

Научная статья
УДК 622.766.772:553.636:553.493.541
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.036

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПЕРСПЕКТИВ ПЕРЕРАБОТКИ КОР ВЫВЕТРИВАНИЯ КАРБОНАТИТОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ ТОВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НИОБИЯ

Наталья Анатольевна Пермякова¹, Елена Германовна Лихникевич²

^{1,2}*Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья имени Н. М. Федоровского, Москва, Россия*

¹*permyakova@vims-geo.ru*

²*likhnikievich@vims-geo.ru*

Аннотация

Показана перспективность переработки руд отечественных месторождений кор выветривания карбонатитов как одного из главных сырьевых источников ниобия. Вариативность предложенных технологических решений по их переработке делает возможным получение широкого спектра востребованной ниобиевой продукции.

Ключевые слова:

коры выветривания карбонатитов, пирохлоровый концентрат, пентаоксид ниобия, феррониобий, экстрактивное выщелачивание, сульфатизация, термохимическая переработка

Для цитирования:

Пермякова Н. А., Лихникевич Е. Г. Технологическая оценка перспектив переработки кор выветривания карбонатитов с получением товарных соединений ниобия // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 202–206. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.036

Original article

TECHNOLOGICAL ASSESSMENT OF PROSPECTS FOR PROCESSING OF CARBONATITE WEATHERING CORE TO PRODUCE COMMERCIAL NIOBIUM COMPOUNDS

Nataliya A. Permyakova¹, Elena G. Likhnikievich²

^{1,2}*All-Russian Scientific-Research Institute of Mineral Resources named after N. M. Fedorovsky, Moscow, Russia*

¹*permyakova@vims-geo.ru*

²*likhnikievich@vims-geo.ru*

Abstract

The article shows prospects of processing ores of national deposits of carbonatite weathering crusts, which are one of the main raw materials sources of niobium. The variability of the proposed technological solutions for their processing makes it possible to obtain a wide range of niobium products in demand.

Keywords:

carbonate weathering crust, pyrochlore concentrate, niobium pentoxide, ferroniobium, extractive leaching, sulfatization, thermochemical processing

For citation:

Permyakova N. A., Likhnikievich E. G. Technological assessment of prospects for processing of carbonatite weathering core to produce commercial niobium compounds // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 202–206. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.036

Введение

Коры выветривания карбонатитов (КВК) являются главным геолого-промышленным типом в минерально-сырьевой базе ниобия. По данным Bloomberg, ежегодный спрос на ниобий в мире превышает 100 тыс. т. Примерно 90 % ниобия в виде ферросплава (феррониобий) потребляется сталелитейной промышленностью. В Стратегии развития металлургической промышленности РФ до 2030 года отмечается, что свыше 95 % феррониобия традиционно импортируется в РФ из Бразилии [1]. Сегодня в условиях нестабильной геополитической ситуации в мире Бразилия значительно снижает экспорт феррониобия в Россию, при этом для удовлетворения текущих годовых потребностей российской металлургии, по оценке Минпромторга, необходимо более 3000–3500 т феррониобия [2]. Ввиду развития наукоемких, высокотехнологичных и инновационных отраслей следует учитывать возрастающий спрос на другие виды ниобиевой продукции (пентаоксид ниобия, металлический ниобий, высокочистые ниобиевые сплавы). Снижение импортозависимости и получение востребованной ниобиевой продукции возможно при освоении отечественных месторождений КВК с использованием рациональных и эффективных технологий их переработки.

Целью работы являлась выдача рекомендаций технологического характера по переработке руд КВК на основании разработанных технологий их переработки для получения товарных соединений ниобия.

Результаты и обсуждения

Коры выветривания карбонатитов представляют один из главных геолого-промышленных типов редкометалльных руд. Это уникальная рудоконцентрирующая геохимическая система, значительно превосходящая по ресурсам и содержанию редких металлов почти все известные типы месторождений. Одной из существенных особенностей КВК является их комплексность: наряду с высокими содержаниями ниобия, редкоземельных металлов (РЗМ), фосфора, тантала, они обогащены железом, марганцем, ванадием и др.

С корами выветривания карбонатитов связана обширная группа редкометалльных и фосфатных месторождений, различающихся по составу, характеру рудоносности, условиям формирования, масштабам оруденения, минералого-технологическим особенностям и качеству руд. Это позволяет говорить о неоднородности данной рудной формации и выделить три главных генетических типа месторождений КВК (табл. 1) [3]: месторождения гидрослюдистых КВК; месторождения латеритных КВК; месторождения эпигенетически измененных латеритных КВК.

Таблица 1

Генетическая классификация месторождений КВК

Тип	Примеры	Характерные минералы КВК (главные рудные минералы)
Гидрослюдистые	Анджико (Бразилия) Белозиминское (Россия) Татарское (Россия)	<i>Апатит</i> , гетит, гидрофлогопит, <i>вермикулит</i> , щелочные амфиболы, магнетит, <i>пирохлор</i> , <i>колумбит</i> , бадделеит, монацит
Латеритные	Араша (Бразилия) Каталан (Бразилия) Лагос (Бразилия) Чуктуконское (Россия) Маунт Вельд (Австралия)	Гетит, гематит, псиломелан, пиролюзит, <i>флоренсит</i> , <i>барит</i> , <i>монацит</i> , <i>Sr-, Ba-, Pb-, Cs-пирохлоры</i> , горсейксит, церианит, франколит
Эпигенетически измененные	Томторское (Россия)	Каолинит, <i>флоренсит</i> , гоэцит, <i>монацит</i> , анатаз, <i>Sr-, Ba-, Pb-, Cs-пирохлоры</i>

Государственным балансом России учтены запасы ниобия на четырех месторождениях КВК (табл. 2).

Таблица 2

Ниобиевые месторождения КВК

Геолого-промышленный тип	Месторождение (степень промышленного освоения)	Содержание в руде Nb ₂ O ₅ , %	Ценные и попутные компоненты	Балансовые запасы Nb ₂ O ₅ в КВК на 01.01.2022 г.
Фосфор-ниобиевый в гидрослюдистых КВК	Белозиминское (детальная разведка; на балансе основная часть запасов; велась опытная добыча)	0,2–0,8	Σ REE, Ta, P, U, Zr	Всего 1 168 160 т (кат. A + B + C1) 665 475 т (кат. C2)
Ниобий-редкоземельный в латеритных КВК	Чуктуконское (проведены ГРП; нераспределенный фонд недр)	0,8–2,0	Σ REE, Mn, P, Fe	
Ниобиевый в КВК и щелочных метасоматитов зон региональных разломов	Татарское (детальная разведка; до 2013 г. разрабатывалось ОАО «Стальмаг»)	0,4–0,8	P, Fe	Забалансовые запасы: 434 461 т 23,67 % КВК от запасов ниобия в России
Скандий-редкоземельно-ниобиевый в переотложенных и эпигенетически измененных КВК	Томторское, участок «Буранный» (подготавливается к освоению — проектирование)	4,0–8,0	Σ REE, P, Sc	

Перспектива переработки руд отечественных месторождений КВК определяется технологическими решениями, обеспечивающими получение высоколиквидных ниобиевых продуктов. Основным сырьем для получения ниобиевой продукции являются пирохлоровые концентраты, которые по химическому составу должны отвечать требованиям ОСТ 48-37-72 (не менее 38 % $\Sigma(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_5$ и не более (на 1 % $\Sigma(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_5$) 0,0025 P; 0,003 S; 0,32 TiO_2 ; 0,32 SiO_2 ; < 1 влаги). При получении пирохлоровых концентратов некондиционного качества необходима их химическая доводка для кондиционирования по лимитируемым примесным компонентам.

Выбор технологии переработки руд КВК связан с генетической принадлежностью месторождения, а именно с его специфическими особенностями минерального состава, текстурно-структурными характеристиками и набором полезных компонентов.

Гидрослюдистые КВК (Белозиминское, Татарское месторождения) представлены апатит-пирохлоровыми рудами в остаточных охристых продуктах выветривания. Руды обычно имеют комплексный фосфатно-редкометалльный состав, главными рудными минералами которых являются пирохлор, колумбит и апатит. По минералого-технологическим свойствам руды относятся к легкообогатимым.

Для обогащения охристых руд *Белозиминского месторождения* разработана комбинированная гравитационно-флотационная схема с использованием мокрой и сухой магнитной сепарации. Получаемый пирохлоровый концентрат (40,9 % Nb_2O_5 , 27,1 % Fe_2O_3 , 4,51 % P_2O_5 , 0,25 % Th, 0,064 % U) является некондиционным по содержанию фосфора и радионуклидов. Для удаления из него примесных компонентов может быть рекомендован способ спекания с известняком и хлоридом кальция. Последующее кислотное выщелачивание спека обеспечивает получение кондиционного пирохлорового концентрата (59,6 % Nb_2O_5) [4–6] для выплавки феррониобия, а также способ кислотного выщелачивания в сочетании с низкотемпературной сульфатизацией для получения пентаоксида ниобия (88–96 % Nb_2O_5) [7].

Руды *Татарского месторождения* эффективно обогащаются по комбинированной технологии, включающей гравитационно-флотационные методы на стадии первичного обогащения и магнитно-гравитационные способы на доводочных операциях, с получением некондиционного пирохлорового концентрата. Кондиционирование пирохлорового концентрата (обесфосфоривание) осуществляется солянокислотной обработкой. Ниобийсодержащим продуктом переработки являлся *высокосортный пирохлоровый концентрат* (63–64 % Nb_2O_5), пригодный для производства феррониобия и ниобийсодержащих сплавов.

Профиль **латеритных КВК Чуктуконского месторождения** имеет зональное строение: большая его часть сформирована тонкодисперсными охрами железо-марганцевого состава, в которых в значительном количестве присутствуют барит, монацит, минералы группы крандаллита, церианит, Sr-, Ba-, Се-пирохлор. Высокая дисперсность монацита, минералов группы крандаллита, их тесные сростания с гидроксидами железа (для минералов группы крандаллита также с каолинитом и между собой), сложные типы сростаний пирохлора (коррозионные) с гидроксидами железа, повышенная хрупкость пирохлора, склонность к переизмельчению обуславливают невозможность использовать механические методы обогащения, и комплексное извлечение ценных компонентов из этих руд возможно гидрометаллургическими способами. Ниобий может быть извлечён из кека (1,6 % Nb_2O_5), полученного после автоклавного азотнокислотного вскрытия исходной руды [8], экстрактивным выщелачиванием [9]. Совмещение операций фторидно-сульфатного выщелачивания кека и жидкостной экстракции в одну стадию обеспечивает получение пентаоксида ниобия (87,9 % Nb_2O_5), соответствующего требованиям ТУ 1763-019-00545484-2000.

Томторское месторождение представлено фосфатно-редкоземельными рудами, сформированными каолинит-крандаллитовым, сидеритовым, гетитовым и франколитовым горизонтами. Руды отличаются рядом индивидуальных свойств, обусловленных их образованием в условиях **переотложенной коры выветривания** при значительной роли **эпигенетических процессов**. Специфика вещественного состава, чрезвычайно тесная ассоциация минералов, изменчивость физико-химических свойств одноименных минералов в связи с их переменным составом и присутствием микровключений других минералов практически исключают возможность переработки руд традиционными методами обогащения. При последовательном щелочно-кислотном вскрытии исходной руды ниобий концентрируется в нерастворимом ниобийсодержащем остатке (38,4 % Nb_2O_5), который может быть переработан по двум вариантам [10, 11]: сульфатизация с последующей экстракционной переработкой раствора

с получением пентаоксида ниобия (98,9 % Nb_2O_5 , марка Н6О-М ТУ 48-4-458-84) либо кондиционирование ниобийсодержащего остатка спеканием с известняком и хлоридом кальция с получением кондиционного пирохлорового концентрата (55,4 % Nb_2O_5).

Выводы

Технологическая оценка способов переработки руд КВК показала, что они обладают значительным потенциалом для того, чтобы в ближайшей перспективе занять лидирующее положение в производстве ниобиевой продукции. Вариативность предложенных технологических решений по переработке руд КВК делает возможным получение широкого спектра востребованных товарных ниобийсодержащих продуктов.

Список источников

1. Распоряжение Правительства РФ «Об утверждении Стратегии развития металлургической промышленности РФ на период до 2030 г.». 2022. № 4260-р.
2. Милькин В., Николаев Н., Волобуев А. Россия столкнулась с необходимостью создать свою добычу редких металлов [Электронный ресурс] // Ведомости. Бизнес. URL: <https://vedomosti.ru.turbopages.org/vedomosti.ru/s/business/articles/2022/09/13/940517-sozdat-dobichu-redkih-metallov> (дата обращения: 15.12.2022).
3. Минералогия кор выветривания карбонатитов: Метод. руководство / А. В. Лапин [и др.]. М.: ГЕОКАРТ: ГЕОС, 2011. 308 с.
4. Лихникевич Е. Г., Лебедева Ю. И. Особенности термохимической переработки пирохлоровых концентратов // Разведка и охрана недр. 2014. № 1. С. 46–48.
5. Лихникевич Е. Г. Дезактивация пирохлоровых концентратов // Разведка и охрана недр. 2015. № 5. С. 57–58.
6. Особенности кондиционирования пирохлорового концентрата обогащения руд коры выветривания Белозиминского месторождения для использования в ферросплавной промышленности / Е. Г. Лихникевич [и др.] // Научные основы и современные процессы комплексной переработки труднообогатимого минерального сырья (Плаксинские чтения — 2010): матер. междунар. совещ. (Казань, 13–18 сентября 2010 г.). Казань: ООО «Московский издательский дом», 2010. С. 328–331.
7. Лихникевич Е. Г., Лебедева Ю. И., Ануфриева С. И. Минералогические аспекты сульфатизации пирохлоровых концентратов с повышенным содержанием силикатных и алюмосиликатных фаз // Разведка и охрана недр. 2014. № 11. С. 42–46.
8. Пермякова Н. А., Цыганкова М. В., Лысакова Е. И. Извлечение ниобия при комплексной переработке пирохлор-монацит-гётитовых руд // Цветные металлы. 2021. № 3. С. 35–41.
9. Пат. 2717421 Российская Федерация, МПК C22B 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.
10. Комплексный подход к технологической оценке редкометалльных руд Томторского рудного поля / С. И. Ануфриева [и др.] // Роль геохимии в развитии минерально-сырьевой базы ТПИ. Прогноз, поиски, оценка и инновационные технологии освоения редкометалльных объектов: тез. докл. всероссийской науч.-практ. конф. с междунар. участием (ФГУП «ИМГРЭ») (Москва, 24–25 ноября 2016 г.). М.: ИМГРЭ, 2016. С. 163–164.
11. Ануфриева С. И., Лихникевич Е. Г. Технологические проблемы комплексной переработки руд Томторского рудного поля // Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов: сб. материалов III всероссийской науч. конф. с междунар. участием (Апатиты, 18–20 апреля 2018 г.). Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 2018. С. 115–117.

References

1. Rasporyazhenie Pravitel'stva RF "Ob utverzhdenii Strategii razvitiya metallurgicheskoy promyshlennosti RF na period do 2030 g." [Order of the Government of the Russian Federation "On approval of the Strategy for the development of the metallurgical industry of the Russian Federation for the period up to 2030"], 2022. No. 4260-p. (In Russ.).
2. Mil'kin V., Nikolaev N., Volobuev A. *Possiya stolknulas' s neobhodimost'yu sozdat' svoju dobychu redkih metallov* [Russia faces the need to create its own production of rare metals]. *Vedomosti. Biznes* [Vedomosti. Business]. (In Russ.). Available at: <https://vedomosti.ru.turbopages.org/vedomosti.ru/s/business/articles/2022/09/13/940517-sozdat-dobichu-redkih-metallov> (accessed 15.12.2022).
3. Lapin A. V., Tolstov A. V., Ploshko V. V., Chemizova L. N., Sorokina T. I. *Mineragenia kor vyvetrivaniya karbonatitov: metodicheskoe rukovodstvo* [Minerageny of the weathering crust of carbonatites: methodological guidance]. Moscow, Geokart, 2011, 308 p. (In Russ.).

4. Likhnikovich E. G., Lebedeva Y. I. Osobennosti termochimicheskoy pererabotki pirohlorovykh kontsentratsiy [Features of thermochemical processing of pyrochlor concentrates]. *Razvedka i ohrana nedr* [Exploration and protection of mineral resources], 2014, No. 1, pp. 46–48. (In Russ.).
5. Likhnikovich E. G. *Dezaktivatsiya pirohlorovykh koncentratov* [Deactivation of pyrochlor concentrates]. *Razvedka i ohrana nedr* [Exploration and protection of mineral resources], 2015, No. 5, pp. 57–58. (In Russ.).
6. Likhnikovich E. G. et al. Osobennosti kondizionirovaniya pirohlorovogo koncentrata obogascheniya rud kory vyvetrivaniya Beloziminskogo mestorozhdeniya dlya ispol'zovaniya v ferrosplavnoi promyshlennosti [Features of control of pyrochlor concentrate of ore enrichment of the weathering crust of the Beloziminsk deposit for its use in the ferroalloy industry]. *Nauchnye osnovy i sovremennyye processy kompleksnoi pererabotki trudnoobogatimogo mineral'nogo syr'ya (Plakinskies cheniya — 2010): materialy mezhdunarodnogo soveschaniya (Kazan', 13–18 sentyabrya 2010 g.)* [Scientific foundations and modern processes of complex processing of hard-to-enrich mineral raw materials (Plaksin Readings — 2010): materials of the international meeting]. Kazan, OOO “Moscow publishing house”, 2010, pp. 328–331. (In Russ.).
7. Likhnikovich E. G., Lebedeva Y. I., Anufrieva S. I. Mineralogicheskie aspekty sulfatizatsii pirohlorovykh kontsentratsiy s povyshennym soderzhaniiem silicatnykh i aluminosilicatnykh faz [Mineralogical aspects of sulfatization of pyrochlor concentrates with a high content of silicate and aluminosilicate phases]. *Razvedka i ohrana nedr* [Exploration and protection of mineral resources], 2014, No. 11, pp. 42–46. (In Russ.).
8. Permyakova N. A., Tsygankova M. V., Lysakova E. I. *Izvlechenie niobiya pri kompleksnoi pererabotke pirochlor-monazite-gyotitovykh rud* [Recovery of niobium during comprehensive processing of pyrochlor-monazite-goethite ores]. *Tsvetnyye metally* [Non-ferrous metals], 2021, No. 3, pp. 35–41. (In Russ.).
9. Patent 2717421 Russian Federation, MPK C22B 34/24, 3/06. *Sposob izvlecheniya niobiya iz kekov ot vyschelachivaniya kompleksnogo redkometall'nogo syr'ya slozhnogo sostava* [Method of extraction of niobium from cakes from leaching of complex rare metal raw materials of complex composition]. Permyakova N. A., Tsygankova M. V., Lysakova E. I. Zayavitel' i patentoobladatel' FGBOU VO «MIREA – Rossiyskiy tekhnologicheskii universitet» [Applicant and patentee MIREA — RUSSIAN TECHNOLOGICAL UNIVERSITY]. No 2019142655/19. Declared: 20.12.2019; published: 23.03.2020, bulletin № 9. pp. 7. (In Russ.).
10. Anufrieva S. I. et al. Kompleksnyy podhod k tekhnologicheskoy otsenke redkometall'nykh rud Tomtorskogo rudnogo polya [An integrated approach to the technological assessment of rare metal ores of the Tomtorsk ore field]. *Rol' geokhimii v razvitiy mineral'no-syr'evoy bazy TPI. Prognoz, poiski, otsenka i innovatsionnye tekhnologii osvoeniya redkometall'nykh ob'ektov: tezisyy dokladov vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem (FGUP “IMGRE”) (Moskva, 24–25 noyabrya 2016 g.)* [The role of geochemistry in development of mineral resource base of solid minerals. Forecast, search, evaluation and innovative technologies for the development of rare metal objects: abstracts of the All-Russian scientific and practical conference with international participation]. Moscow, IMGRE, 2016, pp. 163–164. (In Russ.).
11. Anufrieva S. I., Likhnikovich E. G. Tekhnologicheskie problemy kompleksnoi pererabotki rud Tomtorskogo rudnogo polya [Technological problems of complex processing of ores of the Tomtorsk ore field]. *Issledovaniya i razrabotki v oblasti khimii i tekhnologii funktsional'nykh materialov: sbornik materialov nauchnoi konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem (Apatity, 18–20 aprelya 2018 g.)* [Research and development in the field of chemistry and technology of functional materials: collection of materials of the III All-Russian scientific Conference with international participation]. Apatity, Izdatel'stvo Kol'skogo nauchnogo centra RAN, 2018, pp. 115–117. (In Russ.).

Информация об авторах

Н. А. Пермякова — ведущий специалист;

Е. Г. Лихникевич — доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник.

Information about the authors

N. A. Permyakova — Leading expert;

E. G. Likhnikovich — Grand PhD in Geology and Mineralogy, chief scientist.

Статья поступила в редакцию 31.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 31.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.