МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ВЫБОРА ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ РУД РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

Е. Г. Лихникевич, Е. Г. Ожогина, А. С. Фатов

ВИМС им. Н. М. Федоровского, Москва

likhnikievich@mail.ru; vims-ozhogina@mail.ru; infiniti400@mail.ru

Данные о минеральном составе исходного сырья и продуктов его химико-металлургической переработки с диагностикой всех минеральных фаз, количественной оценкой их содержания, форм нахождения в исследуемом продукте полезного компонента позволяют прогнозировать выбор технологии извлечения полезных компонентов, а также технологические показатели переработки руд. В качестве потенциальных источников циркониевой, ниобиевой, редкоземельной продукции рассматриваются руды Томторского и Чуктуконского месторождений, Алгаминского рудопроявления. Приведены различные пирогидрометаллургические схемы переработки минерального сырья.

Ключевые слова: технологическая минералогия, гидрометаллургические технологии, пирометаллургические технологии, спекание, выщелачивание.

MINERALOGICAL CRITERIA FOR THE SELECTION OF RARE METALS ORE PROCESSING TECHNOLOGY

E. G. Likhnikievich, E. G. Ozhogina, A. S. Fatov

VIMS, Moscow, Russia

Data on mineral composition of initial raw materials and products of chemical-metallurgical processing with diagnostics of all mineral phases, quantitative assessment of contents, occurrence forms of a useful component in the studied product allowed to predict the choice of technology for extraction of useful components, as well as technological indicators of ore processing. The potential sources of zirconium, niobium and rare-earth products were ores of the Tomtorskoye deposit, the Chuktukonskoye deposit and the Algamin ore occurrence. Various pyro-hydrometallurgical schemes of processing of mineral raw materials were presented.

Keywords: technological mineralogy, hydrometallurgical technologies, pyrometallurgical technologies, sintering, leaching.

Введение

Производство редких металлов составляет основу передовых высокотехнологичных производств как гражданского, так и оборонного значения. В мире прогнозируется кратное увеличение потребления редких металлов в связи с развитием цифровой экономики, производства альтернативных источников энергии, новых конструкционных материалов, перспективных систем вооружения.

По запасам большинства редких металлов Россия занимает одно из ведущих мест в мире, однако разрабатываются всего 4 месторождения: Ловозерское (Ta, Nb, TR), Павловское (угли, Ge), Ковдорское (P, Fe, попутный Zr), Далматовское (U, попутный Sc). Большая часть редких металлов импортируется: литиевое сырье и циркон, феррониобий, бериллиевые и ренийевые товарные продукты, танталовые порошки, большая часть редкоземельной продукции и др. [1]. Сформированный в стране масштабный минерально-сырьевой потенциал редких металлов не реализуется. Зависимость промышленности от импорта редких металлов является фактором риска национальной безопасности и развития отечественной промышленности.

Развитие редкометалльной отрасли в России связано прежде всего с созданием эффективных комплексных технологий переработки руд редких металлов, базирующихся на достоверной информации о их вещественном составе. Поэтому целью статьи является выявление минералогических критериев руд Томторского, Чуктуконского месторождений и Алгаминского рудопроявления комплексом физических методов, позволяющих прогнозировать оптимальные гидрометаллургические технологии их переработки.

Объекты и методы исследований

В качестве потенциальных источников циркониевой, ниобиевой, редкоземельной продукции рассма-

триваются руды Томторского и Чуктуконского месторождений, а также Алгаминского рудопроявления.

Редкометалльные руды, в том числе и руды рассматриваемых объектов, в большинстве своем имеют переменный гранулярный состав, размер рудных минералов и агрегатов в них преимущественно менее 0.0074 мм, нередко присутствуют тонкодисперсные полиминеральные образования, сформированные зернами рудных минералов микронанометрического размера. Сложный минеральный состав руд определяется одновременным присутствием полезных минералов разных парагенезисов, нередко встречающихся в ассоциации друг с другом и породообразующими фазами. Не менее важным является присутствие в рудах минералов изоморфных рядов, например минералов группы крадаллита или пироклора и т. д.

Томторский массив ультраосновных щелочных пород и карбонатитов расположен на северо-восточном склоне Анабарского кристаллического щита на севере Сибирской платформы. В пределах массива отмечаются линейные коры выветривания, развитые в основном по периферии массива, и площадные двух морфологических типов: плащевидная и веритикальная, различающиеся по геологическому строению, вещественному составу и рудоносности.

Чуктуконское месторождение расположено в пределах юго-западной части Сибирской платформы и приурочено к Чадобецкому куполовидному поднятию. Месторождение охватывает два карбонатитовых массива (северный и южный), имеющих штокообразную форму и вмещающих редкоземельно-ниобиевое оруденение, связанное с остаточными латеритными корами выветривания [11].

Рудопроявление Алгама расположено на периферии крупного Ингилийского массива, находящегося в районе Восточного Алдана, и сложено породами ультращелочной карбонатитовой формации.

Изучение вещественного состава руд редких металлов и продуктов их передела осуществлялось комплексом методов минералогического и химического анализов. Ведущими минералогическими методами являются оптическая микроскопия, рентгенографический и рентгенотомографический анализы. Минералогические работы выполнены в соответствии с методическими документами научных советов по методам минералогических и аналитических исследований (НСОММИ, НСАМ).

Результаты и обсуждения

Для полного комплексного использования сырья при разработке технологических гидро- и пирометаллургических схем прежде всего необходима достоверная информация о минеральном составе исходного сырья и продуктов его химико-металлургической переработки с диагностикой всех минеральных фаз, в том числе формы нахождения в исследуемом продукте полезного компонента (собственная минеральная фаза, изоморфное вхождение в структуру минерала), количественной оценкой их содержания [14, 15].

Значительную роль при химической переработке руд играют минералы породообразующего комплекса — их состав, количественные соотношения — поэтому необходимо иметь четкое представление о характере фазовых преобразований, претерпеваемых минералами, чтобы оценить влияние этих преобразований на технологические показатели [2, 10, 13].

Максимально полная минералогическая информация о редкометалльных рудах, учитывающая инди-

видуальные особенности руд конкретных объектов, позволяет прогнозировать их поведение в технологических процессах и, следовательно, выбрать оптимальные технологии их переработки [8, 9].

Особенностью руды Томторского месторождения является высокая дисперсность, тесное взаимное срастание минеральных фаз и связь одного и того же полезного компонента с несколькими рудными и породообразующими минералами. Пироклор — главный минерал ниобия — образует отдельные кристаллы, обломки, а также агрегаты зерен размером от 1 мкм до 0.5 мм. В руде минерал распределен неравномерно в виде сыпи и гнездовидной вкрапленности в цементирующей массе алюмофосфатов. Главной особенностью пироклора при гипергенном преобразовании является изоморфное замещение кальция и натрия на стронций, барий и свинец (рис. 1) [4].

Монацит представлен цериевой разновидностью, образует агрегаты в виде пятен, микропрожилков, линзовидных выделений в алюмофосфатной массе. Встречаются гидратированные разновидности.

Минералы группы крадаллита представлены минералами с переменным содержанием редких земель (гояцит, горсейксит, флоренсит, крадаллит). Являясь главными минералами руды, по существу, они выполняют роль цемента и представлены моно- и чаще полиминеральными агрегатами.

Минералогические особенности руд: гранулярный состав, одновременное присутствие нескольких полезных минералов, нередко имеющих разные формы выделения, тесные срастания полезных минералов между

Рис. 1. Внутреннее строение пироклора: а — дезинтеграция крупных кристаллов на мелкие блоки; б — начальная стадия преобразования пироклора I, выражающаяся в появлении тонкой оторочки пироклора II-III; в, д — зональное строение зерен; е — пироклоровый песок, сцементированный минералами группы крадаллита; ф — скорлуповато-концентрическая отдельность. а, в — отраженный свет, николи параллельны; б, д, е, ф — изображения в обратнорассеянных электронах

Fig. 1. The internal structure of pyrochlore: а — disintegration of large crystals into small blocks; б — the initial stage of the conversion of pyrochlore I, expressed in the appearance of a thin rim of pyrochlore II-III; в, д — zonal structure of grains; е — pyrochlore sand, cemented by minerals gr. crandallite; ф — shell-concentric separation; а, в — reflected light, nicols are parallel; б, д, е, ф — images in back-scattered electrons

собой и с породообразующими фазами, склонность к искусственной сегрегации — позволяют считать эти руды практически необогатимыми.

Для разработки эффективной технологии получения комплекса всех ценных компонентов требуемого промышленностью качества выполнен комплекс исследований поведения основных рудных минералов при взаимодействии их (с учетом опыта промышленной переработки ниобиевых и монацитовых концентратов) с растворами гидроксида натрия.

Установлено, что в присутствии фосфат-ионов, основными носителями которых в рудах являются монацит и минералы группы крадаллита, выщелачивание их раствором гидроксида натрия сопровождается практически полным растворением фосфорсодержащих минералов и конверсией фосфатов РЗЭ в их гидроксиды с переходом фосфора в щелочной раствор в виде Na_3PO_4 , поскольку уменьшается концентрация свободной щелочи в растворе и затрудняется разложение пирохлора, который не претерпевает изменений даже в условиях повышенных температур и концентраций гидроксида натрия [7].

Последующая кислотная обработка щелочного кекка обеспечивает получение продуктивного раствора для извлечения РЗЭ. При этом ниобий концентрируется в нерастворимом остатке в виде пирохлорового концен-

трата, переработка которого может быть осуществлена сульфатизацией или выщелачиванием смесью раствора фтористо-водородной и серной кислот при повышенных температурах, что сопровождается практически полным разрушением структуры пирохлорового концентрата и переходом ниобия в зависимости от использованного реагента в растворимые сернокислые, либо комплексные фтористые соединения (рис. 2).

Главными рудными минералами руды Чуктуконского месторождения являются оксиды и гидроксиды железа (гётит, гематит) и марганца (пирролюзит, псиломелан). Минералы редких земель представлены минералами группы крадаллита, в частности флоренситом и монацитом. Ниобиевую минерализацию несут минералы группы пирохлора, представленные стронциевой, бариевой и цериевой разновидностями, что связано с изоморфными замещениями в структуре минерала. Железистые минералы по содержанию значительно преобладают над пирохлором и монацитом (рис. 3) [12].

Руды практически не обогатимы гравитационными и флотационными методами вследствие переменного гранулярного состава и нередко высокой дисперсности всех слагающих минералов, образования сложных типов сростаний гидроксидов железа с пирохлором, монацитом, тонких сростаний с минералами

Рис. 2. Технологическая схема переработки пирохлор-монацит-крадаллитовых руд Томторского месторождения
Fig. 2. Technological scheme of processing of pyrochlore-monzite-crandallite ores of the Tomtorskoe deposit

группы крадаллита, повышенной хрупкости пироклора и склонности его к переизмельчению.

Одной из наиболее важных задач, которая решается на стадии гидрометаллургической переработки пироклор-монацит-гётитовых руд, является отделение редкоземельных металлов от фосфора и железа. Удаление фосфора и железа из раствора достигается проведением процесса в автоклавных (гидротермальных) условиях при 200–230 °С, что способствует более

селективному концентрированию фосфора и железа в нерастворимом остатке в результате термогидролиза и позволяет уже на следующей стадии использовать эффективное извлечение и очистку РЗЭ из обесфосфоренных азотнокислых растворов экстракцией трибутилфосфатом (рис. 4) [6].

Циркониевые руды Алгаинского рудопроявления характеризуются одновременным присутствием двух главных циркониевых минералов, встречающихся

Рис. 3. А — тонкие сростания псиломелана (pm) с гётитом (gt) и каолинитом (kl) в левой части снимка; замещение гётита пиролюзитом (ps) в центральной и правой частях снимка; В — тесные сростания пиролюзита с псиломеланом, гётитом и каолинитом. Отраженный свет, николи параллельны

Fig. 3. А — thin healing of psilomelane (pm) with goethite (gt) and kaolinite (kl) in the left part of the image replacement of goethite with pyrolusite (ps) in the central and right part of the images; В — close intergrowth of pyrolusite with psilomelane, goethite and kaolinite. Reflected light, nicols are parallel

Рис. 4. Технологическая схема переработки пироклор-монацит-гётитовых руд Чуктуконского месторождения
Fig. 4. Technological scheme of processing of pyrochlore-monazite-goethite ores of Chuktukon deposit

в тесной ассоциации друг с другом, в материале крупностью менее 0.074 мм. Бадделеит присутствует в руде в виде полиминеральных агрегатов, в которых он тесно ассоциирует с породообразующими минералами и иногда с цирконом, а также образует колломорфные агрегаты. Циркон отмечается в виде индивидуализированных зерен и колломорфных образований, представлен двумя разновидностями: неизмененным цирконом, содержание которого в руде незначительно, и измененным в различной степени, количество которого варьирует от 5 до 30 % [3].

Для бадделеит-цирконовых концентратов Алгаминского рудопроявления была разработана термохимическая технология, основанная на спекании концентратов с карбонатом кальция. Различие в растворимости соединений, получаемых при термохимическом

вскрытии концентратов, обеспечивает при последующем кислотном выщелачивании спека отделение циркония от основной массы продуктов разложения породообразующих минералов, концентрирующихся в кеке от вскрытия, и переход в раствор циркония (рис. 5), последующая переработка которого обеспечивает получение ZrO_2 соответствующего качества [5].

Выводы

Прогнозными минералогическими критериями выбора технологий переработки редкометалльных руд являются:

— переменный гранулярный состав с высокой долей тонкодисперсного материала, сформированного индивидуальными и агрегатами, тесно ассоциирующими между собой;

Рис. 5. Технологическая схема переработки бадделеит-цирконовых концентратов Алгаминского рудопроявления
Fig. 5. Technological scheme of processing baddeleyite-zircon concentrates of Algamma ore occurrence

— полиминеральный состав, обусловленный одновременным присутствием нескольких полезных минералов разных парагенезисов;

— непостоянный химический состав как рудных, так и породообразующих минералов, вызванный широкими изоморфными замещениями атомов химических элементов в кристаллической структуре минералов.

Эти минералогические критерии применимы к рудам вышеуказанных объектов, и в совокупности они определяют качество исходных руд и продуктов обогащения, что позволяет в дальнейшем обосновать оптимальные пути извлечения полезного компонента, выбрать технологическую схему, обеспечивающую комплексную переработку руд.

Литература

1. Быховский Л. З., Потанин С. Д., Чеботарева О. С. Минерально-сырьевая база редких металлов // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2017. № 4. С. 28–37.
2. Котова О. Б. Минералогическое геоматериаловедение: рациональное использование природного и техногенного минерального сырья // Технологическая минералогия природных и техногенных месторождений: Сб. науч. ст. IX семинара по технол. минералогии. Петрозаводск, 2015. С. 42–46.
3. Левченко Е. Н., Ожогина Е. Г. Минералогия бадделеит-цирконовых руд Алгаминского месторождения // Разведка и охрана недр. 2016. № 3. С. 43–47.
4. Лихникевич Е. Г., Ануфриева С. И. Особенности выделения редкоземельных элементов при комплексной переработке редкоземельно-ниобиево-фосфатных руд // Актуальные вопросы получения и применения РЗМ-2015: Сб. материалов междунар. науч.-практ. конф. Москва, 25 июня 2015 г. С. 73–75.
5. 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.
6. Лихникевич Е. Г., Пермякова Н. А., Сычева Н. А., Отрубянников Ф. И. Технологическая оценка пироклор-монацит-гётитовых руд Чуктуконского рудного поля в рамках геолого-технологического картирования // Плаксинские чтения — 2017 (Красноярск, 12–15 сентября 2017 г.). С. 66.
7. Лихникевич Е. Г., Петрова Н. В., Ануфриева С. И. Комплексная переработка ниобиево-редкоземельно-фосфатных руд гидрометаллургическим способом // Разведка и охрана недр. 1999. № 1. С. 42–44.
8. Ожогина Е. Г., Котова О. Б., Якушина О. А. Горнопромышленные отходы: минералогические особенности // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2018. № 6. С. 43–49. (doi 10.19110/2221-1381-2018-6-43-49).
9. Ожогина Е. Г., Котова О. Б., Якушина О. А. Минералогические особенности горнопромышленных отходов // Экологически ориентированная переработка горнопромышленных отходов / Под общ. ред. акад. РАН В. А. Чантурия и докт. техн. наук И. В. Шадреновой; Ин-т проблем комплекс. освоения недр им. акад. Н. В. Мельникова РАН. М.: Спутник+, 2018. С. 80–95.
10. Ожогина Е. Г., Рогожин А. А., Котова О. Б. Технологическая минералогия руд редких металлов // Вестник Казахстанской национальной академии наук. 2014. № 3. С. 33–35.
11. Пермякова Н. А., Лихникевич Е. Г., Сычева Н. А., Отрубянников Ф. И. Технологическая оценка пироклор-мо-

нацит-гётитовых руд Чуктуконского рудного поля в рамках геолого-технологического картирования // Современные проблемы комплексной переработки труднообогатимых руд и техногенного сырья (Плаксинские чтения — 2017): Материалы междунар. науч. конф. (Красноярск, 12–15 сентября 2017 г.). С. 66–68.

12. Пермякова Н. А., Лысакова Е. И., Ануфриева С. И., Лихникевич Е. Г. Поведение редкоземельных металлов при гидрометаллургической переработке пироклор-монацит-гётитовых руд // Тонкие химические технологии. 2018. № 3. С. 64–71.

13. Сидоренко Г. А., Александрова И. Т., Петрова Н. В. Технологическая минералогия редкометалльных руд. СПб.: Наука, 1992. 236 с.

14. Ozhogina E. G., Kotova O. B. New methods of mineral processing and technology for the progress of sustainability in complex ore treatment // IMPC 2018 — 29th International Mineral Processing Congress. 2019. Moscow. Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum (2-s2.0-85059377649) P. 32–40.

15. Ozhogina E. G., Kotova O. B. New methods of mineral processing and technology for the progress of sustainability in complex mineral raw treatment // IMPC 2018 — 29th International Mineral Processing Congress. 2019. Moscow. Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum (2-s2.0-85059406017). P. 238–246.

References

1. Bykhovskiy L. Z., Potanin S. D., Chebotareva O. S. *Mineralno-syrevaya baza redkih metallov* (Mineral and raw material base of rare metals). Mineral resources of Russia. Economics and Management, 2017, No. 4, pp. 28–37.
2. Kotova, O. B. *Mineralogicheskoe geomaterialovedenie: ratsional'noe ispolzovanie prirodnogo i tehnogennogo mineralnogo syrya. Tehnologicheskaya mineralogiya prirodnih i tehnogennyh mestorozhdenii: sbornik nauchnykh statei IX seminar po tehnologicheskoi mineralogii.* (Mineralogical geothermal research: rational use of natural and technogenic mineral raw materials. Technological mineralogy of natural and technogenic deposits: a collection of scientific articles of the 9th seminar on technological mineralogy). Petrozavodsk, 2015, pp. 42–46.
3. Levchenko E. N., Ozhogina E. G. *Mineralogiya baddeleyit-tsirkonovykh rud Algaminskogo mestorozhdeniya* (Mineralogy of Baddeleyite-Zircon ores of the Algamin deposit). Exploration and protection of mineral resources, 2016, No. 3, pp. 43–47.
4. Lihnikovich E. G., Anufrieva S. I. *Osobennosti vydeleniya redkozemelnykh elementov pri kompleksnoi pererabotke redkozemel'no-niobievo-fosfatnykh rud* (Features of the selection of rare earth elements in complex processing of rare-earth-niobium-phosphate ores). Collection of materials of the international scientific-practical conference «Actual issues of obtaining and applying REM-2015», Moscow, June 25, 2015, pp. 73–75.
5. Lihnikovich E. G., Levchenko E. N., Yakushina O. A., Fatov A. S. *Printsipial'naya termohimicheskaya tehnologiya pererabotki tsirkon-baddeleyitovykh kontsentratov* (Fundamental thermochemical technology of processing zircon-baddeleyite concentrates). Vestnik IG Komi Science Center UB RAS, 2016, No. 3, pp. 18–25.
6. Lihnikovich E. G., Permyakova N. A., Sycheva N. A., Otrubyanikov F. I. *Tehnologicheskaya otsenka piroklor-monatsit-getitovykh rud Chuktukonsskogo rudnogo polya v ramkah geologo-tehnologicheskogo kartirovaniya* (Technological assessment of pyrochlore-monazite-goethite ores of the Chuktukonsky ore field in the framework of geological and technological mapping). Plaksin readings — 2017, Krasnoyarsk, September 12–15, 2017, p. 66.
7. Lihnikovich E. G., Petrova N. V., Anufrieva S. I. *Kompleksnaya pererabotka niobievo-redkozemel'no-fosfatnykh rud gi-*

drometallurgicheskim sposobom. Razvedka i ohrana nedr (Complex processing of niobium-rare-earth-phosphate ores by hydrometallurgical method. Exploration and protection of mineral resources), 1999, No. 1, pp. 42–44.

8. Ozhogina E. G., Kotova O. B., Yakushina O. A. *Gornopromyshlennye othody: mineralogicheskie osobennosti* (Mining wastes: mineralogical features). Vestnik IG Komi SC UB RAS, 2018, No. 6, pp. 43–49. (doi 10.19110 / 2221-1381-2018-6-43-49).

9. Ozhogina E. G., Kotova O. B., Yakushina O. A. *Mineralogicheskie osobennosti gornopromyshlennykh othodov. Ekologicheski orientirovannaya pererabotka gornopromyshlennykh othodov* (Mineralogical features of mining waste. Environmentally friendly processing of mining wastes). Ed. Acad. RAS V. A. Chanturia and Dr. tech. sciences I. V. Shadrinov; Melnikova Institute of problems complex subsoil exploration RAS. Moscow: Sputnik +, 2018, pp. 80–95.

10. Ozhogina E. G., Rogozhin A. A., Kotova O. B. *Tehnologicheskaya mineralogiya rud redkih metallov* (Technological mineralogy of ores of rare metals). Bulletin of the Kazakhstan National Academy of Sciences, 2014, No. 3, pp. 33–35.

11. Permyakova N. A., Likhnikovich E. G., Sycheva N. A., Otrubyanikov F. I. *Tehnologicheskaya otsenka pirohlor-monatsit-getitovykh rud Chuktukonskogo rudnogo polya v ramkah geologo-tehnologicheskogo kartirovaniya* (Technological assessment of py-

rochlore-monazite-goethite ores of the Chuktukon ore field in the framework of geological and technological mapping). Plaksin Readings-2017, pp. 66–68.

12. Permyakova N. A., Lysakova E. I., Anufrieva S. I., Likhnikovich E. G. *Povedenie redkozemelnykh metallov pri gidrometallurgicheskoi pererabotke pirohlor-monatsit-getitovykh rud* (Behavior of rare-earth metals in hydrometallurgical processing of pyrochlore-monazite-goethite ores). Thin Chemical Technologies, 2018, No.3, pp. 64–71.

13. Sidorenko G. A., Alexandrova I. T., Petrova N. V. *Tehnologicheskaya mineralogiya redkometall'nykh rud* (Technological mineralogy of rare metal ores). St. Petersburg: Science, 1992, 236 pp.

14. Ozhogina, E. G., Kotova, O. B. New methods of mineral processing and technology for the progress of sustainability in complex ore treatment. IMPC 2018 — 29th International Mineral Processing Congress, 2019, Moscow. Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum (2-s2.0-85059377649), pp. 32–40.

15. Ozhogina, E. G., Kotova, O. B. New methods of mineral processing and technology for the progress of sustainability in complex mineral raw treatment. IMPC 2018 — 29th International Mineral Processing Congress, 2019, Moscow. Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum (2-s2.0-85059406017), pp. 238–246.