

УДК 66-936.5

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ $TR_2O_3$ , $P_2O_5$ и $Nb_2O_5$ МЕЖДУ ДВУМЯ НЕСМЕШИВАЮЩИМИСЯ РАСПЛАВАМИ В СИСТЕМЕ МОНАЦИТ— $SiO_2$ — $NaF$ — $Nb_2O_5$ — $Fe_2O_3$

Л. М. Делицын

Представлено академиком РАН Л.И. Леонтьевым 10.06.2019 г.

Поступило 17.06.2019 г.

Система монацит— $SiO_2$ — $NaF$ — $Nb_2O_5$ — $Fe_2O_3$  на изотерме 1200 °С характеризуется широкой областью двух несмешивающихся расплавов: силикатного и фосфатно-фторидного, солевого. Система является взаимной с образованием в солевом расплаве новых редкоземельных фаз: двойных фосфатов и фторидофосфатов РЗЭ и Na, в составе которых нет Fe и Nb. Железо оказывает большое влияние на несмешиваемость расплавов: при отсутствии железа область ликвации занимает 50% площади диаграммы, при 5%  $Fe_2O_3$  — 57%, при 10%  $Fe_2O_3$  — 70%. Оксиды РЗЭ, Р и Nb контрастно распределяются между несмешивающимися расплавами. РЗЭ и Р на 95% концентрируются в фосфатно-солевом расплаве. Nb концентрируется в железо-силикатном расплаве. При отсутствии в силикатном расплаве  $Fe_2O_3$  содержание  $Nb_2O_5$  равно 4,91%, при 15,33% — 6,89%, т.е. увеличилось на 40% отн.

*Ключевые слова:* распределение компонентов, ликвация расплавов, монацит, редкие земли, оксид ниобия, оксид железа, редкоземельные фосфаты, редкоземельно-ниобиевая фаза.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524896599-605>

Работа выполнена в плане создания теоретических основ технологии ликвационной плавки монацит-пироксеновых руд коры выветривания Томторского месторождения [1]. Главный носитель редких земель (РЗЭ) в руде монацит содержит (мас.%):  $La_2O_3$  12,42–20,95;  $Ce_2O_3$  22,55–31,19;  $Pr_2O_3$  1,65–3,19;  $Nd_2O_3$  4,58–9,83; на остальные РЗЭ приходится 2–3% [2]. Содержания редких земель в монаците на разных участках месторождения могут сильно различаться. Большое влияние на технологию переработки руды оказывают присутствующие в ней оксиды железа. Ранее в системах  $LaPO_4$ — $SiO_2$ — $NaF$ — $Nb_2O_5$  и  $CePO_4$ — $SiO_2$ — $NaF$ — $Nb_2O_5$  было установлено, что La и Ce растворяются в фосфатно-солевом расплаве, Nb — в силикатном [3, 4].

Исследована область ликвации расплавов в системе монацит— $SiO_2$ — $NaF$ — $Nb_2O_5$ — $Fe_2O_3$ . Установлено влияние железа на процессы, протекающие в системе: при 5 и 10%  $Fe_2O_3$  область ликвации увеличилась на 12 и 40% соответственно. В результате химических реакций между компонентами системы и фторидом натрия образуются новые фазы: двойные фосфаты и фторидофосфаты РЗЭ и Na и редкоземельно-ниобиевая фаза, состав которой зависит от содержания  $Fe_2O_3$  в системе.  $TR_2O_3$ ,  $P_2O_5$  и  $Nb_2O_5$

контрастно распределяются между несмешивающимися расплавами:  $TR_2O_3$  и  $P_2O_5$  на 95% концентрируются в фосфатно-солевом расплаве,  $Nb_2O_5$  на 86–90% — в железо-силикатном расплаве. Результаты работы публикуются впервые.

Для проведения экспериментов шихта готовилась из монацита, синтезированного из оксидов редких земель и ортофосфорной кислоты, и реактивов  $SiO_2$ ,  $NaF$ ,  $Fe_2O_3$  и  $Nb_2O_5$  ч.д.а. Синтезированный монацит по составу (мас.%):  $La_2O_3$  18,74;  $Ce_2O_3$  33,63;  $Pr_2O_3$  3,17;  $Nd_2O_3$  9,41;  $Sm_2O_3$  0,67;  $P_2O_5$  27,25 — и данным РФА соответствует природному минералу. Шихта (5–20 г) тонко перетиралась под слоем спирта и помещалась в корундовые тигли. Плавки проводились при 1200 °С в течение 1–2 часов на воздухе с открытой поверхностью расплава. За указанный промежуток времени расплавы успевали разделиться на две несмешивающиеся жидкие фазы. Образовавшиеся слои отделяли друг от друга по границе фазового раздела и затем анализировали. Потери веса в системе при 1200 °С составляли 2–3%. Выше 1200 °С система не изучалась, так как потери веса достигали 3,5–4,0%, что приводит к искажению состава расплавов. Стенка корундовых тиглей частично растворялась в силикатном расплаве, однако это не повлияло на процесс образования несмешивающихся расплавов. Соответственно,  $Al_2O_3$  является компонентом системы.

Объединённый институт высоких температур  
Российской Академии наук, Москва  
E-mail: delitzin@ihed.ras.ru

Продукты плавления исследовали петрографическим методом в прозрачных и полированных шлифах, рентгеновским методом на аппарате ДРОН-2 по стандартной методике и с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5 («JEOL», Япония).

Система монацит— $\text{SiO}_2$ — $\text{NaF}$ — $\text{Nb}_2\text{O}_5$ — $\text{Fe}_2\text{O}_3$  характеризуется наличием широкой области двух несмешивающихся расплавов: силикатного и фосфатно-солевого. На рис. 1 приведена диаграмма, где показаны области ликвации расплавов на изотерме  $1200^\circ\text{C}$  для трёх случаев: при отсутствии железа и при добавке 5 и 10%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Такие содержания оксида железа обычно присутствуют в руде Томторского месторождения.

Железо оказывает большое влияние на взаимную растворимость жидких фаз. Введение 5–10%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в состав шихты приводит к расширению поля несмесимости жидких фаз: в отсутствие железа поле несмесимости расплавов составляет 50%, при добавке 5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  оно занимает 57% площади диаграммы, при добавке 10% — 70%.

Структуры силикатного и фосфатно-солевого расплава значительно отличаются друг от друга: силикатный расплав легко закаливается в стекло, фосфатно-солевой всегда находится в кристаллическом состоянии.

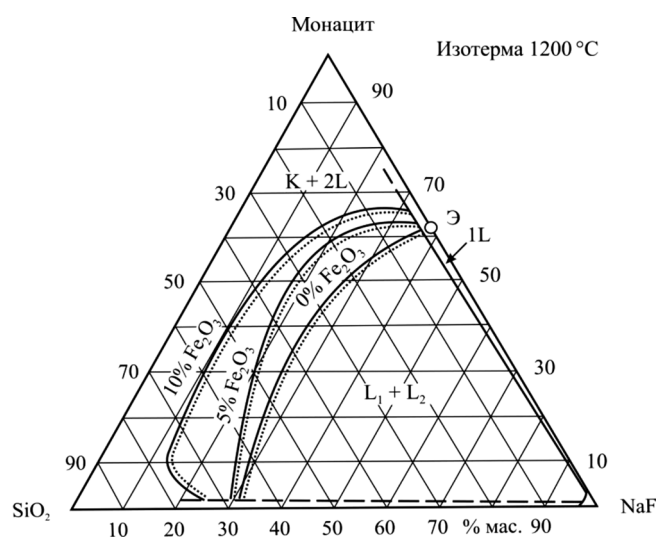
*Силикатный расплав* содержит мелкие капельки фосфатно-солевого расплава, в которых находится фаза с высоким содержанием ниобия. Фосфатно-солевой расплав содержит капли-шарики силикатного расплава, при этом в самом солевом расплаве

находится фаза с высоким содержанием ниобия. В связи с указанными различиями распределение  $\text{TR}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  изучено по отдельности для каждого из сосуществующих расплавов.

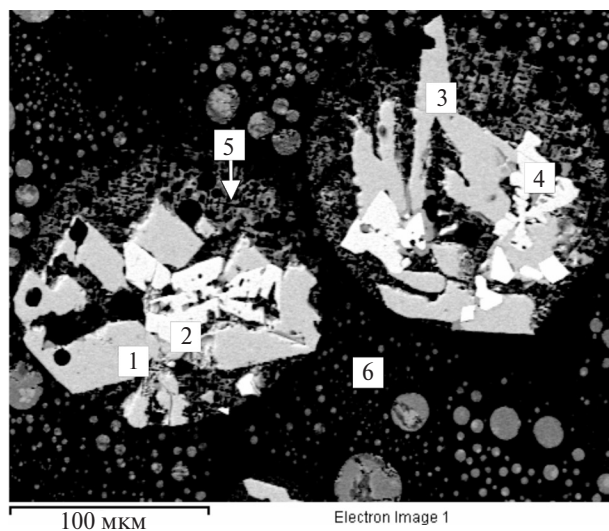
С увеличением содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  средний диаметр фосфатно-солевых капель заметно уменьшается: при 0,00%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  он равен 2–3 мкм, при 2,84%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 1,0–1,5 мкм, при 4,60%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   $\leq 1$  мкм, при 6,58%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   $\leq 0,6$  мкм. Количество капель-шариков фосфатно-солевого расплава, находящихся в силикатном расплаве, по результатам его растворимости в растворе 10%-й серной кислоты оценивается в 15–17%.

Химический анализ подобных расплавов не позволяет выяснить состав силикатного расплава, равновесного с фосфатно-солевым расплавом, поскольку электронный пучок микроскопа при диаметре капель 3–5 мкм захватывает материал матрицы. В то же время на отдельных участках силикатного расплава присутствуют крупные капли фосфатно-солевого расплава диаметром от 10 до 100–150 мкм, вокруг которых всегда находится узкая полоса силикатного расплава, относительно чистая от мелких солевых капелек.

Структура силикатного стекла и его состав при различных содержаниях  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  приведены на рис. 2 и в табл. 1. На рис. 2 показаны главные фазы, установленные в структуре фосфатно-солевых шариков. Наряду с монацитом, двойными фосфатами и фторидофосфатами редких земель и натрия в них всегда присутствует фаза с высоким содержанием оксида



**Рис. 1.** Диаграмма состояния монацит— $\text{SiO}_2$ — $\text{NaF}$ — $\text{Nb}_2\text{O}_5$ — $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , изотерма  $1200^\circ\text{C}$ : область ликвации расплавов при отсутствии  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , при содержании 5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , при содержании 10%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



**Рис. 2.** Строение силикатного расплава при содержании  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,00%: 1, 3 — двойные фосфаты РЗЭ и Na, 2, 4 — ниобиевая фаза (светлые крестообразные кристаллы), точка 5 — фторидофосфат РЗЭ и Na, 6 — силикатный расплав.

**Таблица 1.** Содержание компонентов в силикатном расплаве при различном содержании Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в шихте

Компоненты	Содержание Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в шихте, мас. %			
	0,00% (2)	2,84% (3)	4,60% (3)	6,58% (2)
F	1,80	3,40	2,94	1,73
Na <sub>2</sub> O	7,25	11,25	11,72	11,35
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,20	3,82	3,97	3,14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,12	13,62	16,86	13,50
SiO <sub>2</sub>	62,61	42,24	43,48	46,34
SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	75,73	55,86	60,34	59,84
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	7,86	11,94	15,53
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4,91	5,17	5,32	6,89
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,02	2,13	—	—
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,88	3,82	2,24	1,40
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,88	2,37	< 1	—
ΣTR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,34	9,49	—	—
Ce : La	2,41	1,80	—	—
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,21	1,00	0,56	0,44
ΣTR <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,41	1,87	—	—

Примечание. Прочерк означает, что данный компонент не обнаружен; в шапке в скобках указано число анализов.

ниобия (45,3–73,27%), редких земель и Na<sub>2</sub>O. Морфологически ниобиевая фаза представлена двумя разновидностями: фаза 1 — кристаллы крестообразной формы и фаза 2 — мелкие, плохо оформленные кристаллики и их агрегаты. Подобные же ниобиевые фазы также установлены в фосфатно-солевом расплаве. Количество данной фазы невелико (5–10%), однако при столь большом содержании Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> она заслуживает того, чтобы её выделили в качестве отдельного ниобиевого промпродукта. Кристаллики ниобиевой фазы обычно очень мелкие (<5 × 5 — 5 × 10 мкм), но изредка встречаются крестообразные хорошо оформленные кристаллики размером 10 × 20 — 15 × 35 мкм (рис. 2).

Данные, приведённые в табл. 1, показали, что в составе силикатного стекла содержания F, Na<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> изменяются слабо (в пределах ошибки анализа). Основные изменения происходят с содержаниями SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. С увеличением содержания Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> содержания SiO<sub>2</sub> и Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> заметно уменьшились, тогда как содержания Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> увеличились. При содержании в силикатном расплаве Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7,86% (2,84% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в шихте) содержание Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> увеличилось на 0,42% и составило 5,17%, т.е. возросло на 8,5% по сравнению с содержанием в отсутствие Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При содержании в силикатном расплаве 15,33% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (6,58% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в шихте) содержание Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> было 6,89%, т.е. увеличилось на 1,98%, что на 40% больше по сравнению с содержанием

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 4,91% в отсутствие Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (табл. 1). Причём скорость возрастания содержания железа выше, чем ниобия.

Таким образом, в силикатном расплаве оксид ниобия находится: 1 — в растворённом состоянии в составе силикатного расплава, 2 — в кристаллической фазе, богатой ниобием, которая присутствует в фосфатных шариках.

Расчёт показал, что поскольку силикатный расплав содержит 6,89% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и он составляет 85%, а фосфатно-солевые шарики в нём — 15–17%, то при количестве в них ниобиевой фазы 5–7% и содержания в ней Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 45% добавка за её счёт Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в баланс его распределения в силикатном расплаве составляет ~ 0,33–0,65 мас.%, что равно 8,5–10,5%. Основное количество Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в его балансовом распределении между силикатным расплавом и ниобиевой фазой приходится на силикатный расплав и составляет 90–92%, и 8–10% приходится на фазу, богатую ниобием. Соответственно, ниобиевый расплав является главным концентратором ниобия в системе.

Количество TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, вносимое в баланс распределения РЗЭ в силикатный расплав для силикатной матрицы, составляет 7,1 мас.%, для фосфатно-солевых шариков — 7,5 мас.%, а за счёт ниобиевой фазы — 0,47%. Таким образом, в баланс распределения редких земель силикатный расплав вносит (доля TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 47,0%, фосфатно-солевые шарики — 50,0% и ниобиевая фаза — 3,0%.

Для P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> эти значения равны 3,14 и 22,0 мас.%, что составляет для силикатного расплава долю 45%, а для фосфатно-солевых шариков 55%. Поскольку ниобиевая фаза не содержит фосфор, то она в балансовом расчёте не учитывается. Установлено, что в силикатном расплаве TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> распределяются примерно поровну (1 : 1).

*Фосфатно-солевой расплав* всегда находится в кристаллическом состоянии. Основное количество фаз в нём представлено редкоземельными фосфатами, шариками силикатного расплава и фазой с высоким содержанием ниобия. Количество шариков силикатного расплава по данным растворения фосфатно-солевого расплава в 7%-й азотной кислоте оценено в 25–27%. Химический состав силикатных шариков (мас.%): F 4,22; Na<sub>2</sub>O 14,10; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 3,83; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 14,33; SiO<sub>2</sub> 46,34; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 11,51; Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 5,60; TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3,70 — почти не отличается от состава силикатного расплава, приведённого в табл. 1.

Первым из фосфатно-солевого расплава кристаллизуется монацит (рис. 2), к которому присоединя-



**Таблица 2.** Состав редкоземельных фосфатов в фосфатно-солевых шариках, находящихся в силикатном расплаве, и в кристаллических фазах, слагающих фосфатно-солевой расплав

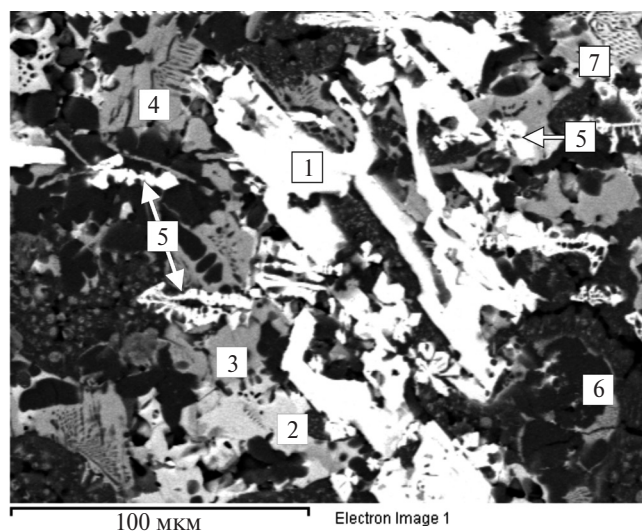
Компоненты	Редкоземельные фосфаты в фосфатно-солевых шариках, находящихся в силикатном расплаве			Редкоземельные фосфаты в фосфатно-солевом расплаве		
	Монацит (4)	Двойной фосфат РЗЭ и Na (4)	Фторидо-фосфат РЗЭ и Na (20)	Монацит (20)	Двойной фосфат РЗЭ и Na (10)	Фторидо-фосфат РЗЭ и Na (3)
F	—	—	8,27	—	—	6,69
Na <sub>2</sub> O	—	20,06	12,48	—	19,58	13,16
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	29,85	36,94	22,00	28,90	36,50	23,97
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,29	14,45	16,88	25,46	13,28	16,84
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32,13	19,58	24,10	32,39	19,90	24,53
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,65	1,62	2,10	2,34	1,96	2,14
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,53	5,90	7,17	8,16	6,44	7,36
STR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	69,60	41,55	50,25	68,35	41,58	50,87
Ce : La	1,22	1,33	1,43	1,27	1,50	1,46
Ce : Nd	3,76	3,32	3,36	3,96	3,10	3,33
TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,33	1,12	2,28	2,36	1,14	2,12

Примечание. Прочерк означает, что данный компонент не обнаружен; в шапке в скобках указано число анализов.

ются двойные фосфаты и фторидофосфаты РЗЭ и Na. Редкоземельные фосфаты (монацит, двойные фосфаты РЗЭ и Na, фторидофосфаты РЗЭ и Na) обладают устойчивым химическим составом при всех содержаниях Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (табл. 2). Каждая из этих фаз обладает своим характерным составом, что отражается в сумме редких земель, отношениях Ce : La и TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Показательно, что в составе редкоземельных фосфатов отсутствуют Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Состав редкоземельных фосфатов в фосфатно-солевых шариках и фосфатно-солевого расплава оказался практически одинаковым (табл. 2), что свидетельствует об их идентичности. По существу, фосфатно-солевые шарики и фосфатно-солевой расплав представляют одно и то же. Их слияние в один расплав не произошло вследствие особенностей ликвационной плавки с малыми навесками шихты.

Ниобиевая фаза обнаружена в двух формах: фаза 1 в виде крестообразных кристалликов размером 5 × 7, 30 × 40 мкм, не связанных с монацитом (рис. 3), фаза 2 в виде мелких кристаллов и их агрегатов размером 5 × 5 — 20 × 30 мкм в сростках с монацитом. Ниобиевые фазы, находящиеся в составе фосфатно-солевых шариков и в составе фосфатно-солевого расплава, заметно отличаются по структуре и химическому составу (табл. 3). Ниобиевая фаза 1 характеризуется мольным отношением TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 1 : 1, содержанием Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 41–45%, отсутствием Na<sub>2</sub>O и высоким содержанием РЗЭ (43–54%) (табл. 3, колонки 2, 9, 10).

Состав ниобиевой фазы 2 находится в зависимости от содержания Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в шихте, при этом мольное отношение TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> изменяется от 2 до 6. Для фосфатно-солевых шариков чем больше содержание Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, тем выше в фазе 2 содержание Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и тем меньше содержание суммы редких земель (табл. 3, колонки 3, 4, 5). Для фосфатно-солевого расплава чем выше содержание Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, тем меньше в фазе 2 содержание Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и тем выше содержание



**Рис. 3.** Структура фосфатно-солевого расплава при содержании в шихте Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2,84%: 1 — монацит, 2 — фторидофосфат РЗЭ и Na, 3 и 4 — двойной фосфат РЗЭ и Na, 5 — ниобиевая фаза (крестообразные кристаллы), 6 — силикатные шарики, 7 — эвтектические структуры.

**Таблица 3.** Состав ниобиевых фаз, кристаллизовавшихся в фосфатно-солевых шариках, находящихся в силикатном расплаве, и в фосфатно-солевом расплаве

Компоненты	Содержание Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в шихте, мас. %								
	0,00*	2,84**	4,60**	6,50**	0,00**	2,84**	2,84**	4,60*	6,58*
	Ниобиевые фазы в фосфатно-солевых шариках				Ниобиевые фазы в фосфатно-солевых расплавах				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
F	—	2,92	0,72	—	1,85	2,48	—	—	—
Na <sub>2</sub> O	—	12,85	8,53	9,57	11,19	13,47	6,06	—	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	6,84	11,72	3,17	—	6,41	18,0	—	10,25
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	45,00	43,27	45,80	73,27	61,63	48,32	47,83	44,97	41,06
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,40	5,60	4,68	3,47	2,87	3,25	4,14	12,20	5,30
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,60	12,37	9,88	7,87	12,35	9,36	12,40	28,47	27,12
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,05	1,20	1,17	0,50	0,76	0,9	0,8	2,92	2,47
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,70	3,67	3,27	1,62	2,30	2,67	3,53	11,23	8,33
Ce: La	2,50	2,20	2,11	2,26	4,30	2,88	3,0	2,33	5,1
TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	53,75	22,84	19,00	13,46	18,26	16,18	20,87	54,82	43,22
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub> м.о.	1,0	2,3	3,0	6,7	4,1	3,6	2,9	1,0	1,16
Расчётная формула	TR Nb O <sub>4</sub>	TR <sub>2</sub> Nb <sub>2,3</sub> O <sub>7</sub>	TR <sub>2</sub> Nb <sub>3</sub> O <sub>18</sub>	TR <sub>2</sub> Nb <sub>12</sub> O <sub>33</sub>	TR <sub>2</sub> Nb <sub>8</sub> O <sub>23</sub>	TR <sub>2</sub> Nb <sub>7</sub> O <sub>21</sub>	TR <sub>2</sub> Nb <sub>3</sub> O <sub>18</sub>	TR Nb O <sub>4</sub>	TR Nb O <sub>4</sub>

Примечание. \* — фаза 1, светлые крестообразные кристаллы; \*\* — фаза 2, серые мелкие кристаллы; м.о. — мольное отношение; прочерк означает, что данный компонент не обнаружен.

редких земель (табл. 3, колонки 6–8). Фаза 2 содержит значительное количество Na<sub>2</sub>O и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Расчётная формула в них мольного отношения TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> показана в нижней строке табл. 3. Полученные данные позволяют сделать вывод о переменном составе фазы 2, который находится в зависимости от содержания Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Участки стекла, чистого от включений фосфатно-солевых шариков, и состав сопряжённых с ними фосфатно-солевых шариков были проанализированы на микронзонде, после чего были рассчитаны коэффициенты распределения компонентов между несмешивающимися расплавами (табл. 4). Расчёт коэффициентов распределения (K<sub>p</sub>) компонентов показал, что F, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub> концентрируются в фосфатно-солевом расплаве, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и SiO<sub>2</sub> в силикатном. Оксид натрия распределяется между расплавами примерно поровну. В табл. 4 представлен расчёт K<sub>p</sub>, равного отношению содержания компонентов в силикатном расплаве к их содержанию в фосфатно-солевом расплаве (мас. %) при различном содержании Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в шихте. Увеличение содержания Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не оказало влияния на значения коэффициента распределения компонентов между расплавами.

В фосфатно-солевом расплаве основной носитель TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — редкоземельные фосфаты, количе-

ство которых составляет 75–80%, содержание силикатных шариков в фосфатном расплаве составляет 25–27%, и 7–10% приходится на ниобиевую фазу, которая присутствует в фосфатной матрице.

Количество Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> за счёт ниобиевой фазы составляет 4,5 мас.%, за счёт силикатных шариков — 1,40%. Поэтому за счёт силикатных шариков вклад Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> составляет долю 23%, а за счёт ниобиевой фазы 77%. Количество TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub> за счёт фосфатной матрицы составляет 38,1%, за счёт ниобиевой фазы 5,48%, за счёт силикатных шариков 0,92%. Отсюда следует, что вклад фосфатно-солевой матрицы составил долю 85,6%, вклад ниобиевой фазы 12,3%, а силикатных шариков 2,1%. Для P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> вклад фосфатно-солевой матрицы составил 95%, а силикатных шариков 5%. В этой связи фосфатно-солевой расплав является основным концентратом редких земель и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Итоговые данные фазового распределения TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в сосуществующих расплавах показаны в табл. 5.

Представленные материалы позволяют определить методы переработки сосуществующих расплавов. Фосфатно-солевой расплав вскрывается слабым раствором азотной и серной кислоты с получением из продуктивных кислых растворов — концентратов РЗЭ. Кислотонерастворимый остаток представляет

**Таблица 4.** Коэффициенты распределения ( $K_p$ ) компонентов между силикатными ( $L_{Si}$ ) и фосфатно-солевыми ( $L_{\Phi}$ ) расплавами при различном содержании  $Fe_2O_3$  в шихте. Содержание компонентов в силикатном и фосфатно-солевом расплаве

Компоненты	Содержание $Fe_2O_3$ в шихте, мас. %								
	0,00			4,60			6,58		
	$L_{Si}$	$L_{\Phi}$	$K_p$	$L_{Si}$	$L_{\Phi}$	$K_p$	$L_{Si}$	$L_{\Phi}$	$K_p$
F	1,80	6,28	0,28	2,32	8,15	0,28	1,73	9,32	0,18
$Na_2O$	7,25	13,16	0,55	11,23	11,73	0,95	10,76	11,85	0,90
$P_2O_5$	2,20	20,89	0,11	3,43	22,32	0,15	2,77	21,02	0,13
$Nb_2O_5$	4,91	< 1	5	5,32	< 1	> 5	6,89	< 1	> 6
$TR_2O_3$	7,34	54,36	0,13	7,84	52,47	0,15	1,42*	48,48	—
$Fe_2O_3$	0,00	0,00	0,00	11,94	1,50	8,0	15,53	1,90	8,2
$SiO_2$	62,10	1–2	60,0	43,48	1,28	33	46,34	1–2	45

Примечание. \* — в силикатном расплаве определён только церий.

**Таблица 5.** Распределение  $TR_2O_3$ ,  $P_2O_5$  и  $Nb_2O_5$  по фазам силикатного и фосфатно-солевого расплава (%-е доли) при содержании  $Fe_2O_3$  6,58%

Компоненты	Силикатный расплав			Фосфатно-солевой расплав		
	Силикатная матрица (85)	Фосфатно-солевые шарики (15)	Фаза, богатая ниобием (5–7)	Фосфатно-солевая матрица (75)	Силикатные шарики (25)	Фаза, богатая ниобием (7–10)
$TR_2O_3$	48,0	51,0	1,0	85,6	2,1	12,3
$P_2O_5$	45,0	55,0	0,0	95,0	5,0	0,0
$Nb_2O_5$	92,0	0,0	8,0	0,0	23,0	77,0

Примечание. В скобках в шапке показано количество каждой фазы (мас. %), принимающей участие в строении расплава.

собой промпродукт, обогащённый ниобием и железом. Силикатный расплав вначале обрабатывается слабым раствором серной кислоты для очистки от фосфатно-солевых шариков, а затем раствором щёлочи для удаления  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$ . Нерастворимый остаток представляет собой ниобиевый промпродукт.

**Источник финансирования.** Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 17–08–00583).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Делицын Л.М., Мелентьев Г.Б., Батенин В.М., Толстов А.В. Сосуществование двух несмешивающихся фаз в силикатно-солевой ниобий-редкоземельной системе // ДАН. 2015. Т. 462. № 4. С. 440–443.
2. Делицын Л.М. Механизм ликвации в природных и технологических силикатно-солевых расплавах — концентраторах редких земель и ниобия. М.: ГЕОС, 2018. 408 с.
3. Лазарева Е.В., Жмодик С.М., Добрецов Н.Л., Толстов А.В., Щербов Б.Л., Карманов Н.С., Герасимов Е.Ю., Брянская А.В. Главные рудообразующие минералы аномально богатых руд месторождения Томтор (Арктическая Сибирь) // Геология и геофизика. 2015. Т. 56. № 6. С. 1080–1115.
4. Делицын Л.М., Батенин В.М., Магазина Л.О., Бородин Т.И. Сосуществование двух несмешивающихся жидких фаз в системе  $LaPO_4-SiO_2-NaF-Nb_2O_5$  // ДАН. 2018. Т. 480. № 4. С. 433–438.

**DISTRIBUTION OF  $TR_2O_3$ ,  $P_2O_5$  AND  $Nb_2O_5$   
BETWEEN TWO IMMISCIBLE MELTS  
IN THE MONAZITE– $SiO_2$ – $NaF$ – $Nb_2O_5$ – $Fe_2O_3$  SYSTEM**

**L. M. Delitsyn**

*Joint Institute of High Temperatures of the Russian Academy of Sciences,  
Moscow, Russian Federation*

Presented by Academician of the RAS L.I. Leont'yev June 10, 2019

Received June 17, 2019

Monazite– $SiO_2$ – $NaF$ – $Nb_2O_5$ – $Fe_2O_3$  system on 1200 °C isotherm is characterized by a wide area of two immiscible melts: silicate and phosphate-fluoride, salt. The system is a mutual education in molten salt a new phase of rare earth double phosphates and fluoridaphosphate REE and Na in the composition of which is Fe and Nb. Iron has a great influence on the immiscibility of melts: in the absence of iron, the liquation area occupies 50% of the chart area, at 5%  $Fe_2O_3$  – 57%, at 10%  $Fe_2O_3$  – 70%. REE, P and Nb oxides are contrast distributed between the two immiscible melts. REE and P are 95% concentrated in phosphate-salt melt. Niobium is concentrated in an iron-silicate melt. In the absence of  $Fe_2O_3$  in the silicate melt, the content of  $Nb_2O_5$  = 4,91%, at 15,33% it = 6,89%, i.e. increased by 40%.

*Keyword:* component distribution, immiscibility of melts, monazite, rare earths, niobium oxide, iron oxide, rare earth phosphates, rare earth-niobium phase.