

УДК 669.2/. +669.293/.296. +661.865/. +622.349.3

DOI: 10.15372/ChUR2022383

EDN: OPOMNX

Влияние параметров охлаждения расплава редкометалльной чуктуконской руды на состав силикатной и металлической фаз

В. Ф. ПАВЛОВ¹, М. В. ПАВЛОВ¹, О. В. ШАБАНОВА¹, В. И. КУЗЬМИН², В. Ф. ШАБАНОВ²¹СКТБ “Наука” КНЦ СО РАН,
Красноярск (Россия)

E-mail: pavlov@akadem.ru

²Федеральный исследовательский центр “Красноярский научный центр СО РАН”,
Красноярск (Россия)

(Поступила 01.12.20; после доработки 30.11.21)

Аннотация

Методами электронной микроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа исследовано влияния параметров охлаждения расплава, полученного при восстановительной плавке чуктуконской редкометалльной руды, на состав образующихся силикатной и металлической фаз. Установлены условия восстановления руды и охлаждения полученного расплава, обеспечивающие преимущественный переход железа, марганца, ниобия и титана в металлическую фазу и концентрирование редкоземельных элементов в силикатной фазе, что важно для последующих стадий переработки руды. При относительно быстром охлаждении расплава шлаковая и металлическая части системы однородны. В отличие от этого, при медленном снижении температуры в обеих частях системы наблюдается формирование нескольких фаз различного химического состава.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, восстановительное плавление, силикатный расплав, марганец, титан, ниобий, фосфор, электронная микроскопия, рентгенофлуоресцентный анализ

ВВЕДЕНИЕ

Чуктуконское редкометалльное месторождение (Красноярский край) является одним из крупнейших потенциальных сырьевых источников редкоземельных элементов (РЗЭ) в России. Прогнозные ресурсы месторождения составляют 155 млн т руд при среднем содержании оксидов РЗЭ 4.15 % [1].

Руды представлены преимущественно оксидами и гидроксидами железа и марганца (лимонит, пиролюзит, псиломелан). Редкоземельные металлы входят в состав алюмофосфатного минерала флоренсита, а ниобий – пироклора [2–4]. Минералы в руде отличаются исключительной дисперсностью и сроценностью. Это делает не-

возможным применение традиционных подходов к переработке чуктуконских руд, основанных на выделении на первой стадии редкоземельных концентратов обогатительными методами [5, 6]. Новым подходом переработки таких руд является углетермическое восстановление фосфора, содержащегося в ортофосфатах лантаноидов, на первом этапе переработки с последующим выщелачиванием обезфосфоренного концентрата минеральными кислотами [7–9]. В работе [10] рассмотрена восстановительная плавка руды Чуктуконского месторождения с разделением расплава на металлическую и силикатную фазы, показана возможность использования пирометаллургического метода восстановительного плавления для удаления железа и получения редкозе-

мельного шлакового концентрата. Первоначально способ разрабатывался для получения новых материалов с заданными свойствами из золошлаковых отходов [11]. В дальнейшем этот подход использован нами [12, 13] для переработки рудного и нерудного сырья с разделением полученного расплава в процессе плавления на металлическую и химически активную силикатную часть, не содержащую железа и перспективную для выщелачивания слабым раствором минеральных кислот [14]. Установлено, что в процессе восстановительного плавления происходит разделение расплава на силикатную и металлическую часть.

Цель настоящей работы – исследование методами электронной микроскопии и рентгенофлуоресцентной спектроскопии влияния параметров охлаждения восстановленного расплава редкометаллической руды на формирование элементного состава фаз металла и шлака.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для эксперимента были использованы пробы руды Чуктуконского месторождения (Красноярский край), предоставленные Красноярским научно-исследовательским институтом геологии и минерального сырья. По данным рентгенофлуоресцентного, электронно-микроскопическо-

го, рентгенофазового анализов и дифференциальной сканирующей калориметрии, руды являются комплексными. Восстановительную плавку руды проводили на усредненной пробе. В качестве восстановителя использовался бурый уголь с размером зерен до 10 мм и зольностью 7 %. Количество бурого угля рассчитывалось из необходимого стехиометрического соотношения для восстановления оксида железа(III). Плавление осуществлялось в индукционной печи КИТ-25 (Россия).

Проба для рентгенофлуоресцентного анализа отбиралась в количестве 4 г расплава, измельчалась на дисковом истирателе ЛДИ-3 (Россия) до крупности 30 мкм, тщательно перемешивалась в фарфоровой ступке с порошком борной кислоты в таком же количестве, после чего формовались образцы диаметром 40 мм при усилии прессования 100 кН.

Для исследований методом электронной микроскопии отбирались параллельно образцы шлакового расплава в виде капель на металлическую поверхность.

Химический состав образцов определяли по методике рентгенофлуоресцентного анализа с помощью энергодисперсионного спектрометра S2 Ranger (Bruker, Германия).

Элементное картирование и определение состава фаз шлака и металла, восстановленных в течение 90 мин после разных времен выдержки восстановительного плавления при температуре 1550–1600 °С и последующего охлаждения при различных средних скоростях (775 и 65 °С/ч), было проведено с помощью электронного микроскопа ТМ 3000 (Hitachi, Япония) с энергодисперсионным рентгеновским детектором. Для снятия электростатического заряда на поверхность скола остеклованного шлака напыляли слой платины.

Химический состав усредненной пробы руды Чуктуконского месторождения (Красноярский край) выполнен методом рентгенофлуоресцентного анализа (табл. 1). Относительная ошибка определения массовой доли элементов с содержанием менее 1 % составляет ± 20 %, в диапазоне измерений содержания от 1 до 100 % включительно – ± 3 %.

Редкоземельные руды содержат до 8–10 % ΣR_2O_3 (оксидов РЗЭ) и 0.6 % Nb_2O_5 , ниобиевые руды – 1.0–1.5 % Nb_2O_5 и 3 % ΣR_2O_3 [1]. Соответственно, исследуемая руда может быть отнесена к ниобиевому типу руд.

Первый режим плавления: нагрев шихты до температуры 1550–1600 °С в течение 90 мин,

ТАБЛИЦА 1

Химический состав руды Чуктуконского месторождения

Элемент (оксид)	Содержание, мас. %
$\Sigma R_2O_3^*$, в том числе Y_2O_3	4.30
Fe_2O_3	55.20
SiO_2	10.70
Al_2O_3	8.28
TiO_2	4.41
P_2O_5	4.03
CaO	3.18
K_2O	2.05
MnO	1.67
Nb_2O_5	1.10
SO_3	1.05
MgO	0.90
BaO	0.80
Na_2O	0.60
ZnO	0.57
SrO	0.36
ZrO_2	0.30
PbO	0.13
Сумма	100

* Сумма оксидов редкоземельных элементов.

после чего производят первый отбор пробы, затем в течение 40 мин с интервалом 10 мин отбирают следующие пробы для определения химического состава.

Второй режим плавления: нагрев руды до температуры 1550–1600 °С в течение 90 мин, выработка расплава в кокиль без выдержки расплава в области этих температур, средняя скорость охлаждения расплава – 775 °С/ч.

Третий режим плавления: нагрев руды до температуры 1550–1600 °С в течение 90 мин с последующим отключением электропечи. Охлаждение расплава в электропечи со средней скоростью 65 °С/ч.

Исследования полученных образцов проводили на оборудовании Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате восстановительного плавления руды происходит разделение расплава на металлическую и силикатную части. Выход металлической фазы составлял 46,7 % от массы руды, а шлаковой – 16 %. В шлаковом расплаве (силикатной части) концентрируются оксидные формы металлов разной валентности (рис. 1). Из приведенных данных видно, что в зависимости от времени выдержки расплава при температуре 1600 °С наблюдается рост концентрации РЗЭ в силикатной части расплава.

Временные зависимости содержания оксидов металлов, серы и фосфора в силикатной ча-

сти расплава в процессе восстановительного плавления приведены на рис. 2.

Видно, что содержание фосфора в силикатной части расплава резко уменьшается до нулевого значения после 90 мин восстановительного плавления, а содержание серы, напротив, возрастает. Увеличение содержания серы в силикатной части расплава обусловлено дополнительным количеством серы, содержащемся в буром угле, который использовался в качестве восстановителя в процессе плавления руды. Снижение содержания фосфора связано с его уносом с газовой фазой и частичным связыванием с металлическим железом, содержание которого в силикатной части расплава непрерывно уменьшается во всем временном интервале. Кривые зависимостей содержания TiO_2 , MnO , Nb_2O_5 носят более сложный характер (см. рис. 2). По мере уменьшения содержания Fe_2O_3 в силикатной части расплава содержание TiO_2 , MnO , Nb_2O_5 возрастает с переходом через максимальное значение в области времени плавления, равного 110 мин. Уменьшение концентрации титана, марганца и ниобия в силикатной части расплава связано с изменением восстановительного потенциала среды, обусловленного изменением содержания оксида железа в расплаве до минимального значения в этом временном интервале, а также с образованием карбидов и переходом их из силикатной в металлическую часть. На характер перераспределения элементов между силикатной и металлическими частями расплава влияет как температура плавления руды, так и время охлаждения расплава. При 90-минутном углетермическом вос-

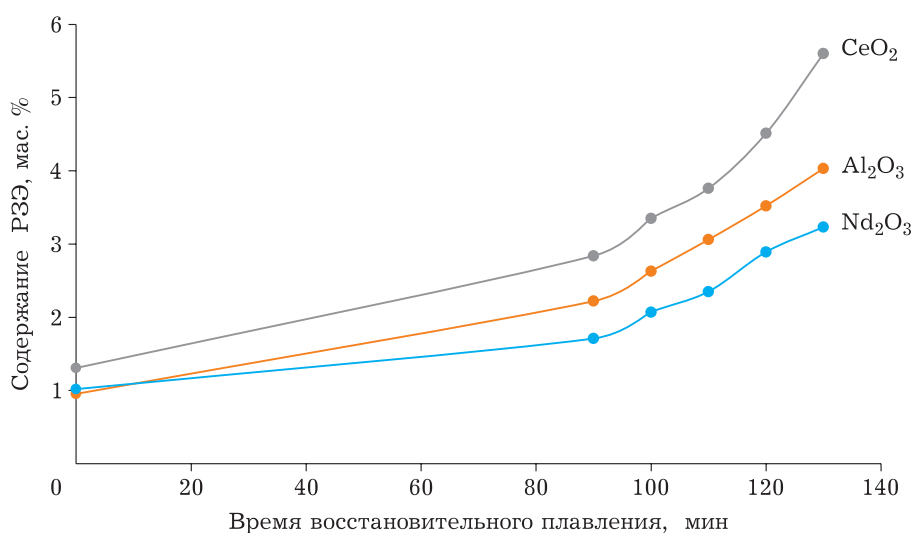


Рис. 1. Зависимость содержания редкоземельных элементов (РЗЭ) в силикатной части расплава от времени восстановительного плавления.

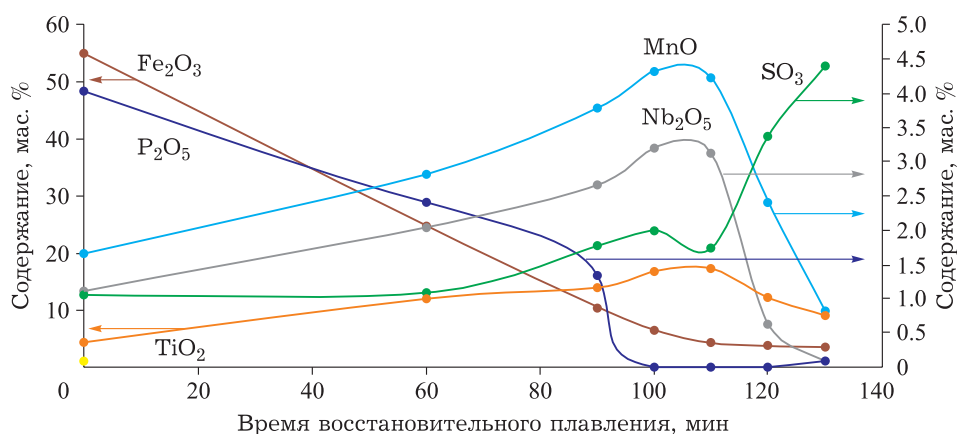


Рис. 2. Зависимости содержания Fe_2O_3 , TiO_2 , MnO , Nb_2O_5 , P_2O_5 , SO_3 в силикатной части расплава от времени восстановительного плавления руды.

становительном плавлении в области температур 1550–1600 °С с резким охлаждением расплава в кокиль, РЗЭ, а также оксиды марганца, титана и ниобия концентрируются в силикатной части расплава. Данные полуколичественного анализа элементов при этом режиме плавления, выполненного с помощью электронного микроскопа ТМ 3000 с энергодисперсионным рентгеновским детектором, представлены в табл. 2.

Химический состав элементов, перешедших в металлическую часть расплава, приведен в табл. 3.

При плавлении чукуконской руды в восстановительных условиях в металлическую фазу

расплава переходит в основном железо, фосфор, углерод, сера и цирконий, а РЗЭ концентрируются в силикатной части расплава, что подтверждает результаты работы [15]. Присутствие кислорода в металлической части расплава и незначительное содержание неодима может свидетельствовать о захвате металлом шлака, содержащего оксиды силикатов и РЗЭ, в процессе восстановительного плавления и охлаждения расплавов. При смене режима охлаждения (с быстрого со скоростью 775 °С/ч на медленный со скоростью 65 °С/ч) как в металлической, так и в силикатной частях системы наблюдается образование нескольких фаз различного состава.

ТАБЛИЦА 2

Химический состав силикатной части расплава, охлажденного со скоростью 775 °С/ч

Элемент	Содержание, мас. %	Элемент	Содержание, мас. %	Элемент	Содержание, мас. %
O	41.06	Ca	2.16	Zr	0.48
Fe	21.30	P	1.32	Ba	0.40
Mn	9.90	Ti	1.24	Na	0.16
Si	6.69	La	0.87	Nb	0.09
Al	6.45	Sr	0.66	Nd	0.08
C	3.61	Pr	0.50	S	0.06
Ce	2.44	Mg	0.48	Zn	0.05
Сумма	100				

ТАБЛИЦА 3

Химический состав металлической части расплава, охлажденного со скоростью 775 °С/ч

Элемент*	Содержание, мас. %	Элемент	Содержание, мас. %	Элемент	Содержание, мас. %
Fe	76.14	O	1.71	Sr	0.43
C	9.21	S	0.89	Pb	0.33
P	5.79	Mg	0.64	Nd	0.04
Al	1.97	Na	0.46	Ca	0.03
Zr	1.96	Mn	0.44	Сумма	100

* Содержание Ti, Pr, Ce, La ниже уровня фона.

Для силикатной части расплава это можно наблюдать на рис. 3.

Элементный состав фазы 1 силикатной части расплава, охлажденной со скоростью 65 °С/ч, приведен в табл. 4. Видно, что РЗЭ концентрируются в основном в фазе 1 шлака. Наряду с оксидами РЗЭ, в этой же фазе присутствуют значительные количества оксидов алюминия, кремния и кальция, а оксиды ниобия и титана не обнаруживаются в пределах ошибки анализа.

Соседняя фаза 2 (см. рис. 3, табл. 5) силикатной части расплава представлена преимущественно алюмосиликатами бария и содержит на порядок меньше РЗЭ.

На основании анализа табл. 1–3 и рис. 2 следует, что обеднение силикатной части расплава по железу, ниобию, марганцу и титану составляет 99, 98, 92 и 67 % соответственно.

Как следует из результатов электронно-микроскопического анализа, в металлической части медленно охлажденного расплава образуются две различные по химическому составу фазы, в которых особенно заметно различие содержания железа, марганца, титана, ниобия и углерода, перешедших в металлическую часть расплава в процессе восстановительного плавления. Выделенные фазы металлической части расплава (фаза 3 и фаза 4) с четким разделением гра-

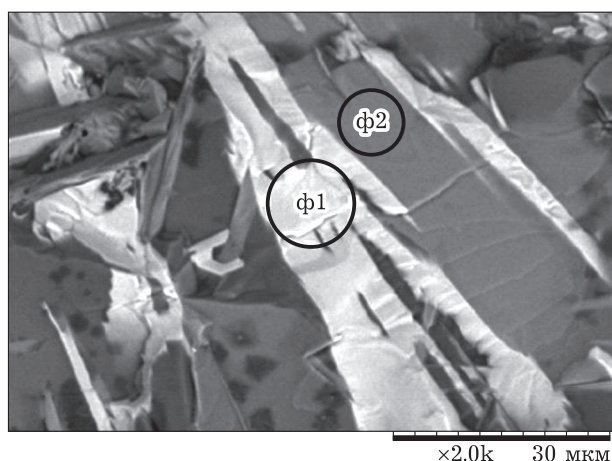


Рис. 3. Электронно-микроскопический снимок поверхности образца силикатной части расплава, охлажденного со скоростью 65 °С/ч. Кругами отмечены фаза 1 и фаза 2.

ниц между ними показаны на рис. 4. Химический состав выделенных фаз приведен в табл. 6 и 7 соответственно. Металлическая часть расплава после его охлаждения легко отделяется от силикатной части расплава.

Видно, что выделенные фазы имеют четкую границу раздела (см. рис. 4), различаются по цвету и химическому составу (см. табл. 6 и 7). Фаза 3, содержащая в основном ниобий и титан, отличается более светлым тоном на снимке, что обусловлено меньшей глубиной проникновения

ТАБЛИЦА 4

Химический состав фазы 1 силикатной части расплава, охлажденного со скоростью 65 °С/ч

Элемент*	Содержание, мас. %	Элемент	Содержание, мас. %	Элемент	Содержание, мас. %
O	24.45	Nd	6.16	Zn	1.40
Ce	22.64	Ca	5.32	Pr	1.25
La	12.62	C	3.28	Sr	1.17
Si	9.32	Ba	2.67	S	0.86
Al	6.97	Mn	1.67	Mg	0.22
Сумма	100				

* Содержание Ti, P, Pb, Nb, Fe, Zr, Na, Y ниже уровня фона.

ТАБЛИЦА 5

Химический состав фазы 2 силикатной части расплава, охлажденного со скоростью 65 °С/ч

Элемент*	Содержание, мас. %	Элемент	Содержание, мас. %	Элемент	Содержание, мас. %
O	34.91	C	2.90	La	1.09
Ba	22.02	Sr	2.20	Mn	0.95
Al	14.78	Ca	1.62	Mg	0.25
Si	12.85	Pr	1.47	Zn	0.10
Ce	3.52	Ti	1.25	Nd	0.09
Сумма	100				

* Содержание Pb, S, P, Nb, Fe, Zr, Na ниже уровня фона.

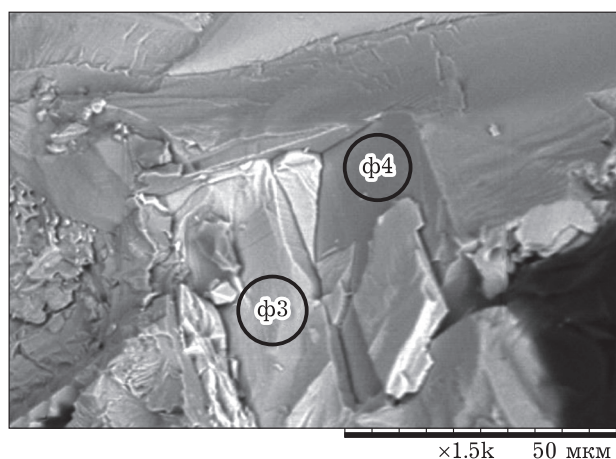


Рис. 4. Электронно-микроскопический снимок поверхности образца металлической части расплава, охлажденного со скоростью 65 °С/ч. Кругами отмечены фазы титан-ниобиевый (фаза 3) и железо-ниобий-марганцевый составов (фаза 4).

электронов и, соответственно, меньшим рассеянием обратно отраженных электронов из-за большей плотности ниобия по сравнению с плотностью железа и марганца.

Из результатов химического анализа можно предположить, что фаза 3 металлического расплава представляет собой высокоуглеродистый титан-ниобиевый сплав. Следует отметить, что повышенное содержание углерода в образцах обусловлено использованием в методе электронной микроскопии подложек (для образцов), содержащих углерод. Незначительное содержание элементов, характерных для силикатной части расплава, по всей вероятности, обуслов-

лено захватом металлом шлака в процессе восстановительного плавления.

По данным химического анализа можно предположить, что фаза 4 металлической части расплава является высокоуглеродистым железо-ниобий-марганцевым сплавом.

Кроме этих двух фаз в силикатной части расплава методом элементного картирования поверхности расплава была обнаружена дополнительная мелкодисперсная фаза с повышенным содержанием марганца (рис. 5). Видно, что марганец ассоциирован с серой, очевидно, вследствие наибольшего химического сродства к этому элементу по сравнению с большинством других металлов шлакового расплава.

Таким образом, изменение параметров охлаждения восстановленного расплава способствует формированию различных по химическому составу фаз как в силикатной, так и в металлической частях восстановленного расплава. Полученные данные показывают, что восстановительное плавление чукутконской руды позволяет значительно сконцентрировать соединения РЗЭ, не содержащие фосфора, в шлаковом расплаве. Традиционная гидрометаллургическая переработка требует большого расхода щелочных и кислотных реагентов. Использование метода восстановительного плавления для предварительного извлечения фосфора и железа в виде фосфористого чугуна приводит к значительному снижению расхода этих реагентов [14, 15]. В металлической части расплава содержится основное количество железа и марганца. Значи-

ТАБЛИЦА 6

Химический состав фазы 3 металлической части расплава, охлажденного со скоростью 65 °С/ч

Элемент*	Содержание, мас. %	Элемент	Содержание, мас. %	Элемент	Содержание, мас. %
Nb	57.76	Mg	0.57	Na	0.20
C	25.54	La	0.39	S	0.05
Ti	8.60	Si	0.38	P	0.04
O	3.70	Mn	0.29	Pr	0.02
Fe	2.24	Al	0.22	Сумма	100

* Содержание Ca, Ce, K, Y, Nd ниже уровня фона.

ТАБЛИЦА 7

Химический состав фазы 4 металлической части расплава, охлажденного со скоростью 65 °С/ч

Элемент*	Содержание, мас. %	Элемент	Содержание, мас. %	Элемент	Содержание, мас. %
Fe	49.15	Mn	6.62	P	0.52
C	29.82	O	2.48	Сумма	100
Nb	10.07	Ti	1.34		

*Содержание Ce, Pr, Nd, Sm, Y ниже уровня фона.

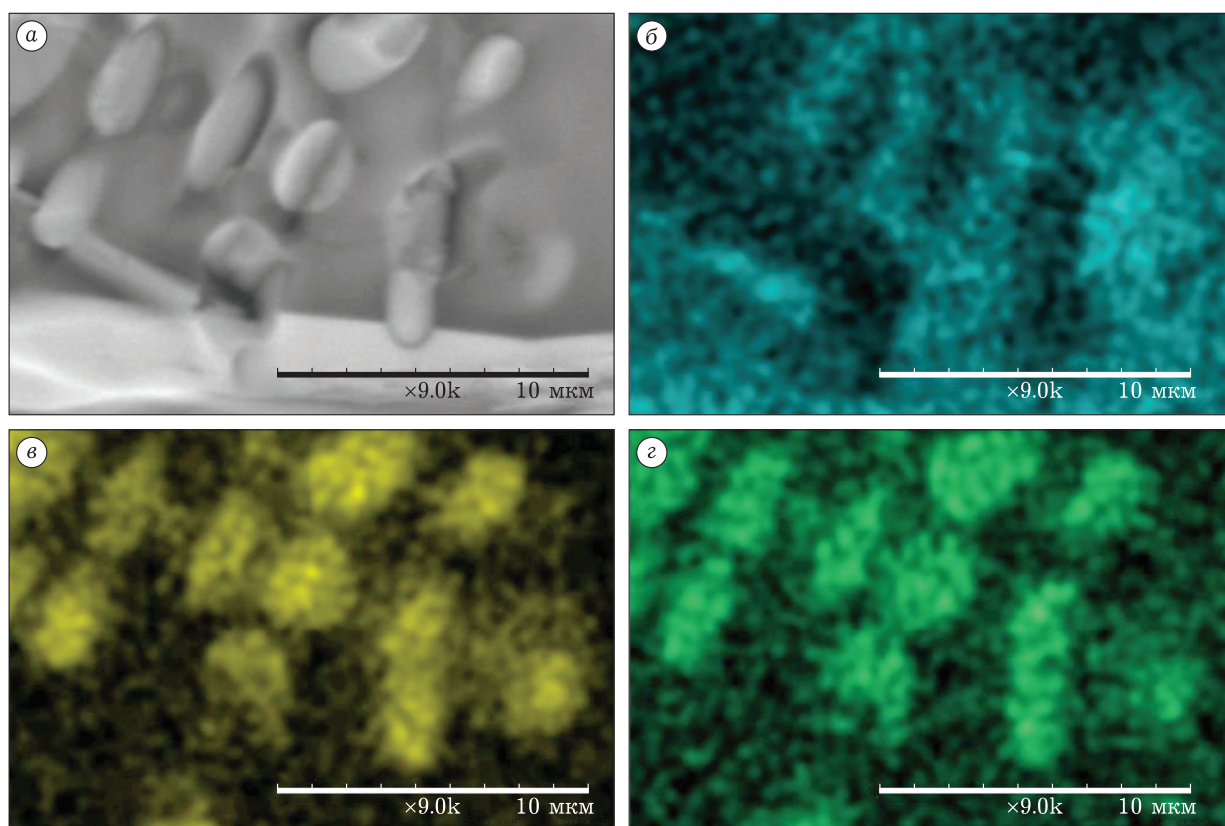


Рис. 5. Результаты элементного картирования силикатной части расплава: а – электронно-микроскопическое изображение; б – кислород (O_2); в – сера (S); г – марганец (Mn).

тельный интерес представляет образование отдельной титан-ниобиевой фазы в металлической части расплава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование восстановительного плавления руды Чуктуконского месторождения показало, что при температурах выше $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ достигаются условия распределения РЗЭ в шлаковую фазу с одновременным их концентрированием и обесфосфориванием продукта. В металлическую фазу переходит железо, затем марганец, ниобий и титан, глубина извлечения которых определяется продолжительностью и температурой процесса. Установлено, что фазовый состав продуктов в значительной степени зависит от режимов охлаждения расплава. При относительно быстром охлаждении расплава ($775\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{ч}$) шлаковая и металлическая части системы более однородны. Напротив, при медленном снижении температуры ($65\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{ч}$) – в обеих частях системы наблюдается формирование нескольких фаз. В шлаке формируются три фазы, содержащие: 1) оксиды алюминия, кремния и РЗЭ; 2) оксиды

алюминия, кремния и бария; 3) сульфид марганца. Металлическая часть расплава при медленном охлаждении расслаивается на две фазы. В одной концентрируется железо, ниобий и марганец, а в другой – титан и ниобий.

Авторы выражают искреннюю благодарность за проведение электронно-микроскопических исследований сотрудникам подразделений ФИЦ КНЦ СО РАН А. В. Шабанову и И. В. Немцеву.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Ломаев В. Г., Кузьмин В. И. Полупромышленные технологические испытания руд Чуктуконского месторождения. Отчет с подсчетом запасов Чуктуконского месторождения по состоянию на 01.01.2006 г. Гос. рег. № 16-01-51/21. Книга 1. Красноярск, 2006. С. 65–69.
- 2 Ломаев В. Г., Кузьмин В. И. Редкометалльная промышленность Красноярского края – пропуск в XXI век // Разведка и охрана недр. 2004. № 6. С. 23–26.
- 3 Кузьмин В. И., Ломаев В. Г., Пашков Г. Л., Овчинников С. В., Кузьмина В. Н., Дорохова Л. И. Переработка руд месторождений кор выветривания карбонатитов – будущее редкометалльной промышленности России // Цветные металлы. 2006. № 12. С. 62–67.
- 4 Ломаев В. Г., Кузьмин В. И. Чуктуконское ниобий-редкоземельное месторождение / Геология и минеральные ресурсы Красноярского края. Красноярск: КНИИГиМС, 2007. Вып. 8. С. 131–140.

- 5 Jha M. K., Kumari A., Panda R., Kumar J. R., Yoo K., Lee J. Y. Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals // *Hydrometallurgy*. 2016. Vol. 165, Part 1. P. 2–26.
- 6 Kumari A., Panda R., Jha M. K., Kumar J. R., Lee J. Y. Process development to recover rare earth metals from monazite mineral: A review // *Miner. Eng.* 2015. Vol. 79. P. 102–115.
- 7 Локшин Э. П., Лебедев В. Н. Новый подход к переработке томторского редкометалльного концентрата // *Минеральное сырье*. 2000. № 7. С. 126–130.
- 8 Локшин Э. П., Лебедев В. Н. Выделение фосфора из фосфатсодержащих редкоземельных материалов углетермическим восстановлением // *Журн. приклад. химии*. 1999. Т. 72, № 2. С. 184–190.
- 9 Кузьмин В. И., Пашков Г. Л., Кузьмина В. Н., Калякин С. Н., Дорохова Л. И., Павлов В. Ф., Ломаев В. Г. Технологические аспекты переработки редкометалльных руд Чуктуконского месторождения // *Химия уст. разв.* 2010. Т. 18, № 3. С. 331–338.
- 10 Пат. Ru 2515735С1, 2014.
- 11 Шабанов В. Ф., Кузнецов Б. Н., Щипко М. Л., Волова Т. Г., Павлов В. Ф. Фундаментальные основы комплексной переработки углей КАТЭКа для получения энергии, синтез-газа и новых материалов с заданными свойствами. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. 219 с.
- 12 Павлов М. В., Шабанов В. Ф., Павлов В. Ф. Комплексная переработка высокофосфористых марганцевых руд Новониколаевского месторождения // *Химия уст. разв.* 2012. Т. 20, № 4. С. 443–448.
- 13 Павлов В. Ф. Физические основы технологии получения новых материалов с заданными свойствами на основе создания системы комплексного использования техногенного и нерудного сырья / Отв. ред. акад. В. Ф. Шабанов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. 191 с.
- 14 Павлов М. В., Павлов И. В., Павлов В. Ф., Шабанова О. В., Шабанов А. В. Особенности процессов пирометаллургической переработки полиметаллических руд Чуктуконского месторождения (Красноярский край) // *Химия уст. разв.* 2015. Т. 23, № 3. С. 263–266.
- 15 Садыков Г. Б., Копьев Д. Ю., Агафонов Д. Г., Олюнина Т. В., Анисонян К. Г., Левченко Е. Н. Исследование по восстановительному обжигу ниобий-редкоземельных руд Чуктуконского месторождения с получением фосфористого чугуна и ниобий-редкоземельного шлака // *Металлы*. 2020. № 3. С. 3–13.