

На правах рукописи



Пермякова Наталия Анатольевна

ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ СТАДИАЛЬНОГО
ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ И СОПУТСТВУЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ
ИЗ ПИРОХЛОР-МОНАЦИТ-ГЕТИТОВЫХ РУД
ЧУКТУКОНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья имени Н.М. Федоровского»

Научный руководитель

кандидат химических наук

Ануфриева Светлана Ивановна

Официальные оппоненты:

Герасимова Лидия Георгиевна, доктор технических наук, доцент, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук», главный научный сотрудник

Нечаев Андрей Валерьевич, кандидат технических наук, акционерное общество «Группа компаний «Русредмет», генеральный директор

Ведущая организация

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «**Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева**»

Защита состоится 11 апреля 2024 года в 16.00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.383.04, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 24-26/49 литера А, Белоколонный зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), <https://technolog.edu.ru/filecat/474>

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим отправлять по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 24-26/49 литера А, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Ученый совет, e-mail: dissowet@technolog.edu.ru

Автореферат разослан

07 февраля 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Фишер Андрей Игоревич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

В современных условиях для экономического развития страны, обеспечения ее национальной безопасности и технологического суверенитета критическую значимость приобретают дефицитные стратегические металлы – ниобий и редкоземельные металлы (РЗМ). Основным источником ниобия в мире являются месторождения кор выветривания карбонатитов (КВК), содержащие промышленно значимые концентрации РЗМ (до 12% TREO), марганца (до 28% MnO) и железа (до 69% Fe₂O₃).

На сегодняшний день российская минерально-сырьевая база КВК является неосвоенной, что вызвано низким уровнем промышленного опыта переработки этой рудной формации и отсутствием универсальной технологии переработки руд КВК. Поэтому разработка рациональных и эффективных технологических решений по извлечению РЗМ и ниобия из руд КВК отечественных месторождений является актуальной задачей и требует нетрадиционных технологических подходов.

Одним из перспективных объектов КВК являются руды м.Чуктуконское, комплексная переработка которых может внести существенный вклад в реализацию Стратегии РФ до 2035г. по развитию минерально-сырьевой базы и минимизировать зависимость российского рынка от импорта РЗМ, ниобия и марганца.

Степень разработанности темы исследования

Зарубежная практика переработки КВК не может быть воспроизведена на рудах российских месторождений из-за специфических особенностей их вещественного состава. Технологические решения, разработанные профильными научно-исследовательскими организациями (Гиредметом, КИЦМе, ИХХТ СО РАН, ИМЕТ) для переработки КВК ориентированы на использование многостадийных схем, не учитывают возможность применения новых реагентных режимов и современных методов взамен традиционно используемых. Недостаточно проработан вопрос селективного разделение рудных компонентов, не оценено распределение фосфора и радиоактивности по продуктам переработки.

Цель и задачи

Целью диссертационной работы является разработка эффективных технологических решений селективного извлечения редких металлов (РЗМ, ниобия) из руд Чуктуконского месторождения и попутного извлечения сопутствующих компонентов (марганец, железо), обеспечивающих комплексность использования сырья.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Изучить минералогические особенности исходной руды и установить возможность применения традиционных методов обогащения руд.
2. Оценить технологические свойства слагающих руду минералов с определением направлений химико-металлургической переработки руд.

3. Исследовать поведение основных (Nb, TREE) и попутных (Fe, Mn, P) компонентов при переработке рудного материала с использованием кислотных и щелочных реагентов в разных технологических режимах.
4. Установить оптимальный технологический режим селективного извлечения РЗМ и ниобия из рудного материала.
5. Разработать способ экстрактивного выщелачивания (ЭВ) для извлечения ниобия.
6. Предложить технологию стадийного извлечения РЗМ и ниобия из руд м.Чуктуконское с попутным извлечением марганца и железа.

Научная новизна

Экспериментально подтверждена необогащаемость руд м.Чуктуконское традиционными методами (магнитными, гравитационными, флотационными).

Разработаны эффективные научно-технологические основы вскрытия пироксид-монацит-гётитовых руд:

- в условиях щелочной переработки руд методом спекания разложение минералов-концентраторов РЗМ сопровождается образованием ферритов РЗМ. Основные условия образования фаз нетрадиционного состава: 40-45% железосодержащих минералов в составе руды, температурный режим – 750°C, $\tau=1$ ч, массовое соотношение руда:NaOH/KOH=1:(1÷4);
- состав ниобийсодержащих продуктов сульфатизации полиминеральной редкометалльной системы зависит от массового соотношения фосфорсодержащие минералы:пироксид, температуры процесса и расхода H₂SO₄;
- селективное распределение рудных компонентов (Nb, TREE, Fe, Mn, P) между твердым остатком и раствором достигается при автоклавном азотнокислотном выщелачивании руды с получением технологически оптимальной для дальнейшей переработки формы: раствор нитратов редких земель и марганца, твердый остаток-колумбитизированный пироксид, труднорастворимые гидроксиферрофосфаты.

Определены и обоснованы условия ЭВ ниобия из высокожелезистого ниобийсодержащего сырья: время контакта фаз (5 мин), концентрация плавиковой и серной кислот (C_{HCl}=4,1М, C_{H₂SO₄}=8,4М), массовое соотношение твердой, водной и органической фаз (Т:Жв:Жо=1:2:1), органический реагент (50%-ный ТБФ в октане), температурный режим ($t=20\pm 2^\circ\text{C}$).

Впервые установлены основные закономерности экстракции кремния с ниобием трибутилфосфатом (ТБФ) из фторидно-сульфатных сред в диапазоне концентраций кислот (0,33÷7,43М HF и 7,04÷11,04М H₂SO₄) при суммарной кислотности 12М и времени контакта фаз 5 мин.

Теоретическая и практическая значимость работы

Установлено, что по минералого-технологическим особенностям руды м.Чуктуконское относятся к категории практически необогащаемых традиционными методами.

Обоснована нецелесообразность использования для вскрытия пироксид-монацит-гётитовых руд термохимических способов и сульфатизации.

Для высокоэффективного вскрытия с целью селективного разделения TREE, Mn от Nb, Fe, P рекомендовано автоклавное азотнокислотное выщелачивание.

Разработаны условия ЭВ ниобия из высокожелезистого ниобийсодержащего сырья, позволяющие за 5 мин проведения процесса в системе HF-H₂SO₄-ТБФ при температуре 18-20°C селективно перевести в органическую фазу более 95% ниобия. Способ защищен патентом на изобретение (№ 2717421).

Результаты исследований по вскрытию руд м.Чуктуконское использованы при разработке технологической части технико-экономического обоснования временных разведочных кондиций и подсчете запасов месторождения.

Разработана технология комплексной переработки руд м.Чуктуконское, обеспечивающая получение Nb₂O₅ металлургического качества, ликвидного железистого продукта, редкоземельной и марганцевой продукции. Разработанные технологические решения могут служить основой для вовлечения руд в промышленное освоение.

Методология и методы исследования

В работе использован комплекс современных аттестованных методик и методов анализа (рентгеноспектральный флуоресцентный, масс-спектральный и атомно-эмиссионный с индуктивно-связной плазмой, гамма-спектрометрический, фотометрический, рентгенографический фазовый, физические методы минералогического анализа). При анализе результатов учтены величины стандартных отклонений, оценена погрешность эксперимента и расчетов, их воспроизводимость. В экспериментальной части задействован широкий спектр методов исследований технологических свойств минерального сырья (методы обогащения, гидро- и пирометаллургические).

Положения, выносимые на защиту

1. Технологические подходы к выбору способов переработки КВК пирохлор-монацит-гётитового минерального типа, установленные на основе индивидуальных минералого-технологических особенностей руд (*наличие в рудах материала микро-и нанометрического размера, гётитовая оболочка вокруг зерен монацита, скорлуповатая отдельность пирохлора, заполнение пустот между кристаллами марганцевых минералов хлопьевидными агрегатами железистых минералов, замещение центральной части зерен пирохлора гетитом, гематитовая внешняя оболочка зерна пирохлора*) и технологических свойств минералов-концентраторов ценных компонентов (*химическая и термическая устойчивость*).
2. Научно-технологические основы эффективного извлечения основных рудных компонентов (Nb, TREE, Fe, Mn, P) из пирохлор-монацит-гётитовых руд: характер преобразований минералов-концентраторов РЗМ и железа в фазы нетрадиционного состава при термохимической переработке; факторы, влияющие на состав ниобийсодержащих продуктов высокотемпературной сульфатизации полиминеральной редкометалльной системы; зависимость степени извлечения рудных компонентов в раствор от вариаций технологических параметров азотнокислотного выщелачивания в агитационном и автоклавном режимах.

3. Основные закономерности ЭВ ниобия из высокожелезистого кека автоклавного азотнокислотного вскрытия руды в системе $\text{HF-H}_2\text{SO}_4\text{-ТБФ}$.
4. Гидрометаллургическая технология стадийного извлечения редких и сопутствующих металлов из пироклор-монацит-гётитовых руд м.Чуктуконское, основанная на сочетании автоклавного и экстрактивного выщелачивания.

Степень достоверности и апробации результатов

Достоверность результатов обусловлена большим объемом экспериментальных и теоретических исследований, применением комплекса современного технологического и аналитического оборудования, аттестованных методик и инструментальных методов анализа.

Материалы диссертации представлены на 15-ти всероссийских и международных конференциях, конгрессах, семинарах, научно-практических школах, в том числе: Семинар по теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (г. Сыктывкар, 2016г.), Междунар. конф. «Плаксинские чтения» (СПб, 2016г., Красноярск, 2017г.), XVI International Scientific Conference with elements of school of young scientists (Moscow, 2016г.), XXV-й междунар. симпозиум «Неделя горняка-2017» (г. Москва, 2017г.), XI Конгресс обогатителей стран СНГ-2017 (г. Москва, 2017г.), VII и VIII науч.-прак. школа-конф. молодых ученых и специалистов с междунар. участием «Геология, поиски и комплексная оценка месторождений твердых полезных ископаемых» (г. Москва, 2017г., 2019г.), Междунар. науч.-прак. конф. «Актуальные вопросы получения и применения РЗМ и РМ-2017» (г. Москва, 2017г.), III Гео-аналитическая конф. «Качество данных в недропользовании: твердые полезные ископаемые» (г. Москва, 2018г.), III и IV Всероссийская конф. с междунар. участием «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов» (г. Апатиты, 2018г., 2023г.), III Междунар. науч.-прак. конф. «ICHTE-2018» (СПб, 2018г.), XXI Менделеевский съезд (СПб, 2019г.), II Междунар. науч.-прак. конф. «РедМет-2022» (г. Москва, 2022г.).

По теме диссертационной работы опубликовано 7 статей в научных журналах, 4 из которых в журналах из перечня рецензируемых научных изданий ВАК РФ; 1 патент РФ на изобретение; 14 тезисов докладов на конференциях различного уровня.

Диссертационная работа состоит из введения, 6-ти глав, основных выводов, заключения, списка литературы, включающего 156 наименований. Общий объем работы составляет 192 страницы, включая 68 рисунков, 45 таблиц и 4 приложения.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, практическая значимость, методы исследования, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор современного состояния редкоземельной и ниобиевой отраслей в России и за рубежом. Рассмотрены варианты

разработанных технологий переработки КВК различных месторождений. Дана краткая характеристика м.Чуктуконское.

Вторая глава посвящена методикам проведения экспериментальных исследований с описанием технологических операций. В главе приведены реагенты, используемые в работе, методы аналитических исследований, минералогического анализа и определения радиационных характеристик исследуемых проб. Аналитические и минералогические исследования проводились в аккредитованном центре АСИЦ ВИМС, на базе аккредитованного минералогического отдела ФГБУ «ВИМС», в лабораториях ИАСЦ при АО «Гиредмет» и ЦКП РТУ МИРЭА.

Объектами исследований являлись руды м.Чуктуконское, а также продукты их переработки (кеки, спеки, твердые остатки, растворы).

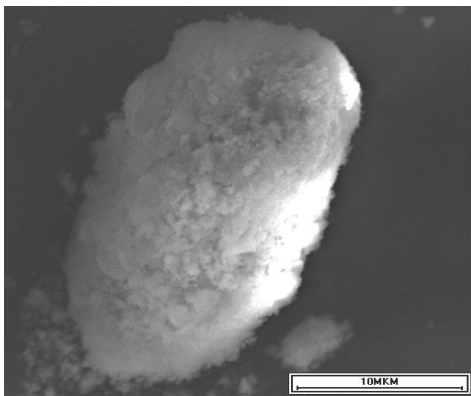
В третьей главе обоснованы технологические подходы к выбору способов переработки руд на основании их индивидуальных природных особенностей.

Руды представлены латеритной КВК железо-марганцевого состава. Промышленно ценными компонентами руды являются РЗМ (5,11-5,34% TREO) и ниобий (0,18-1,73% Nb₂O₅), в качестве попутных практическую значимость имеют марганец (2,92-27,12% MnO) и железо (31,80-68,52% Fe₂O₃).

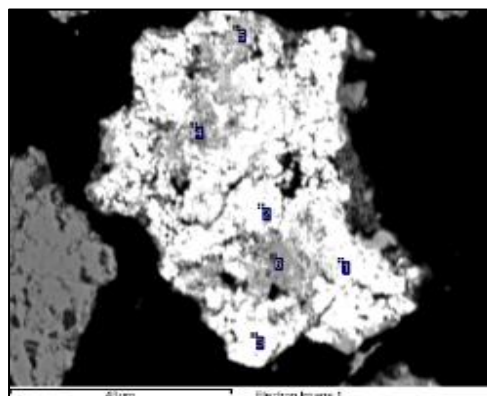
Рентгенографическим фазовым анализом установлено наличие в рудах более 20-ти минералов с индивидуальными текстурно-структурными особенностями; главные породообразующие минералы – оксиды и гидроксиды железа (60-75%) значительно преобладают над пироксеном (до 3%), монацитом (до 14%) и марганцевыми минералами (до 18%). По составу преобладающей части главных и породообразующих минералов руды идентифицированы как пироксен-монацит-гётитовые.

Выявлено, что железосодержащие минералы (*гётит* α -FeO(OH), *гематит* Fe₂O₃), присутствующие в виде тонкодисперсных полиминеральных агрегатов, составляют основу всей рудной массы и тесно ассоциируют с минералами-концентраторами полезных компонентов (рис. 1).

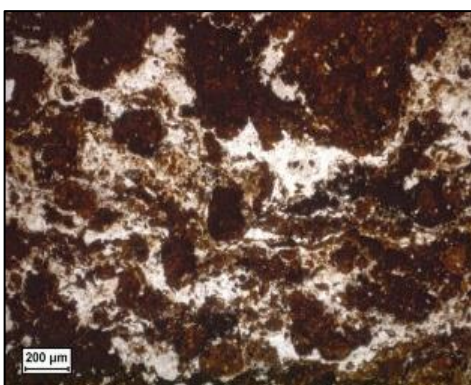
Выявленные индивидуальные особенности руды ставят под сомнение целесообразность применения традиционных методов обогащения для получения мономинеральных фракций: *магнитной сепарации* – из-за микровключений пироксена, монацита и минералов группы крандаллита в железистых минералах, *гравитационных методов* – из-за наличия в рудах материала микро- и нанометрического размера, сложных типов срастаний минералов между собой и их высокой дисперсности, *флотационных методов* – ввиду скорлуповатой отдельности пироксена и его тонкой вкрапленности в гидроксиды и оксиды железа.



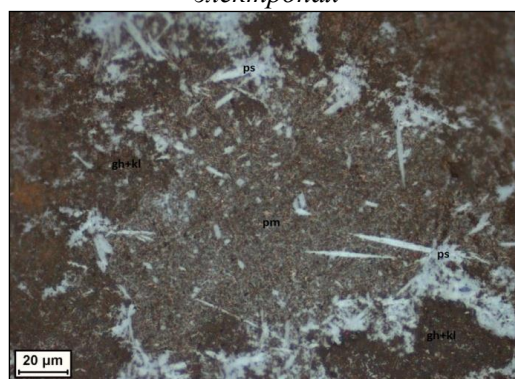
Агрегат монацита в гётитовой оболочке. РЭМ



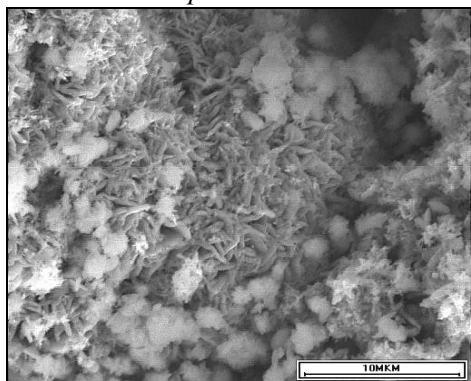
Ассоциация монацита (белое) с гидроксидами железа (серое). Изображение в отраженных электронах



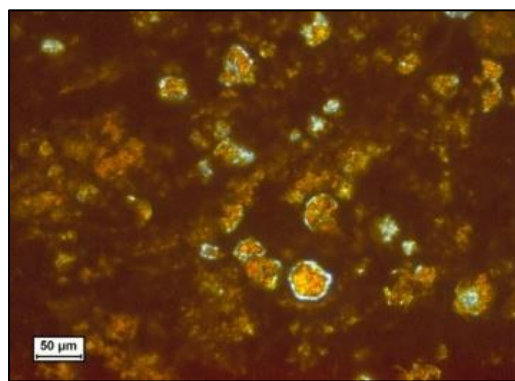
Ажурные выделения минералов группы крандаллита (белое) в гидроксидах железа (рыжевато-бурое). Проходящий свет, николи параллельны



Тесные срастания пиролюзита (ps) с псидомеланом (pm), гётитом (gh) и каолинитом (kl). Отраженный свет, николи параллельны



Игольчатые частицы оксидов марганца и хлопьевидные агрегаты гидроксидов железа. РЭМ



Замещение пирохлора гётитом и гематитом с образованием футляровидных зерен (пирохлор – серое, гётит, гематит – бурое, рыжее). Проходящий свет, николи параллельны

Рисунок 1 – Минералогические особенности исходной руды

Экспериментально подтверждена неэффективность применения для исследуемых руд методов обогащения. Электромагнитной сепарацией не удалось сконцентрировать Fe в магнитной фракции и выделить редкометалльный концентрат (содержание Nb_2O_5 и TREO повысилось всего в 1,5 раза). Невысокие технологические показатели по гравитационному обогащению связаны с большим выходом шламового класса (более 58%) и потерей ценных компонентов. При флотации не происходит концентрирования Nb в пенном продукте (извлечение

Nb_2O_5 не более 14%). По минералого-технологическим особенностям руды м.Чуктуконское являются практически необогатимыми.

Проведена оценка химической устойчивости и реакционной способности слагающих руду минералов на основании различий параметров их энергоплотности (E_V , кДж/см³). Различия в реакционной способности минералов по отношению к кислотам являются теоретической предпосылкой применения *гидрометаллургических методов* с использованием растворов минеральных кислот для вскрытия руд с целью селективного отделения трудновскрываемых минералов с $E_V \geq 90$ кДж/см³ (пироклор, монацит) от кислоторазлагаемых с $E_V \leq 80$ кДж/см³ (минералы группы крандаллита, псиломелан).

Различия в растворимости продуктов спекания исследуемой руды с щелочными реагентами позволяют рассматривать *термохимический способ* в качестве возможного для селективного разделения РЗМ и ниобия.

В четвертой главе приведены результаты исследований по вскрытию руд щелочными (NaOH, KOH), кислотными (HNO_3) методами и сульфатизацией с оценкой распределения основных (Nb, TREE) и сопутствующих (Fe, Mn, P, Th) компонентов по продуктам передела.

Исследования по оценке вариантов вскрытия были проведены на представительной пробе руды состава, % (масс.): 0,98 Nb_2O_5 ; 16,13 MnO; 5,27 P_2O_5 ; 49,15 Fe_2O_3 ; 6,96 TREO; 0,21 Y_2O_3 ; 0,050 ThO_2 ; 3,47 Al_2O_3 ; 2,39 SiO_2 0,63 TiO_2 . Минеральный состав пробы (рис. 2) представлен гётитом (40%), гематитом (4%), монацитом (11%), минералами группы крандаллита (9%), пироклором (1%), пиролюзитом (4%), псиломеланом (3-5%), голландитом (1%), кварцем (1%), апатитом (0,5%) и анатазом (0,5%). Удельная γ -активность руды составляет $\sim 1,5$ кБк/кг.

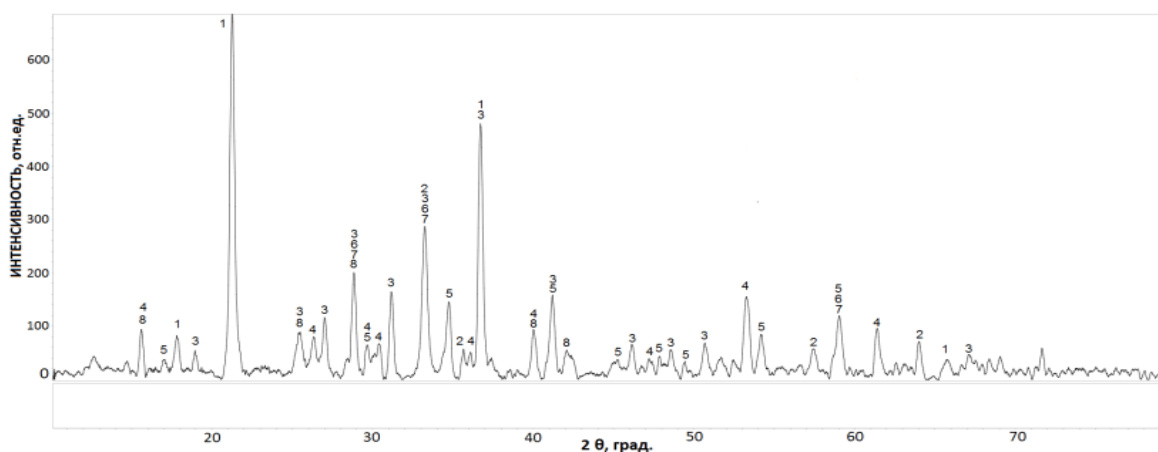


Рисунок 2 – Дифрактограмма исходной руды

1 – $\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$; 2 – Fe_2O_3 ; 3 – $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Th})\text{PO}_4$; 4 – $\text{Ce}, \text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$; 5 – $(\text{Na}, \text{Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH}, \text{F})$;
6 – MnO_2 ; 7 – $m\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; 8 – $\text{MnBaMn}_6\text{O}_{14}$

Технологические режимы отработаны на исходной пробе руды крупностью -0,074 мм.

При высокотемпературной *сульфатизации* ($t=230^\circ\text{C}$) руды с повышенным содержанием фосфорсодержащих минералов к пироклору ($n=20:1$) ниобий распределяется между фильтратом ($E_{\text{Nb}_2\text{O}_5}=42,9-74,8\%$) и твердым остатком

(рис. 3), что связано с неполнотой его осаждения в виде оксифосфата ниобия NbOPO_4 .

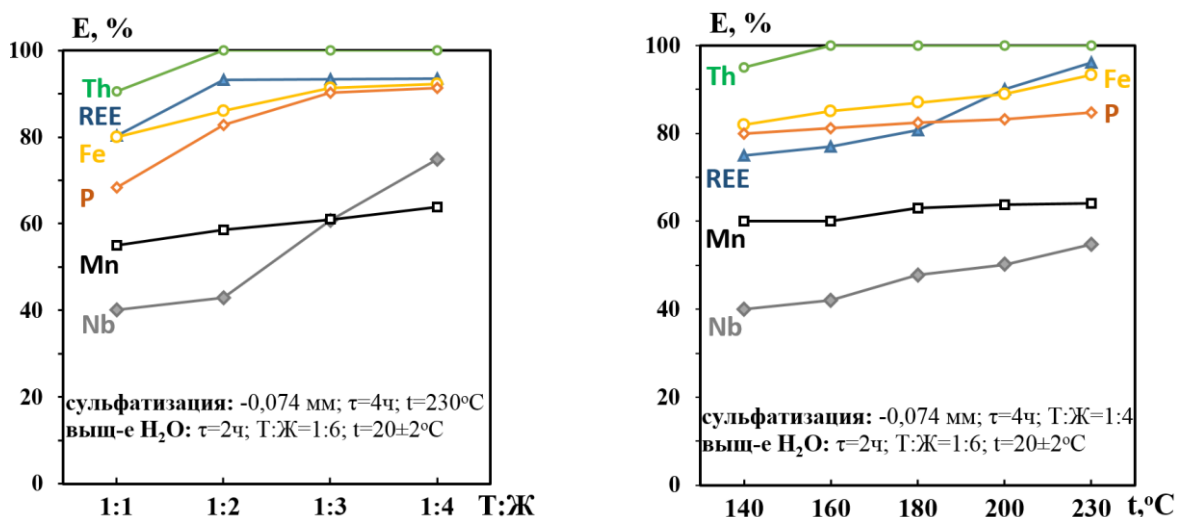


Рисунок 3 – Влияние параметров сульфатизации на степень извлечения основных элементов в раствор

В исследуемом диапазоне температур (140-230°C) и вариациях расхода H_2SO_4 ($\text{T:Ж}=1\div4$) (рис. 3) разложение монацита протекает с образованием водорастворимых сульфатов РЗМ ($E_{\text{TREO}}=77,3-99,5\%$). Железосодержащие минералы разлагаются с образованием сульфатов железа, что приводит к увеличению расхода H_2SO_4 и загрязнению железом продуктивных растворов. Не удалось эффективно извлечь весь марганец при сульфатизации исходной руды.

При щелочном вскрытии руды методом спекания с последующей кислотной обработкой спека не достигнута конверсия фосфатных минералов РЗМ в их кислоторастворимые гидроксиды: РФА спека идентифицировано образование труднорастворимых ферритов РЗМ (типа YFeO_3), что явилось причиной снижения извлечения РЗМ в раствор (не более 30-40%) (рис. 4). Кислотное выщелачивание спека сопровождается частичным растворением порообразующих минералов и приводит к загрязнению растворов сопутствующими компонентами (E_{MnO} до 58%, $E_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ до 62%, $E_{\text{P}_2\text{O}_5}$ до 87%); Nb полностью концентрируется в твердом остатке.

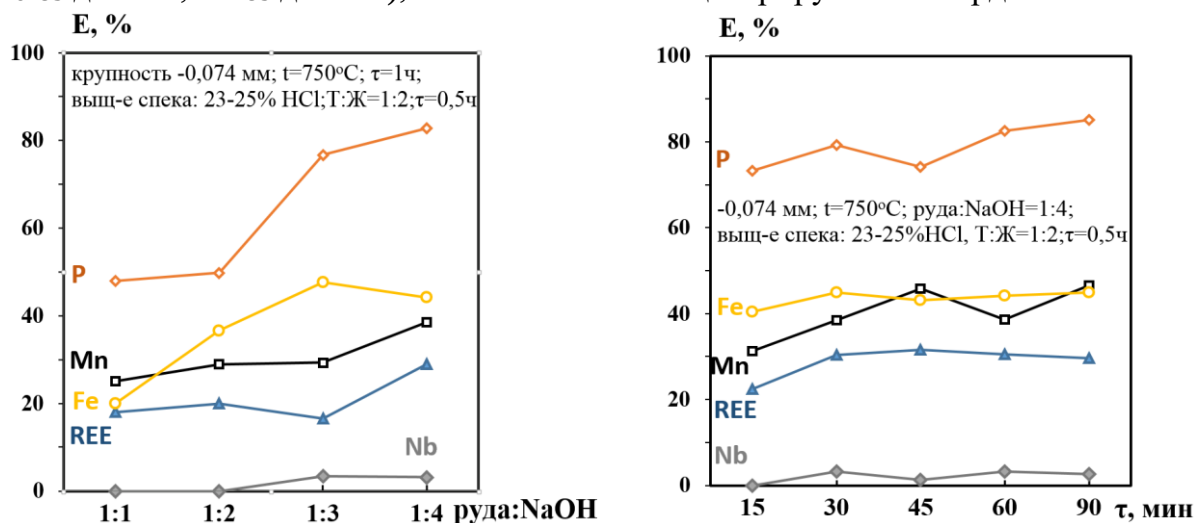


Рисунок 4 – Влияние состава шихты и продолжительности спекания руды с NaOH на степень извлечения основных элементов в раствор

Исследования по азотнокислотному вскрытию были проведены в агитационном и автоклавном режимах.

При *агитационном выщелачивании* (рис. 5-7) наблюдалось неполное вскрытие руды ввиду высокой химической устойчивости монацита ($E_{\text{TREO(p-p)}} \sim 60\%$). С увеличением концентрации HNO_3 до 56% (рис. 5) и продолжительности процесса до 3-х часов (рис. 6) повышалась степень извлечения в раствор не только РЗМ, но и загрязняющих его фосфора и железа. Пирохлор не претерпевает изменений – Nb остается в кеке.

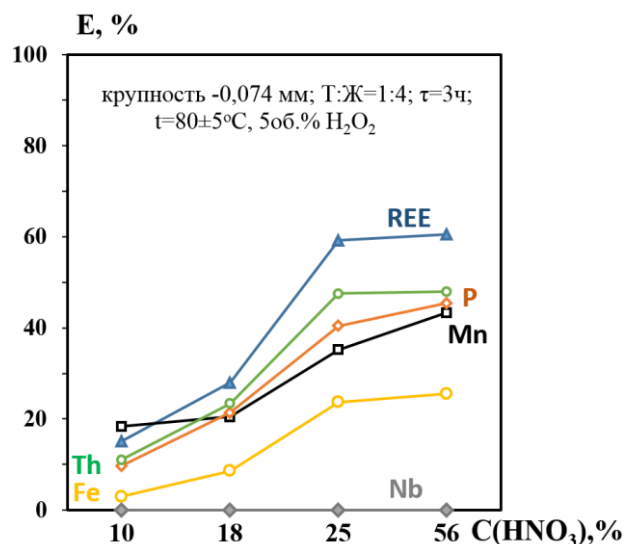


Рисунок 5 – Зависимость степени извлечения основных элементов в раствор от концентрации HNO_3

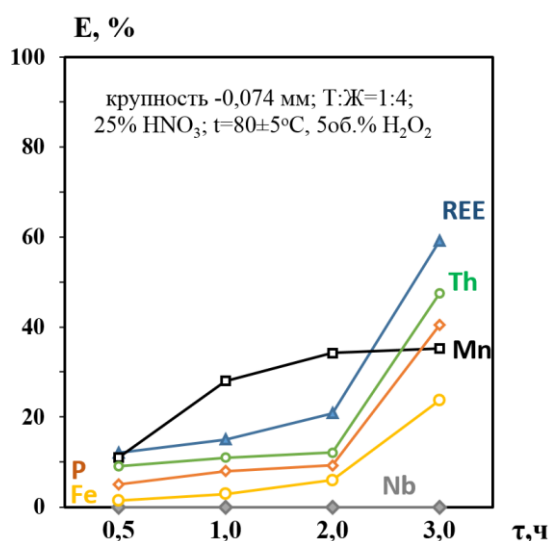


Рисунок 6 – Зависимость степени извлечения основных элементов в раствор от продолжительности процесса

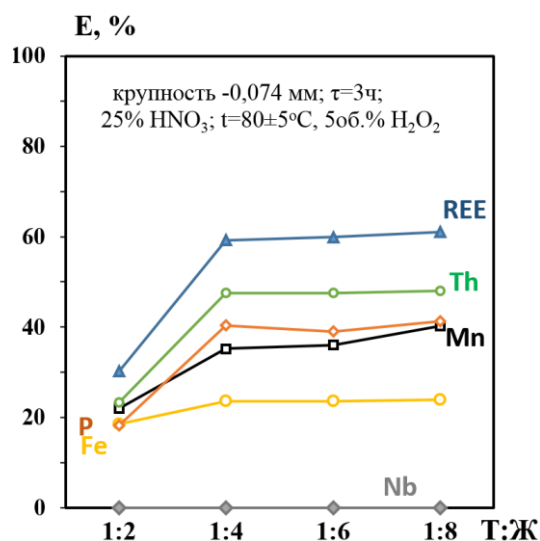
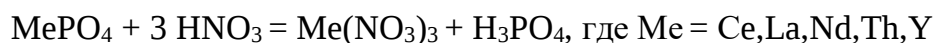


Рисунок 7 – Зависимость степени извлечения основных элементов в раствор от отношения Т:Ж

В условиях *автоклавного выщелачивания* (15-18 атм) при $t=140-160^\circ\text{C}$ сложные типы сростаний фосфатов РЗМ с железистыми минералами разрушаются, основная часть РЗМ и фосфора переходит в раствор:



Ступенчатое повышение температуры с 140-160°C до 200-220°C позволило сконцентрировать Р и Fe в твердом остатке (рис. 8) в виде нерастворимых соединений, что подтверждено фазовым составом кека (табл.1):

Таблица 1 – Фазовый состав кека от автоклавного выщелачивания

Фаза	Формула	Содержание, масс. %
Гётит	$FeO(OH)$	65
Гематит	Fe_2O_3	6,5
Гиниит	$Fe^{2+}Fe^{3+}_4(PO_4)_4(OH)_3 \cdot 2H_2O$	20
Колумбитизированный пирохлор	$FeNb_2O_6$	2
Рутил	TiO_2	1
Рентгеноаморфная фаза		~ 5

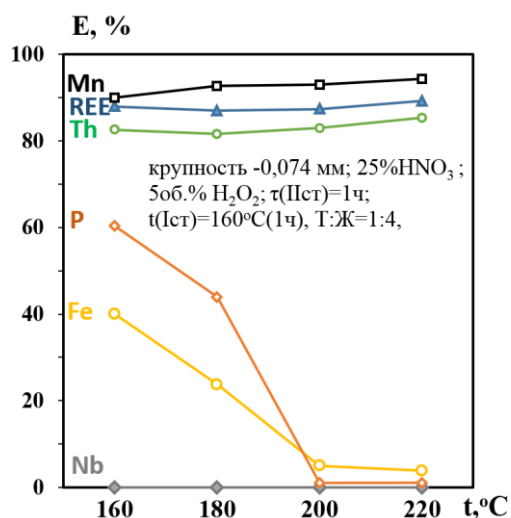


Рисунок 8 – Зависимость степени извлечения основных элементов в раствор от температуры

Увеличение продолжительности выщелачивания с 0,5 до 2-х ч повышает степень извлечения РЗМ в раствор до 89% TREO. Повышение концентрации HNO₃ до 25% (рис. 9) и отношения Т:Ж до 1:8 (рис. 10) повышает степень извлечения TREO в раствор с 30 до 99%.

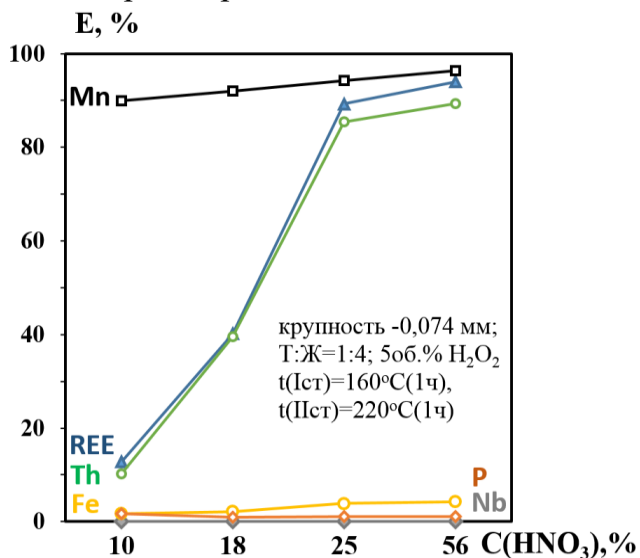


Рисунок 9 – Зависимость степени извлечения основных элементов в раствор от концентрации HNO₃

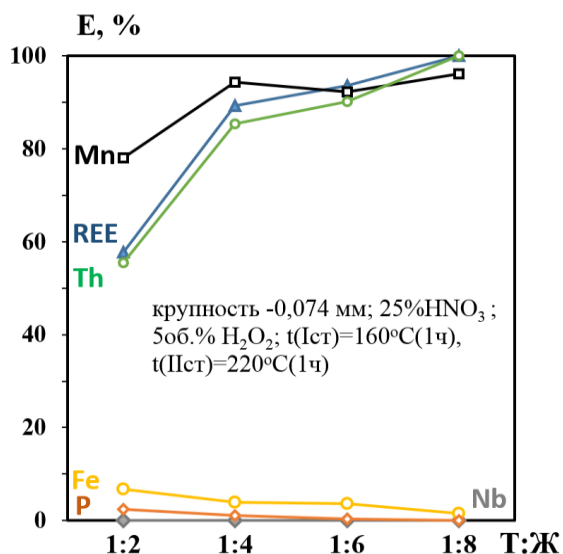


Рисунок 10 – Зависимость степени извлечения основных элементов в раствор от отношения Т:Ж

Для перевода Mn в кислоторастворимую форму в качестве восстановителя был выбран пероксид водорода ($\rho_{\text{H}_2\text{O}_2}=1,116 \text{ г/см}^3$) в количестве 5 об.%. При введении H_2O_2 в выщелачивающий раствор извлечение Mn повышается до 95-96% MnO.

При автоклавном выщелачивании наблюдается псевдоморфное замещение пирохлора на колумбит; Nb полностью концентрируется в кеке (табл. 1).

Таким образом, на основании выполненных исследований установлены оптимальные условия разложения руды: 25%-ный раствор HNO_3 , крупность руды -0,074 мм; 5об.% H_2O_2 ; τ (160°C)=1ч; τ (220°C)=1ч, ступенчатое повышение температуры от 160 до 220°C; Т:Ж=1:8. Степень извлечения TREO в раствор составила ~ 99%, MnO – 95-96%; ниобий полностью остается в кеке. Удалось практически полностью сконцентрировать радиоактивные примеси в азотнокислом растворе (табл. 2), пригодном для экстракционной переработки с получением редкоземельной и марганцевой продукции.

Таблица 2 – Состав продуктивного азотнокислого раствора, мг/л

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho
2 191,4	4 169,0	754,4	772,84	107,9	21,8	58,9	7,85	31,3	4,90
Er	Tm	Yb	Lu	Y	Th	Si	P	Mn	Fe
12,4	1,24	6,99	0,81	152,3	58,8	258,1	1,06	16 140,0	692,4

В пятой главе рассмотрены варианты извлечения Nb из кека после автоклавного азотнокислотного выщелачивания.

Полученный Nb-кек (крупность <38 мкм) состава, %(масс.): 1,6 Nb_2O_5 ; 79,88 Fe_2O_3 ; 0,53 Al_2O_3 ; 2,68 SiO_2 ; 7,56 P_2O_5 ; 1,11 TiO_2 соответствует I классу опасности минерального сырья ($A_{\text{эфф.}} = 372 \text{ Бк/кг}$). Фазовый состав кека представлен в табл. 1.

Для переработки Nb-кека был опробован способ спекания с NaOH ($t=850^\circ\text{C}$, $\tau=0,5\div 2\text{ч}$, массовое соотношение Nb-кека и щелочи (1:(0,5÷3)) с последующим водным ($t=90^\circ\text{C}$, $\tau=1\text{ч}$, Т:Ж=1:3) и кислотным ($C_{\text{HCl}}=20\%$, $t=90^\circ\text{C}$, $\tau=1\text{ч}$, Т:Ж=1:4) выщелачиванием спека. Определен режим спекания ($t=850^\circ\text{C}$, $\tau=1\text{ч}$, массовое соотношение Nb-кека и щелочи = 1:3), позволяющий при гидрометаллургической переработке спека получить пентаоксид ниобия (96,5% Nb_2O_5), попутно выделить оксид железа (87,0% Fe_2O_3) и тринатрийфосфат (43,3% P_2O_5). Щелочной способ является энерго- и ресурсозатратным, что создает предпосылки для проведения поисковых исследований по разработке новых технологических решений для переработки Nb-кека.

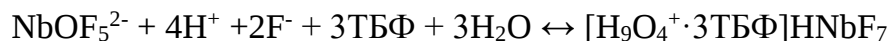
Разработан способ переработки высокожелезистого Nb-кека – ЭВ, сочетающий в одной стадии выщелачивание смесью кислот ($\text{HF}+\text{H}_2\text{SO}_4$) и жидкостную экстракцию органическими реагентами (ТБФ в октане).

На модельных растворах (Nb ~3,5 г/л) во временном диапазоне от 5 до 120 мин была отварьирована продолжительность контакта фаз и установлено минимальное время проведения ЭВ. Для извлечения ~98-99% Nb в органическую фазу (о.ф.) достаточно 5 мин (табл. 3).

Таблица 3 - Зависимость степени извлечения Nb от времени контакта фаз 50%ТБФ в октане, $C(\text{Nb}) = 3,5 \text{ г/л}$, $C(\text{HF}) = 6\text{М}$, $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 6,75\text{М}$, $V_o:V_e=1:2$, $t=20\pm 2^\circ\text{C}$

τ , мин	5	10	30	60	120
E(Nb), %	98,6	98,6	98,5	98,3	98,3

Выбор соотношения HF и H_2SO_4 для ЭВ Nb-кека осуществлен с учетом литературных данных по экстракции Nb из фторидно-сульфатных сред: из растворов, содержащих 5-8 моль/л HF и 9-10 моль/л H_2SO_4 , извлечение Nb ТБФ протекает по гидратно-сольватному механизму, не экстрагируя при этом сопутствующие элементы (Ti, Fe, Mn и др.).



При проведении экстракции ниобия ($C_{\text{Nb}}=3,5\text{г/л}$, 50% ТБФ в октане, $V_o:V_e=1:2$, $\tau=5$ мин, $t=20\pm 2^\circ\text{C}$) из модельных растворов установлено, что его полное извлечение в о.ф. достигается из сильноокислых растворов с концентрацией $\text{HF} \sim 2\text{-}6$ моль/л при суммарной концентрации кислот ($\sum C_{\text{HF}+\text{H}_2\text{SO}_4}$) 11,3-12,7 моль/л.

В ходе поисковых исследований при ЭВ Nb-кека 10М HF после реэкстракции были получены растворы с содержанием кремния $\sim 7,5$ г/л, превышающего концентрацию Nb в 2 раза. При снижении концентрации HF до 2М в смеси с 8М H_2SO_4 извлечение Si в раствор после стадии реэкстракции оставалось высоким (на уровне 66% при содержании Si в растворе 6,5 г/л). При этом степень извлечения Nb в о.ф. при разных соотношениях концентраций кислот не превышала 53,7% (табл.4).

Таблица 4 – Степень извлечения Nb в о.ф. при ЭВ Nb-кека (без операции обескремнивания)

крупность кека <38 мкм, 50%-ный ТБФ в октане, $\tau=5$ мин, $T:Ж_e:Ж_o=1:3:2$, $t=20\pm 2^\circ\text{C}$

Концентрация реагента, моль/л		E(Nb) в о.ф., %
HF	H_2SO_4	
2,1	8,2	11,6
4,1	6,7	37,2
5,3	7,5	53,7
10,1	-	82,1

При выделении Nb из реэкстракта от ЭВ необескремненного кека гидролитическим осаждением раствором аммиака в полученном осадке методом РКФА идентифицированы фазы $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, SiO_2 .

Созэкстракция Si с Nb во фторидно-сульфатных средах подтверждена исследованиями на модельных растворах (табл. 5). Повышенное содержание Si в Nb-кеке снижает качество Nb-продукта, что указывает на необходимость проведения операции обескремнивания Nb-кека (5М NaOH, $t=85\pm 5^\circ\text{C}$; $T:Ж=1:3$) перед его ЭВ. При обескремнивании кека перед ЭВ удаляется $\sim 65\text{-}70\%$ SiO_2 , при этом степень извлечения Nb в о.ф. при ЭВ обескремненного кека увеличивается до 91,5% (табл. 6).

Таблица 5 – Влияние смеси кислот с различным соотношением HF и H₂SO₄ на совместную экстракцию Nb и Si

$C(Si)_{исх} = 0,92 \pm 0,1$ г/л, $C(Nb)_{исх} = 0,44 \pm 0,04$ г/л, $\tau = 5$ мин, $Vo:Vв = 1:1$, 20 % ТБФ в н-октане

H ₂ SO ₄ , М	HF, М	В рафинате				В экстракте				D(Nb)	D(Si)	E(Nb), %	E(Si), %
		X,М	X,М	X, г/л	X, г/л	Y,М	Y,М	Y, г/л	Y, г/л				
		H ₂ SO ₄	HF	Nb	Si	H ₂ SO ₄	HF	Nb	Si				
11,04	0,33	11,03	0,19	0,001	0,10	0,007	0,13	0,43	0,18	357,33	1,81	99,7	64,4
9,53	1,74	8,03	0,94	0,003	0,55	1,49	0,80	0,47	0,28	164,05	0,50	99,4	33,4
8,47	3,56	7,24	2,07	0,03	0,72	1,23	1,49	0,44	0,22	14,67	0,31	93,6	23,4
7,92	5,65	7,79	4,86	0,15	0,88	0,13	0,79	0,28	0,08	1,81	0,09	64,4	8,0
7,04	7,43	6,07	7,36	0,31	0,93	0,96	0,07	0,16	0,04	0,54	0,04	34,9	4,3

На предварительно обескремненном Nb-кеке проведены исследования по оценке влияния соотношения твердого, жидкой и органической фаз (Т:Жв:Жо) при ЭВ (табл. 6) на извлечение Nb. Установлено, что при обработке Nb-кека при соотношении Т:Жв:Жо=1:2:1 достигнута E_{Nb} = 95,2%.

Таблица 6 – Зависимость соотношения Т:Жв:Жо при ЭВ обескремненного Nb-кека (крупность кека <38 мкм, 50%-ный ТБФ в октане, $\tau=5$ мин, $t=20 \pm 2^\circ\text{C}$)

Концентрация выщелачивающего реагента, моль/л		Т:Жв:Жо	Степень извлечения Nb в о.ф., %
HF	H ₂ SO ₄		
4,1	9,9	1:3:2	91,5
4,1	8,4	1:2:1	95,2
4,3	9,3	1:1:0.5	76,8

Проведенными исследованиями установлен режим ЭВ Nb-кека, позволяющий перевести в о.ф. экстрагента ~95% ниобия: операция обескремнивания (5М NaOH, $t=85 \pm 5^\circ\text{C}$; Т:Ж=1:3) с последующим ЭВ 50%-ным раствором ТБФ в смеси кислот ($C_{HF}=4,1\text{М}$, $C_{H_2SO_4}=8,4\text{М}$) при $t=20 \pm 2^\circ\text{C}$, интенсивном перемешивании в течение 5 мин и Т:Жв:Жо=1:2:1. Водная фаза, представляющая собой смесь кислот, после доукрепления возвращается на ЭВ. Попутно получен железосодержащий продукт (91,3% Fe₂O₃), пригодный для использования в металлургической отрасли.

Резэкстракция Nb из о.ф. осуществлялась водой ($Vo:Vв=1:1$). Гидролитическим осаждением раствором аммиака из резэкстракта выделен Nb-осадок, после термической обработки ($t=900^\circ\text{C}$, $\tau=1\text{ч}$) которого получен Nb₂O₅ (87,95%), соответствующий требованиям ТУ 1763-019-00545484-2000. Сквозное извлечение Nb₂O₅ составляет 92,4%, выход от руды – 1,03%.

В **шестой главе** на основании разработанных технологических решений предложена технология комплексной переработки руд м.Чуктуконское (рис. 11) и проведена предварительная оценка ее экономической целесообразности.

В тексте диссертации описаны основные технологические узлы технологии, даны рекомендации по подбору оборудования, приведена аппаратурно-технологическая схема, рассчитаны качественно-количественные показатели переработки руды, установлены расходные коэффициенты реагентов и ресурсов.

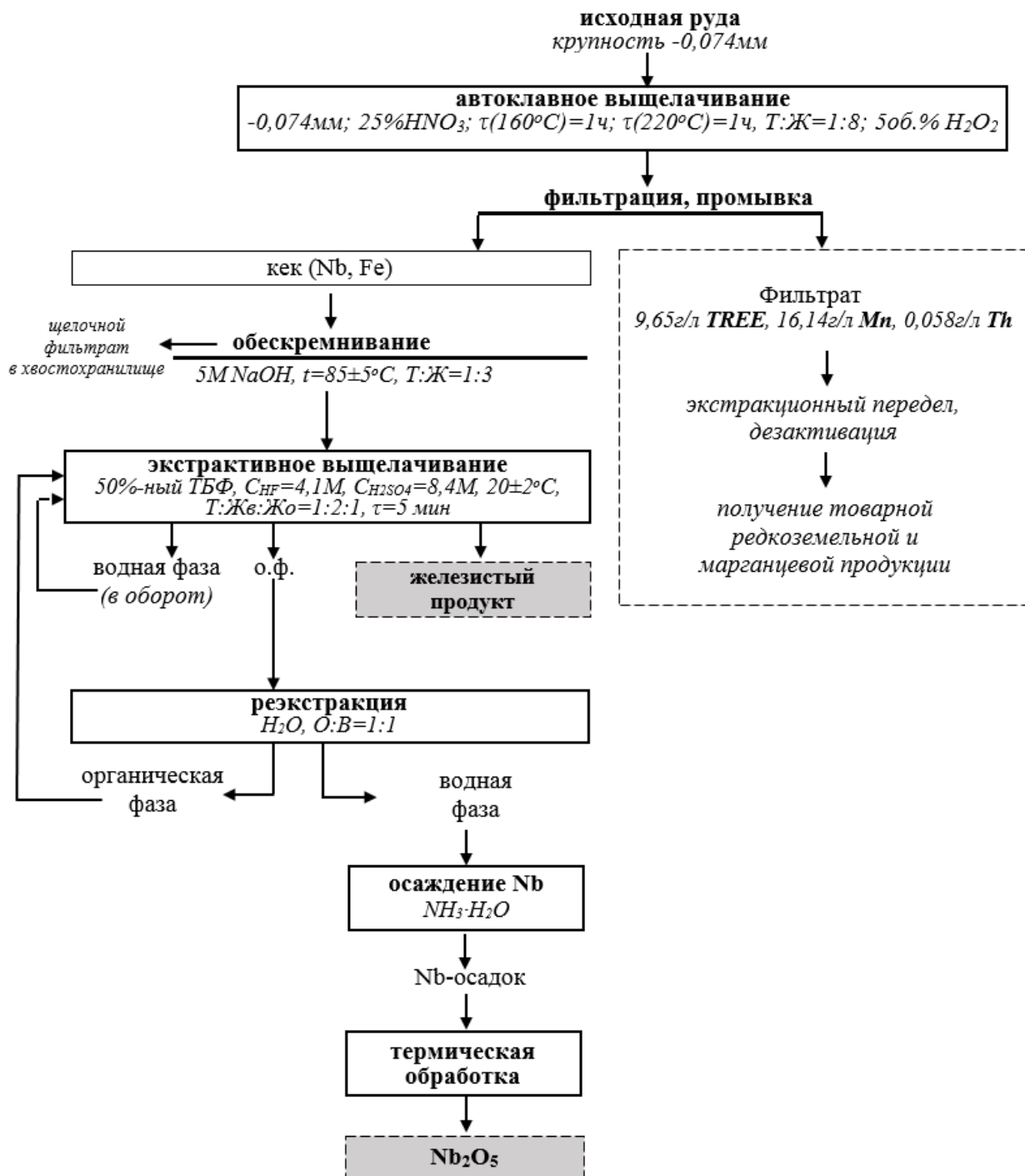


Рисунок 11 – Технологическая схема комплексной переработки руд м.Чуктуконское

При расчете критериев экономической эффективности (на 1 кв. 2023г.) в предлагаемом варианте комплексной переработки исследуемых руд предусмотрен экстракционный передел продуктивного азотнокислого раствора с получением марганцевой и редкоземельной продукции. Промышленная реализация технологии характеризуется приемлемым уровнем показателей эффективности: рентабельность инвестиций составляет 12,8% при сроке окупаемости 7,8 года. В реализацию проекта потребуется вложить около 11,5 млрд руб., при этом среднегодовая чистая прибыль предприятия с производственной мощностью 100 тыс. т руды в год составит 1 256 млн. руб.

ВЫВОДЫ

1. Изучен вещественный состав пирохлор-монацит-гётитовых руд м.Чуктуконское. Определены индивидуальные минералогические особенности руды. Экспериментальными исследованиями подтверждена неэффективность обогащения исследуемых руд гравитационными, магнитными и флотационными способами.

2. Проведена оценка реакционной и термической способности минералов в исследуемой руде: на основании различий параметров энергоплотности минералов установлена возможность применения для вскрытия исходной руды гидрометаллургических методов с использованием минеральных кислот, а на основании различия в растворимости продуктов спекания с щелочными реагентами – термохимического способа.

3. Исследовано поведение основных (Nb, TREE) и попутных (Fe, Mn, P) компонентов при химико-металлургической переработке исходной руды.

При щелочном вскрытии методом спекания ($t=750^{\circ}\text{C}$, $\tau=1\text{ч}$, массовое соотношение руда: $\text{NaOH/KOH}=1:(1\div 4)$) не удалось разделить ниобий и РЗМ, а также достичь высоких показателей извлечения РЗМ в раствор (30-40% TREE) из-за образования ферритов РЗМ.

В условиях высокотемпературной сульфатизации ($\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4}=17,3$ моль/л, $t=230^{\circ}\text{C}$, $\tau=4\text{ч}$, $n=20$) не достигнуто концентрирование Nb в твердой фазе, при этом получены высокие показатели извлечения РЗМ в раствор (77,3-99,5% TREE).

При агитационном азотнокислотном выщелачивании степень извлечения РЗМ не превышала 60%, P и Fe загрязняли азотнокислый раствор, пирохлор не разлагался.

4. Установлен оптимальный режим вскрытия пирохлор-монацит-гётитовых руд: автоклавное выщелачивание, 25%-ный раствор HNO_3 , крупность руды -0,074 мм; 5 об.% H_2O_2 ; 15-18 атм, $\tau(160^{\circ}\text{C})=1\text{ч}$; $\tau(220^{\circ}\text{C})=1\text{ч}$, ступенчатое повышение температуры от 160 до 220°C ; Т:Ж=1:8. Степень извлечения в раствор РЗМ составляет ~ 99,9% TREE, марганца – 95-96% MnO; ниобий полностью остается в кеке.

5. Разработан способ ЭВ ниобия из обескремненного кека автоклавного вскрытия, позволяющий выделить в о.ф. экстрагента ~ 95% ниобия: ЭВ 50%-ным раствором ТБФ в смеси кислот ($\text{C}_{\text{HF}}=4,1\text{M}$, $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4}=8,4\text{M}$) при температуре $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ в течение 5 мин и Т:Жв:Жо=1:2:1.

Впервые установлены основные закономерности соэкстракции кремния с ниобием ТБФ из фторидно-сульфатных сред в диапазоне концентраций кислот ($0,33\div 7,43\text{M}$ HF и $7,04\div 11,04\text{M}$ H_2SO_4) при суммарной кислотности 12M и времени контакта фаз 5 мин.

6. Предложена гидрометаллургическая технология комплексной переработки руд м.Чуктуконское, обеспечивающая селективное разделение ценных компонентов на стадии автоклавного азотнокислотного вскрытия исходной руды (TREE, Mn – в раствор; Nb, Fe – в кек) и получение товарного Nb_2O_5

металлургического качества и железистого продукта на стадии ЭВ кека вскрытия руды. Подтверждена экономическая эффективность предлагаемой технологии.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи

1. **Пермякова, Н.А.** Поведение редкоземельных металлов при гидрометаллургической переработке пирохлор-монацит-гётитовых руд / Н.А. Пермякова, Е.И. Лысакова, С.И. Ануфриева, Е.Г. Лихникевич // Тонкие химические технологии. – 2018. – № 3. – С. 64-71.
2. **Пермякова, Н.А.** Извлечение ниобия при комплексной переработке пирохлор-монацит-гётитовых руд / Н.А. Пермякова, М.В. Цыганкова, Е.И. Лысакова // Цветные металлы. – 2021. – № 3. – С. 35-41.
3. Лихникевич, Е.Г. Особенности поведения марганца и редкоземельных элементов при гидрометаллургической переработке комплексных редкометалльно-редкоземельных руд / Е.Г. Лихникевич, **Н.А. Пермякова**, Н.А. Сычева // Разведка и охрана недр. – 2016 г. – № 7. – С. 51-54.
4. Лихникевич, Е.Г. Минералогический прогноз выбора технологий переработки редкометалльных руд / Е.Г. Лихникевич, Е.Г. Ожогина, **Н.А. Пермякова** // Разведка и охрана недр. – 2021. – № 6. – С. 56-60.
5. Ануфриева, С.И. Природные и техногенные источники получения функциональных материалов на основе редких земель и скандия / С.И. Ануфриева, Л.З. Быховский, Е.Г. Лихникевич, **Н.А. Пермякова** // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. – 2018. – № 2. – С. 118-121.
6. **Пермякова, Н.А.** Технологические особенности пирохлор-монацит-гётитовых руд и выбор технологии их переработки / Н.А. Пермякова, Е.Г. Лихникевич, Ф.И. Отрубянников // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. – 2018. – № 2. – С. 184-187.
7. **Пермякова, Н.А.** Технологическая оценка перспектив переработки кор выветривания карбонатитов с получением товарных соединений ниобия / Н.А. Пермякова, Е.Г. Лихникевич // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. – 2023. – Т.14. – № 1. – С. 202-206. DOI:10.37614/2949-1215.2023.14.1.036.

Патент

Пат. 2717421 Российская Федерация, МПК С22В 34/24, 3/06. Способ извлечения ниобия из кеков от выщелачивания комплексного редкометалльного сырья сложного состава / **Пермякова Н.А.**, Цыганкова М.В., Лысакова Е.И.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет». – № 2019142655/19; заявл. 20.12.2019; опубл. 23.03.2020, Бюл. № 9. – 7 с.

Тезисы докладов

1. **Пермякова, Н.А.** Изучение поведения марганца и редкоземельных элементов при гидрометаллургической переработке комплексных ниобий-

редкоземельных руд / Н.А. Пермякова, Н.А. Сычева, Е.Г. Лихникевич, А.С. Фатов // Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Южнинские чтения – 2016): Материалы минералогического семинара с международным участием (г.Сыктывкар, 17-20 мая 2016г.). – Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2016. – С. 195-196.

2. **Пермякова, Н.А.** Особенности дезактивации пирохлоровых концентратов / Н.А. Пермякова, А.С. Фатов // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, имени профессора Л.П. Кулёва (г. Томск, 17–20 мая 2016 г.). — Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2016. – С. 427-428.

3. **Пермякова, Н.А.** Повышение комплексности переработки редкометалльно-редкоземельных руд / Н.А. Пермякова, Е.Г. Лихникевич, А.В. Иоспа, А.С. Фатов // Материалы международной конференции «Ресурсосбережение и охрана окружающей среды при обогащении и переработке минерального сырья» (Плаксинские чтения – 2016)» (г.Санкт-Петербург, 26-30 сентября 2016 г.). – М.: АО «Издательский дом «Руда и Металлы», 2016. – С. 277.

4. **Permyakova, N.A.** On the possibility of complex processing of rare-earth-rare-metal ores by combined hydrometallurgical and pyrometallurgical methods / N.A. Permyakova, E.G. Likhnikovich, A.S. Fatov // High-Tech in Chemical Engineering – 2016: Abstract of XVI International Scientific Conference with elements of school of young scientists (Moscow, 10-15 October 2016). – М.: Московский Технологический Университет, 2016. – P.184.

5. **Пермякова, Н.А.** Обоснование метода извлечения РЗЭ при гидрометаллургической переработке пирохлор-монацит-гётитовых руд / Н.А. Пермякова, Е.Г. Лихникевич, С.И. Ануфриева, А.С. Фатов // Сборник материалов XI Конгресса обогатителей стран СНГ-2017 (г.Москва, 13-15 марта 2017 г.). – М.: МИСиС, 2017. – С. 111-114.

6. **Пермякова, Н.А.** Оценка влияния вариаций вещественного состава пирохлор-монацит-гётитовых руд Чуктуконского рудного поля при гидрометаллургической переработке малых технологических проб / Н.А. Пермякова, Н.А. Сычева // Тезисы докладов VII научно-практическая школа-конференция молодых ученых и специалистов с международным участием «Геология, поиски и комплексная оценка месторождений твердых полезных ископаемых» (Москва, 16-17 мая 2017 г.). – М.: ВИМС, 2017. – С. 102-104.

7. **Пермякова, Н.А.** Комплексный подход к технологической оценке пирохлор-монацит-гётитовых руд / Н.А. Пермякова, Е.Г. Лихникевич, С.И. Ануфриева, В.И. Кузьмин // Сборник материалов международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы получения и применения РЗМ и РМ-2017» (г.Москва, 21-22 июня 2017г.) – М.: ОАО «Институт «ГИНЦВЕТМЕТ», 2017. – С. 67-70.

8. **Пермякова, Н.А.** Технологическая оценка пирохлор-монацит-гётитовых руд Чуктуконского рудного поля в рамках геолого-технологического картирования /

- Н.А. Пермякова, Е.Г. Лихникевич, Н.А. Сычева, Ф.И. Отрубянников // Материалы Междунар. науч. конф. «Современные проблемы комплексной переработки труднообогатимых руд и техногенного сырья (Плаксинские чтения – 2017)» (г. Красноярск, 12-15 сентября 2017г.). – Красноярск: Сиб.федер.ун-т, 2017. – С. 66-68.
9. Быховский, Л.З. Проблемы освоения редкометалльного и титанового техногенного сырья / Л.З. Быховский, С.И. Ануфриева, **Н.А. Пермякова** // Материалы III Гео-аналитической конференции «Качество данных в недропользовании: твердые полезные ископаемые» (г. Москва, 27-29 марта 2018г.). – М.: НИТУ МИСИС, 2018. – С. 8-10.
10. **Пермякова, Н.А.** Технологические особенности гидрометаллургической переработки пирохлор-монацит-гётитовых руд / Н.А. Пермякова // Материалы международной научно-практической конференции «Интенсификация гидрометаллургических процессов переработки природного и техногенного сырья. Технологии и оборудование» (г. Санкт-Петербург, 28 мая – 01 июня 2018г.). – Санкт-Петербург: Изд. СПбГТИ (ТУ), 2018. – С. 92-95.
11. **Пермякова, Н.А.** Технологические решения повышения эффективности комплексной переработки пирохлор-монацит-гётитовых руд Чуктуконского месторождения / Н.А. Пермякова // Геология, поиски и комплексная оценка месторождений твердых полезных ископаемых. Тезисы докладов восьмой научно-практической школы-конференции молодых ученых и специалистов с международным участием (г.Москва, 14-15 мая 2019 г.). – М.: ВИМС, 2019. – С. 80-81.
12. **Пермякова, Н.А.** Гидрометаллургические приемы в технологии комплексной переработки пирохлор-монацит-гётитовых руд / Н.А. Пермякова, Е.И. Лысакова, М.В. Цыганкова // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 6 т. Т. 1: тез. докл. (г.Санкт-Петербург, 09-13 сентября 2019г.). – Санкт-Петербург: 2019. – С. 261.
13. **Пермякова, Н.А.** Экстракция кремния из растворов фтороводородной кислоты трибутилфосфатом / Н.А. Пермякова, О.М. Рыженкова, М.В. Цыганкова, Е.И. Лысакова // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 6 т. Т.3: тез. докл. (г.Санкт-Петербург, 09-13 сентября 2019г.). – Санкт-Петербург: 2019. – С. 174.
14. **Пермякова, Н.А.** Технологические аспекты комплексной переработки пирохлор-монацит-гётитовых руд / Н.А. Пермякова // 2-я Международная научно-практическая конференция «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение» памяти академика Н.П. Сажина (РЕДМЕТ-2022): Сборник тезисов (г.Москва, 23-25 ноября 2022г.). – М.: АО «Гиредмет», 2022. – С. 319-320.