

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ НЕСМЕСИМОСТИ РАСПЛАВОВ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, P_2O_5 И Nb_2O_5 МЕЖДУ НИМИ В СИСТЕМЕ МОНАЦИТ– SiO_2 – NaF – Nb_2O_5

© Л. М. Делицын

Объединенный институт высоких температур РАН,
127412, г. Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2
E-mail: delitzin@ihed.ras.ru

Поступила в Редакцию 25 июня 2019 г.
После доработки 24 февраля 2021 г.
Принята к публикации 24 февраля 2021 г.

Исследование проведено с целью разработки технологии ликвационной плавки редкоземельно-редкометалльных окислительных руд месторождений коры выветривания карбонатитов. Изучено формирование двух несмешивающихся расплавов — силикатного и фосфатно-солевого в системе монацит– SiO_2 – NaF – Nb_2O_5 . Область ликвации расплавов на изотерме $1200^\circ C$ занимает 50% площади диаграммы, при $1100^\circ C$ — 39.0%, при $1000^\circ C$ — 20.0%, при $900^\circ C$ — <5%. Силикатный расплав легко закаливается в стекло, содержащее мелкие капли — шарики фосфатно-солевого расплава. Фосфатно-солевой расплав всегда находится в кристаллическом состоянии. В фосфатно-солевом расплаве и фосфатно-солевых шариках находятся двойные фосфаты, фторидофосфаты редкоземельных элементов (РЗЭ) и натрия. Силикатный расплав является концентратом Nb_2O_5 . Оксиды РЗЭ, Nb_2O_5 и другие компоненты контрастно распределяются между двумя сосуществующими расплавами. Из фосфатно-солевого расплава получены оксалатный и гидроксидный концентраты редкоземельных элементов, из силикатного расплава — ниобиевый промпродукт, содержащий $\leq 0.50\%$ P_2O_5 .

Ключевые слова: ликвация расплавов; силикатный расплав; фосфатно-солевой расплав; распределение компонентов; редкоземельные элементы; ниобий

DOI: 10.31857/S004446182104006X

Потребление редкоземельных металлов (РЗЭ) и ниобия, которые используются в высокотехнологичных отраслях промышленности (радиотехника, робототехника, машиностроение, нефтехимия, металлургия, атомная, военная техника и др.), постоянно растет. В Российской Федерации основное количество РЗЭ и ниобия (>95%) закупается за рубежом, в то время как на территории РФ находится уникальное Томторское РЗЭ-ниобиевое месторождение, расположенное в северо-западной части Якутии [1]. По содержанию РЗЭ и ниобия оно не имеет мировых аналогов, что и определяет актуальность разработки технологий освоения подобных месторождений.

Руды Томторского массива представляют собой тонкозернистое сырье с большим количеством шламов (50–60%), в которых размер частиц составляет <30–50 мкм. Такое количество шламов делает невозможным использовать традиционные методы обога-

щения (флотация, магнитная сепарация и т. п.) для получения концентратов РЗЭ (30–40%), пригодных для извлечения РЗЭ и Nb [2]. Для получения кондиционного концентрата из руды Томторского массива необходимо вводить дополнительную операцию обесшламливания, в результате которой теряется до 30% РЗЭ и возрастает стоимость конечной продукции. В настоящее время для вскрытия концентратов РЗЭ используют щелочной или серноокислотный методы с последующим извлечением РЗЭ из полученных растворов экстракцией трибутилфосфатом или методом дробной кристаллизацией [3–5]. Авторы [6, 7], сторонники использования щелочного и серноокислотного методов, считают, что томторская руда пригодна для производства солей РЗЭ и феррониобия. Однако кеки, получаемые после щелочного или кислотного вскрытия, отличаются повышенным содержанием P_2O_5 , что не позволяет получать из них феррониобий

требуемого качества, поскольку минералы-носители ниобия (пирохлор, рутил) находятся в тесном взаимном прорастании с монацитом, крандаллитом и другими фосфатными минералами. В работе [6] показано, что после обработки NaOH ($c_{\text{NaOH}} = 350 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$) при $T = 90^\circ\text{C}$, $\tau = 4$ ч бедных пирохлор-монацит-крандаллитовых руд Томтора, содержащих Nb_2O_5 0.21–1.27, TiO_2 3.41–8.57, P_2O_5 2.25–21.57, Fe_2O_3 1.72–12.29, $\Sigma \text{PЗЭ}$ 0.29–8.73 мас%, а затем H_2SO_4 (10.0%) содержание P_2O_5 , Nb_2O_5 , TiO_2 и PЗЭ в нерастворимом остатке составило соответственно 1.38–4.09, 3.39–3.72, 14.13–14.54, 0.72–1.06 мас%. В работе [7] приведены данные, согласно которым после автоклавного щелочного вскрытия алюмофосфатной ($\Sigma \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 = 25.97\%$, $\Sigma \text{PЗЭ} + \text{Y}_2\text{O}_3 = 16.33\%$) пирохлор-монацит-крандаллитовой руды Томтора был получен черновой пирохлоровый концентрат, содержащий Nb_2O_5 36.2–36.4, TiO_2 15.4–15.9, Fe_2O_3 8.0–8.5, оксиды PЗЭ 1.8–2.0, Al_2O_3 0.32–0.34, P_2O_5 3.2–3.66 мас%. Переработка такого рода кеков, содержащих 3.0–4.0 мас% P_2O_5 , на феррониобий невозможна, поскольку они не отвечают требованиям к рудным концентратам, которые должны содержать не более (мас%): P_2O_5 — 0.007; S — 0.005; C — 0.005, SiO_2 — 0.32; TiO_2 — 0.35 — на 1% Nb_2O_5 . При производстве феррониобия значительные сложности представляет высокое содержание TiO_2 в черновом концентрате.

На месторождении Араша (Бразилия) из руд коры выветривания за счет обогащения и термохимических методов получают обесфосфоренный пирохлоровый концентрат с содержанием 59.0–65.0 мас% Nb_2O_5 , который направляют на производство феррониобия алюмотермическим методом [8]. Однако данная технология является многостадийной и энергозатратной.

В опубликованной научной и технической литературе нами не была обнаружена информация о получении кондиционного феррониобия из руды Томторского месторождения. Приведенные литературные данные лишь подчеркивают сложность получения помимо редких земель кондиционного феррониобия и вызывают необходимость поиска иных методов переработки сырья.

Одним из перспективных направлений переработки Томторских руд является метод ликвационной плавки, для которого важным является изучение распределения компонентов между сосуществующими расплавами.

Цель работы — изучение закономерности распределения соединений PЗЭ , P_2O_5 и Nb_2O_5 между несмесимыми расплавами в системе монацит– SiO_2 – NaF – Nb_2O_5 в зависимости от параметров ликвации

(температура плавки, соотношение компонентов в шихте), результаты которого могут быть применены в разработке технологии переработки руд Томторского месторождения.

Экспериментальная часть

Для проведения экспериментов были использованы синтезированный монацит и химические реактивы: H_3PO_4 (ч.д.а., ООО «Воскресенский завод фосфорных кислот»), карбонаты редкоземельных металлов влажные [$\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3$] (ТУ 1767-009-00545484–2000, лот № 790, ОАО «Соликамский магниевый завод»), HNO_3 (ТУ РБ 500036524.109–2004, ООО «Воскресенский завод фосфорных кислот»), H_2SO_4 (х.ч., ГОСТ 4204–77, ООО «Воскресенский завод фосфорных кислот»), $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (ООО «РУСХИМ», 99.78%, вес 1 кг, партия L/18, 12.2018), HCl (техническая, 35%, ГОСТ 857–95, ООО «Воскресенский завод фосфорных кислот»), кварцевый концентрат (содержание кварца 99.8%, АО «Кыштымский ГОК»), NaF (ч.д.а., ООО «Группа компаний Химпром»), Nb_2O_5 (ос.ч., ЗАО «Красный химик»), NaOH (ч.д.а., АО «Каустик»), NaHCO_3 (ч.д.а., ОАО «Сода»), NH_4OH (ч.д.а., 25%, АО «Новомосковский азот»).

Монацит синтезировали из концентрата карбонатов редкоземельных элементов и H_3PO_4 по следующей методике: 100 г высушенного концентрата карбонатов перемешивали с 250 мл дистиллированной воды в верхнеприводной мешалке Stegler MB-6 в течение 30 мин до образования однородной пульпы. К полученной пульпе добавляли 240 мл H_3PO_4 (17.0%) и перемешивали полученную смесь в течение 2 ч в механической мешалке ($500 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$) при комнатной температуре. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали дистиллированной водой (90 – 95°C) до полного исчезновения в промывных водах P_2O_5 . Осадок высушивали при температуре 120°C 6 ч и затем прокаливали в течение 5 ч при температуре 650°C . По данным рентгенофазового анализа осадок представляет собой монацит моноклинной сингонии с параметрами решетки: $a = 6.785 \text{ \AA}$, $b = 7.0162 \text{ \AA}$, $c = 6.467 \text{ \AA}$, $V = 299.48 \text{ \AA}^3$.

Переработку охристых руд коры выветривания проводили методом ликвационной плавки. Шихту готовили смешением руды (30.0–60.0%), кварца (15.0–25.0%), NaF (18.0–22.0%) и Nb_2O_5 (5.0–6.0%). NaF добавляли для снижения температуры плавления шихты и расслоения расплава на две несмешивающиеся жидкие фазы, разделенные плоской границей фазового раздела: силикатную и фосфатно-солевою. NaF значительно снижает температуру

плавления всех тугоплавких компонентов системы, что объясняется протеканием промежуточных химических реакций между монацитом и NaF, кремнеземом и NaF, пироксеном и NaF и т. п. В процессе плавления происходит образование низкотемпературных силикатно-солевых эвтектик при 700–760°C (рис. 1, а).

Шихту растирали в яшмовой ступе до классов ≤ 74 мкм. Плавку шихты (5–50 г) проводили в камерной печи при температуре 700–1300°C, в течение 1 ч на воздухе, с открытой поверхностью расплава в корундовых тиглях. По окончании экспериментов продукты плавления закаливали на стальной холодной плите. Потеря массы в опытах составляла 1.2–2.5 мас% при температуре до 1200°C, при температуре выше 1200°C потеря массы увеличивается до 3.0–4.0 мас%, что недопустимо, поскольку приводит к нарушению состава расплавов. Продукты плавления исследовали петрографическим методом в прозрачных и полированных шлифах с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5 (JEOL) и рентгеновским методом на дифрактометре ДРОН-2, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, идентификация фаз проводилась на основе базы данных Pcpdfwin-ICPDS.

Фильтрат, полученный после обработки фосфатно-солевого расплава HNO_3 (10%) и H_2SO_4 (13.0%), обрабатывали $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (11.1%) при температуре 90°C в течение 2 ч. После 12-часового отстаивания пульпу фильтровали на нутч-фильтре, сушили при 120°C до постоянной массы и затем прокаливали при 650°C в течение 2 ч. Полученный концентрат содержал 65.95% оксалатов РЗЭ. Для доизвлечения РЗЭ фильтрат нейтрализовали 4.5%-ным аммиачным раствором при pH 8.8–9.0 с получением пульпы гидроксидов РЗЭ. После фильтрации, сушки и прокаливания осадка при 650°C был получен концентрат гидроксидов, содержащий 9.04% РЗЭ и примеси оксидов Al_2O_3 , SiO_2 , MnO_2 . Для повышения содержания РЗЭ в концентрате оксалатов и гидроксидов и удаления из них примесей концентраты подверглись перекристаллизации [4].

Из силикатного расплава удаляли фосфатно-солевые шарики 10.0%-ным раствором H_2SO_4 с последующим разложением силикатного остатка раствором NaOH (15.0–20.0%). Кек выщелачивали раствором NaOH (15.0–20.0%) и после промывки дистиллированной водой слабым раствором HCl (5.0%). Нерастворимый остаток спекали с NaHCO_3 (1:1)

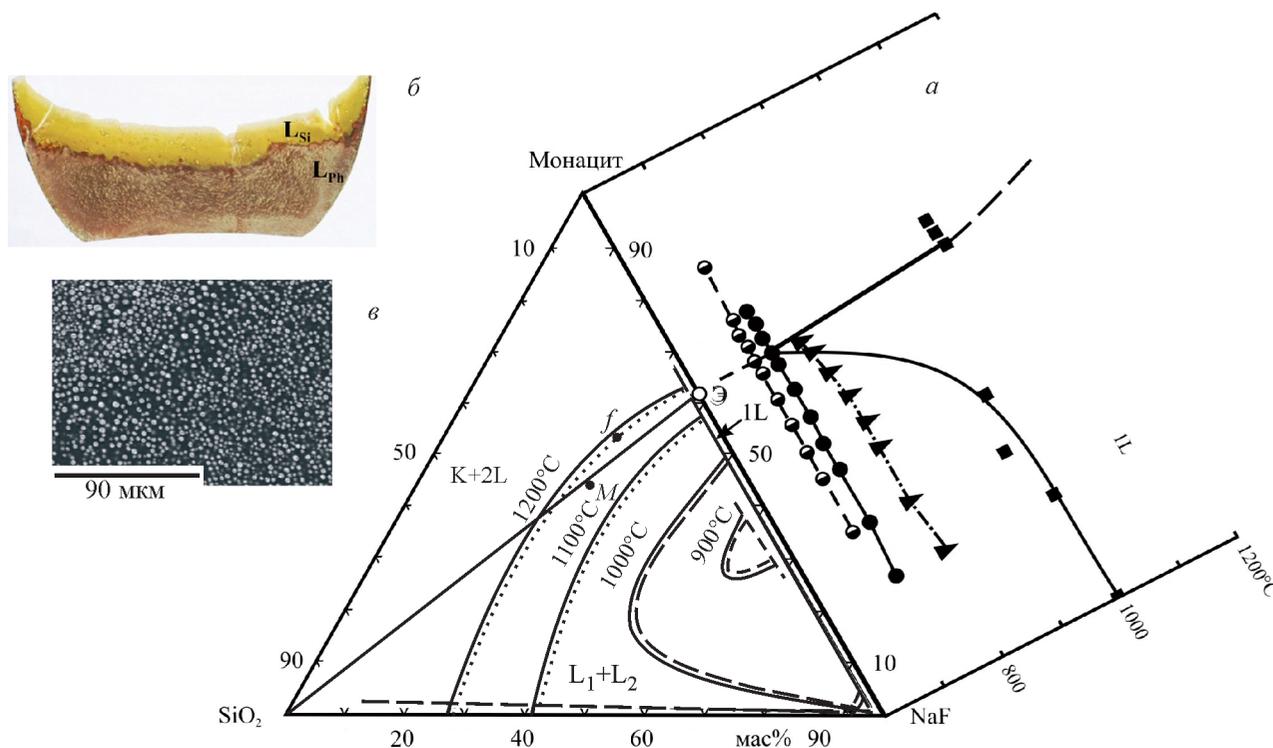


Рис. 1. Положение области несмешивающихся расплавов на диаграмме системы монацит– SiO_2 –NaF на изотермах 1200, 1100, 1000 и 900°C: 1L — один расплав, L1 + L2 — два несмешивающихся расплава, K + 2L — кристаллические фазы и два несмешивающихся расплава (а); образец с ликвацией расплавов: верхний слой — силикатный расплав L_{Si} , нижний слой — фосфатно-солевой расплав (L_{Ph}) (б); микроструктура закаленного силикатного расплава (L_{Si}), насыщенного мелкими каплями (d 1–3 мкм) фосфатно-солевого расплава (L_{Ph}) (в).

при 900°C в течение 2 ч, охлаждали и измельчали до фракции ≤ 74 мкм. Остаточное содержание P_2O_5 выщелачивали дистиллированной водой при 100°C при непрерывном перемешивании в течение 2 ч. В результате был получен ниобиевый промпродукт, содержащий $\leq 0.5\%$ P_2O_5 .

Содержание монацита, двойного фосфата P3Э и Na и ниобата P3Э в фосфатно-солевых шариках определяли методом планиметрирования.

Обсуждение результатов

Значения температур плавления шихты, полученные в результате экспериментальных исследований областей ликвации в системе монацит– SiO_2 –NaF, нанесены на основание правильной треугольной призмы в виде проекции изотермических сечений. При 1200°C площадь области несмешивающихся расплавов составила 50.0%, при 1100°C — 36.6%, при 1000°C — 20.0%, при 900°C < 5%. Количество NaF, необходимое для образования двух расплавов, увеличивается от 25.0% при 1200°C до 40.0–42.0% при 1100°C, до 50.0% при 1000°C и до 60.0% при 900°C (рис. 1). При температурах ниже 900°C область несмесимости не исследовалась, так как для реализации ликвационной плавки это теряет технологическое значение.

Полученные данные свидетельствуют о значительном влиянии температуры на расширение поля ликвации расплавов, которое происходит в сторону боковой грани монацит– SiO_2 при соответствующем снижении расхода NaF. Наиболее вероятно, что в системе монацит– SiO_2 в отсутствие NaF область ликвации расплавов будет находиться при температуре 1690–1700°C и составит 85.0–90.0% области жидкофазного состояния.

Верхний слой в случае ликвационной плавки шихты, содержащей (мас%): монацита — 58.0, SiO_2 — 20.0 и NaF — 22.0, — представлен силикатным расплавом (LSi), выход которого 42.0%, и нижний слой — фосфатно-солевым (LPh), выход которого 58.0% (точка f на рис. 1, *a*). В структуре закаленного силикатного расплава содержатся мелкие (d 1–3 мкм, реже до 10–150 мкм) капли фосфатно-солевого расплава (рис. 1, *в*). Для ликватов точки M [состав шихты (мас%): 42.78 монацита, 23.76 SiO_2 , 28.52 NaF, 4.92 Nb_2O_5], находящейся правее кривой, отделяющей область несмесимости от поля, где находятся кристаллические и две жидкие фазы, на микронзондовом анализаторе проанализирован состав несмешивающихся расплавов, определена их структура и химический состав фаз, слагающих каждый из расплавов.

Линия SiO_2 –Э разделяет диаграмму монацит– SiO_2 –NaF на два участка: выше и ниже линии SiO_2 –Э. Точка Э на боковой грани диаграммы монацит–NaF отвечает эвтектике, содержащей 62.0 мас% монацита + 38.0 мас% фторида натрия при 720°C. Выше линии SiO_2 –Э находится область составов, где первичной фазой кристаллизации фосфатно-солевого расплава является монацит. Нижний участок — область составов, где основными фазами являются двойной фосфат P3Э и Na^+ , фторидофосфат P3Э и Na^+ . Взаимная растворимость сосуществующих расплавов низкая и составляет ~5.0% (рис. 1). Расплавы значительно различаются по физическим свойствам (плотность, вязкость, степень кристалличности) и химическому составу.

Закаленный силикатный расплав (стекло) содержит значительное количество мелких капель-шариков фосфатно-солевого расплава, диаметр которых и расстояние между ними в среднем составляют ~1–3 мкм. В структуре силикатного расплава также присутствуют участки, где находятся крупные фосфатно-солевые шарики диаметром 20–150 мкм, окруженные зоной расплава, свободной от мелких капель солевого расплава (рис. 2, *a, б*). Вполне вероятно, что во время ликвационной плавки крупные капли солевого расплава поглощали мелкие капельки, и тем самым создавались зоны чистого силикатного расплава. Такая неоднородность расплава связана с малыми размерами шариков, их малой массой и высокой вязкостью силикатного расплава, что не позволяет им слиться с основным фосфатным слоем. Поэтому валовой химический состав силикатного стекла не отвечает составу силикатного расплава, равновесного с фосфатно-солевым расплавом. Подобное распределение капель в матрице позволило определить на микронзондовом анализаторе состав стекла и сопряженных крупных фосфатно-солевых шариков и рассчитать коэффициент распределения (K_p , мас%) компонентов между ними. Коэффициент распределения F^- и оксидов P3Э составил 0.7 и 1.25 соответственно. Фосфаты P3Э и F^- в основном концентрируются в фосфатно-солевых каплях (табл. 1).

Силикатное стекло было обработано слабым раствором H_2SO_4 (10.0%) при температуре 90–95°C в течение 2 ч при непрерывном перемешивании для определения количества фосфатно-солевых капель. При этом выщелачиваются фосфатно-солевые капли, которые составляют ~15.0% от массы силикатного расплава. Ниобиевая фаза остается в нерастворимом остатке.

Крупные капли фосфатно-солевого расплава (d 120–150 мкм) содержат 36.0% монацита, 12.0% ниобата P3Э, 52.0% двойного фосфата P3Э и Na^+ ,

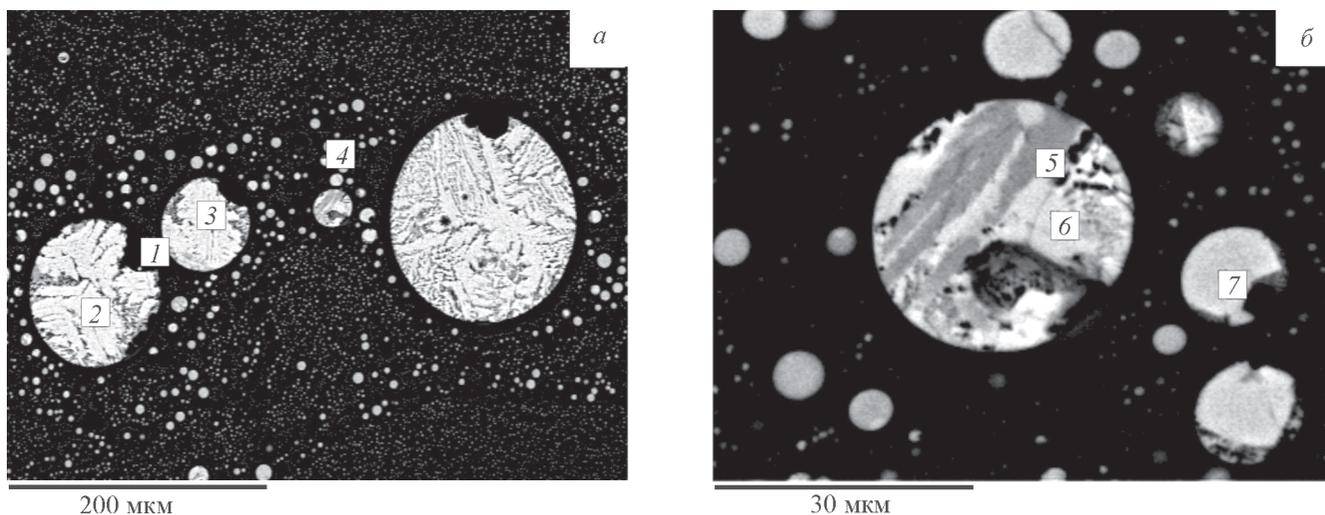


Рис. 2. Структура силикатного расплава: 1 — участок силикатного стекла, чистый от солевых капель; 2, 3 — крупные фосфатно-солевые капли; 4 — мелкие фосфатно-солевые капли в силикатной матрице (а); раскристаллизованная фосфатно-солевая капля: 5 — двойная соль фосфатов РЗЭ и Na; 6 — фторидофосфат РЗЭ и Na⁺, 7 — фторидофосфат РЗЭ и Na⁺; темное поле — силикатный расплав (б).

небольшую примесь (0.5–1.0%) Ce₂O₃ и мельчайшие капли ($d < 0.1$ мкм) силикатного расплава, находящиеся внутри фосфатно-солевых шариков (табл. 2). Обнаружение тех или иных фаз зависит от среза шлифа, участка расплава и той точки, которая анализируется на микрозондовом анализаторе (рис. 3, 4).

В фосфатах РЗЭ отсутствует Nb₂O₅, в то время как в них сосредоточено основное количество РЗЭ.

Фосфаты РЗЭ характеризуются собственным средним содержанием РЗЭ и отношением Ce₂O₃:La₂O₃. Силикатный расплав отличается наличием оксида ниобия и низким содержанием оксидов РЗЭ. Ниобиевая фаза характеризуется высоким содержанием оксидов РЗЭ и практически отсутствием P₂O₅ (табл. 2).

Перечисленные фазы обнаружены в крупных солевых шариках в стекле, насыщенном настолько

Таблица 1

Химический состав силикатного расплава и сопряженных капель фосфатно-солевого расплава

Компонент	Средний состав силикатного расплава (количество проанализированных образцов — 2)	Средний состав крупных капель фосфатно-солевого расплава (количество проанализированных образцов — 8)	Коэффициент распределения компонентов между силикатным и фосфатно-солевыми расплавами K_p
	мас%		
F ⁻	2.80	4.0	0.7
Na ⁺	12.75	7.9	1.6
SiO ₂	66.61	0.44	151.39
P ₂ O ₅	4.40	—	
PO ₄ ³⁻	—	15.66	
Nb ₂ O ₅	5.16	5.40	0.96
La ₂ O ₃	2.02	2.10	0.96
Ce ₂ O ₃	4.88	3.44	1.42
Pr ₂ O ₃	0.50	0.26	1.92
Nd ₂ O ₃	0.88	0.8	1.10
∑ оксидов РЗЭ	8.28	6.6	1.25
∑ фосфатов РЗЭ	—	60.0	
Ce ₂ O ₃ :La ₂ O ₃	2.42	1.64	

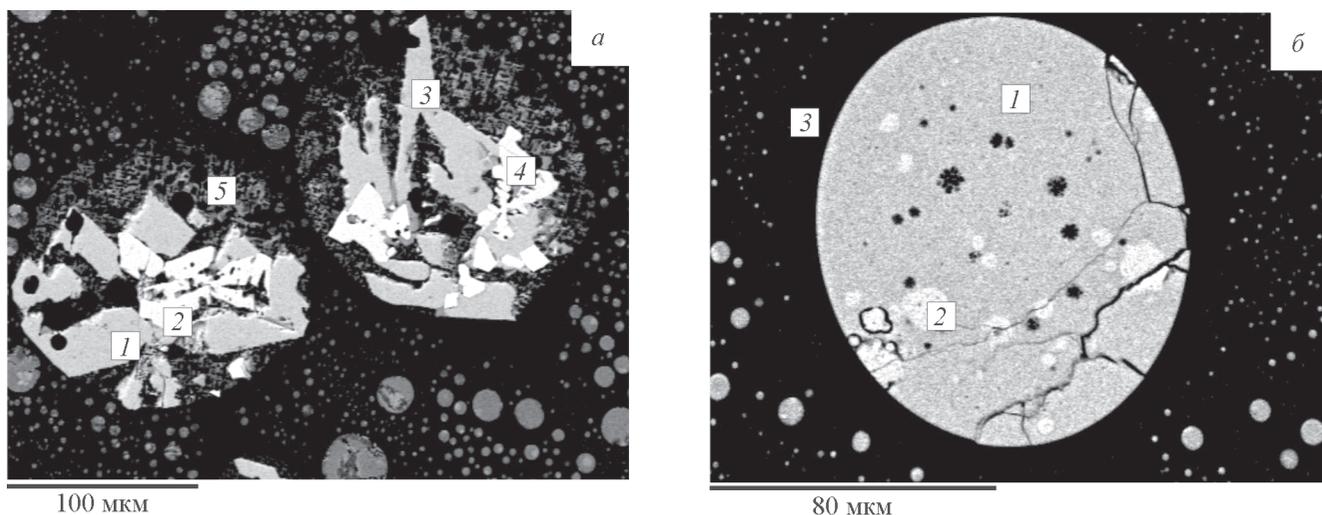


Рис. 3. Структура фосфатно-солевых капель в силикатном расплаве.

а: 1, 3 — монацит; 2, 4 — крестообразные кристаллы ниобата редких земель; 5 — двойной фосфат РЗЭ и Na; темное поле — силикатный расплав; *б:* 1, 2 — фторидофосфат РЗЭ и Na в крупных каплях ($d \sim 120\text{--}150$ мкм) фосфатно-солевого расплава, 3 — чистый участок силикатного стекла.

мелкими каплями фосфатно-солевого расплава, что определить их состав с помощью микрозондового анализатора невозможно. Отметим, что в сечение силикатного расплава (рис. 3, *а*) не попали фторидофосфаты РЗЭ и Na^+ (рис. 3, *б*; табл. 3).

Основное количество РЗЭ^{3+} в состав шариков фосфатно-солевого расплава вносят фосфаты РЗЭ; Nb_2O_5 в балансе распределения компонентов фосфатно-солевого расплава находится только за счет ниобата РЗЭ (табл. 3).

В силикатном расплаве 0.81% Nb_2O_5 , 0.96% оксидов РЗЭ и 9.0% фосфатов РЗЭ приходится на фосфатно-солевые шарики, остальное количество Nb_2O_5

и оксидов РЗЭ приходится на силикатную матрицу (табл. 4).

Фосфатно-солевой расплав обладает иным строением по сравнению с силикатным: он всегда раскристаллизован и содержит фосфаты РЗЭ, мелкие силикатные шарики, примесь Ce_2O_3 , а также ниобат РЗЭ (рис. 4, табл. 5). Химический и фазовый состав фосфатов РЗЭ фосфатно-солевых шариков практически не отличается от состава фосфатно-солевого расплава.

Размеры силикатных шариков, их сгустков и образований неправильной формы, которые не слились с основным слоем силикатного расплава,

Таблица 2

Фазовый состав фосфатно-солевых шариков, находящихся в силикатном расплаве, и распределение в них компонентов

Фазовый состав	Выход фазы, %		
	монацит (выход, γ — 36.0 мас%)	Двойной фосфат РЗЭ и Na (выход, γ — 52.0 мас%)	Ниобат РЗЭ (выход, γ — 12.0 мас%)
Σ оксидов РЗЭ	—	—	53.75
Σ фосфатов РЗЭ	100.0	58.3	—
P_2O_5	—	—	—
Nb_2O_5	—	—	45.0
F^-	—	7.7	—
Na^+	—	14.65	—
PO_4^{3-}	—	18.8	—
SiO_2	—	0.55	1.25

Таблица 3
Химический состав силикатного расплава и состав редкоземельных фаз
в структуре шариков фосфатно-солевого расплава

Компонент	Силикатный расплав (количество проанализированных образцов – 2), мас%	Фосфатно-солевой расплав, мас%			
		монацит (количество проанализированных образцов — 2)	двойной фосфат РЗЭ и Na (количество проанализированных образцов — 2)	фторидофосфат РЗЭ и Na (количество проанализированных образцов — 7)	ниобиевая фаза, ниобат РЗЭ (количество проанализированных образцов — 2)
F ⁻	2.8	—	—	15.4	—
Na ⁺	12.75	—	17.2	18.85	—
SiO ₂	66.61	—	—	0.55	1.25
P ₂ O ₅	4.40	—	—	—	—
PO ₄ ³⁻	—	—	23.8	—	—
Nb ₂ O ₅	5.16	—	—	—	45.0
La ₂ O ₃	2.02	—	—	—	11.40
Ce ₂ O ₃	4.88	—	—	—	28.60
Pr ₂ O ₃	0.50	—	—	—	3.05
Nd ₂ O ₃	0.88	—	—	—	10.70
Σ оксидов РЗЭ	8.28	—	—	—	53.75
Σ фосфатов РЗЭ	—	100.0	59.0	65.2	—
Ce ₂ O ₃ :La ₂ O ₃	2.42	—	—	—	2.5

могут составлять 0.1–500 мкм. Ниобиевая фаза в фосфатно-солевом расплаве по составу значительно отличается от ниобиевой фазы, присутствующей в фосфатно-солевых шариках, более высоким содержанием Nb₂O₅ (62%), пониженным содержанием оксидов РЗЭ (17.0%) и наличием Na₂O (11.0%). По мольному соотношению Na₂O:оксиды РЗЭ:Nb₂O₅ (3:1:4) ниобиевая фаза фосфатно-солевого расплава ближе всего соответствует щелочному редкоземельному пирохлору. Выделенная в качестве отдельного промпродукта ниобиевая фаза представ-

ляет собой сырье для получения ниобиевых соединений.

По мере кристаллизации монацита фосфатно-солевой расплав обогащается F⁻ и Na⁺, и к монациту присоединяются кристаллы двойного фосфата РЗЭ и Na⁺ и фторидофосфата РЗЭ и Na⁺. Двойной фосфат РЗЭ и Na⁺ и фторидофосфат РЗЭ и Na⁺ кристаллизовались после выделения кристаллов монацита в узком интервале температур (рис. 1, а; 4, а–г). Первыми из расплава выделялись кристаллы монацита удлиненной таблитчатой формы (точки 1, рис. 4, а, б),

Таблица 4
Баланс распределения компонентов между силикатным расплавом и фосфатно-солевыми шариками

Фаза	Компоненты, отн%					
	F ⁻	PO ₄ ³⁻	Σ оксидов РЗЭ	Σ фосфатов РЗЭ	SiO ₂	Nb ₂ O ₅
Силикатная матрица (выход, γ — 85.0 мас%)	79.9	—	87.7	—	99.94	99.19
Фосфатно-солевые шарики (выход, γ — 15.0 мас%)	20.1	100.0	12.3	100.0	0.066	0.81
Σ	100	100	100	100	100	100

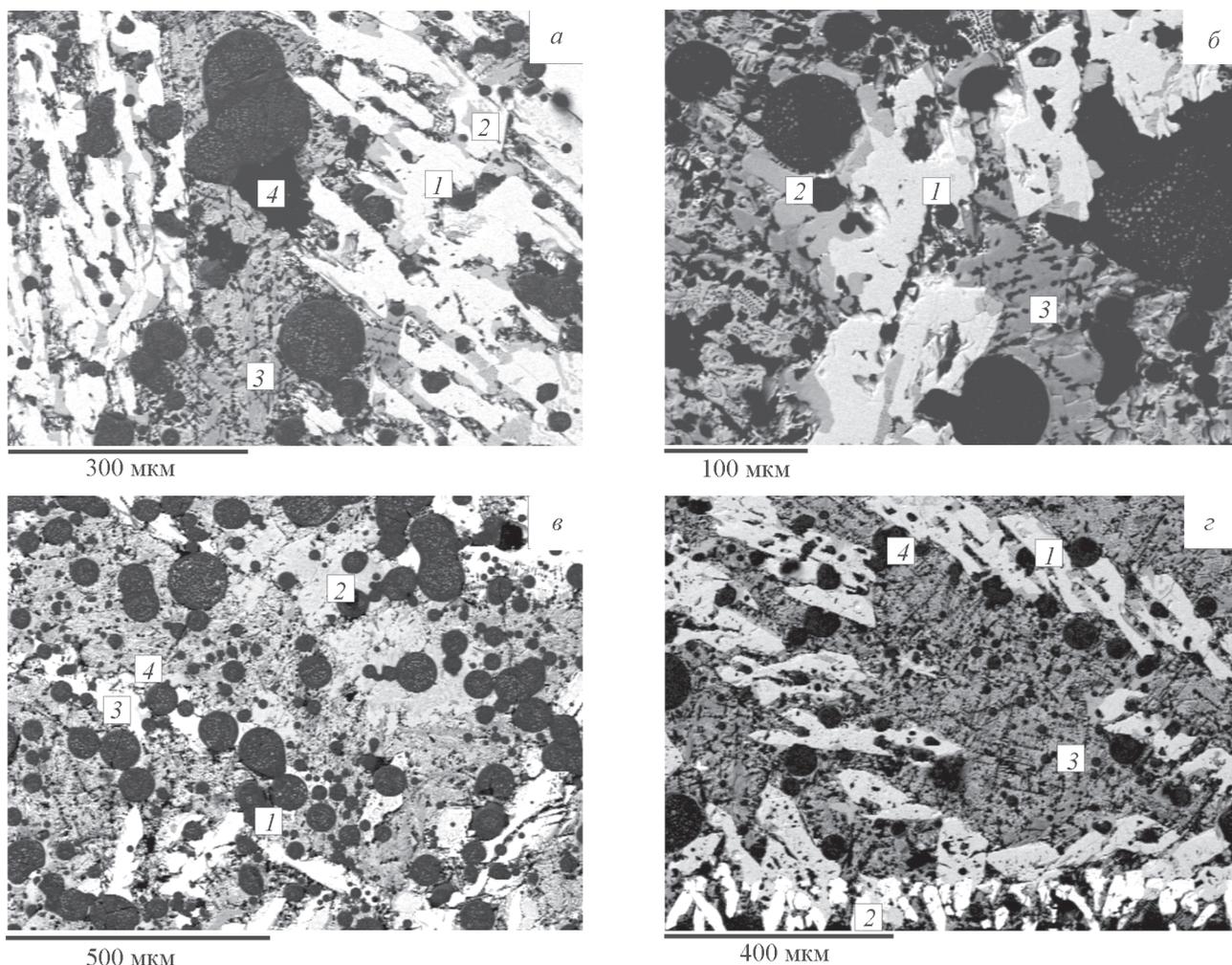


Рис. 4. Кристаллические фазы в фосфатно-солевом расплаве.

а: 1 — монацит; 2 — фаза, богатая ниобием; 3 — двойной фосфат РЗЭ и Na; 4 — силикатный шарик; *б:* 1 — монацит; 2 — фаза, богатая ниобием; 3 — двойной фосфат РЗЭ и Na; 4 — силикатный шарик; *в:* 1 — силикатный шарик; 2 — фторидофосфат РЗЭ и Na; 3 — монацит; 4 — двойной фосфат РЗЭ и Na; *г:* 1 — монацит, 2 — Ce_2O_3 , 3 — фторидофосфат РЗЭ и Na, 4 — силикатный шарик.

в ассоциации с которыми находится фаза, богатая ниобием, ниобат РЗЭ (точки 2, рис. 4, *а, б*).

Содержание силикатных шариков и ниобиевой фазы в фосфатно-солевом расплаве определяли путем последовательной обработки расплава слабым раствором HNO_3 (10.0%) и H_2SO_4 (10.0%) при температуре 80–90°C, по 2 ч в каждой, при непрерывном перемешивании. В результате установлено, что 74.0–75.0% компонентов фосфатно-солевого расплава растворяется в слабых растворах минеральных кислот. Нерастворимый остаток, состоящий из силикатных шариков, скоплений и сгустков и ниобата РЗЭ, составил 25.0–26.0%. В фосфатно-солевом расплаве основная часть ниобия находится в составе ниобата РЗЭ, доля которого составляет ~9.0%, и в меньшем количестве — в составе силикатных шариков. Фосфаты РЗЭ находятся в составе фосфатно-солевой

матрицы, часть РЗЭ в виде оксидов находится в составе ниобата РЗЭ (табл. 5).

Поскольку силикатные шарики в структуре фосфатно-солевого расплава составляют 25.0%, а фосфатная матрица — 75.0%, согласно расчету распределения компонентов по фазам основная доля F^- , Na^+ , PO_4^{3-} и PZЭ^{3+} в балансе приходится на фосфаты РЗЭ. Кремнезем практически полностью находится в силикатных шариках; 82.3% Nb_2O_5 — за счет ниобата РЗЭ и 17.7% Nb_2O_5 — за счет силикатных шариков (табл. 6).

Распределение РЗЭ (оксиды/фосфаты) и Nb_2O_5 в силикатном и фосфатно-солевом расплавах свидетельствует о том, что фосфатно-солевой расплав представляет собой продукт для производства РЗЭ, силикатный расплав — для производства соединений ниобия (табл. 7).

Таблица 5
Средний химический состав фаз, составляющих фосфатно-солевой слой

Компонент	Силикатные шарики (количество проанализированных образцов — 5)	Редкоземельные фазы, мас%			
		монацит (количество проанализированных образцов — 4)	двойной фосфат РЗЭ и Na (количество проанализированных образцов — 3)	фторидофосфат РЗЭ и Na (количество проанализированных образцов — 4)	ниобат РЗЭ (количество проанализированных образцов — 3)
F ⁻	3.14	—	—	11.38	1.83
Na ⁺	12.50	—	17.26	13.78	12.19
SiO ₂	67.5	—	—	—	4.83
P ₂ O ₅	4.24	—	—	—	—
PO ₄ ³⁻	—	—	23.84	—	—
Nb ₂ O ₅	4.85	—	—	—	62.63
La ₂ O ₃	2.06	—	—	—	3.87
Ce ₂ O ₃	4.14	—	—	—	12.35
Pr ₂ O ₃	0.28	—	—	—	—
Nd ₂ O ₃	1.29	—	—	—	2.30
∑ оксидов РЗЭ	7.77	—	—	—	18.52
∑ фосфатов РЗЭ	—	100.0	58.9	74.8	—
Ce ₂ O ₃ :La ₂ O ₃	2.0	—	—	—	3.20

Таблица 6
Баланс распределения компонентов между фосфатной матрицей и силикатными шариками

Фаза	Компонент, отн%					
	F ⁻	Na ⁺	оксиды РЗЭ	PO ₄ ³⁻	SiO ₂	Nb ₂ O ₅
Фосфатная матрица (выход, γ — 75.0 мас%)	71.4	75.9	68.3	97.0	1.8	82.3
Силикатные шарики (выход, γ — 25.0 мас%)	28.6	24.1	31.7	3.0	98.2	17.7
∑	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

Таблица 7
Баланс распределения РЗЭ и Nb₂O₅ в силикатном и фосфатно-солевом расплавах

Компонент	Силикатный расплав, отн%			Сумма, %	Фосфатно-солевой расплав, отн%			Сумма, %
	силикатная матрица (выход, γ — 85.0 мас%)	фосфат- но-солевые шарики (выход, γ — 13.2 мас%)	ниобат РЗЭ (выход, γ — 1.8 мас%)		силикатная матрица (выход, γ — 25.0 мас%)	фосфат- но-солевые шарики (выход, γ — 66.0 мас%)	ниобат РЗЭ (выход, γ — 9.0% мас%)	
∑ оксидов РЗЭ	87.7	—	12.3	100.0	60.9	—	39.1	100.0
∑ фосфатов РЗЭ	—	100.0	—	100.0	—	100	—	100.0
Nb ₂ O ₅	99.19	—	0.81	100.0	22.32	—	77.68	100.0

Выводы

Метод ликвационной плавки может быть использован для переработки многокомпонентных, тонкозернистых, с большим количеством шламов руд Томторского месторождения. Для получения контрастных несмешивающихся расплавов (солевой и силикатный) предложено вводить в состав шихты фторид натрия. Очевидно, что метод ликвационной плавки позволяет заменить сернокислотный и щелочной методы переработки монацито-ниобиевых руд. Потери полезных компонентов (РЗЭ и ниобий) при ликвационной плавке меньше, чем при традиционных методах (сернокислотный и щелочной). Фосфатно-солевой расплав предлагается обрабатывать раствором азотной и щавелевой кислот с получением оксалатов РЗЭ. Силикатный расплав служит источником производства феррониобия карботермическим методом.

Благодарности

Автор выражает благодарность сотрудникам ОИВТ РАН: к.ф.-м.н. Т. И. Бородиной, с.н.с. лаборатории ударных волн в конденсированных средах за выполнение рентгенофазового анализа; Г. Е. Вальяно, с.н.с. лаборатории ударных волн в конденсированных средах за выполнение анализов на электронном микроскопе; к.х.н. Р. В. Кулумбегову, с.н.с. лаборатории газотурбинных технологий за помощь в редактировании рукописи.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 17-08-00583.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Делицын Леонид Михайлович, д.г.-м.н.,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-5684-6115>

Список литературы

- [1] *Делицын Л. М.* Механизм ликвации в природных и технологических силикатно-солевых расплавах — концентраторах редких земель и ниобия. М.: ГЕОС, 2018. С. 344–390.
- [2] *Толстов А. В., Похиленко Н. П.* Перспективы освоения Томторского месторождения комплексных ниобий-редкоземельных руд // Экономика и организация промышленного производства. 2012. № 11. С. 17–27.
- [3] *Серебренников В. В.* Химия редкоземельных элементов. Т. 2. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1961. С. 202–214.
- [4] *Черемесина О. В.* Опытнo-промышленная установка для извлечения соединений редкоземельных металлов из растворов фосфорной кислоты // Цв. металлы. 2009. № 12. С. 45–52.
- [5] *Поляков Е. Г., Нечаев А. В., Смирнов А. В.* Металлургия редкоземельных металлов. М.: Металлургия, 2018. С. 166–172; 203–229; 232–354.
- [6] *Лихникевич Е. Г., Ожогина Е. Г., Астахова Ю. М., Фатов А. С.* Влияние минерального состава пироклор-монацит-крандаллитовых руд на технологические показатели их переработки // Золото и технологии. 2016. № 4 (34). С. 68–71.
- [7] *Сарычев Г. А., Тарасов А. В., Косынкин В. Д., Трубаков Ю. И., Смирнов К. М.* Разработка промышленной технологии переработки руд месторождения Томтор // Материалы междунар. науч.-практ. конф. «Актуальные вопросы получения и применения РЗМ и РМ — 2017». Москва, 21–22 июня 2017 г. М.: ОАО «Институт «ГИНЦВЕТМЕТ», 2017. С. 108–117.
- [8] *Делицын Л. М., Мелентьев Г. Б., Толстов А. В., Магазина Л. О., Самонов А. Е.* Технологические проблемы Томтора и их решение // Редкие Земли. 2015. № 2 (5). С. 164–179.