

УДК 553.493+553.465+661.865

## Технологические аспекты переработки редкометалльных руд Чуктуконского месторождения

В. И. КУЗЬМИН<sup>1</sup>, Г. Л. ПАШКОВ<sup>1</sup>, В. Н. КУЗЬМИНА<sup>1</sup>, С. Н. КАЛЯКИН<sup>1</sup>, Л. И. ДОРОХОВА<sup>1</sup>, В. Ф. ПАВЛОВ<sup>2</sup>, В. Г. ЛОМАЕВ<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН,  
ул. К. Маркса, 42, Красноярск 660049 (Россия)

E-mail: [kuzmin\\_vi@mail.ru](mailto:kuzmin_vi@mail.ru)

<sup>2</sup>СКТБ “Наука” КНЦ Сибирского отделения РАН,  
проспект Мира, 53, Красноярск 660040 (Россия)

<sup>3</sup>ООО “Геокомпл”,  
ул. К. Маркса, 56, Красноярск 660049 (Россия)

### Аннотация

Рассмотрены технологические проблемы переработки редкометалльных руд Чуктуконского месторождения (Красноярский край). Руды оксидные железомарганцевые, содержат 3–7 % редкоземельных оксидов в виде фосфатов (монацита, флоренсита) и 0.5–1 % оксида ниобия (пирохлора), практически небогатимы. Исследована возможность их прямой химической переработки. Предложена схема, включающая автоклавное азотнокислородное выщелачивание и экстракционное выделение редкоземельных элементов, восстановительную обработку хвостов выщелачивания и выделение ниобиевого концентрата в немагнитную фракцию. По этой схеме нитратные растворы подвергают термическому разложению с целью регенерации азотной кислоты. Проанализирован пирометаллургический процесс восстановления руды с получением чугуна и редкометаллической продукции. Реализация процесса требует решения сложных технологических проблем по получению качественной продукции.

**Ключевые слова:** редкометалльные руды, редкоземельные элементы, ниобий, выщелачивание, экстракция, восстановление

### ВВЕДЕНИЕ

Чуктуконское редкометалльное месторождение – один из важнейших объектов Нижнего Приангарья Красноярского края [1–3]. Этот рудный объект сопоставим по масштабам с известным Томторским месторождением. Однако, если Томторское месторождение расположено на севере Якутии почти на побережье Ледовитого океана, то Чуктуконское месторождение находится в 110 км от г. Кодинск, где в настоящее время сооружается известная Богучанская ГЭС. В этих двух месторождениях сосредоточено около 80 % запасов богатых руд России по редкоземельным элементам (РЗЭ) и ниобию. По-видимому, только после их освоения Россия может составить серьезную конкуренцию мировым монополистам – Бразилии (по ниобию) и Китаю (по РЗЭ).

Рынок РЗЭ и ниобия интенсивно развивается, что связано с использованием этих ме-

таллов при изготовлении ликвидной высокотехнологичной продукции. Мировое производство РЗЭ и ниобия превысило 2 млрд долларов США, а ежегодные темпы прироста (объемные и ценовые) достигают 10 %.

Стоимость извлекаемых элементов из 1 т руды для томторской руды составляет 60 тыс. руб., для чуктуконской – около 20 тыс. руб.

Вместе с тем, переработка руд этих российских редкометалльных месторождений требует применения новых подходов и технологий, поскольку руды практически небогатимы из-за высокой дисперсности минеральных составляющих и их взаимной срощенности [3]. В Институте химии и химической технологии (ИХХТ) СО РАН проведен комплекс исследований по оценке технологических свойств чуктуконских руд, разработке различных процессов их переработки.

Некоторые результаты этих исследований приведены в настоящей работе.

### ХАРАКТЕРИСТИКА ЧУКТУКОНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ И РЕДКОМЕТАЛЛЬНЫХ РУД

Рудное тело Чуктуконского месторождения расположено на поверхности в виде купола, разделенного на два тела: Южное и Центральное. Площадь рудной зоны относительно небольшая, характеризуется большой мощностью, увеличивающейся к сводовой части структуры до 300 м. База ресурсов месторождения с бортовым содержанием редких металлов 1 % составляет почти 1 млрд т.

Руды Чуктуконского месторождения комплексные, имеют преимущественно оксидный железомарганцевый состав (40.0–70 %  $Fe_2O_3$  и 1–20 %  $MnO$ ). Для технологии переработки важен тот факт, что руда содержит около 1–2 % фосфора в виде фосфатов РЗЭ и апатита. Условно чуктуконские руды можно разделить на два технологических типа: редкоземельный и ниобиевый. Состав представительных проб этих двух типов руд (ТП-6 и ТП-7) приведен в табл. 1. В центральной части месторождения отмечено резкое (10–15-кратное) преобладание РЗЭ над ниобием, такое же соотношение характерно для руд в южной части месторождения. На остальной площади соотношение РЗЭ/Nb составляет 1.5–2.0. Редкоземельные руды содержат до 8–10 %

$\Sigma R_2O_3$  (оксидов РЗЭ) и 0.6 %  $Nb_2O_5$ , ниобиевые руды – 1.0–1.5 %  $Nb_2O_5$  и 3 %  $\Sigma R_2O_3$  [2, 3].

Железо и марганец образуют главные породобразующие минералы и в основном представлены оксидами и гидроксидами. Железо находится преимущественно в виде гетита и гематита. Оксиды и гидроксиды марганца встречаются как в тесном контакте с железом, так и в виде отдельных фаз, предположительно в виде псиломелана.

Редкие земли в чуктуконской руде в основном находятся в виде флоренсита, монацита и церианита. Преобладающая минеральная форма нахождения ниобия в рудах – вторичные стронциево-, бариево- и цериопироксиды. Фосфор относительно равномерно распределен по различным классам крупности и входит в состав монацита, флоренсита, встречается в виде фосфатов железа и алюминия.

Исследования, выполненные в ИМГРЭ, ГИРЕДМЕТ, ИХХТ СО РАН и других научно-исследовательских организациях, показали, что гранулометрический состав руд характеризуется преобладанием тонкодисперсных частиц с размерностью  $-0.074$  мм, которые составляют более 50 % материала. Руда представлена агломератами, в состав которых входят частицы размерами менее 1 мкм. Именно исключительная дисперсность минералов и их срощенность друг с другом обуславливают проблемы обогащения этих руд [3].

ТАБЛИЦА 1

Химический состав руд Чуктуконского месторождения

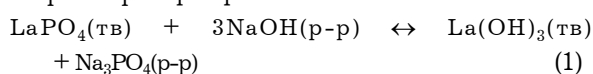
Оксид	Массовая доля, %	
	Редкоземельный тип (проба ТП-6)	Ниобиевый тип (проба ТП-7)
РЗЭ (в том числе $Y_2O_3$ )	7.1	3.0
$Nb_2O_5$	0.5	1.2
$TiO_2$	0.9	0.3
$Al_2O_3$	4.9	1.2
$P_2O_5$	4.8	4.5
$Fe_2O_3$	51.4	40.0
$MnO_2$	12.4	7.0
CaO	0.9	0.9
SrO	0.4	0.4
BaO	2.5	3.7
$SiO_2$	4.8	1.0
$SO_3$	–	0.1
$CO_2$	–	1.0

### АНАЛИЗ ГИДРОПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ СХЕМ ПЕРЕРАБОТКИ ЧУКТУКОНСКИХ РУД С ПОЛУЧЕНИЕМ РЕДКОЗЕМЕЛЬНОЙ И НИОБИЕВОЙ ПРОДУКЦИИ

Помимо больших запасов руд, компактного залегания рудного тела и географического расположения, Чуктуконское месторождение уникально еще и высоким содержанием РЗЭ и ниобия. В связи с этим в первую очередь была оценена возможность получения редкоземельной и ниобиевой продукции. Значительный интерес представляет схема, включающая на первой стадии вскрытие минералов РЗЭ в руде с использованием традиционной щелочно-кислотной обработки, а на второй – дальнейшее удаление основной части железа от ниобийсодержащего остатка магнитной сепарацией после предварительной восстановительной обработки кека. Пер-

вая стадия должна обеспечить не только извлечение РЗЭ, но и высвобождение пироклора (минерала ниобия). Полученный ниобиевый концентрат далее может быть переработан методом хлорирования.

Редкоземельные элементы находятся в чукутконских рудах в виде фосфатов (монацита, флоренсита). Наиболее эффективным известным процессом вскрытия этих минералов является щелочно-кислотная обработка. На первой стадии фосфаты лантаноидов разлагаются с образованием гидроксидов лантана и тринатрийфосфата:



Далее гидроксиды растворяют, как правило, в азотной кислоте. Затем РЗЭ очищают от примесей экстракцией из маточных растворов трибутилфосфатом.

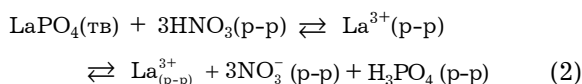
Исследование этой схемы показало [3], что прямое использование ее для переработки чукутконской руды неприемлемо, так как церий окисляется до четырехвалентного состояния марганцем (V) на стадии щелочной обработки руды с образованием устойчивого к действию кислот диоксида церия. Растворимые соли марганца (V) образуются в результате реакции диспропорционирования оксидов марганца (III) и (IV) в сильнощелочной среде. Установлено, что щелочное вскрытие в окислительной среде приводит к снижению извлечения в раствор не только церия, но и всей группы РЗЭ. Общее извлечение в раствор суммы РЗЭ по этой схеме не превышает 30–40 %.

Для устранения этой проблемы проведен предварительный магнетизирующий обжиг руды с переводом оксидов и гидроксидов железа в магнетит. Магнетизирующий обжиг не вызывает больших затруднений и достаточно легко протекает при температуре 500–600 °С в течение 1–1.5 ч при взаимодействии руды с 5–10 % угля в присутствии паров воды. Такая обработка полностью предотвращает окисление церия и обеспечивает хорошие показатели извлечения РЗЭ в раствор.

Тем не менее, данный процесс не позволяет полностью высвободить пироклор и получить богатые концентраты при отделении оксидов железа магнитной сепарацией. Кроме того, одним из существенных недостатков схемы является проблема образования труд-

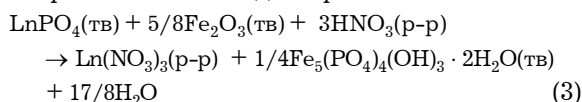
нофильтруемых щелочных пульп на первой стадии переработки руды.

В связи с этим проанализирован другой процесс переработки руд. В его основе лежит прямое разложение монацита и флоренсита азотной кислотой:



В этом случае технологическая схема значительно упрощается благодаря устранению операций щелочного разложения руды и фильтрации щелочных пульп. Однако реализация такого процесса осложняется проблемой извлечения РЗЭ из фосфорнокислых растворов и значительным растворением оксидов и гидроксидов железа.

Исследования этой системы показали возможность проведения процесса в режиме, когда железо и фосфор практически полностью остаются в твердой фазе за счет образования сложных и малорастворимых в азотной кислоте гидроксиферрофосфатов. Процесс вскрытия лантаноидов протекает по схеме



При повышении температуры железо ведет себя сложным образом (рис. 1): до температуры 120–140 °С его содержание в растворе возрастает, далее оно заметно снижается. Так, для раствора 1.5 М HNO<sub>3</sub> при температурах 180 и 250 °С содержание железа

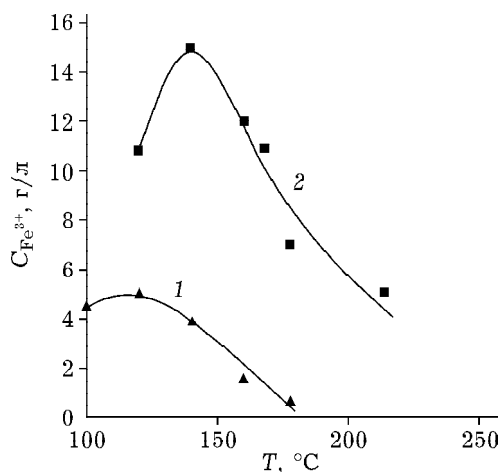


Рис. 1. Влияние температуры на концентрацию железа в растворе при выщелачивании чукутконской руды: 1 – р-ром 1.5 М HNO<sub>3</sub>; 2 – р-ром 3 М HNO<sub>3</sub>. Т : Ж = 1 : 10, t = 2 ч.

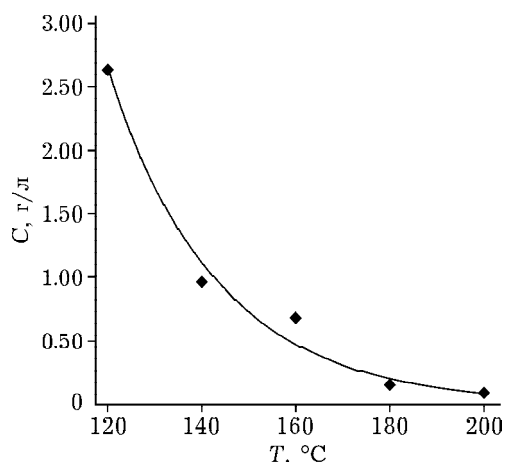


Рис. 2. Зависимость концентрации фосфора в растворе от температуры при выщелачивании чукуконской руды р-ром 3 М  $\text{HNO}_3$  ( $T : \text{Ж} = 1 : 10$ ).

составляет 0.6 и 0.23 г/л соответственно. Одновременно резко снижается содержание фосфорной кислоты, образовавшейся по реакции (2), которая соосаждается с оксидами железа или адсорбируется на поверхности оксидов и гидроксидов железа (рис. 2). При этом извлечение в раствор РЗЭ повышается и достигает 87–90 %.

Связывание фосфорной кислоты в азотно-кислых растворах подтверждено исследованием модельных систем: I ( $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{HNO}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) и II ( $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3-\text{LnPO}_4-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Показано, что фосфорная кислота сорбируется на оксиде железа (III) из азотнокислых растворов при температуре выше 120 °C с образованием твердой фазы гидроксиферрофосфатов. В области температур 180–220 °C для системы II реализуются условия преимущественного образования твердой фазы гидроксиферрофосфатов и раствора нитратов лантаноидов.

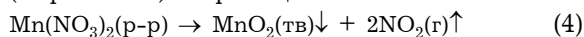
Получение нитратных обесфосфоренных растворов при автоклавном азотнокислом выщелачивании чукуконских руд позволяет на следующей стадии использовать эффективное извлечение и очистку РЗЭ из маточных растворов экстракцией трибутилфосфатом.

Экстремальное поведение железа использовано также для повышения раскрытия минералов ниобия. С этой целью процесс проводили в двух режимах. Сначала руду обрабатывали азотной кислотой при температуре 120–140 °C, соответствующей максимальной растворимости железа, что обеспечивало растворение оксидов железа на поверхности редкометалльных минералов. Далее температуру повышали до 180–220 °C для разложе-

ния нитратов железа, выщелачивания РЗЭ и очистки растворов от фосфорной кислоты.

При автоклавном вскрытии руды в раствор переходит до 50 % марганца. Установлено, что введение в раствор восстановителей повышает извлечение марганца. Наиболее эффективным реагентом для этих целей служит азотистая кислота, добавки которой приводят к повышению извлечения марганца в раствор до 80–85 %.

Для снижения расхода азотной кислоты предложено подвергать маточный раствор выщелачивания термическому разложению с получением азотной кислоты (конденсацией парогазовой смеси) и оксидов примесных металлов. Процесс реализуют в две стадии. На первой стадии при температуре 220–230 °C осуществляют гидротермальное разложение обезжелезненного нитратного раствора с высоким содержанием марганца и получают крупнокристаллический  $\beta$ -диоксид марганца (пирролюзит) по реакции



На второй стадии упариванием и прокалкой твердого осадка достигают глубокого разложения остальных нитратов и практически полной регенерации азотной кислоты. Потери ее на этой операции не превышают 2 %.

Процесс регенерации азотной кислоты эффективен и может быть использован в других процессах, когда расход азотной кислоты чрезмерно высок [4].

Для выделения ниобия из хвостов выщелачивания предложен и исследован процесс восстановления железа до металлического состояния при температуре 1000–1200 °C и удаления его магнитной сепарацией. На этой стадии достигается существенное обогащение руды по ниобию и получение концентрата с содержанием оксида ниобия (V) около 5.5 %. Процесс восстановления оксидов железа при этих температурах протекает за 15–30 мин. Повышение температуры до 1200 °C способствует оплавлению металла и приводит к улучшению показателей извлечения ниобия в немагнитный продукт.

Принятая за основу технологическая схема включает три основных передела: 1) вскрытие руды и получение редкоземельного концентрата (рис. 3); 2) регенерация азотной кислоты с попутным получением химического

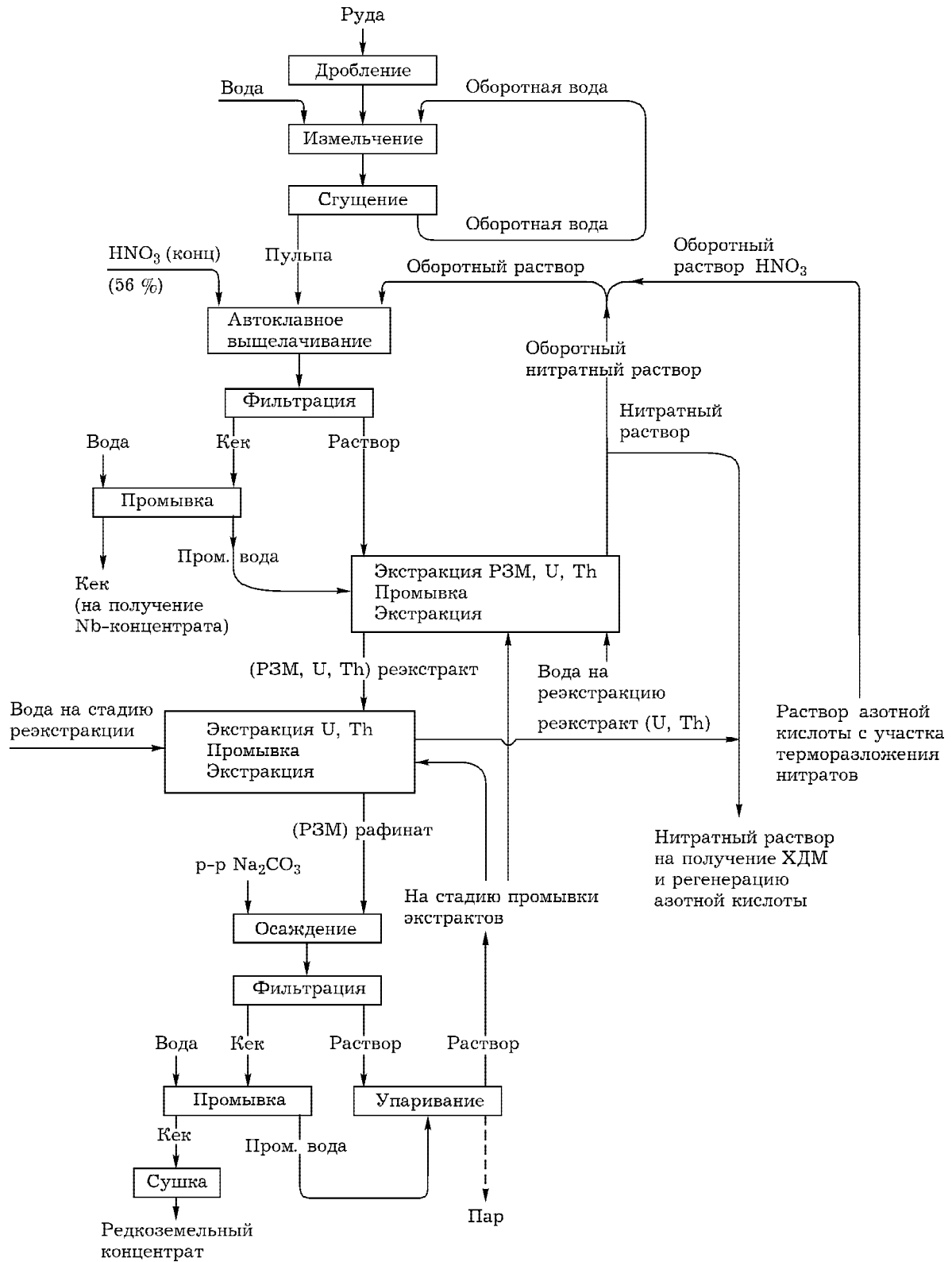


Рис. 3. Технологическая схема вскрытия чуктуконской редкоземельной руды.

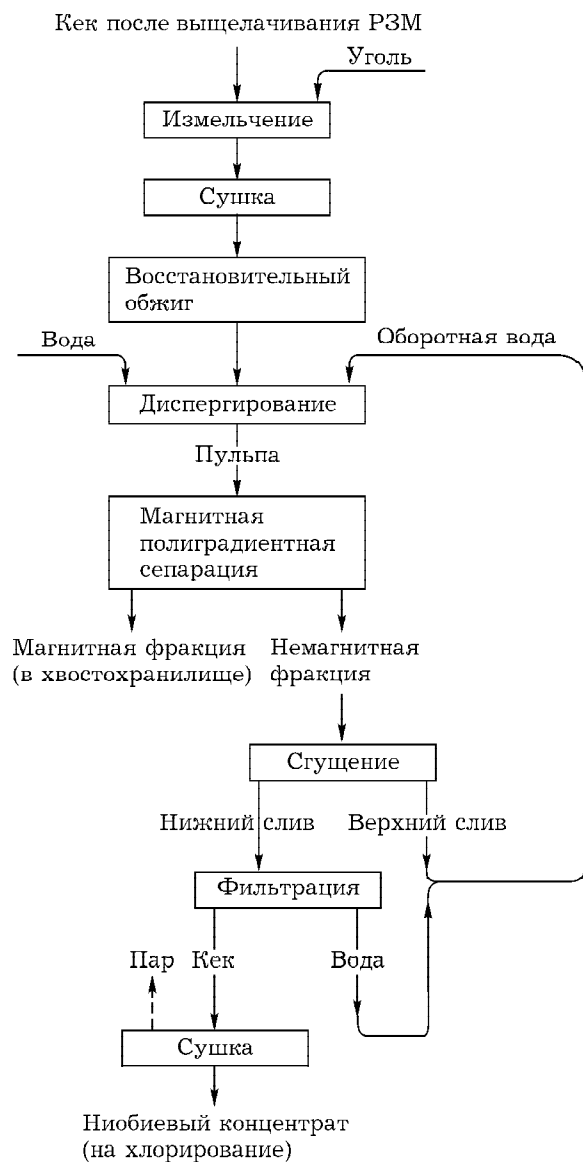


Рис. 4. Технологическая схема получения ниобиевого концентрата из хвостов азотнокислого выщелачивания.

диоксида марганца; 3) получение ниобиевого концентрата (рис. 4).

Данная схема в 2007 г. принята за основу при подсчете запасов и постановке на государственный баланс разведанного участка руд Чуктуконского месторождения ФГУ «Государственная комиссия по запасам полезных ископаемых» Роснедра.

#### ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ КОМПЛЕКСНОЙ ПИРОГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЧУКТУКОНСКИХ РУД

Как отмечалось ранее, рынок РЗЭ и ниобия монополизирован Бразилией и Китаем:

около 90 % редкоземельной продукции поставляет Китай, а около 95 % ниобиевой продукции – Бразилия. Вместе с тем, Китай удерживает лидирующие позиции в мире за счет низких цен на редкоземельную продукцию и больших масштабов производства, а Бразилия – за счет уникальности ниобиевых руд своего месторождения, в то время как цены на тот же феррониобий остаются очень высокими. Уникальность бразильских ниобиевых руд заключается не только и даже не столько в их запасах, сколько в качестве руд и легкости обогащения. В этой связи при создании редкометалльного производства по переработке руд Чуктуконского месторождения выход на рынок с продукцией нового предприятия представляется достаточно проблематичным, учитывая, помимо сложности технологии, климатические проблемы.

С учетом этих обстоятельств рассмотрен другой подход к освоению Чуктуконского месторождения. По составу руд и масштабам это месторождение не только редкометалльное, но и железорудное. Содержание ценных элементов в руде (с учетом железа и марганца) достигает 80–90 %: 0,6–1 %  $Nb_2O_5$ , 5–7 % РЗО, 12–15 %  $MnO_2$ , 50 %  $Fe_2O_3$ , около 10 % оксидов прочих элементов. В перечисленном ряду элементов по мере снижения стоимости товарной продукции на их основе приблизительно пропорционально возрастает содержание элементов в руде и их запасы. Соответственно, стоимость этих элементов в 1 т руды сопоставима и составляет около 270 долл. США из расчета на феррониобий, 200 долл. США на карбонаты РЗМ, 150 долл. США на ферромарганец и чугун. Два последних продукта были стабильно ликвидными на российском и мировом рынках. По-видимому, по выходу из кризиса рынок этой продукции черной металлургии восстановится. Благодаря этому ферромарганец и чугун можно рассматривать в качестве базовых продуктов, а ниобиевый и редкоземельный продукты – в качестве попутных. При таком подходе необходимо выходить на рентабельное производство по основным элементам – железу и марганцу, что определяется масштабами производства, качеством руды и получаемой продукции. При положительном решении проблемы получения чугуна и ферромарганца как

самостоятельной продукции и попутном извлечении ниобия и РЗЭ выход на редкометалльный рынок становится лишь вопросом времени.

Масштабы переработки руды в черной металлургии должны составлять 1–5 млн т в год с получением чугуна, лигатур и редких земель общей стоимостью от 500 млн до 2,5 млрд долл. США/год.

В работах ИМГРЭ и ГИРЕДМЕТ опробована пирометаллургическая схема переработки руды. На первой стадии осуществлялось прямое восстановление оксидов железа коксом, на второй – восстановление ниобий-марганецсодержащего шлака металлическим алюминием. Показано, что данный процесс не обеспечивает получения продуктов требуемого качества с приемлемыми реагентными затратами ввиду загрязнения их фосфором и кремнием.

Процесс восстановления может быть проведен более глубоко с переводом марганца и ниобия в металлическую фазу. В табл. 2 приведены полученные нами данные по восстановительной плавке руды коксом при 1500–1600 °С. В этих условиях ниобий, наряду с марганцем, титаном и фосфором, практически полностью переходит в фазу металлического железа. Важно, что уран и торий слаборадиоактивной руды остаются в шлаковом расплаве, а уровень их концентраций в чугуне не превышает допустимых значений.

Редкоземельные элементы концентрируются в шлаковом расплаве. При восстановительной плавке содержание РЗЭ повышается почти в пять раз. Шлаковый расплав далее переводили в метастабильный вспененный материал (пеносиликат) путем закалки расплава термоударом [5, 6]. Это обеспечило его высокую реакционную способность при последующей гидрометаллургической переработке и полное выщелачивание РЗЭ азотной кислотой даже при комнатной температуре.

Рассмотрены различные варианты очистки чугуна и получения ниобиевой продукции. В настоящее время исследуется пирогидрометаллургическая схема получения чугуна, марганец-ниобиевой лигатуры и редкоземельного концентрата. В ее основе лежит восстановление железа и фосфора коксом, выплавка марганец-ниобиевой лигатуры, очистка чугуна от фосфора окислительной обработкой и гидрометаллургическая переработка шлака (пеносиликата) с получением редкоземельного концентрата.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рынок РЗЭ и ниобия на сегодняшний день практически монополизирован Китаем и Бразилией.

Чуктуконское редкометалльное месторождение, расположенное в Нижнем Приангарье Красноярского края, является по сути един-

ТАБЛИЦА 2

Результаты глубокой восстановительной плавки чуктуконской руды

Состав	Содержание, %		Степень извлечения в металлическую фазу, %
	Исходная руда	Шлак	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.7	–	10
SiO <sub>2</sub>	6.5	34	30
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.88	0.012	>99
ZrO <sub>2</sub>	0.095	0.048	9
TiO <sub>2</sub>	0.87	0.23	95
MnO	7.5	0.14	>99
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47	–	>99
CaO	0.95	4	7
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4.02	0.035	99
ΣРЗО	6.8	33	9.5
ThO <sub>2</sub>	0.104	0.57	3.5
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0.007	0.024	3.4

ственным рудным объектом на территории РФ. Благодаря огромным запасам и уникальному составу руд освоение Чуктуконского месторождения может существенно повысить конкурентоспособность России на рынке РЗЭ и ниобия. Вместе с тем, чуктуконские руды практически небогатимы, и освоение месторождения напрямую зависит от эффективности химической технологии их переработки.

Рассмотрены два подхода к переработке руд. Первый ориентирован на извлечение РЗЭ и получение ниобиевого концентрата, второй – на комплексную переработку руд с получением, помимо редкометальной, железной и марганцевой продукции. Второй вариант имеет преимущества при условии создания прибыльного предприятия по железу и марганцу, поскольку в этом случае редкометальная продукция становится попутной, что облегчает выход предприятия на рынок.

По первому варианту большая часть проблем уже решена. Для переработки чуктукон-

ской руды предложено использовать автоклавное вскрытие РЗЭ с последующим пиromеталлургическим получением ниобиевого концентрата. По второму варианту без особых сложностей можно организовать получение фосфористого чугуна или сплавов, содержащих фосфор, марганец и ниобий.

Работа выполнена при поддержке госконтракта № 02.740.11.0269.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Ломаев В. Г., Ломаева Н. В. Чуктуконское ниобий-редкоземельное месторождение: состояние ресурсной базы и перспективы промышленного освоения. // Сб. "Геология и полезные ископаемые Красноярского края". Красноярск: КНИИГиМС, 2006. Вып. 7. С. 20–24.
- 2 Ломаев В. Г., Кузьмин В. И. // Разведка и охрана недр. 2004. № 6. С. 23–26.
- 3 Кузьмин В. И., Ломаев В. Г., Г. Л. Пашков, Овчинников С. В., Кузьмина В. Н., Дорохова Л. И. // Цв. металлы. 2006. № 12. С. 62–68.
- 4 Пат. 2293134 РФ, 2007.
- 5 Пат. 1742250 РФ, 1992.
- 6 Пат. 2132306 РФ, 1999.