

УДК 669.2/.+669.293/.296.+ 661.865

DOI: 10.15372/KhUR20150306

Особенности процессов пирометаллургической переработки полиметаллических руд Чуктуконского месторождения (Красноярский край)

М. В. ПАВЛОВ¹, И. В. ПАВЛОВ¹, В. Ф. ПАВЛОВ², О. В. ШАБАНОВА¹, А. В. ШАБАНОВ²¹СКТБ “Наука” Красноярского научного центра Сибирского отделения РАН, проспект Мира, 53, Красноярск 660049 (Россия)

E-mail: pavlov@akadem.ru

²Красноярский научный центр Сибирского отделения РАН, Академгородок, 50, Красноярск 660036 (Россия)

(Поступила 17.09.14; после доработки 24.10.14)

Аннотация

Рассмотрены особенности пирометаллургической переработки редкометалльных, практически необогатимых руд Чуктуконского месторождения (Красноярский край). Для обогащения редкоземельных металлов (РЗМ) предложено применять глубокое восстановительное плавление руды с использованием бурого угля в качестве восстановителя. В процессе восстановительного плавления проведено разделение расплава на металлическую и вспененную силикатную часть, обогащенную РЗМ. Проанализировано распределение железа, марганца, ниобия, титана и РЗМ в металлической и шлаковой частях расплава. Отмечаются особенности в поведении железа при восстановительном плавлении. Показано, что обогащение силикатной части расплава редкоземельными оксидами происходит в полном соответствии с термодинамическими расчетами. С использованием электронного микроскопа ТМ-3000 методом картирования проанализирована связь лантана с церием и неодимом. Образующиеся лантан-цериевые ассоциаты (зародыши) наблюдаются как в стеклофазе, так и во вспененном материале (пеносиликате) в виде отдельных фаз. Показана возможность выщелачивания редкоземельных металлов слабым раствором серной кислоты, которое осложняется образованием геля кремниевой кислоты.

Ключевые слова: редкометалльные руды, восстановление, разделение расплава, пеносиликат, кислотное выщелачивание, щавелевая кислота, концентрат РЗМ

ВВЕДЕНИЕ

Руды Чуктуконского месторождения (Красноярский край) оксидные железомарганцевые, содержат 3–7 % редкоземельных оксидов в виде фосфатов и 0.5–1 % оксида ниобия [1–4]. По данным рентгенофлуоресцентного, электронно-микроскопического, рентгенофазового анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии, руды комплексные, практически необогатимы из-за высокой дисперсности минеральных составляющих и их взаимной срощенности. Переработка таких руд требует новых подходов и технологических

решений. Одним из перспективных подходов может стать глубокое восстановительное плавление с разделением расплава на металлическую и вспененную силикатную части [5]. Минеральная твердая пена, концентрирующая РЗЭ, не входящие в кремнекислородный каркас [6], имеет более развитую поверхность, что позволяет выщелачивать РЗЭ более слабыми растворами минеральных кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования отобраны пробы руды Чуктуконского месторождения. Плавление

руды осуществлялось в индукционной печи КИТ-25 по методике, описанной в работе [7]. Шихта засыпалась в графитовый тигель, нагревалась в течение 1 ч до температуры 1500–1550 °С и выдерживалась еще в течение 1 ч с отбором проб на химический анализ через каждые 10 мин. Немолотый вспененный материал обрабатывался серной кислотой (концентрация 8 %) в количестве 0.5 л на 100 г пеносиликата.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Данные по изменению содержания Fe_2O_3 , MnO , TiO_2 , NbO в расплаве в зависимости от времени восстановления представлены на рис. 1.

Видно, что при восстановлении руды бурым углем в металлическую фазу переходит главным образом железо в течение первых 90 мин с момента включения плавильной печи. Фосфор частично возгоняется с газовой фазой, частично перераспределяется между металлической и силикатной частями расплава. Проба металла, отобранная при этих условиях, имеет следующий состав, мас. %: Mg 0.151, Al 0.493, Si 1.02, P 3.73, S 0.474, Ca 0.174, V 0.168, Mn 2.13, Fe 90.5, Nb 0.263, Cr 0.215, W 0.114, Ti 0.16. Титан, марганец и ниобий преимущественно остаются в шлаке. Процесс восстановления интенсивно и глубоко протекает при 1550–1600 °С и времени выдержки расплава при этой температуре более 110 мин (см. рис. 1). Резкое уменьшение количества марганца, ниобия и титана (см. рис. 1) свиде-

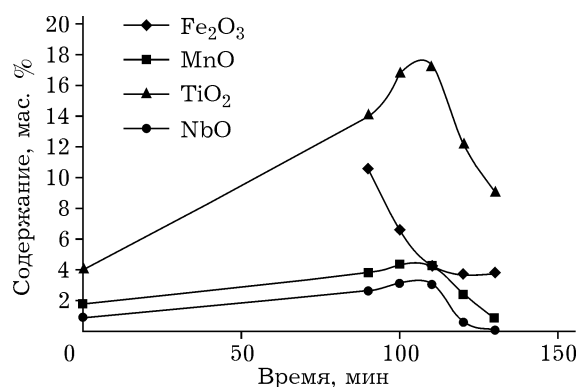


Рис. 1. Изменение содержания Fe_2O_3 , MnO , TiO_2 , NbO в силикатной части расплава в зависимости от времени восстановления.

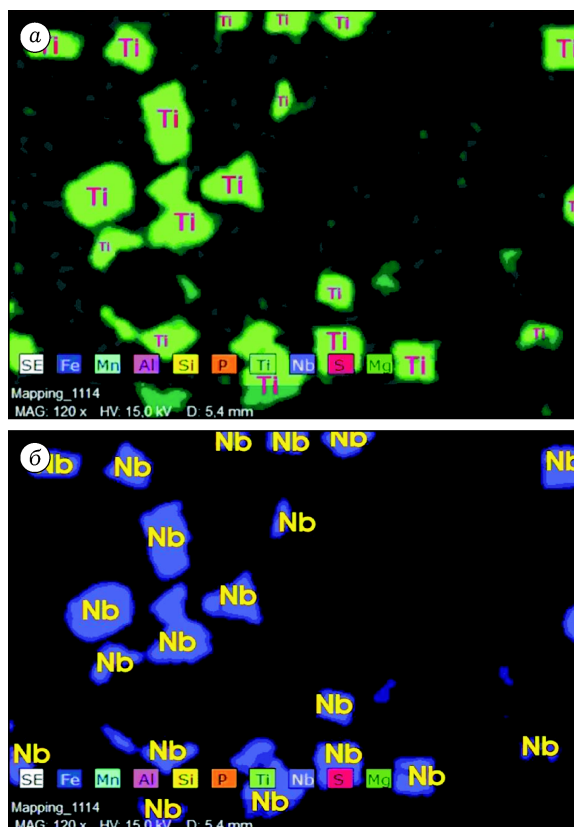


Рис. 2. Микрофотографии частиц титана (а) и ниобия (б) на поверхности металлической фазы.

тельствует об их переходе в металлическую фазу. Синхронное уменьшение содержания этих элементов в расплаве указывает на взаимосвязь между ними, что подтверждается результатами их электронно-микроскопического картирования.

Из данных рис. 2 следует, что частицы ниобия ассоциированы с частицами титана. Проведенные исследования восстановительного плавления Чуктуконской руды свидетельствуют, как и ранее [8], о практически полном переходе в металлическую фазу железа, фосфора, марганца, титана и ниобия. В силикатной части расплава концентрация РЗМ, щелочноземельных металлов, алюминия и тория возрастает. Изменение содержания РЗМ в силикатной части расплава в процессе восстановительного плавления показано на рис. 3.

Резкое уменьшение содержания оксидов ниобия, титана и марганца совпадает с интенсивным образованием карбида кремния, взаимодействующего с ними в расплаве по реакциям

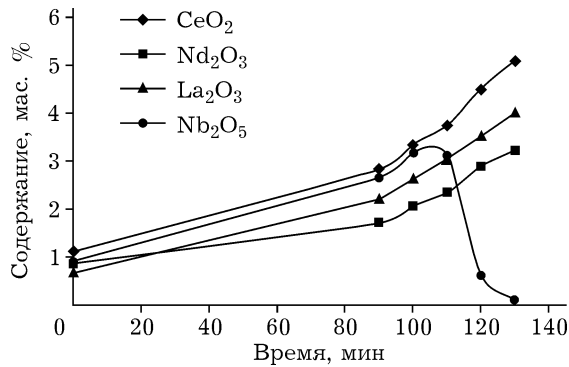


Рис. 3. Зависимость изменения содержания CeO_2 , Nd_2O_3 , La_2O_3 и Nb_2O_5 от времени выдержки расплава в процессе восстановительного плавления.

$3\text{NbO} + \text{SiC} = 3\text{Nb} + \text{CO} + \text{SiO}_2 \quad \Delta G_1^0 = 302.06 - 0.1809T$
 $3\text{MnO} + \text{SiC} = 3\text{Mn} + \text{CO} + \text{SiO}_2 \quad \Delta G_2^0 = 256.95 - 0.1781T$
 $\text{TiO}_2 + \text{C} + \text{SiC} = \text{TiSi} + 2\text{CO} \quad \Delta G_3^0 = 656.48 - 0.3575T$
 $3\text{FeO} + \text{SiC} = 3\text{Fe} + \text{SiO}_2 + \text{CO} \quad \Delta G_4^0 = -157.41 - 0.1119T$

Образующийся карбид кремния в расплаве играет роль агента-транспортера, поэтому элементы выводятся в металлическую фазу, а силикатная часть расплава обогащается РЗМ (см. рис. 3, 4).

На электронно-микроскопическом снимке, выполненном с использованием электронного микроскопа ТМ 3000 (см. рис. 4), видно скопление белых пластин размером от 1 до 10 мкм. Картирование РЗМ показывает, что лантан ассоциирован с церием. Обнаруженные лантан-цериевые зародыши находятся в виде

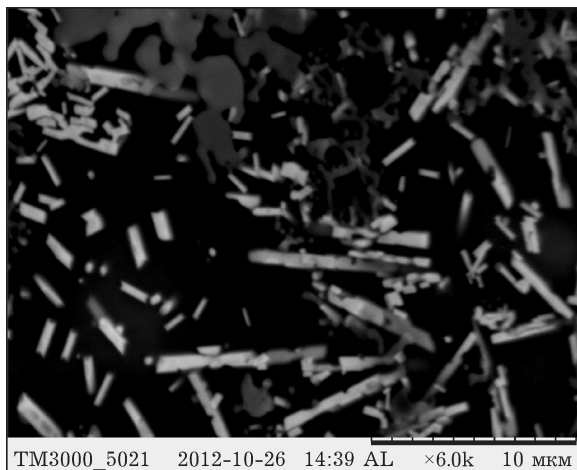


Рис. 4. Электронно-микроскопический снимок образца стекла силикатного расплава.

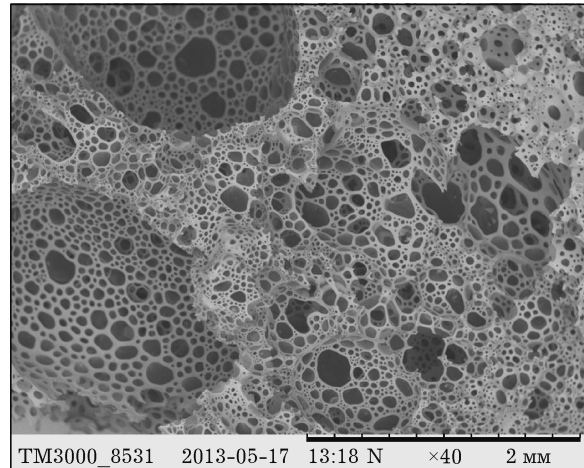


Рис. 5. Электронно-микроскопический снимок пористого материала пеносиликата.

примесных фаз в структуре стекла, что свидетельствует об их плохой растворимости [6]. Отсутствие прочных связей ионов лантана и церия с элементами структуры кремнекислородного каркаса будет способствовать их преимущественному выщелачиванию. На скорость выщелачивания РЗМ также будет влиять удельная поверхность стекла, возрастающая при его вспенивании. Показано, что при выливание расплава в воду образуется вспененный материал пеносиликат (рис. 5). Видно, что максимальный размер пор пеносиликата достигает 150–200 мкм. Материал представляет собой губку из множества пористых слоев губку, причем размеры между слоями примерно равны диаметру пор. Разрушение слоев

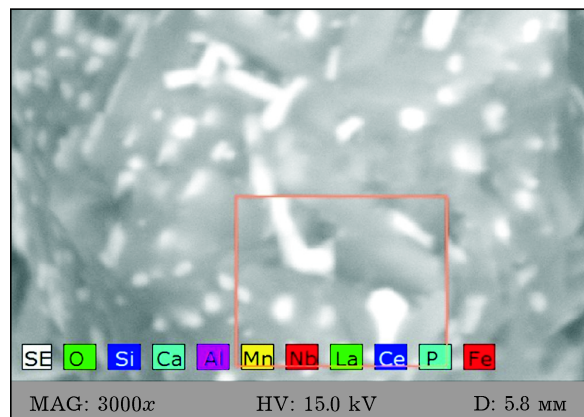


Рис. 6. Электронно-микроскопический снимок образца пеносиликата.

пеносиликата обусловлено резким охлаждением расплава.

Как и в стекле, в пеносиликате наблюдаются зародыши РЗМ (рис. 6), в которых лантан ассоциирован с церием и неодимом.

Полученный материал пригоден для вскрытия 5–15 % растворами минеральных кислот.

Для выщелачивания РЗМ использован пеносиликат, состав которого определен с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра Ranger 2, мас. %: Na_2O 0.294, MgO 1,98, Al_2O_3 9.14, SiO_2 26.4, SO_3 1.42, Cl 0.445, K_2O 0.911, CaO 45.2, TiO_2 3.67, Cr_2O_3 1.06, MnO 0.272, Fe_2O_3 0.528, SnO_2 0.147, оксиды РЗМ 8.533.

Немолотый материал обрабатывался серной кислотой (концентрация 8 %) в количестве 0.5 л на 100 г пеносиликата. Нерастворимый осадок (преимущественно гипс и кремнезем) отфильтровывали, а в фильтрат добавляли щавелевую кислоту для осаждения РЗМ. Гелеобразование кремнезема затрудняет фильтрацию, поэтому эффективность выщелачивания по чистым оксидам РЗЭ составила всего 52 %. Химический состав осажденного концентрата РЗМ определен по данным рентгенофлуоресцентного анализа, мас. %: SiO_2 14.4, La_2O_3 13.7, CeO_2 11.7, Nd_2O_3 8.69, CaO 7.38, Al_2O_3 6.22, Cr_2O_3 5.16, MgO 2.71, TiO_2 2.66, Y_2O_3 2.53, Sm_2O_3 2.00, ZrO_2 0.44, Nb_2O_5 0.17, остальное 22.24.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрены особенности процессов пирометаллургической переработки руд Чуктуконского месторождения с получением сплава железа и РЗМ концентрата. Установлено следующее:

– скорость перехода марганца, титана и ниобия в металлическую фазу возрастает только после образования в шлаковом расплаве карбида кремния;

– карбид кремния участвует в транспортных реакциях восстановления титана, марганца, ниобия;

– образование карбида кремния является необходимым условием поризации шлакового расплава;

– зародыши РЗМ находятся в стеклофазе и в пеносиликате в виде отдельных фаз;

– выщелачивание РЗМ из вспененного материала возможно с использованием 8 % раствора серной кислоты;

– гелеобразование кремнезема влияет на эффективность выщелачивания РЗМ;

– получен концентрат, содержащий около 40 % редкоземельных металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Ломаев В. Г., Ломаева Н. В. // Сб. «Геология и полезные ископаемые Красноярского края». Красноярск: КНИИГиМС, 2006. Вып. 7. С. 20–24.
- 2 Ломаев В. Г., Кузьмин В. И. // Разведка и охрана недр. 2004. № 6. С. 23–26.
- 3 Ломаев В. Г., Кузьмин В. И. Отчет с подсчетом запасов Чуктуконского месторождения по состоянию на 01.01.2006 г. Гос. рег. №16-01-51/21. Кн. 1. С. 65–69.
- 4 Кузьмин В. И., Ломаев В. Г., Пашков Г. Л., Кузьмина В. Н. // Цв. металлы. 2006. № 12. С. 62–68.
- 5 Павлов М. В., Шабанов В. Ф., Павлов В. Ф. // Химия уст. разв. 2012. Т. 20, № 4. С. 443–448.
- 6 Аппен А. А. Химия стекла. Л.: Химия, 1974. 350 с.
- 7 Павлов В. Ф. Физические основы технологии получения новых материалов с заданными свойствами на основе создания системы комплексного использования техногенного и нерудного сырья. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. 191 с.
- 8 Кузьмин В. И., Пашков Г. Л., Кузьмина В. Н., Калякин С. Н., Дорохова Л. И., Павлов В. Ф., Ломаев В. Г. // Химия уст. разв. 2010. Т. 18, № 3. С. 331–338.