

УДК 553.493:553.465:661.865

Изучение вещественного состава и технологических свойств редкометалльных руд Чуктуконского месторождения

В.И. Кузьмин*,

Д.В. Кузьмин, А.М. Жижаев

*Институт химии и химической технологии СО РАН,
Россия 660036, Красноярск, Академгородок 50, стр. 24*

Received 16.07.2013, received in revised form 21.08.2013, accepted 02.09.2013

Изучен состав и структура редкометалльных руд Чуктуконского месторождения. Преобладающая часть руд представлена продуктами конечного гидролиза, в котором доминируют оксиды и гидроксиды железа, марганца. РЗМ в рудах представлен фосфатами (флоренсит и монацит), а ниобий – вторичными стронциево-, бариево- и цериопирохлорами. Руды характеризуются исключительной дисперсностью минералов и их взаимной сросченностью. Размер частиц, из которых состоят глобулы руды, равен десяткам нанометров. Минералы редких металлов покрыты пленкой гидроксидов и оксидов железа. Это в большей степени относится к РЗМ, чем ниобию. Для отдельных образцов проб руды до 70 % монацита оказываются закрытыми оксидно-гидроксидными формами железа, что не позволяет выделить РЗМ в немагнитный концентрат или провести селективное автоклавное вскрытие монацита азотной кислотой. Соответственно, переработка руд гидрометаллургическими методами потребует диспергирования руд практически до коллоидного состояния.

Ключевые слова: монацит, редкоземельные руды, магнитная сепарация, выщелачивание.

Введение

В настоящее время сложились исключительно благоприятные условия для развития российской редкометалльной промышленности из-за переориентации Китаем своего редкоземельного производства для внутреннего потребления. По мнению ряда зарубежных специалистов, прекращение поставок РЗМ на мировой рынок грозит скорым разрушением ряда высокотехнологичных производств развитых стран Запада и Японии. Важность проблемы отражает уже тот факт, что за прошедших три года по редкоземельной тематике было сделано докладов и сообщений на различных совещаниях и конференциях не меньшее количество,

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: kuzmin_vi@mail.ru

чем за три предыдущие десятилетия. Только в России по редкоземельной тематике прошли две международные конференции, «круглый стол» на международном форуме «Интерра-2012» «Новой экономике – новые материалы», где в том числе рассматривались проблемы переработки руд Чуктуконского месторождения [1]. Определяющее мнение специалистов состоит в том, что проблему можно решить путем быстрого освоения уникальных редкоземельных месторождений. К таким месторождениям относится Чуктуконское (Красноярский край), запасы руд в котором достаточны для удовлетворения мировых потребностей в РЗМ на многие десятки лет. Основу месторождения составляет кора выветривания карбонатитов, сложенная латеритными рудами. Преобладающая часть руд представлена продуктами конечного гидролиза, в котором доминируют оксиды и гидроксиды железа, марганца и алюминия, оксиды фосфора [2, 3]. Объем коры выветривания, по данным геофизических работ и поискового бурения, достигает 1 млрд м³.

Основным сырьевым источником РЗМ в Китае являются руды месторождения «Боянь-Обо» (Внутренняя Монголия). Эти руды, как и чуктуконские, железистые, а РЗМ преимущественно представлены бастнезитом (фтор-карбонатами). Значительное преимущество месторождения – обогатимость руд, обуславливающая возможность на первой стадии разделения руды на железный и редкоземельный концентраты и отсутствие в руде фосфора. Для переработки применяется комбинированная схема, включающая восстановительную плавку с получением чугуна и переработку редкоземельного концентрата.

Чуктуконские руды также железистые, однако РЗМ находятся в виде монацита (фосфатов РЗМ) и не поддаются обогащению, что существенно затрудняет переработку руд по аналогичной технологии из-за мешающего влияния оксидов железа при вскрытии монацита и загрязнения чугуна фосфором [2, 4]. Для обесфосфоривания редкометалльных руд и концентратов разработаны различные методы – кислотная обработка руды, вскрытие 40-50 %-ным растворами гидроокиси натрия или калия [5], спекание с содой или нитратом натрия [6], спекание с углеродом [7]. Однако эти методы не дают положительного результата применительно к рудам Чуктуконского месторождения [2, 3]. Показано [8], что щелочная обработка чуктуконских руд не только не обеспечивает снижения содержания фосфора до необходимого уровня, но и приводит к окислению церия за счет соединений марганца и к проблемам последующего кислотного растворения гидроксидов РЗМ в присутствии гидроксидов и оксидов железа.

В этой связи нами изучена структура и состав руды с использованием современных методов исследования. С учетом полученных данных интерпретированы некоторые технологические свойства руд.

Материалы и методы исследования

В работе использовали минеральные кислоты, щелочи и их соли квалификации “х.ч.” и “ч.д.а.”. Исходная технологическая проба руды (ТП-6) составлена из дубликатов керновых проб скважин и из проб мелкометражных скважин (1999 г., КНИИГИМС, Ломаев В.Г.). Состав усредненной пробы руды представлен в табл. 1.

Для оценки структуры руды изучены также образцы после обработки руды растворами соляной и этилендиамина тетрауксусной кислот для удаления с поверхности минералов аморфной гидроокиси железа. Убыль массы после отмывки составляла около 10 %.

Таблица 1. Химический состав усредненной пробы руд Чуктуконского месторождения

Элемент (оксид)	Содержание, % (мас.) (проба ТП-6)
ΣРЗО, в том числе Y ₂ O ₃	7,1
Nb ₂ O ₅	0,5
TiO ₂	0,9
Al ₂ O ₃	4,9
P ₂ O ₅	4,8
Fe ₂ O ₃ (+ FeO для Томтора)	51,4
MnO ₂	12,4
CaO	0,9
SrO	0,4
BaO	2,5
SiO ₂	4,8

Электронно-микроскопические исследования выполнены на сканирующих электронных микроскопах S-5500 (Hitachi) во вторичных электронах и ТМ-3000 (Hitachi) в обратно-отраженных со встроенными энергодисперсионными спектрометрами для микрорентгеноспектрального анализа. Регистрацию рентгеновских дифрактограмм проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 («Буревестник», Россия) в диапазоне углов 2 θ от 5 до 70°.

Степень срошенности и «закрытости» минералов РЗМ оценивали по результатам полиградиентной магнитной сепарации и автоклавного вскрытия монацита азотной кислотой. Для повышения магнитной контрастности макрокомпонентов руды оксиды и гидроксиды железа переводили в форму магнетита или восстанавливали до металлического железа. В первом случае измельченную руду с углем (10 % мас.) нагревали при 550 °С в течение 1 ч в присутствии паров воды. После восстановительной обработки руду повторно измельчали. Восстановление оксидов железа до металла осуществлялось спеканием руды с полукоксом в присутствии паров воды при 900-1200 °С. Селективное растворение монацита осуществлялось 3-4 М растворами азотной кислоты при соотношении т:ж=1:5÷10, температуре 200 °С в течение 1 ч [9]. В этих условиях оксиды и гидроксиды железа не растворяются, а глубина извлечения РЗМ определяется степенью раскрытости монацита. Особенно важно соосаждение в гидротермальных условиях фосфорной кислоты и получение обесфосфоренного раствора.

Элементный анализ растворов выполняли на атомно-абсорбционном спектрометре Analyst-400 (PerkinElmer) в воздушно-ацетиленовом пламени и на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой Agilent 7500 (AgilentTechnologies) в режиме SemiQuant с предварительной калибровкой всей атомной шкалы по тьюновому раствору.

Анализ твердой фазы оценивали рентгенофлюоресцентным методом или на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой после растворения образца в концентрированной соляной кислоте.

Результаты и обсуждение

Как видно из данных табл. 1, руды Чуктуконского месторождения отличаются высоким содержанием оксидов железа (гетит и гематита) и марганца. Содержание РЗМ в рудах место-

рождения составляет 3-7 %. Редкие земли в чуктуконской руде в основном находятся в виде монацита, флоренсита и церианита. Преобладающей минеральной формой нахождения ниобия в рудах является вторичный стронциево-, бариево- и цериопирохлоры. Фосфор относительно равномерно распределен по различным классам крупности и входит в состав монацита, флоренсита и аппатита.

Исходная рудная проба светло-коричневого цвета представлена в основном тонкодисперсными частицами микронного (первые микроны) и нанометрового (менее 10 нм) диапазона. Редкие глобулы размером до нескольких десятков микрон представляют собой рыхлые пористые структуры, сложенные из более тонких (на порядок) частиц. Это можно сказать и о частицах микронного размера (рис. 1), которые сложены частицами с размерами 10-30 нм.

Тонкая пыль (меньше 3 нм) покрывает поверхность более крупных частиц (1-3 мкм), затеняет ее структуру. Видно, что в большинстве случаев частицы являются агрегатами более мелких частиц обломочной или игольчатой формы (рис. 2) с размером 5-15 нм.

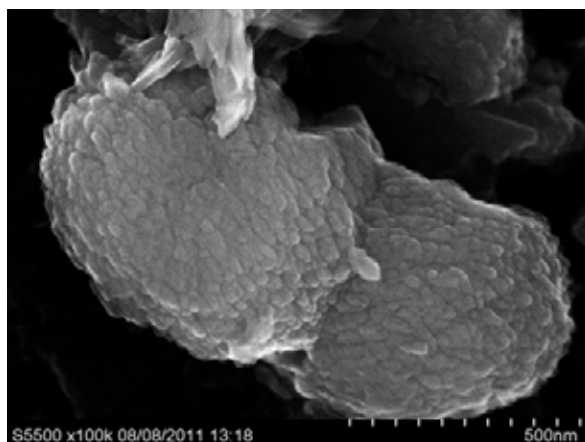


Рис. 1. Глобула чуктуконской руды микронного размера, сложенная тонкими частицами размером 10-30 нм

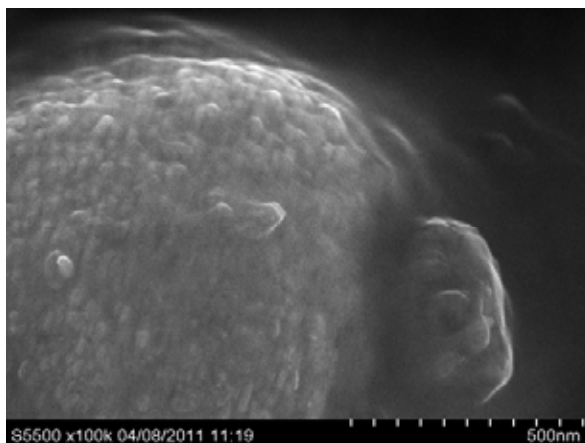


Рис. 2. Агрегат из мелких частиц обломочной формы, затененный дисперсной фазой

Тонкодисперсная фракция представлена глинистыми частицами, слюдой и тонкими равномерно распределенными частицами оксидов-гидроксидов марганца и железа. Обнаружены редкие октаэдрические кристаллы.

Морфологически частицы можно в основном разделить на игольчатые неупорядоченные и упорядоченные обломочные агрегаты (1-2 μm), рыхлые округлые агрегаты из овальных мелких частиц или хлопьев, плотные обломочные частицы (5-6 μm) и редкие дендритные агрегаты, собранные из мелких сферических глобул (10-20 нм) (рис. 2).

Для определения состава основных морфологических типов частиц было проведено элементное картирование изображений. Анализ показывает, что игольчатые агрегаты представлены в основном оксидами марганца, ассоциированными с железом, кремнием и барием (рис. 3, 4). Рыхлые агрегаты из округлых частиц или хлопьев содержат оксиды железа, ассоциированные с марганцем и кремнием. Плотные обломки представлены в основном фосфатом кальция, ассоциированы с кремнием, углеродом и, возможно, фтором. Ниобий ассоциирован с барием, титаном и кремнием (рис. 5). Отдельные частицы содержат церий-неодим-лантановую композицию.

РЗМ в значительной степени распределены по оксидным частицам железа, составляющих основу руды. Это, в частности, видно по неодиму (рис. 5), который достаточно равномерно распределен по площади.

Выполненные исследования показали, что практически все минеральные частицы покрыты железоксидной-гидроксидной пленкой. После обработки руды растворами соляной или этилендиаминтетрауксусной кислотами пленка растворяется и обнаруживаются отдельные частицы, содержащие ниобий или редкоземельные элементы.

Для уточнения фазового состава руды исследована кинетика растворения различных элементов при азотнокислой обработке руды при комнатной температуре. По характеру зависимости накопления элементов в растворе от времени их можно разбить на три группы. Первая группа – Ca, Mg, вторая – Fe, Mn и третья – Al. Хотя абсолютное значение извлечения кальция и магния зависит от способа обработки руды и концентрации азотной кислоты, достигается оно очень быстро (1 мин) и затем не зависит от времени. Извлечение кальция составляет 50-70 %

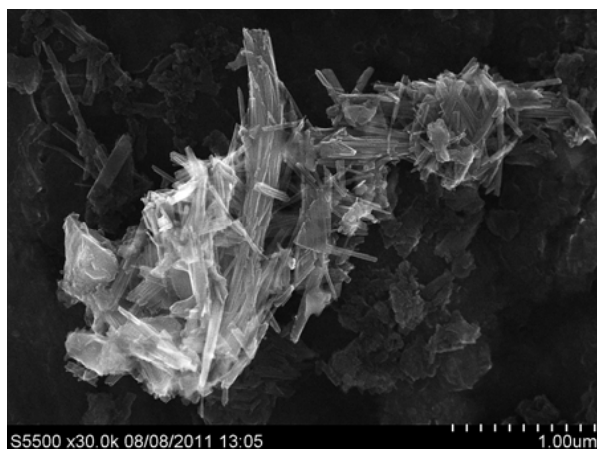


Рис. 3. Агломерат игольчатых частиц оксидов марганца (толщина кристаллов 50-60 нм)

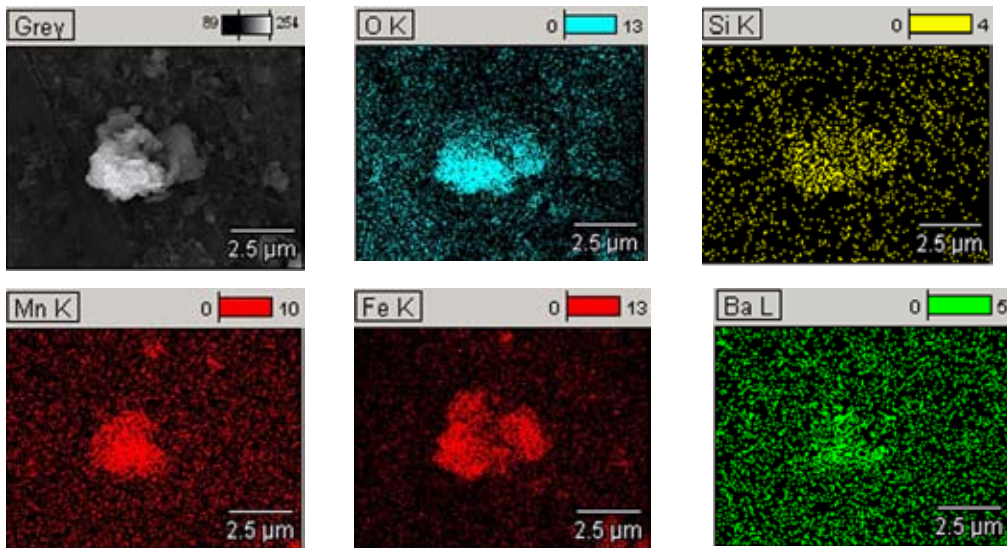


Рис. 4. Распределение кремния и бария при элементном картировании железомарганцевой оксидной частицы

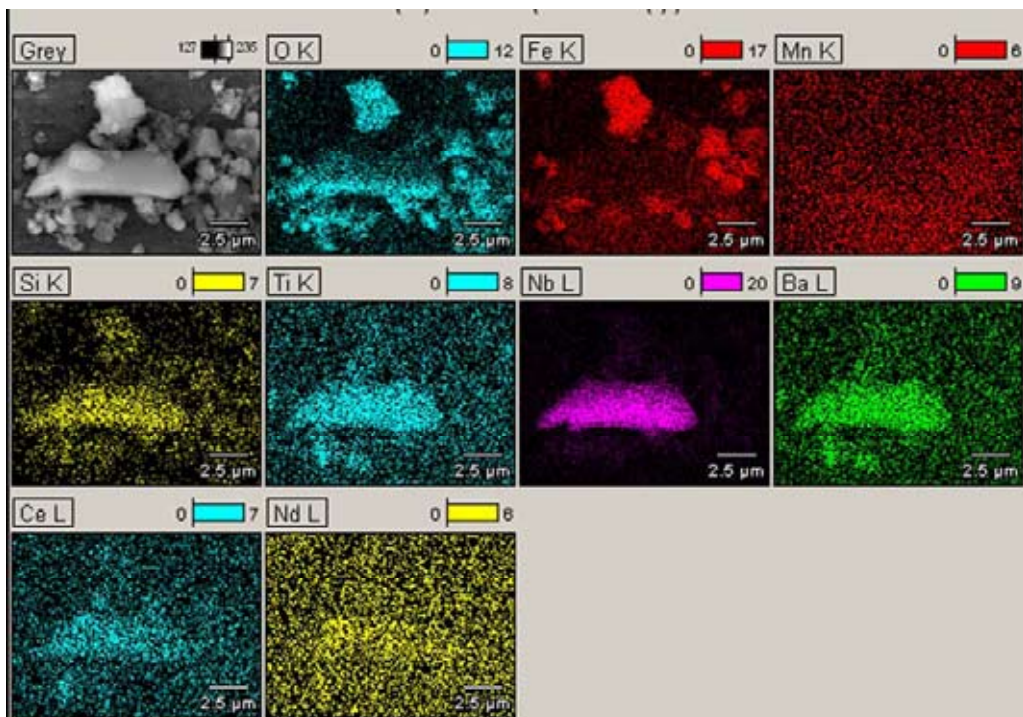


Рис. 5. Результаты элементного картирования (по O, Fe, Mn, Si, Ti, Nb, Ba, Ce, Nd) частицы пирохлора и ее окружения в чуктуконской руде

и, можно считать, существенно не зависит от способа подготовки образцов руды. Магний растворяется подобным же образом. Извлечение алюминия увеличивается с ростом концентрации HNO_3 , при переходе к более жестким условиям обработки руды и монотонно увеличивается со временем. Между растворимостью железа и марганца во всех случаях четко наблюдается корреляция, а именно эти элементы переходят в раствор в отношении 1:1. Эти данные позволяют предположить образование общих химических форм, достаточно химически активных. Несмотря на наличие высокого содержания марганца в руде (~7 %), на дифрактограммах фазы соединений марганца (или соединения) не проявляются, что свидетельствует либо об их рентгеноаморфности, либо о близости параметров этой фазы к параметрам гетита.

До 80 % кальция находится в фазе, не содержащей алюминия, железа, марганца, естественно, ниобия и РЗЭ. Фаза не встроена в матрицу гетита. По-видимому, это карбонат кальция и апатит. В состав алюминийсодержащей фазы, легкорастворимой в кислотах, не входят Fe, Ca, Mn, Mg.

Особенности чукутконских руд полностью определяют поведение элементов в процессах обогащения и переработки руд.

Вполне логичным представляется отделение на первой стадии железа магнитной сепарацией при последующей переработке немагнитного продукта для выделения РЗМ и ниобия, а магнитного – получения чугуна. Однако попытки ее реализовать (ГИРЕДМЕТ, ИХХТ СО РАН) закончились неудачей – РЗМ практически равномерно распределяются между магнитной и немагнитной фракциями.

Результаты магнитной сепарации подтвердили данные микроскопических исследований: фосфаты РЗМ значительно сильнее ассоциированы с оксидами железа, чем минералы ниобия. Показано, что после измельчения руды, подвергнутой магнетизирующей обработке до Fe_3O_4 при полиградиентной сепарации, только пироксид концентрируется в немагнитном продукте (табл. 2), в то время как РЗМ практически равномерно распределяются по фракциям. При этом выход ниобия в немагнитную фракцию составляет лишь 40-50 %. Гидромеханическая обработка пульпы ультразвуком позволяет повысить этот показатель до 70 %.

При понижении температуры восстановления оксидов железа до 400 °С при использовании синтеза газа коэффициенты распределения РЗМ и фосфора в немагнитный продукт воз-

Таблица 2. Распределение ценных компонентов между магнитной и немагнитной фракциями при магнитной полиградиентной сепарации руды после ее восстановительной обработки при 550 °С

Фракция	$E_{\text{масс}}, \%$	La, %	Ce, %	Nd, %	Nb, %
Магнитная	84,5	1,78	2,67	0,85	0,57
Н/магн-ая	15,5	1,83	2,63	0,87	2,0
Коэффициент распределения: $D = C_{\text{нм}}/C_{\text{маг}}$		1,03	0,99	1,02	3,5
Степень обогащения: $\beta = C_{\text{нм}}/C_{\text{исх}}$		~1,0	~1,0	~1,0	2,53
Степень извлечения элемента в продукт: $E_{\text{эл.}}, \%$		15,5	15,5	15,5	39,2

росли в несколько раз. В этой связи можно предположить, что восстановление оксидов железа в гидротермальных условиях при температурах ниже 200 °С позволит полностью решить проблему. Однако эта задача является непростой. В одном случае аналогичная проблема решена переводом $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$ механоактивационной обработкой пульпы стальными шарами в сильнощелочной среде [10]. Процесс восстановления протекает, очевидно, за счет атомарного водорода, выделяющегося при растворении металлических шаров. Во втором случае гематит восстанавливают электролизом на катоде до металлического железа также в щелочной среде [11]. Механизм процесса не совсем ясен, но применение данного процесса для переработки чуктуконских руд приведет к большим затратам электроэнергии.

Повышение температуры восстановления и перевод железа в металлическую фазу значительно улучшают извлечение ниобия, но слабо влияют на выделение РЗМ. Лишь для руды, подвергнутой восстановительной обработке при температуре 1200 °С, показатели улучшаются (табл. 3). Результаты микроскопических исследований демонстрируют, что в этих условиях металлические частицы железа оплавляются, что, видимо, благоприятно сказывается на высвобождении минералов РЗМ. Кроме того, при этой температуре, по данным РФА, фаза флоренсита (монацита) в магнитной и немагнитной составляющих исчезает, но появляются более сложные структуры, которые можно отнести к силикатам РЗМ, сложным фосфатам, содержащим в своем составе стронций и другие минералы. Одновременно возникает фаза силиката марганца.

Исключительная сросченность фосфатов РЗМ с оксидами железа подтвердилась также данными прямого азотнокислого выщелачивания различных образцов чуктуконской руды в автоклавных условиях при 200 °С. Показано, что в этих условиях флоренсит (монацит) разлагается с переходом РЗМ в раствор, железо практически полностью остается в кеке, а фосфорная кислота связывается в сложные соединения с оксидами железа или адсорбируется на гидроксидах железа [12]. Вместе с тем было установлено, что от образца к образцу показатели вскрытия РЗМ существенно отличаются, составляя в отдельных случаях 30-35 %. Характер кинетических кривых позволяет сделать вывод, о том, что достаточно раскрытые фосфаты РЗМ легко и быстро растворяются в этих условиях, а капсулированные оксидами железа – не вскрываются или реагируют очень медленно. Именно поэтому показатели извлечения РЗМ при такой переработке очень зависят от степени измельчения руды и, соответственно, методов измельчения.

Таблица 3. Распределение РЗМ и ниобия между магнитной и немагнитной фракциями при магнитной сепарации продукта спекания руды с 15 % угля при 1200 °С

Образец	Содержание, %							
	La	Ce	Dy	Yb	Y	Sc	Nb	Mn
Немагнитная фракция, $C_{\text{нм}}$	2,66	6,06	0,078	0,011	0,26	0,0042	0,59	23
Магнитная фракция, $C_{\text{маг}}$	1,18	2,74	0,016	0,006	0,1	0,004	0,044	12
Коэффициент распределения ($C_{\text{нм}}/C_{\text{маг}}$)	2,25	2,21	4,9	2	2,6	1,05	12,7	1,9
Выход в немагнитную фракцию, %	55	55	79	52	58	37	88	52

Так, при переходе от «сухого» к «мокрому» измельчению руды в шаровой мельнице глубина азотнокислого гидротермального вскрытия монацита для трудновскрываемых образцов руды возрастает почти в 2 раза.

Выводы

Полученные данные показывают, что руды Чуктуконского месторождения характеризуются исключительной дисперсностью минералов и их взаимной сросченностью. Размер частиц, из которых состоят глобулы руды, равен десяткам нанометров. Минералы редких металлов покрыты пленкой гидроксидов и оксидов железа. В этой связи выделение их в немагнитный концентрат при магнитной сепарации представляется достаточно сложной задачей. Это в большей степени относится к РЗМ, чем к ниобию. Как показывают данные селективного растворения монацита азотной кислотой в гидротермальных условиях, для отдельных образцов проб руды до 70 % монацита оказываются капсулированными оксидно-гидроксидными формами железа.

Следовательно, разработка эффективных методов обогащения чуктуконских руд с выделением в концентрат ниобия и РЗМ или селективного выщелачивания монацита потребует ультрадиспергирования руд практически до коллоидного состояния.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы Минобрнауки «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» (Госконтракт №14.515.11.0067).

Список литературы

1. Умаров З.З., Ягольницер М.А., Толстов А.В. и др. Создание в Сибири технологической платформы по добыче и переработке редкоземельных металлов (дискуссия) //ЭКО. № 11. 2012. С.38-49.
2. Ломаев В.Г., Кузьмин В.И.. Полупромышленные технологические испытания руд Чуктуконского месторождения: Отчет. Гос. рег. №16-01-51/21. Красноярск, 2006. 177 с.
3. Изучение вещественного состава и оценка технологии переработки руд коры выветривания Татарского и Чуктуконского месторождений и разработка технологии обогащения карбонатитовых руд татарского месторождения: Отчет / ГИРЕДМЕТ. Инв. № 7915. М., 1987. 281 с.
4. Шабанов В.Ф., Павлов В.Ф., Кузьмин В.И., Ревенко Ю.А. Исследование получения редкоземельного шлакового концентрата восстановительной плавкой чуктуконской руды // Вестник СибГАУ. 2012. Вып.6(46). С. 234-237.
5. Вальков А.В., Степанов С.И. Способ переработки монацита. Патент РФ № 2323989. Опубликовано: 2008.05.10.
6. Низов В.А. и др. Способ разложения монацита. Патент РФ № 2331681. Опубликовано: 2008.08.20.
7. Локшин Э.П., Маслобоев В.А. и др. Способ переработки фосфатов редкоземельных металлов. Патент РФ № 2104941. Опубликовано: 1998.02.20.
8. Кузьмин В.И., Ломаев В.Г., Пашков Л.Г., Овчинников С.В., Кузьмина В.Н., Дорохова Л.И. Редкометаллическая промышленность России – будущее за переработкой руд месторождений кор выветривания карбонатитов // Цветные металлы. 2006. № 12. С. 62-68.

9. Kuzmin V.I., Pashkov G.L., Lomaev V.G., Voskresenskaya E.N., Kuzmina V.N. Combined approaches for comprehensive processing of rare earth metal ores// Hydrometallurgy 129-130. 2012. P. 1-6.

10. Tomohiro Iwasaki, Nami Sato, Kazunori Kosaka, Satoru Watano, Takeshi Yanagida, Tomoji Kawai. Direct transformation from goethite to magnetite nanoparticles by mechanochemical reduction // Journal of Alloys and Compounds. 2011. Vol. 509. P. L34–L37.

11. Tang S. H., Haarberg G. M. Electrowinning of Iron from Alkaline Solution // ECS Transactions. 2010. Vol. 28. № 6. P. 309-315.

12. Rubasinghe G., Kyei P. K., M. M. Scherer M. M., Grassian V. H. Proton-promoted dissolution T-FeOOH nanorods and microrods: Size dependence, anion effects (carbonate and phosphate), aggregation and surface adsorption // Journal of Colloid and Interface Science. 2012. Vol. 385. P. 15–23.

Study of the Material Composition and Technological Properties of Rare-Metal Ores Chuktukon Deposit

**Vladimir I. Kuzmin,
Dmitry V. Kuzmin and Anatoly M. Zhizhaev**
*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,
50/24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036 Russia*

The composition and structure of rare metal ores Chuktukon deposit was studied. The predominant part of the ore was presented by the products of final hydrolysis, which is dominated by oxides and hydroxides of iron and manganese. Rare earth metals in the ores are presented in the form of phosphates (Florencite and monazite), and niobium – secondary strontium, barium and cerium pyrochlores. Ore minerals are characterized by exceptional fineness and their mutual splicedity. The size of the particles that make up the globules of ore is the tens of nanometers. Minerals of rare metals are covered by oxides and hydroxides films of iron. This mainly refers to the REM than niobium. For individual samples of ore assay near 70 % of monazite is closed by oxide-hydroxide form of iron, which does not allow distinguish REM in the non-magnetic concentrate or conduct selective autoclave opening of monazite by nitric acid. Accordingly, the processing of ores by hydrometallurgical methods requires dispersing of ores almost to the colloidal state.

Keywords: monazite, rare-earth ore, magnetic separation, leaching.
