскита составляет 21,5 %, титаномagnetита – 2,5 % [4 – 6]. Месторождение Африканда было открыто столетие назад в 1917 г. В 1930-е годы была предпринята попытка получения концентратов для производства титана и тория, а в 1950-е – для нужд черной металлургии. Оба проекта оказались безуспешными, и в 1972 г. запасы титановых руд Африканды сняли с государственного баланса.

К настоящему времени уровень экономического и социального развития Кольского региона позволяет вернуться к вопросу рентабельного освоения месторождения Африканды. В Кольском научном центре РАН разработана эффективная магнитно-флотационная схема обогащения перовскит-титаномagnetитовых руд, включающая магнитную сепарацию исходной руды с выделением титаномagnetитового концентрата и флотацию немагнитной фракции, из которой выделяют перовскитовый концентрат [5; 6]. Титаномagnetитовый концентрат, содержащий до 8 % TiO_2 , интересен

преимущественно как сырье для черной металлургии, пригодное для переработки по классической схеме, включающей доменную плавку [7], а также электротермическим способом с возможностью попутного извлечения ванадия [8 – 10].

Перовскитовые концентраты – это нетрадиционное титановое сырье, которое требует комплексной переработки с получением основного продукта – диоксида титана и соединений сопутствующих компонентов. Для африканских концентратов разработан ряд гидрометаллургических технологий, основанных на разложении минеральными кислотами с переводом всех компонентов в растворы солей или гидратные продукты, из которых в дальнейшем извлекают диоксид титана, редкие и редкоземельные металлы [11; 12]. Предложенные схемы опробованы в опытно-промышленном масштабе, реализуемы и перспективны, но, как и все гидрометаллургические технологии, связаны с весьма продолжительными многостадийными процессами (выщелачивание, осаждение, сгущение, фильтрация и др.), а также накоплением экологически небезопасных стоков, требующих утилизации. Возможность пирометаллургического решения проблемы переработки перовскитового концентрата рассмотрена в работе [13], в которой авторы предлагают путем двухстадийной восстановительной плавки получать карбид титана и металлический кальций. Следует отметить, что в зарубежной практике титанового производства нет примеров использования перовскитового сырья.

Ильменитовые руды, крупное месторождение которых тоже есть на Кольском полуострове (массив Гремяха-Вырмес), в отличие от перовскитовых, обеспечивают около 90 % мирового спроса на титаносодержащее сырье для производства металлического титана, его диоксида и карбида. Для вскрытия довольно упорного ильменитового минерала используют пирометаллургические способы, разложение кислотами при высоких температурах, комбинированные процессы [14 – 16]. В основе большинства пирометаллургических технологий лежит восстановительная плавка с углеродсодержащими [17 – 19] или комбинированными [20] восстановителями, активированная предварительным окислением ильменитового концентрата [21; 22]. Известно [23], что в результате электроплавки ильменитовых концентратов с углем получают шлаки, близкие по содержанию титана к перовскиту, но легче вскрываемые кислотами. Для снижения температуры процесса восстановительной плавки ильменита в руднотермической печи в шихту добавляют оксид кальция, регулируя таким образом соотношение TiO_2 и CaTiO_3 , обеспечивающее температуру плавления шлака 1400 – 1450 °C [24]. Логично предположить, что требуемое соотношение $\text{TiO}_2/\text{CaTiO}_3$ в титановом шлаке можно получить введением в шихту плавки ильменитового концентрата не оксида кальция, а перовскитового концентрата, основой которого является титанат кальция CaTiO_3 . Это не окажет существен-

ного влияния на содержание титана в шлаке, но позволит в рамках одной технологической схемы перерабатывать титановое сырье, отличающееся минеральным составом рудной компоненты концентратов.

В настоящей работе проведены исследования по оценке возможности совместной переработки перовскитового и ильменитового концентратов путем карбо-термической восстановительной плавки с извлечением редких металлов в чугун и формированием богатого титанистого шлака, пригодного для гидрометаллургического извлечения титана и редкоземельных металлов. Поскольку фазовый состав и распределение компонентов в структуре минеральных составляющих титаносодержащих концентратов во многом определяют механизм взаимодействий при их переработке, то в первом сообщении уделено внимание определению химического, вещественного составов и изучению микроструктуры проб перовскитового и ильменитового концентратов, принятых к исследованию.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Химический анализ усредненных проб концентратов выполнен на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Spectroflame Modula S.

Фазовый состав определен методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре Shimadzu XRD 7000C. Режим съемки: CuK_α излучение ($\lambda = 0,154051$ нм), напряжение 34 кВ, сила тока 40 мА. Данные регистрировали в диапазоне от 20 до 80 – 90° (2 θ) с шагом 0,02° и экспозицией в точке 2,0 с. Для идентификации фаз использовали базу данных ICDD PDF-4 [25]. Количественную оценку фазового состава проводили методом полнопрофильного анализа по Ритвельду [26], используя программу TOPAS [27].

Исследование микроструктуры и элементный анализ минералов, слагающих концентраты, проведены на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss EVO 40, оборудованном энергодисперсионной приставкой HKL Channel 5 EBSD (Premium). Представленные изображения микроструктуры образцов получены с использованием детектора обратно отраженных электронов BSE (*back scattered electrons*).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ильменитовая проба близка по содержанию основных элементов к гравитационному концентрату месторождения Гремяха-Вырмес [28]. Перовскитовый материал представляет собой черновой флотоконцентрат руды месторождения Африканда [29]. Результаты химического анализа проб концентратов представлены в табл. 1.

По данным рентгенофазового исследования (рис. 1, табл. 2) основой ильменитового концентрата являются

Таблица 1. Химический состав ильменитового и перовскитового концентратов

Table 1. Chemical composition of the ilmenite and perovskite concentrates

Концентрат	Содержание основных компонентов, мас. %								
	TiO ₂	Fe _{общ}	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Cr ₂ O ₃	CeO ₂	SiO ₂	Nb ₂ O ₅
Ильменитовый	69,11	18,90	2,89	0,18	0,36	0,88	–	1,92	–
Перовскитовый	34,66	7,23	1,34	23,49	2,77	–	0,60	11,23	1,16

псевдурит Fe₂Ti₃O₉ (48 мас. %) и рутил (29 мас. %), что характерно для концентратов так называемого измененного ильменита, образующегося в результате его лейкоксенизации. Содержание собственно ильменита в концентрате составляет только 7 мас. %. Алюминий и кремний сконцентрированы в ставролите и силлиманите. Основными минеральными составляющими перовскитового концентрата (рис. 2, табл. 3) являются перовскит (56 %), кальцит (13 %) и титанит (11 %).

Железо находится в форме магнетита, ульвошпинели и фаялита, а кремний – в виде фаялита и кварца. В целом минеральный состав исследуемых материалов согласуются с их химическим составом.

Проба ильменитового концентрата представляет собой рыхлый мелкозернистый материал, получен-

ный при гравитационном обогащении исходной руды. Основная доля зерен имеет хорошо окатанную форму, их размер находится в диапазоне от 10 до 300 мкм, основная часть – около 150 – 200 мкм (рис. 3). Концентрат состоит преимущественно из псевдуритила, рутила, ставролита и кварца. Также установлено наличие минералов группы шпинели (пикотит, алюмохромит, хромит, герцинит, алюмомагнетит, ганит, магнетит), монацита, алюмосиликата Mg и Fe, силлиманита и циркона. Такой комплекс рудных компонентов характерен для ильменитовых россыпей [30].

Псевдуритил представлен хорошо окатанными зернами (рис. 3, а), нередко эллипсоидальной и сферической формы по шкале А.В. Хабакова [31]. Часто встречаются включения кварца, реже циркона и магнетита,

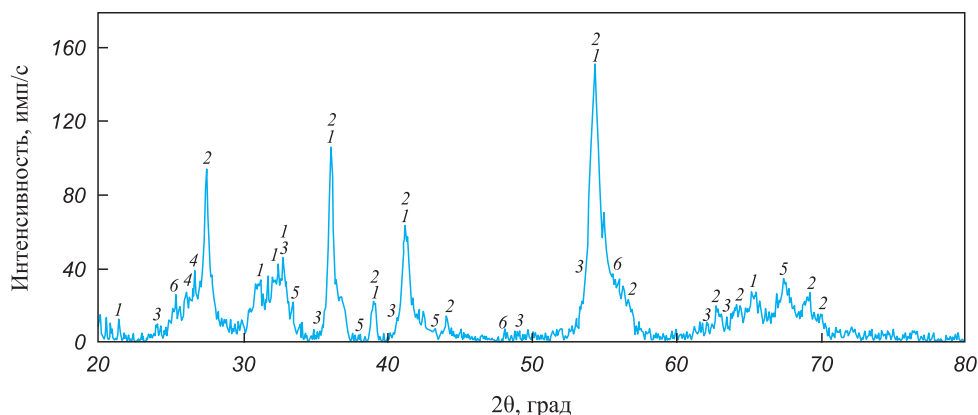


Рис. 1. Дифрактограмма ильменитового концентрата:

1, 3 – Fe₂Ti₃O₉; 2 – TiO₂ (рутил); 4 – FeTiO₃; 5 – Al[AlSiO₅]; 6 – (Fe, Mg)₂Al₂[(Si, Al)O₄]₄O₄[OH]₂; 7 – TiO₂ (анатаз)

Fig.1. XRD pattern of the ilmenite concentrate:

1, 3 – Fe₂Ti₃O₉; 2 – TiO₂ (rutile); 4 – FeTiO₃; 5 – Al[AlSiO₅]; 6 – (Fe, Mg)₂Al₂[(Si, Al)O₄]₄O₄[OH]₂; 7 – TiO₂ (anatase)

Таблица 2. Фазовый состав ильменитового концентрата (нумерация фаз по рис. 1)

Table 2. Phase composition of the ilmenite concentrate (phase numbering according to Fig. 1)

Фаза	Минерал	Формула	Содержание, мас. %
1, 3	Псевдуритил	Fe ₂ Ti ₃ O ₉	48
2	Рутил	TiO ₂	29
4	Ильменит	FeTiO ₃	7
5	Силлиманит	Al [AlSiO ₅]	7
6	Ставролит	(Fe, Mg) ₂ Al ₂ [(Si, Al)O ₄] ₄ O ₄ [OH] ₂	5
7	Анатаз	TiO ₂	4

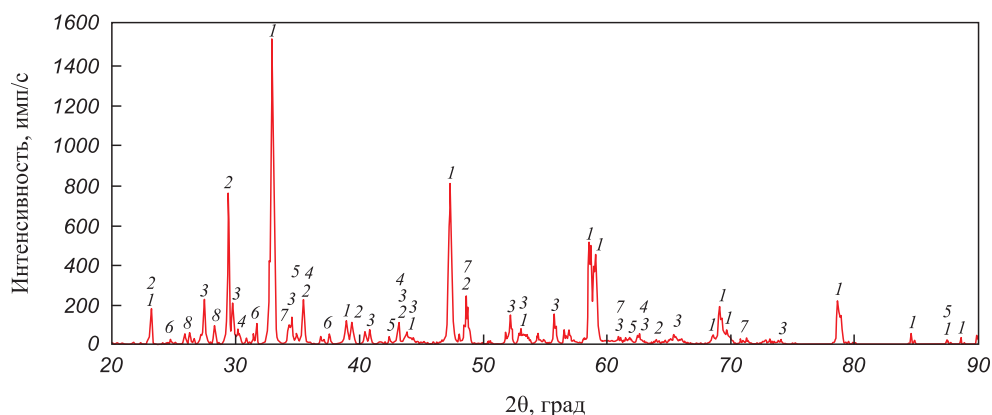


Рис. 2. Дифрактограмма перовскитового концентрата:

1, 7 – CaTiO_3 ; 2 – CaCO_3 ; 3 – $\text{CaTi}[\text{SiO}_4]\text{O}$; 4 – Fe_3O_4 ; 5 – Fe_2TiO_4 ; 6 – $\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$; 8 – SiO_2

Fig. 2. XRD pattern of the perovskite concentrate:

1, 7 – CaTiO_3 ; 2 – CaCO_3 ; 3 – $\text{CaTi}[\text{SiO}_4]\text{O}$; 4 – Fe_3O_4 ; 5 – Fe_2TiO_4 ; 6 – $\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$; 8 – SiO_2

Таблица 3. Фазовый состав перовскитового концентрата (нумерация фаз по рис. 2)

Table 3. Phase composition of the perovskite concentrate (phase numbering according to Fig. 2)

Фаза	Минерал	Формула	Содержание, мас. %
1, 7	Перовскит	CaTiO_3	56
2	Кальцит	CaCO_3	13
3	Титанит	$\text{CaTi}[\text{SiO}_4]\text{O}$	11
4	Магнетит	Fe_3O_4	5
5	Ульвошпинель	Fe_2TiO_4	7
6	Фаялит	$\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$	2
8	Кварц	SiO_2	6

которые заполняют углубления на поверхности зерен псевдорутила и пустоты неправильной или призматической формы. Наблюдаются зерна с большим количеством незаполненных пор – пористой текстурой. Химический состав минерала непостоянный: примеси магния до 1,2 мас. %, марганца до 2,6 мас. %.

Другим основным минералом титана в концентрате является рутил. Он обнаружен в форме вытянутых, призматических и изометричных зерен хорошей и средней окатанности (рис. 3, а). Размер их сопоставим с зернами псевдорутила и составляет 100 – 200 мкм. Минерал содержит примеси железа (максимальное количество 9,6 мас. %, среднее 2,2 мас. %). Ряд зерен со средней окатанностью (форма сечений близка к ромбической), вероятно, принадлежит другой полиморфной модификацией TiO_2 – анатазу. Характерно наличие полиминеральных зерен с ярко выраженными признаками процесса вторичного изменения ильменита – лейкоксенизации, которые состоят из псевдорутила и рутила, нередко содержат включения кварца (рис. 3, б). Для идентификации продуктов лейкоксенизации ильменита

использовали критерий, предложенный в работе [32], а именно отношение $\text{Ti}/(\text{Ti} + \text{Fe})$, которое в исследуемой пробе ильменитового концентрата составило в среднем для зерен псевдорутила 0,68, а для рутила 0,96.

В исследуемой пробе ильменитового концентрата установлено семь минералов из группы шпинели: пикотит $((\text{Fe}, \text{Mg})(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4)$, алюмохромит $(\text{Fe}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4)$, хромит $(\text{FeCr}_2\text{O}_4)$, ганит $(\text{ZnAl}_2\text{O}_4)$, герцинит $(\text{FeAl}_2\text{O}_4)$, алюмомагнетит $(\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})_2\text{O}_4)$ и магнетит $(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4)$. Зерна этих минералов (50 – 200 мкм) плохо окатанные и имеют изометричную форму, встречаются октаэдрические кристаллы и их фрагменты (рис. 3, а). Химический состав минералов меняется в плоскости сечения. Наиболее распространен пикотит в ассоциации с рутилом и псевдорутилом (рис. 3, в), реже встречаются алюмохромит и хромит с примесью титана 0,2 – 3,0 и 2,6 мас. % соответственно. В виде единичных зерен установлены ганит, магнетит с примесью титана (2,6 мас. %) и шпинель с зональным строением, ядро (центр) которого сложено герцинитом, а периферия – алюмомагнетитом.

Среди аксессуарных и других рудных минералов присутствуют монацит (CePO_4) и циркон $(\text{Zr}[\text{SiO}_4])$. Первый представлен зернами вытянутой клиновидной формы, длина которых достигает 150 – 200 мкм, ассоциирован с псевдорутилом (рис. 4, з). Содержание церия составляет 27,5 – 47,3 мас. %, доля примесей, мас. %: до 13,7 лантана, до 12,5 неодима, до 7,1 тория и до 4,3 празеодима. Циркон установлен в виде включений в псевдорутиле, форма зерен близка к тетрагональной призме, а их размеры – от 1 до 10 мкм по длине и до 5 мкм в поперечном сечении.

Обнаруженные в концентрате породообразующие минералы – это алюмосиликат Mg и Fe, силлиманит, ставролит и кварц. Алюмосиликат встречается в виде изометричных и вытянутых зерен, по форме близких к призматической. Размер зерен от 150 до 300 мкм. Силлиманит и ставролит образуют зерна плохой либо

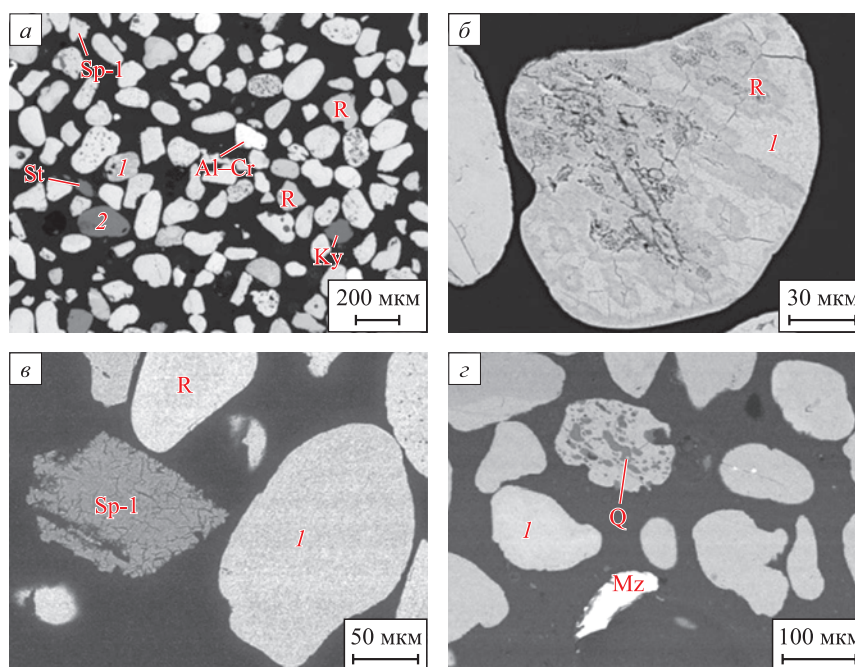


Рис. 3. BSE-изображения ильменитового концентрата:

a – общий вид (*I* – псевдорутит, *R* – рутил, *Al-Cr* – алюмохромит, *St* – ставролит, *Ky* – силлиманит, *Sp-1* – пикотит, *2* – алюмосиликат Mg и Fe); *б* – зерно измененного ильменита, состоящее из псевдорутита и рутила; *в* – октаэдрический кристалл пикотита (*Sp-1*), покрытый трещинами; *г* – зерно монацита (*Mz*), близкое к табличатой форме, *Q* – кварц

Fig. 3. BSE-images of the ilmenite concentrate:

a – general view (*I* – pseudorutile, *R* – rutile, *Al-Cr* – aluminochromite, *St* – staurolite, *Ky* – sillimanite, *Sp-1* – picotite, *2* – Mg and Fe aluminosilicate); *б* – grain of modified ilmenite, consisting of pseudorutile and rutile; *в* – octahedral crystal of picotite (*Sp-1*) covered with cracks; *г* – monazite grain (*Mz*), close to tabular shape, *Q* – quartz

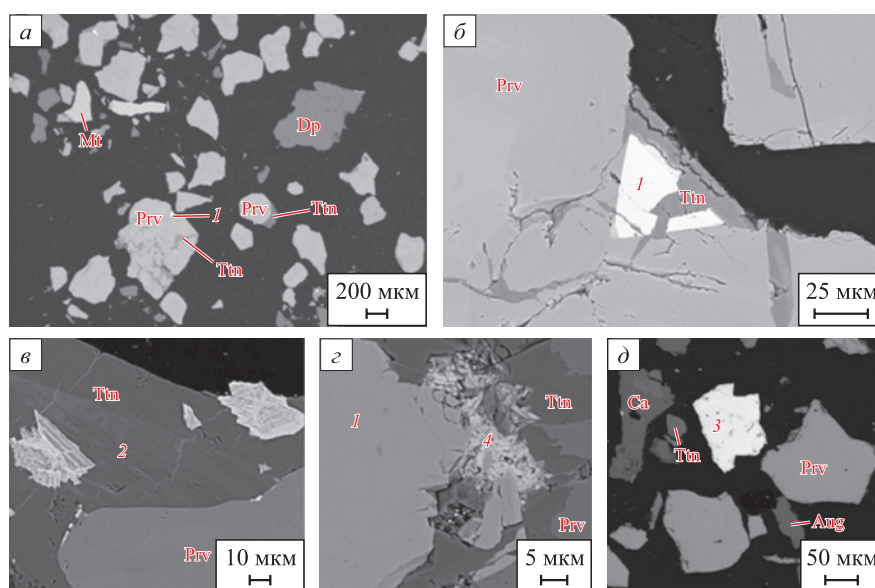


Рис. 4. BSE-изображения перовскитового концентрата:

a – общий вид (*Prv* – перовскит, *Mt* – магнетит с примесью титана, *Dp* – диопсид, *Ttn* – титанит, *I* – лопарит-(Ce)); *б* – лопарит-(Ce) в сростке с перовскитом и титанитом; *в* – зерна алюмоцерита-(Ce) (*2*) в виде включений в титаните, ассоциированном с перовскитом; *г* – призматические кристаллы торита (*4*) в ассоциации с лопаритом-(Ce), титанитом и перовскитом; *д* – зерно анкилита-(Ce) (*3*) в ассоциации с кальцитом (*Ca*), перовскитом и авгитом (*Aug*)

Fig. 4. BSE-images of the perovskite concentrate:

a – general view (*Prv* – perovskite, *Mt* – magnetite with an impurity of titanium, *Dp* – diopside, *Ttn* – titanite, *I* – loparite-(Ce)); *б* – loparite-(Ce) intergrown with perovskite and titanite; *в* – aluminocerite-(Ce) grains (*2*) as inclusions in titanite associated with perovskite; *г* – prismatic thorite crystals (*4*) in association with loparite-(Ce), titanite, and perovskite; *д* – ancyilite-(Ce) grain (*3*) in association with calcite (*Ca*), perovskite, and augite (*Aug*)

средней окатанности призматической формы, размеры которых не превышают 100 – 200 и 200 – 300 мкм соответственно. Кварц (Q) встречается исключительно в виде включений в псевдуртите, размером от менее 1 до 60 мкм (рис. 3, з).

Перовскитовый концентрат – черновой флотоконцентрат месторождения Африканда, представляет собой рыхлый дробленый материал, размер зерен в котором находится в диапазоне от 20 до 300 мкм (рис. 4, а). Преобладает изометричная, неправильная и призматическая форма зерен. Концентрат состоит из двух основных титановых минералов – перовскита и титанита, а также содержит лопарит-(Ce), алюиноцерит-(Ce), анкилит-(Ce), торит, магнетит, диопсид, кальцит, ульвошпинель, фаялит, флогопит, энстатит, эгирин и авгит. Наиболее распространен в концентрате перовскит. Минерал образует изометричные зерна размером от 20 до 1000 мкм (рис. 4, б), встречаются формы, близкие к кубической. Трещины в перовските заполняют преимущественно титанит и минералы редкоземельных элементов. Мощность таких трещин может превышать 100 мкм.

Вторым по распространенности минералом титана в пробе является титанит. Им часто заполнены трещины и полости в перовските (рис. 4), но встречаются и отдельные кристаллы клиновидной формы размером от первых мкм до 200 мкм. Минерал содержит примеси железа (0,7 – 5,0 мас. %) и алюминия (0,3 – 2,5 мас. %). Еще один титансодержащий минерал – лопарит-(Ce) с общей формулой $(\text{Ce}, \text{Na}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{Nb})\text{O}_3$, образует кристаллы, близкие по форме к октаэдру и кубу, размеры которых от 50 до 120 мкм (рис. 4, в). Они встречаются в очень малом количестве в виде вкраплений и сростков с перовскитом и титанитом, реже в сростках с магнетитом. Размер вкраплений – до 100 мкм. Содержание церия в лопарите-(Ce) составляет 15,4 – 20,5 мас. %, примеси неодима – 3,5 – 6,8 мас. %, тория – 1,2 – 1,6 мас. %, в единичных зернах присутствует ниобий (3,1 – 8,2 мас. %).

Кроме лопарита-(Ce), в пробе перовскитового концентрата в виде единичных зерен находятся еще три минерала, содержащих РЗЭ: алюиноцерит-(Ce), анкилит-(Ce), торит, на присутствие которых указывают результаты элементного анализа. Алюиноцерит-(Ce) – $(\text{Ce}, \text{Ca})_9\text{Al}[\text{SiO}_4]_3[\text{SiO}_3(\text{OH})]_4(\text{OH})_3$ образует зерна изометричной формы размером от 5 до 100 мкм (рис. 4, г). При большом увеличении в некоторых из них просматривается слоистая текстура (зерна состоят из ориентированных таблитчатых кристаллов), зональное строение и структура похожа на распад твердого раствора. В центральной части зерна иногда присутствует другой минерал – анкилит-(Ce). Основные примеси в алюиноцерите-(Ce): лантан (6,8 – 14,1 мас. %), неодим (5,8 – 9,8 мас. %) и торий (1,3 – 3,7 мас. %). Содержание церия – от 24,3 до 42,1 мас. %.

Анкилит-(Ce) – $\text{CeSr}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$ представлен изометричными зернами и частицами неправильной

формы различных размеров: от менее 2 до 150 мкм (рис. 4, д), образует включения в титаните и перовските и отдельные крупные зерна, представляющие собой сростки кристаллов. Количество церия в минерале от 25,3 до 30,1 мас. %, примеси – лантан (14,4 – 18,3 мас. %) и неодим (5,7 – 10,4 мас. %). Торит представлен призматическими зональными кристаллами и их сростками, длина которых достигает 5 мкм, толщина до 2 мкм (рис. 4, е). Минерал заполняет пустоты и трещины в титаните и перовските. В нем содержатся примеси, мас. %: иттрия от 5,2 до 7,8; гадолиния от 2,8 до 3,5; фосфора от 0,8 до 1,2; алюминия от 0,4 до 0,6. Однако часть редкоземельных элементов в химическом составе может быть связана с окружающими данный минерал перовскитом и лопаритом.

И последний из рудных минералов в перовскитовом концентрате – магнетит. Он наблюдается в виде изометричных зерен и обломков кристаллов октаэдрической формы. На поверхности магнетита видны следы растворения. Минерал содержит небольшие примеси титана (0,5 – 0,7 мас. %). В отдельных зернах установлена пластинчатая структура распада твердого раствора титаномагнетита с образованием прожилок ульвошпинели.

Породообразующие минералы в пробе перовскитового концентрата – это кальцит, фаялит с небольшой примесью магния $(\text{Fe}, \text{Mg})_2[\text{SiO}_4]$, флогопит $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, энстатит $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$, эгирин $\text{NaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ и авгит $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe})_2[(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6]$. Если кальцит в образце наблюдается довольно часто, образуя крупные ромбоэдрические кристаллы и их сростки (более 1 мм), то остальные минералы установлены в очень малых количествах (призматические либо таблитчатые зерна в виде включений или сростков с титанитом, перовскитом). Кальцит также может образовывать вокруг зерен магнетита корочку и заполнять трещины в этом минерале.

В целом результаты исследования вещественного состава пробы перовскитового концентрата согласуются с литературными данными [33; 34], за исключением минералов, содержащих РЗЭ (алюиноцерит-(Ce), анкилит-(Ce), торит).

Выводы

По результатам проведенных исследований химического и минералогического состава, оценке распределения ценных компонентов по структурным составляющим ильменитового и перовскитового концентратов можно сделать следующие выводы.

В ильменитовой пробе практически весь титан сосредоточен в псевдуртите и рутиле – продуктах лейкоксенизации ильменита, т. е. его изменения (выветривания), которые занимают значительную долю концентрата. В качестве примеси титан встречается в алюмохромите, хромите, магнетите, в которых его содержание не превышает 2 – 3 мас. %.

Нерудная часть ильменитовой пробы представлена семью минералами из группы шпинели. Почти половина из них – хромшпинелиды. Также обнаружены монацит, содержащий до 33 мас. % Се, и циркон, причем первый встречается в виде отдельных зерен и чаще, чем циркон.

В перовскитовой пробе титан представлен перовскитом и титанитом – основными рудными минералами концентрата. Редкоземельный элемент церий находится в виде собственных минералов (лопарит-(Се), алюминоцерит-(Се), анкилит-(Се), торит) или в качестве примеси в перовските (2,8 мас. % Се). За исключением перовскита и лопарита-(Се), РЗЭ-содержащие минералы встречаются редко, и их суммарная доля в концентрате не превышает 1 мас. %. Содержание церия в лопарите-(Се) в среднем составляет 18,0 мас. %, примеси неодима – 5,2 мас. %, тория – 1,4 мас. %, в единичных зернах присутствует до 8,2 мас. % ниобия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Николаев А.И., Ларичкин Ф.Д., Герасимова Л.Г. и др. Титан и его соединения: ресурсы, производство, рынки, перспективы. Апатиты: КНЦ РАН; 2011:152.
2. Быховский Л.З., Тигунов Л.П. Титановое сырье России. *Российский химический журнал*. 2010;(2(54)):73–86. Bykhovskii L.Z., Tiginov L.P. Titanium raw materials of Russia. *Rossiiskii Khimicheskii Zhurnal*. 2010;(2(54)): 73–86. (In Russ.).
3. Государственный доклад о состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2019 году. Москва: Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации; 2020:493.
4. Точилю М.В., Федосеев С.В., Ларичкин Ф.Д., Новосельцева В.Д., Горбовских А.В. Перспективы и подходы к формированию стратегии развития титановой промышленности в северо-западном регионе России. *Север и рынок: формирование экономического порядка*. 2019;(3(65)):99–108. Tochilo M.V., Fedoseev S.V., Larichkin F.D., Novosel'tseva V.D., Gorbovskikh A.V. Prospects and approaches to forming the strategy for the development of the titanium industry in the north-west region of Russia. *Sever i Rynok: Formirovanie ekonomicheskogo poriadka*. 2019;(3(65)): 99–108. (In Russ.).
5. Андронов Г.П., Филимонова Н.М., Хохла М.С. Разделение титансодержащих минералов магнитной сепарацией. *Вестник МГТУ*. 2019;(1(22)):109–119. <https://doi.org/10.21443/1560-9278-2019-22-1-109-119> Andronov G.P., Filimonova N.M., Khokhulya M.S. Separation of titanium-containing minerals by magnetic separation. *Vestnik MGTU*. 2019;(1(22)):109–119. (In Russ.). <https://doi.org/10.21443/1560-9278-2019-22-1-109-119>
6. Хохла М.С., Герасимова Л.Г., Николаев А.И. Новые технологические решения подготовки и переработки перовскита. *Труды Кольского научного центра РАН*. 2018:196–200. Khokhulya M.S., Gerasimova L.G., Nikolaev A.I. New technological solutions for the preparation and processing of perovskite. In: *Trudy Kol'skogo Nauchnogo Tsentra RAN*. 2018:196–200. (In Russ.).
7. Леонтьев Л.И., Ватолин Н.А., Шаврин С.Л., Шумаков Н.С. Пирометаллургическая переработка комплексных руд. Москва: Металлургия; 1997:432.
8. Гришин Н.Н., Ракитина Е.Ю. Новые элементы технологии переработки титаномagnetитов Кольского полуострова. *Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН*. 2017;(14):228–231. Grishin N.N., Rakitina E.Yu. New elements of technology for processing titanomagnetites of the Kola Peninsula. *Trudy Fersmanovskoi Nauchnoi Sessii GI KNTS RAN*. 2017;(14):228–231. (In Russ.).
9. Wang S., Chen M., Guo Y., Jiang T., Zhao B. Reduction and smelting of vanadium titanomagnetite metallized pellets. *JOM*. 2019;71:1144–1149. <https://doi.org/10.1007/s11837-018-2863-7>
10. Wang S., Guo Y., Chen F., Zheng F., Yang L., Tang M. Behavior of tantalum during the smelting of vanadium titanomagnetite metallized pellets in an electric furnace. *JOM*. 2019;71:323–328. <https://doi.org/10.1007/s11837-018-2932-y>
11. Киселев Ю.Г., Щукина Е.С. Растворимость гидратного продукта, полученного при азотнокислотной обработке перовскита, в серной кислоте. *Вестник Кольского научного центра РАН*. 2017;(2):81–86. Kiselev Yu.G., Shchukina E.S. Solubility of the hydrated product obtained by nitric acid treatment of perovskite in sulfuric acid. *Vestnik Kol'skogo Nauchnogo Tsentra RAN*. 2017;(2):81–86. (In Russ.).
12. 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*. 2015;(2):26–34. Nikolaev A.I., Gerasimova L.G., Petrov V.B., Maiorov V.G. Perovskite concentrate as a promising non-traditional raw material for production of titanium and rare metal products. *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya*. 2015;(2):26–34. (In Russ.).
13. Будин О.Н., Кропачев А.Н., Черепов В.В. Исследование технологии получения карбида титана и металлического кальция из перовскитового концентрата карботермическим способом. *Металлург*. 2020;(4):56–64. Budin O.N., Kropachev A.N., Cherepov V.V. Study of technology for producing titanium carbide and calcium metal from perovskite concentrate by carbothermic method. *Metallurg*. 2020;(4):56–64. (In Russ.).
14. Zhang W., Zhu Z., Chen C.Y. Literature review of titanium metallurgical processes. *Hydrometallurgy*. 2011;108: 177–188. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.04.005>
15. Ogasawara T., Veloso de Araujo R.V. Hydrochloric acid leaching of a pre-reduced Brazilian ilmenite concentrate in an autoclave. *Hydrometallurgy*. 2000;56(2):203–216. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(00\)00074-8](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00074-8)
16. Amer A.M. Alkaline pressure leaching of mechanically activated Rosetta ilmenite concentrate. *Hydrometallurgy*. 2002;67(2): 125–133. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(02\)00164-0](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00164-0)
17. Wang Y.-M., Yuan Z.-F., Guo Z.-C., Tan Q.-Q., Li Z.-Y., Jiang W.-Z. Reduction mechanism of natural ilmenite with graphite. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2008;18(4):962–968. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(08\)60166-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(08)60166-1)
18. Gou H.-P., Zhang G.-H., Hu X.-J., Chou K.-Ch. Kinetic study on carbothermic reduction of ilmenite with activated carbon. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*.

- 2017;27(8):1856–1861.
[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(17\)60209-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(17)60209-7)
19. Lv W., Bai C., Lv X., Hu K., Lv X., Xiang J., Song B. Carbothermic reduction of ilmenite concentrate in semi-molten state by adding sodium sulfate. *Powder Technology*. 2018;340:354–361.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.09.043>
 20. Samal S.K., Mishra B., Mishra S.C. Carboaluminothermic production of ferrotitanium from ilmenite through thermal plasma. *Journal of Sustainable Metallurgy*. 2020;(6): 563–575. <https://doi.org/10.1007/s40831-020-00292-5>
 21. Zhang G., Ostrovski O. Effect of pre-oxidation and sintering on properties of ilmenite concentrates. *International Journal of Mineral Processing*. 2002;64(4):201–218.
[https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(01\)00055-2](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(01)00055-2)
 22. Gou H.P., Zhang G.H., Chou K.C. Influence of pre-oxidation on carbothermic reduction process of ilmenite concentrate. *ISIJ International*. 2015;55(5):928–933.
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.55.928>
 23. Резниченко В.А., Шабалин Л.И. Титаномагнетиты: месторождения, металлургия, химическая технология. Москва: Наука; 1986:297.
 24. Slag Atlas, 2nd ed. Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmbH; 1995:618.
 25. Powder Diffraction File PDF4+ ICDD. Release 2016.
 26. Rietveld H.M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica*. 1967;22(1):151–152.
<https://doi.org/10.1107/S0365110X67000234>
 27. DIFFRACPlus: TOPASBruker AXS GmbH. Karlsruhe, Germany; 2008.
 28. Резниченко В.А., Аверин В.В., Олюнина Т.В. Титанаты: научные основы, технология, производство. Москва: Наука; 2010:267.
 29. Герасимова Л.Г., Мельник Н.А., Николаев А.И., Петров В.Б. и др. Солянокислотная технология перовскитового концентрата и ее радиационная оценка. *Экология промышленного производства*. 2015; (1(89)):54–58.
 Gerasimova L.G., Mel'nik N.A., Nikolaev A.I., Petrov V.B., etc. Hydrochloric acid technology of perovskite concentrate and its radiation assessment. *Ekologiya promyshlennogo proizvodstva*. 2015;(1(89)):54–58. (In Russ.).
 30. Levchenko E.N. Specific features of the mineral composition of titanium-zirconium placers in Russia. *Lithology and Mineral Resources*. 2006;41(2):117–136.
<https://doi.org/10.1134/S0024490206020039>
 31. Кузнецов А.Г., Пашкова Н.Г. Морфология крупнообломочного материала пляжей берегов Тарханкутского полуострова (Крым). *Ученые записки Крымского федерального университета имени В.И. Вернадского. Серия «География. Геология»*. 2015;(1(67)):81–90.
 Kuznetsov A.G., Pashkova N.G. Morphology of large-block material of beaches of the shores of the Tarkhankut peninsula (Crimea). *Uchenye zapiski Krymskogo Federal'nogo Universiteta imeni V.I. Vernadskogo. Seriya "Geografiya. Geologiya"*. 2015;(1(67)):81–90. (In Russ.).
 32. Котова О.Б., Ожогина Е.Г., Понарядов А.В. Технологическая минералогия: развитие комплексной оценки титановых руд (на примере Пижемского месторождения). *Записки Горного института*. 2022;256:632–641.
<https://doi.org/10.31897/PMI.2022.78>
 Kotova O.B., Ozhogina E.G., Ponaryadov A.V. Technological mineralogy: development of a comprehensive assessment of titanium ores (exemplified by the Pizhenskoye deposit). *Journal of Mining Institute*. 2022;256:632–641. (In Russ.).
<https://doi.org/10.31897/PMI.2022.78>
 33. Соколов С.В. Перовскит и титанит – возможные нетрадиционные источники титана (на примере месторождения Африканда). В кн.: *Технологическая минералогия в оценке качества минерального сырья природного и техногенного происхождения. Сборник докладов XIV Российского семинара по технологической минералогии, Москва, 5–6 апреля 2022 г.* Петрозаводск: Издательство КНЦ РАН; 2022:78–81.
 34. Potter N.J., Ferguson M.R., Kamenetsky V.S., Chakhmouradian A.R., Sharygin V.V., Thompson J.M., Goemann K. *Textural evolution of perovskite in the Afrikanda alkaline-ultramafic complex, Kola Peninsula, Russia. Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2018;173:100.
<https://doi.org/10.1007/s00410-018-1531-9>

Сведения об авторах

Information about the Authors

Сергей Андреевич Федоров, к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории пирометаллургии цветных металлов, Институт металлургии Уральского отделения РАН
ORCID: 0000-0002-4201-5177
E-mail: saf13d@mail.ru

Людмила Юрьевна Удоева, к.т.н., ведущий научный сотрудник лаборатории редких тугоплавких металлов, Институт металлургии Уральского отделения РАН
E-mail: lyuud@yandex.ru

Александр Семенович Вусихис, к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории пирометаллургии цветных металлов, Институт металлургии Уральского отделения РАН
ORCID: 0000-0002-6395-0834
E-mail: vas58@mail.ru

Кирилл Владимирович Пикулин, к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории редких тугоплавких металлов, Институт металлургии Уральского отделения РАН
ORCID: 0000-0002-5843-0041
E-mail: pikulin.imet@gmail.com

Sergei A. Fedorov, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the Laboratory of Pyrometallurgy of Nonferrous Metals, Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences
ORCID: 0000-0002-4201-5177
E-mail: saf13d@mail.ru

Lyudmila Yu. Udоеva, Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher of the Laboratory of Rare Refractory Metals, Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences
E-mail: lyuud@yandex.ru

Aleksandr S. Vusikhis, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the Laboratory of Pyrometallurgy of Non-Ferrous Metals, Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Science
ORCID: 0000-0002-6395-0834
E-mail: vas58@mail.ru

Kirill V. Pikulin, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the Laboratory of Rare Refractory Metals, Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences
ORCID: 0000-0002-5843-0041
E-mail: pikulin.imet@gmail.com

Любовь Александровна Черепанова, к.х.н., научный сотрудник лаборатории статистики и кинетики процессов, Институт металлургии Уральского отделения РАН
ORCID: 0000-0002-3983-8922
E-mail: freefly88@mail.ru

Lyubov' A. Cherepanova, Cand. Sci. (Chem.), Research Associate of the Laboratory of Statics and Kinetics of Processes, Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences
ORCID: 0000-0002-3983-8922
E-mail: freefly88@mail.ru

Вклад авторов

Contribution of the Authors

С. А. Федоров – исследование микроструктуры (СЭМ, РСМА), обработка данных, подготовка текста.

Л. Ю. Удоева – постановка задачи исследования, анализ литературных данных, подготовка текста, формирование выводов.

А. С. Вусихис – постановка задачи исследования, литературный обзор, подготовка текста, формирование выводов.

К. В. Пикулин – литературный обзор, обработка результатов, подготовка текста.

Л. А. Черепанова – исследование фазового состава (РФА).

S. A. Fedorov – microstructure study (SEM, EBMA), data processing, text preparation.

L. Yu. Udоеva – formulation of the research task, analysis of literary data, text preparation, formation of conclusions.

A. S. Vusikhis – formulation of the research task, literary review, text preparation, formation of conclusions.

K. V. Pikulin – literary review, results processing, text preparation.

L. A. Cherepanova – phase composition study (X-ray diffraction).

Поступила в редакцию 04.09.2023

После доработки 30.10.2023

Принята к публикации 11.11.2023

Received 04.09.2023

Revised 30.10.2023

Accepted 11.11.2023