

УДК 669.85/86+669.74

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ДРОБНОГО ОСАЖДЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И МАРГАНЦА ИЗ СОЛЯНОКИСЛОТНЫХ РАСТВОРОВ КАРБОНАТОМ АММОНИЯ¹

©2023 г. Д.Г. Агафонов, Г.Б. Садыхов, Т.В. Олюнина

*ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва
E-mail: agaonov-1802@mail.ru**Поступила в редакцию 13 июня 2023 г.**После доработки 2 августа 2023 г. принята к публикации 24 августа 2023 г.*

Рассмотрена возможность применения дробного осаждения редкоземельных металлов (РЗМ) и марганца из солянокислотных растворов карбонатом аммония. Выявлены особенности поведения элементов при осаждении, что необходимо знать для получения селективных концентратов РЗМ и марганца. Установлено, что при pH 5,25 в осадок переходит 85% $\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$ (в формуле оксида ΣTR — принятое международное обозначение РЗМ) и их содержание составляет 60,5%. В марганцевый концентрат при pH 5,25—7,4 извлекается 92% марганца и содержание MnO в нем достигает 70,7%. Отмечено, что из-за сложного химического состава раствора для получения качественных селективных концентратов процесс дробного осаждения необходимо вести в три стадии: на первой стадии в виде кека осадить железо и торий; на второй и третьей стадии — соответственно РЗМ и марганец. Это позволяет получить дезактивированные концентраты в виде карбонатов, пригодных для дальнейшего извлечения РЗМ и марганца известными способами.

Ключевые слова: дробное осаждение; солянокислотный раствор; карбонат аммония; редкоземельные металлы; марганец; железо-ториевый кек.

Потребление редкоземельных металлов (РЗМ) возрастает примерно на 10% в год. Это связано с увеличением объема производства электромобилей, ветряных генераторов, электронных устройств, военно-космической техники и другой высокотехнологичной продукции, где РЗМ находят особое применение [1]. Однако внутреннее потребление РЗМ в России не превышает 1,5 тыс. т в год (1% от мирового), что ставит под угрозу технологическое развитие страны и ее национальную безопасность. При наличии огромных запасов РЗМ собственная добыча редкометалльного сырья на территории РФ ведется только на Ловозерском месторождении лопаритовых руд [2]. В связи с этим правительством РФ была сформирована стратегия развития отрасли редких металлов на период до 2035 г., которая направлена на создание сырьевой базы РЗМ от добычи до производства готовой продукции, а также на увеличение

внутреннего потребления и снижение зависимости от импорта [3].

Одним из приоритетных природных источников для развития редкометалльной промышленности является Чуктуконское месторождение комплексных железо-марганец-редкометалльных руд (Красноярский край), запасы которого по оксидам РЗМ оценивают в 3 млн. т (по категориям C_1 и C_2) при среднем содержании более 4% $\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$ (сумма оксидов редких земель) преимущественно цериевой группы [4, 5]. Помимо РЗМ руда содержит большое количество ниобия (до 1,5% Nb_2O_5) и марганца (до 20% MnO), продукция из которых в России также находится в остром дефиците [6, 7].

Чуктуконские руды характеризуются высокой дисперсностью и исключительной сросченностью между минералами железа, марганца и РЗМ, что не позволяет получать селективные концентраты ниобия и РЗМ физическими методами обогащения [8]. Высокое содержание железа и фосфора в рудах Чуктуконского месторождения препятству-

¹Работа выполнена по государственному заданию №075-01176-23-00.

ет применению гидрометаллургических способов их вскрытия. Поэтому для высокожелезистых ниобий-редкоземельных руд рекомендуется использование комбинированной пиро-гидрометаллургической схемы переработки с получением ниобий-титанового, марганцевого концентратов и РЗМ-концентратов, а также фосфористого чугуна.

В работе [9] показана эффективность процесса восстановительного обжига, при котором ниобий, РЗМ и марганец остаются в шлаке, а железо и фосфор извлекают из руды в виде высокофосфористого чугуна. Выявлены особенности солянокислотного выщелачивания фаз обогащенного редкометального шлака в атмосферных и автоклавных условиях, при котором РЗМ практически полностью извлекаются в раствор [10]. При этом возврат раствора на первую стадию выщелачивания значительно снижает расход соляной кислоты и упрощает осаждение редких земель из слабокислотных растворов методом нейтрализации (осаждения).

Известно, что в промышленных условиях РЗМ осаждают из азотно- или солянокислотных растворов, используя разные осадители:

соли угольной кислоты (Na_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4HCO_3) или щавелевую кислоту [11]. Так, например, на Соликамском магниевом заводе (ОАО «СМЗ», г. Соликамск) карбонат натрия использовался для осаждения РЗМ из дезактивированных хлоридов, а на производстве ГК «Скайград» (ООО «ЛИТ», г. Королёв) внедрен процесс осаждения РЗМ из азотнокислотных растворов карбонатом аммония [12].

Следует учитывать то, что при солянокислотном выщелачивании чуктуконского шлака в раствор вместе с РЗМ и марганцем будут переходить алюминий, железо, торий, кальций, барий и стронций. Поэтому получение качественных продуктов в виде селективных концентратов РЗМ и марганца вероятно при использовании метода дробного

осаждения, при реализации которого на I этапе будут осаждаться железо и торий в виде кека, на II этапе — редкие земли, а на этапе III — марганец.

Цель данного исследования — изучить особенности дробного осаждения РЗМ и марганца из растворов солянокислотного выщелачивания шлака после обжига руд Чуктуконского месторождения.

Материалы и методика исследования. Процесс осаждения РЗМ и марганца проводили на объединенных упаренных растворах, полученных после атмосферного и автоклавного солянокислотного выщелачивания редкометального шлака [9, 10]. По данным химического анализа помимо РЗМ и марганца в солянокислотном растворе содержалось 12,7 г/л алюминия; 6,1 г/л железа; 4,72 г/л кальция; 4,1 г/л стронция; 2,4 г/л бария, а также незначительное количество тория (табл. 1), что подтверждает целесообразность проведения дробного осаждения для селективного извлечения РЗМ и марганца.

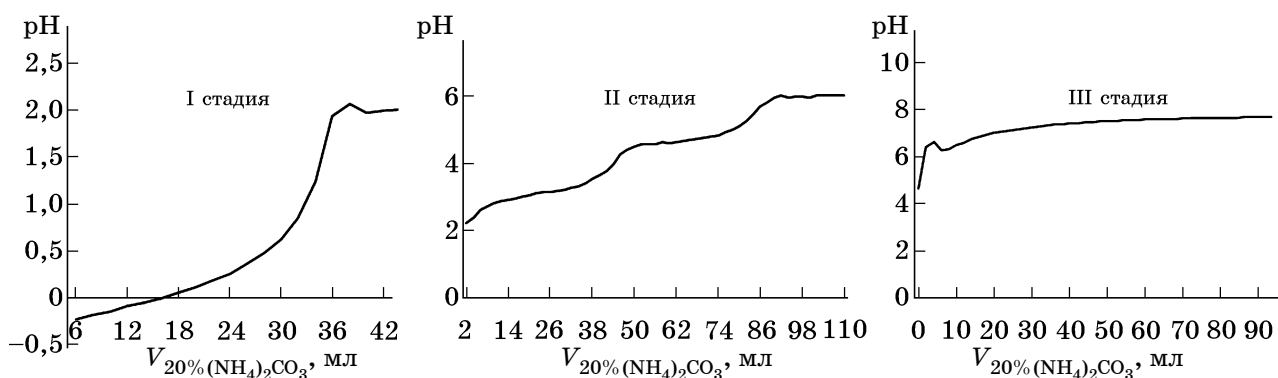
В качестве осадителя использовали 20%-ный раствор карбоната аммония квалификации ч.д.а. Для интенсификации процесса

Таблица 1

Исходный состав раствора после двухстадийного солянокислотного выщелачивания редкометального шлака

Концентрация, г/л, компонента															
La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Y	Al	Ba	Ca	Fe	Mg	Mn	Th	Sr	P
12,8	22,9	2,0	7,31	1,26	1,38	1,2	12,7	2,4	4,72	6,1	0,78	17,8	0,042	4,1	<0,01

осаждение проводили в стеклянном реакторе с магнитной мешалкой при температуре 55—60 °С. Карбонат аммония подавали постепенно и дозированно через бюретку, находящуюся непосредственно над стеклянным реактором. Одновременно кислотность раствора контролировали с помощью рН-метра HANNA. Для коагуляции выпавшего осадка раствор подогревали до 80 °С и в течение 15—20 мин выдерживали при постоянном перемешивании без подачи осадителя. Маточные растворы после стадий осаждения I и II упаривали до определенного объема для повышения концентрации компонентов. Отфильтрованные осадки, полученные после каждой стадии осаждения, исследовали методом химического анализа для определения количественного состава компо-



Фиг. 1. Влияние добавки осадителя на pH раствора при дробном (трехстадийном) осаждении 20%-ным раствором карбоната аммония

нентов и распределения элементов между стадиями осаждения.

Результаты исследования и их обсуждение. На фиг. 1 приведены зависимости влияния добавки раствора осадителя на показатель pH-осаждения на каждой из трех стадий. Исходный упаренный раствор имел достаточно высокую кислотность среды (pH–0,34). По мере добавления осадителя pH раствора начинает заметно повышаться. Замедление роста и стабилизация pH раствора — свидетельство начала осаждения элементов, а резкое повышение pH указывает на его окончание. В целом для дробного осаждения элементов из 150 мл солянокислотного раствора израсходовано около 250 мл 20%-ного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Изначально первую стадию осаждения проводили до pH2,0, при этом планировалось осадить железо и торий для дезактивации солянокислотного раствора. Для достижения этого показателя pH потребовалось более 38 мл 20%-ного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. При этом количество осадителя было израсходовано на нейтрализацию раствора, который приобрел темно-красный оттенок с образованием хлопьевидного осадка. После фильтрации и сушки осадок представляет собой кек коричневого цвета. По данным химического анализа в кеке содержится 49,3% Fe_2O_3 и 1,1% ThO_2 . Исходя из результатов теоретических расчетов по извлечению тория из раствора в осадок, весь торий полностью осаждается до pH2,0. Таким образом, на первой стадии можно получить дезактивированные растворы, содержащие РЗМ и марганец. При реализации процесса в промышленных масштабах железо-ториевый кек необходимо направлять в пункт захоронения радиоактивных отходов.

Область осаждения карбонатов РЗМ в виде аморфных или кристаллических осадков находится в пределах pH4,3—5,5 [13]. Поэтому для исключения потерь РЗМ II стадию осаждения проводили до pH6,0. Общий расход $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ для осаждения карбонатов РЗМ составил 100 мл (128% мол. от СНК).

По результатам химического анализа установлено, что в осадке находится до 17,53% Al_2O_3 , 3,85% Fe_2O_3 и 12,99% MnO (табл. 2). При этом выявлено, что в области pH2,0—6,0 вместе с РЗМ осаждаются около 70% марганца, и только 30% этого элемента — в области pH6,0—7,6. Это связано с окислением марганца до Mn^{4+} , в результате чего на поверхности раствора образуется коричневая пленка. Что касается РЗМ, то они полностью осаждаются до pH6,0 (см. табл. 2). Суммарное содержание всех карбонатов РЗМ, осажженных при pH2,0—6,0, составило около 45% массы осадка, из которых 49% приходится на CeO_2 , 25% — на La_2O_3 , 15% — на Nd_2O_3 , 4% — на Pr_2O_3 , 3% — на Y_2O_3 . Марганцевый осадок содержит в себе до 37% MnO , 25% CaO и 23,5% SrO .

Для улучшения показателей распределения марганца проведено повторное исследование по дробному осаждению карбонатом аммония. Для этого нейтрализацию растворенного в 20%-ном растворе HCl осадка карбонатов РЗМ, выделившегося при pH2,0—6,0, доводили до pH5,25. Далее осаждение вели до pH7,4 для снижения содержания примесей в получаемом карбонате марганца. Химический анализ карбонатов показал, что содержание марганца в редкоземельном осадке снижается с 13 до 1,2% MnO , а в марганцевом, наоборот, увеличивается с 37 до 70,7% MnO (табл. 3). При этом 92% марганца переходит в осадок третьей стадии.

Таблица 2

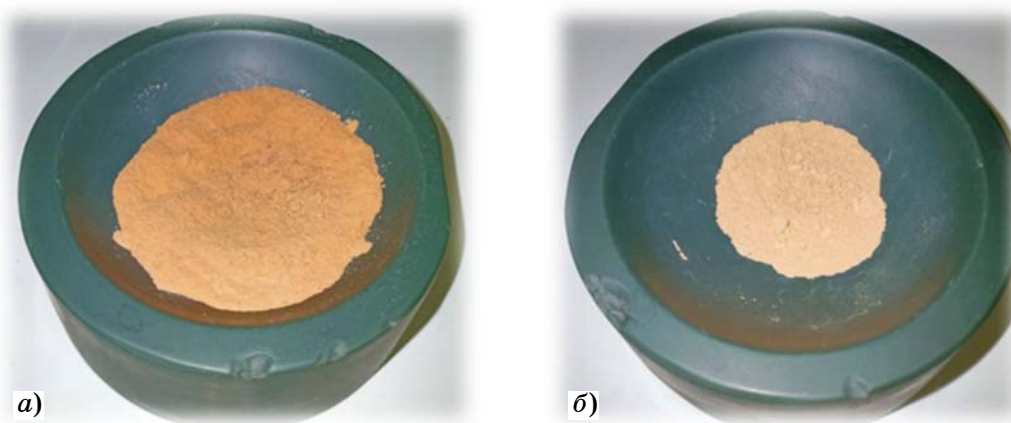
**Химические составы осадков и распределение компонентов
при pH2,0—6,0 и в области pH6,0—7,6**

Компонент	Содержание, мас. %		Распределение, мас. %	
	pH2,0—6,0	pH6,0—7,6	pH2,0—6,0	pH6,0—7,6
CeO ₂	21,81	—	100	—
La ₂ O ₃	11,07	—	100	—
Nd ₂ O ₃	6,70	—	100	—
Pr ₂ O ₃	1,67	—	100	—
Y ₂ O ₃	1,39	—	100	—
Sm ₂ O ₃	0,82	—	100	—
Gd ₂ O ₃	0,80	—	100	—
MnO	12,99	37,02	70,4	29,6
Al ₂ O ₃	17,53	<0,10	99,9	0,1
SiO ₂	0,32	<0,10	95,9	4,1
Fe ₂ O ₃	3,85	1,55	94,4	5,6
CaO	1,47	25,10	28,3	71,7
SrO	0,77	23,52	14,6	85,4
BaO	0,75	11,11	30,8	69,2
SO ₃	0,11	<0,01	98,5	1,5
TiO ₂	0,07	<0,01	98,0	2,0
MgO	<0,05	0,94	26,8	73,2

Таблица 3

**Химические составы осадков и распределение компонентов
при pH до 5,25 и в области pH5,25—7,4**

Компонент	Содержание, мас. %		Распределение, мас. %	
	pH до 5,25	pH5,25—7,4	pH до 5,25	pH5,25—7,4
CeO ₂	28,83	5,82	96,4	3,6
La ₂ O ₃	13,64	5,97	91,8	8,2
Nd ₂ O ₃	11,81	1,27	97,75	2,25
Pr ₂ O ₃	2,07	—	100	—
Y ₂ O ₃	1,80	0,26	97	3
Sm ₂ O ₃	1,26	—	100	—
Gd ₂ O ₃	1,08	—	100	—
MnO	1,21	70,69	8	92
Al ₂ O ₃	25,60	1,46	99,95	0,05
SiO ₂	0,15	0,21	38,5	61,5
Fe ₂ O ₃	4,38	2,82	88,9	11,1
CaO	0,05	6,63	28,6	71,4
SrO	0,02	1,96	3,2	96,8
BaO	<0,01	2,55	2,4	97,6
SO ₃	0,23	0,14	90,9	9,1



Фиг. 2. Внешний вид порошков карбонатов РЗМ (а) и марганца (б)

Однако вместе с тем при снижении pH до 5,25 примерно до 15% $\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$ (сумма оксидов редких земель) остается в марганцевом продукте, что в дальнейшем приведет к неизбежной их потере. Следовательно, для улучшения показателей распределения РЗМ необходимо повысить pH-осаждения на второй стадии до 5,4—5,5. Осадки второй и третьей стадий представляют собой хорошо фильтруемые аморфные порошки (фиг. 2) соответственно светло-оранжевого и кремового оттенков.

Помимо этого в полученном РЗМ-концентрате содержится большое количество Al_2O_3 (около 25%). Установлено, что удаление алюминия из РЗМ-остатка возможно путем щелочной обработки разбавленными растворами NaOH с переводом алюминия в раствор в виде алюмината натрия, пригодного для дальнейшего получения из него конечной продукции. Применение данного процесса позволит намного улучшить качество концентрата РЗМ в виде их карбонатов, а также повысить комплексность переработки чукотской руды.

Стоит отметить, что железо также присутствует в продуктах второй и третьей стадий осаждения в достаточно большом количестве. Оно распределяется по всем стадиям дробного осаждения и, следовательно, загрязняет промежуточные продукты. Вероятно, для минимизации содержания оксидов железа следует повысить pH-осаждения первой стадии с 2 до 3,5, в результате чего заметно улучшится качество получаемых карбонатов РЗМ и марганца, пригодных для их дальнейшего извлечения.

Маточный раствор, полученный после трехстадийного осаждения, может быть на-

правлен на извлечение бария с последующей регенерацией используемого карбоната аммония при добавлении гашеной извести. Выделяющийся аммиак может быть регенерирован в виде карбоната аммония путем поглощения водой при пропускании углекислого газа. Полученный раствор карбоната аммония возвращается в процесс дробного осаждения РЗМ и марганца из солянокислотного раствора. Отработанный раствор хлорида кальция можно направить на получение гранулированного хлористого кальция, который широко применяется в строительстве, нефтяной, химической и других областях промышленности.

Другим вариантом утилизации раствора хлорида кальция может быть регенерация соляной кислоты путем добавления в раствор необходимого количества серной кислоты. При этом кальций выделяется в осадок в виде гипса. Раствор соляной кислоты после отделения гипса возвращается на процесс выщелачивания редкоземельного шлама. Гипс направляется на производство строительных материалов.

Выводы. 1. Исследован процесс осаждения РЗМ (редкоземельные металлы) и марганца карбонатом аммония из растворов, полученных при выщелачивании соляной кислотой ниобий-редкоземельного шлама, в широком интервале pH (от -0,3 до 7,6). Установлено, что из-за сложного химического состава солянокислотного раствора дробное осаждение необходимо проводить в три стадии. На первой стадии происходит осаждение железа и тория в виде кека, на второй и третьей стадиях — осаждение карбонатов РЗМ и марганца, в которых содержится соответственно около 60,5% $\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$ и 70,7%

MnO. При этом при кислотности до pH5,25 в осадок извлекается около 85% редких земель, а при pH5,25—7,4 осаждается 92% марганца.

2. Отмечены особенности поведения некоторых элементов-примесей при осаждении, в частности, железа и алюминия. Установлено, что для наиболее полного осаждения железа из солянокислотного раствора необходимо повысить pH-осаждения первой стадии до 3,5, а для удаления алюминия из РЗМ-осадка предлагается обработка разбавленными растворами NaOH.

3. Выявлено, что при снижении pH-осаждения второй стадии до 5,4—5,5 можно улучшить показатели распределения РЗМ и марганца и получить высококачественные дезактивированные продукты осаждения в виде смешанных карбонатов РЗМ, которые можно направить на экстракционное разделение с получением их индивидуальных металлов или оксидов, а также марганцевого концентрата, пригодного для получения металлического марганца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поляков, Е.Г., *Металлургия редкоземельных металлов* / Е.Г. Поляков, А.В. Нечаев, А.В. Смирнов. — М. : Metallurgizdat, 2018. 732 с.
2. Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2021 году». — М. : Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации, 2022. 626 с.
3. Государственная программа Российской Федерации «Развитие промышленности и повышение ее конкурентоспособности». Подпрограмма 15. Развитие промышленности редких и редкоземельных металлов. URL: <https://sudact.ru/law/rasporiazhenie-pravitelstva-rf-ot-29082013-n-1535-r/gosudarstvennaia-programma-rossiiskoi-federatsii-razvitie/podprogramma-15/> (дата обращения 18.05.2023).
4. Сердюк, С.С. Красноярский кластер — стратегический приоритет развития редкометалльной промышленности России / С.С. Сердюк, В.Г. Ломаев, В.И. Кузьмин, Г.Л. Пашков, В.Ф. Шабанов, В.Ф. Павлов, С.Н. Мамонов // Журн. СФУ. Техника и технологии. 2015. №7. С.816—834.
5. Ломаев, В.Г. Полупромышленные технологические испытания руд Чуктуконского месторождения. Отчет с подсчетом запасов Чуктуконского месторождения по состоянию на 01.01.2006 г. / В.Г. Ломаев, В.И. Кузьмин // Гос. рег. №16-01-51/21. Кн.1. Красноярск. 2006. С.65—69.
6. METALLPLACE. Ниобиевая загадка : как обеспечить им российских сталеваров? URL: https://metallplace.ru/news180423_8/ (дата обращения 18.05.2023).
7. METALLPLACE. Марганцевая независимость : задача с тремя неизвестными. URL: https://metallplace.ru/news150523_7/ (дата обращения 18.05.2023).
8. Кузьмин, В.И. Состав и структурные особенности редкометалльных руд Чуктуконского месторождения / В.И. Кузьмин, Н.В. Гудкова, Д.В. Кузьмин, А.М. Жижаев, Г.Н. Бондаренко, М.А. Мулагалеева, А.С. Романченко // Химия в интересах устойчивого развития. 2018. №18. С.157—166.
9. Садыхов, Г.Б. Исследования по восстановительному обжигу ниобий-редкоземельных руд Чуктуконского месторождения с получением фосфористого чугуна и ниобий-редкоземельного шлака / Г.Б. Садыхов, Д.Ю. Копьев, Д.Г. Агафонов, Т.В. Олюнина, К.Г. Анисонян, Е.Н. Левченко // Металлы. 2020. №3. С.3—13. — (G.B. Sadykhov, D.Yu. Kop'ev, D.G. Agafonov, T.V. Olyunina, K.G. Anisonyan, E.N. Levchenko, «Reducing Roasting of the Niobium-REM Ores of the Chuktukon Deposit with the Production of Phosphorus Cast Iron and Niobium-REM Slag». Russian Metallurgy (Metally). 2020. №5. P.507—516.)
10. Садыхов, Г.Б. Особенности солянокислотного разложения ниобий-редкоземельного шлака, полученного при восстановительном обжиге редкоземельной руды Чуктуконского месторождения / Г.Б. Садыхов, Д.Ю. Копьев, Д.Г. Агафонов, Т.В. Олюнина, К.Г. Анисонян // Металлы. 2021. №4. С.3—10. — (G.B. Sadykhov, D.Yu. Kop'ev, D.G. Agafonov, T.V. Olyunina, K.G. Anisonyan, «Hydrochloric Acid Decomposition of the Niobium-Rare-Earth Slag Produced by Reducing Roasting of the Rare-Earth Ore from the Chuktukon Deposit». Russian Metallurgy (Metally). 2021. №7. P.809—815.)
11. Gupta, C.K. Extractive metallurgy of rare earths / C.K. Gupta, N. Krishnamurthy. — [S.l.] : CRC PRESS, 2005. 484 p.
12. Пат. 2693176 RU : МПК C01F 17/00, C01B 32/60. Способ получения карбонатов редкоземельных элементов / Геря В.О., Быданов Б.А., Алдушкин А.В. [и др.]. Заявл. 28.12.2018. Опубл. 01.07.2019.
13. Михайличенко, А.И. Редкоземельные металлы / А.И. Михайличенко, Е.Б. Михлин, Ю.Б. Патрикеев. — М. : Металлургия, 1987. 232 с.