

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**Маслов А.А., Оствальд Р.В., Шагалов В.В.,
Маслова Е.С., Горенюк Ю.С.**

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

*Рекомендовано в качестве учебного пособия
Редакционно-издательским советом
Томского политехнического университета*

Издательство
Томского политехнического университета

2010

УДК 661.88(075.8)
ББК 35.20Я73
Х462

Маслов А.А., Оствальд Р.В., Шагалов В.В., Маслова Е.С., Горенюк Ю.С.

Х462 Химическая технология ниобия и тантала: учебное пособие/
Маслов А.А., Оствальд Р.В., Шагалов В.В., Маслова Е.С., Горенюк Ю.С.; Томский политехнический университет. Томск; Издательство Томского политехнического университета, 2010. - 97с.

Рассмотрены физико-химические свойства ниобия и тантала, их наиболее важных соединений; приведена характеристика рудного сырья и его происхождения. Рассмотрены схемы вскрытия рудных концентратов, способов очистки и разделение ниобия и тантала, способов получения компактных металлов высокой чистоты.

Пособие адресовано студентам, обучающимся по направлению 240600 «Химическая технология материалов современной энергетики», магистрантам направления «Химическая технология и биотехнология», а так же аспирантам специальности 051702 «Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов».

УДК 661.88(075.8)
ББК 35.20Я73

Рецензенты

Доктор технических наук, профессор Северского
технологического института – филиала
«Национального исследовательского ядерного
университета «МИФИ»

В.Л. Софронов

Кандидат технических наук, профессор
Новоуральского технологического института

Ш.М. Шейхалиев

© ГОУ ВПО «Национальный исследовательский
Томский политехнический университет», 2010
© Сутягин В.М., Бондалетова Л.И., 2010
© Оформление. Издательство Томского
политехнического университета, 2010

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	4
1. СВОЙСТВА НИОБИЯ И ТАНТАЛА.....	5
1.1. КРАТКИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	6
1.2. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИОБИЯ И ТАНТАЛА.....	6
1.3. ВАЖНЕЙШИЕ ХИМИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ НИОБИЯ И ТАНТАЛА.....	8
1.3.1. Соединения с кислородом	8
1.3.2. Соединения с галогенами	9
1.3.3. Состояние ниобия и тантала в водных растворах.	13
2. ПРИМЕНЕНИЕ НИОБИЯ И ТАНТАЛА	15
3. НИОБИЙ И ТАНТАЛ В ПРИРОДЕ	17
3.1. МИНЕРАЛЫ НИОБИЯ И ТАНТАЛА	18
3.2. РУДЫ И МЕСТОРОЖДЕНИЯ	19
4. ОБОГАЩЕНИЕ НИОБИЙТАНТАЛОВЫХ РУД.....	26
5. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НИОБИЯ И ТАНТАЛА.....	32
5.1. ЩЕЛОЧНЫЕ СПОСОБЫ РАЗЛОЖЕНИЯ ТАНТАЛОНИОБИЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ	32
5.1.1. Сплавление с гидроксидом натрия	33
5.1.2 Сплавление с гидроксидом калия.....	36
5.2 КИСЛОТНЫЕ СПОСОБЫ РАЗЛОЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАТОВ	37
5.2.1 Разложение колумбит-танталитовых концентратов фтороводородной кислотой	38
5.2.2 Разложение лопаритовых концентратов серной кислотой	39
5.2.3 Щелочно-сернокислотное разложение лопаритовых концентратов	41
5.3 ХЛОРНЫЙ МЕТОД ПЕРЕРАБОТКИ НИОБИЙТАНТАЛОВОГО СЫРЬЯ.....	45
5.3.1 Хлорирование лопаритового концентрата.....	47
5.3.2 Хлорирование брикетированной шихты	50
5.3.2 Хлорирование в расплаве	54
5.3.3 Солевая очистка парогазовой смеси	57
5.3.4 Конденсация хлоридов ниобия и тантала.....	62
5.4. МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ НИОБИЯ И ТАНТАЛА	65
5.4.1 Разделение ниобия и тантала методом жидкостной экстракции	66
5.4.2 Разделение ниобия и тантала методом ректификации хлоридов	74
5.5 ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ НИОБИЯ И ТАНТАЛА.....	76
5.5.1 Натриетермическое восстановление комплексных фторидов	76
5.5.2 Карботермический способ получения ниобия и тантала из оксидов	79
5.5.3 Электролитический метод получения ниобия и тантала.....	81
5.6 ПОЛУЧЕНИЕ КОМПАКТНЫХ МЕТАЛЛОВ НИОБИЯ И ТАНТАЛА.....	85
5.6.1 Порошковая металлургия ниобия и тантала	86
5.6.1.1 Получение исходных порошков	86
5.6.1.2 Прессование заготовок.....	87
5.6.1.2 Спекание.....	88
5.6.2. Электродуговая вакуумная плавка	89
5.6.3. Электроннолучевая плавка.....	91
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	95

Введение

Настоящее пособие является составной частью курса лекций «Химическая технология редких металлов в атомной технике» в Томском политехническом университете для студентов направления 240600 «Химическая технология материалов современной энергетики».

По своей востребованности ниобий и тантал вышли из разряда «редких» элементов и широко применяются в промышленности. Благодаря уникальным электрофизическим свойствам, термостойкости, коррозионной устойчивости ниобий и тантал применяются не только в традиционных для них областях промышленности (электротехника и электроника, металлургия, машиностроение), но и в современных направлениях научно-технического прогресса (радары, квантовые генераторы, акустические устройства и др.). В перспективе следует ожидать расширенного производства чистых металлов ниобия и тантала. В подготовке специалистов данного профиля пособие может сыграть определенную роль.

Издание пособия вызвано ещё и тем, что набор научно-технической литературы по технологии ниобия и тантала довольно ограничен. Наиболее ранние издания (Зеликман А.Н., Меерсон Г.А. Металлургия редких металлов, 1973 г.; Химия и технология редких и рассеянных элементов, под редакцией Большакова К.А., 1976 г.) стали большой редкостью. В учебнике «Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология» под редакцией Коровина С.С., 1999 г, в значительной степени переработан и дополнен материал более ранних изданий, но и он из-за ограниченности тиража малодоступен. При написании данного пособия использованы ценные на наш взгляд материалы из перечисленных выше изданий.

1. Свойства ниобия и тантала

История открытия элементов ниобия и тантала началась с 1801 г., когда английский ученый Ч. Хатчет выделил из черного минерала, присланного в Британский музей из Америки, оксид неизвестного элемента. Новый элемент Хатчет назвал колумбием, а минерал – колумбитом.

Через год шведский химик Экеберг выделил из колумбита оксид ещё одного нового элемента, названного танталом. Сходство соединений колумбия и тантала было так велико, что в течение 40 лет большинство химиков считало, что тантал и колумбий один и тот же элемент. В 1844 году немецкий химик Г. Розе вновь обнаружил в колумбите оксиды двух элементов. Один оксид был уже известного тантала. Оксиды были очень похожи и, подчёркивая сходство оксидов, Розе назвал элемент, образующий второй оксид, ниобием по имени Ниобье, дочери мифологического Тантала. Двойное название ниобия существовало до 1950 года, когда Международный союз химиков повсеместно узаконил название элемента «ниобий», а за основным минералом ниобия закрепилось название «колумбит». Компактные металлы впервые были получены: ниобий в 1866 году шведским химиком Бломстрандом, а тантал в 1903 году немецким химиком Болтоном.

Ниобий и тантал относятся к V группе Периодической системы Д.И. Менделеева. Порядковый номер в Периодической системе ниобия 41, тантала 73. Атомы ниобия и тантала имеют однотипное строение электронных оболочек. Электронная структура атома ниобия представляет структуру внутренних заполненных орбиталей атома криптона и внешней оболочки $4d^45s^1$. В атоме тантала можно выделить оболочку инертного газа ксенона и внешнюю оболочку $5d^36s^2$. максимальная степень окисления ниобия и тантала соответствует потере всех электронов d- орбиталей наряду с электронами s- орбиталей, т.е. +5.

Близость конфигураций внешних электронных оболочек атомов ниобия и тантала и ионных радиусов M^{+5} – причина особой близости свойств одноимённых соединений этих элементов. Геохимическое сходство этих элементов, нахождение в одних и тех же минералах закономерно следует из электронного строения атомов, а положение элементов в Периодической системе определяет их геохимическую близость с титаном, редкоземельными элементами и торием. Тем не менее, ниобий и тантал имеют свои отличительные свойства

индивидуальных металлов и технологически важных соединений, что позволяет количественно их разделить.

1.1. Краткие физико-механические свойства

Ниобий и тантал – металлы серо-стального цвета, у тантала слегка синеватый оттенок. Некоторые физико-механические свойства чистых металлов приведены в таблице 1.1.

Ниобий и тантал имеют высокие температуры плавления, небольшие значения работы выхода электронов и оба металла, особенно ниобий имеют сравнительно высокую температуру перехода в состояние сверхпроводимости. Следует отметить сравнительно низкое значение сечения захвата тепловых нейтронов, особенно ниобия. Чистые ниобий и тантал пластичны и легко обрабатываются давлением на холоду. Важным свойством металлов является сохранение удовлетворительных механических свойств при высоких температурах. На механические свойства металлов влияют примеси, особенно водород, азот, кислород, делая их хрупкими.

1.2. Химические свойства ниобия и тантала

При обычной температуре ниобий и тантал устойчивы на воздухе. При повышенных температурах они проявляют способность поглощать газы – водород, азот и кислород. При низкой температуре водород поглощается медленно; при температуре примерно 360 °С для ниобия и 500 °С для тантала скорость поглощения водорода максимальна, причём происходит не только абсорбция, но и образование гидридов NbH и TaH. Поглощённый водород придаёт металлам хрупкость, однако при нагревании в вакууме выше 600 °С водород удаляется и прежние механические свойства восстанавливаются.

Ниобий и тантал поглощают азот при температуре 600 °С; при более высокой температуре образуются нитриды NbN и TaN, плавящиеся при температуре 2300 °С и 3078 °С. При температуре выше 2000 °С нитриды заметно диссоциируют. Окисление кислородом воздуха компактных металлов начинается при температуре 200-300 °С. Выше 500 °С происходит быстрое окисление с образованием оксидов Nb₂O₅ и Ta₂O₅. Углерод и углеродсодержащие газы (CH₄, CO) при температуре 1200-1400 °С взаимодействуют с металлами с образованием твёрдых и тугоплавких карбидов NbC ($t_{\text{плав.}} = 3500 \text{ °С}$) и TaC ($t_{\text{плав.}} = 3880 \text{ °С}$).

Ниобий и тантал устойчивы против действия минеральных кислот любой концентрации на холоде и при температуре 100-150 °С.

Инертность металлов обусловлена присутствием на поверхности металлов прочной плёнки оксидов.

Таблица 1.1

Физико-механические свойства ниобия и тантала

Свойство	Ниобий	Тантал
Атомный номер	41	73
Атомная масса	92,91	180,88
Тип решётки	Объёмно-центрированная, кубическая	
Атомный радиус, Å	1,47	1,46
Ионный радиус M^{+5} , Å	0,66	0,66
Изотопный состав	Nb ⁹³ (100%)	Ta ¹⁸¹ (99,987%) Ta ¹⁸⁰ (радиоактив.)
Сечение захвата тепловых нейтронов, барн	1,15	21,3
Плотность при 20 °С, г/см ³	8,57	16,6
Температура плавления, °С	2415	2996
Температура кипения, °С	~5100	~5300
Удельная теплоёмкость при 0–100 °С, Дж/г·град	0,267	0,142
Коэффициент теплопроводности при 18 °С, Дж/см·с·град	0,52	0,54
Коэффициент линейного расширения при 20 °С	$7,1 \cdot 10^{-6}$	$6,5 \cdot 10^{-6}$
Работа выхода электронов, Эв	4,01	4,12
Температура перехода в сверхпроводящее состояние, К	9,22	4,38
Удельная магнитная восприимчивость при 18 °С, χ	$2,28 \cdot 10^{-6}$	$0,85 \cdot 10^{-6}$
Твёрдость по Бринеллю, кг/мм ²	45	50
Модуль упругости при 20 °С, кг/мм ²	11000	18900
Предел прочности на растяжение, кг/мм ²	34,2 (20°С) 31,2 (800°С)	20,6 (20°С) 19,0 (490°С)
Относительное удлинение δ , %	19,2 (20°С) 20,7 (800°С)	36,0 (20°С) 20,0 (490°С)

Химические реагенты действуют на ниобий и тантал только в тех случаях, когда вступают в реакцию с поверхностной плёнкой или проникают сквозь неё. К таким реагентам относятся фтор и реагенты, содержащие фтор-ионы. Металлы хорошо растворяются в плавиковой кислоте и в смеси её с азотной кислотой. Во всех случаях тантал проявляет более высокую коррозионную устойчивость по сравнению с ниобием.

Ценным свойством оксидных плёнок на поверхности металлов являются их высокие диэлектрические свойства, что используется в электронной технике для изготовления электролитических конденсаторов с анодами из ниобия или тантала.

Менее устойчивы ниобий и тантал в щелочах. В концентрированных растворах едких щелочей и карбонатов щелочных металлов при повышенных температурах коррозия ниобия и тантала сопровождается охрупчиванием вследствие насыщения металлов водородом. Это позволяет превращать компактные металлы в порошки. В расплавленных щелочах и соде оба металла быстро окисляются с образованием солей ниобиевой и танталовой кислот.

1.3. Важнейшие химические соединения ниобия и тантала.

В своих наиболее устойчивых соединениях ниобий и тантал проявляют степень окисления +5; известны также соединения со степенью окисления +4, +3, +2. Особенно это относится к ниобию.

1.3.1. Соединения с кислородом

В соединениях с кислородом ниобий и тантал проявляют степень окисления от низшей +2 до высшей +5. Известны оксиды MeO (для Nb), Me_2O_3 , MeO_2 и наиболее важные Me_2O_5 ($Me - Nb, Ta$). Низшие оксиды получают путём восстановления Me_2O_5 металлами (Nb, Ta), водородом (только для Nb_2O_5), углеродом в интервале 1000-1700 °С. Низшие оксиды – порошки тёмного цвета, нерастворимые в воде и труднорастворимые в кислотах. При нагревании на воздухе все низшие оксиды образуют оксиды Me_2O_5 . Высшие оксиды Nb_2O_5 и Ta_2O_5 белого цвета; при нагревании приобретают жёлтую окраску, исчезающую при охлаждении. Плотность оксидов: Nb_2O_5 4,55 г/см³, Ta_2O_5 8,71 г/см³.

Оксиды Nb_2O_5 и Ta_2O_5 имеют ярко выраженный кислотный характер. При сплавлении их с основаниями образуются ниобаты и танталаты – соли ниобиевой и танталовой кислот.

Ниобиевая $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и танталовая $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ кислоты представляют собой гидраты различного состава. Степень гидратации зависит от условий получения кислоты. Кислоты могут быть приготовлены гидролитическим разложением солей, например, NbCl_5 , TaCl_5 при температуре кипения растворов, или разложением растворов ниобатов, танталатов минеральными кислотами. Кислоты получаются в виде гидратированных гелей с развитыми адсорбирующими свойствами. Полное обезвоживание кислот наблюдается при температуре 400°C и выше. Ниобиевая и танталовая кислоты растворяются в избытке минеральных кислот: HF , HCl , H_2SO_4 . При разбавлении и кипячении полученных растворов кислоты выпадают из раствора в виде гелей.

Ниобиевая и танталовая кислоты не выделены в виде определённых химических соединений, но известны соли, производные мета- и ортокислот (HRO_3 и H_3RO_4 , где $\text{R} - \text{Nb}$ и Ta). Кроме орто- и метаниобатов (танталатов), известны полиниобаты и политанталаты, состав которых может быть выражен общей формулой $x\text{Me}_2\text{O} \cdot y\text{R}_2\text{O}_5$, где Me_2O – оксид щелочного металла, $\text{R} - \text{Nb}$ или Ta . При сплавлении высших оксидов ниобия и тантала с едкими щелочами образуются в зависимости от взятого количества щелочи ортосоли Me_3RO_4 или метасоли MeRO_3 . Последние получают также при взаимодействии оксидов ниобия и тантала с растворами гидроксида натрия и гидроксида калия при температуре $150\text{--}200^\circ\text{C}$. Безводные метасоли практически нерастворимы в воде и не разлагаются соляной кислотой. Ортосоли растворяются в воде с одновременным гидролитическим разложением, приводящим к образованию сложных водных полиниобатов (танталатов) различного состава: $4\text{Me}_2\text{O} \cdot 3\text{R}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (или $\text{Me}_8\text{R}_6\text{O}_{19} \cdot n\text{H}_2\text{O}$); $7\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{R}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (или $\text{Me}_7\text{R}_5\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$); $7\text{Me}_2\text{O} \cdot 6\text{R}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (или $\text{Me}_{14}\text{R}_{12}\text{O}_{37} \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

Калиевые соли хорошо растворяются в воде, а натриевые малорастворимы.

1.3.2. Соединения с галогенами

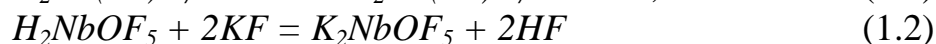
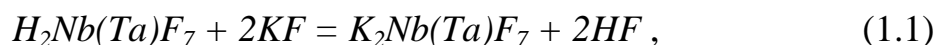
Наиболее важными галогенидами ниобия и тантала являются фториды и хлориды.

Лучшим методом получения безводных NbF_5 и TaF_5 является прямое фторирование металлов при температуре $200\text{--}350^\circ\text{C}$ в проточной системе газообразным фтором или трифторидом хлора. Фторирование сухим фтороводородом металлов в проточной системе или бомбе проводят

при температуре 250 °С, а карбидов или нитридов- при 400 °С. Для получения NbF₅ часто применяется обменная реакция между чистыми NbCl₅ и безводным HF.

Фториды NbF₅ и TaF₅ образуются также при растворении высших оксидов металлов во фтороводородной кислоте; в избытке последней образуются комплексные кислоты HRF₆ и H₂RF₇ (R-Nb, Ta). В слабокислом растворе (при концентрации HF ниже 7%) NbF₅ гидролизуеться с образованием оксофторида ниобия (NbOF₃) и соответствующей оксопентафторониобиевой кислоты (H₂NbOF₅). Оксофторид тантала TaOF₅ в свободном состоянии не был получен.

Широко известны соли комплексных кислот ниобия и тантала, особенно соли, содержащие калий. Последние получают при введении в растворы кислот фторида калия:



Последняя соль может быть получена из оксида ниобия по реакции:



Моногидрат соли теряет воду при температуре выше 100 °С; растворимость его в воде при температуре 20 °С составляет 77 г/л.

На рис.1 представлены изотермы растворимости комплексных фторидов ниобия и тантала. В интервале концентраций 7 – 27 % HF растворимость K₂NbF₇ падает, что связано с подавлением гидролиза K₂NbF₇. Дальнейший рост растворимости этой соли объясняется образованием соли KNbF₆:



которая при концентрации HF более 40 % выкристаллизовывается.

В отличие от гептафторониобата калия гептафторотанталат калия не гидролизуеться до температуры 75 °С в растворах: при концентрациях HF до 45 % в растворе устойчив нормальный гептафторотанталат. Поэтому кривая растворимости K₂TaF₇, не проходит через минимум с повышением концентрации HF.

Растворимость соли при температуре 25 °С возрастает по мере повышения концентрации HF примерно 0,8 % (концентрация HF 1 %) до 6,5 % (концентрация HF 46,5 %), после чего из раствора выпадает KTaF₆.

Растворимость комплексной танталовой соли сильно зависит от избыточной концентрации KF в растворе. Так, при избыточной концентрации 1 % KF растворимость K_2TaF_7 уменьшается в 10 раз, при 2 % KF – в 15-20 раз, при 5 % KF – в 35 раз. Для соли ниобия увеличение избыточной концентрации KF до 5 % понижает растворимость соли только в 2-3 раза.

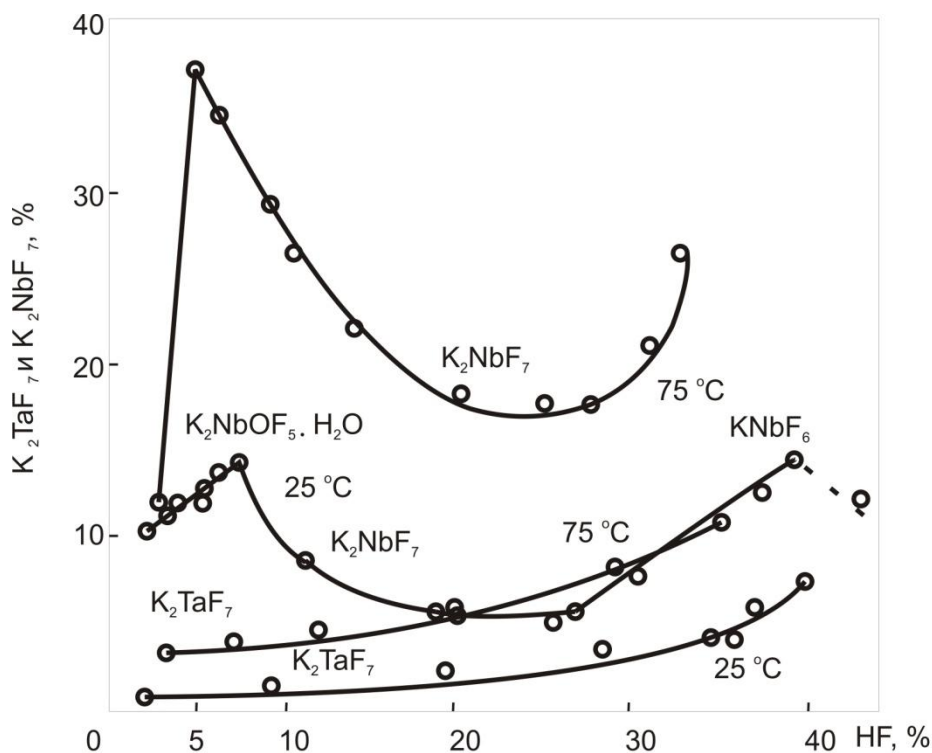
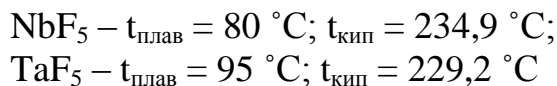


Рис. 1. Растворимость комплексных фторидов калия, ниобия и тантала при 25 и 75 °C.

На растворимость гексафторотанталата в фтороводороднокислых растворах влияет также присутствие ниобиевой соли. Ниобиевая соль создаёт определённую концентрацию ионов фтора и калия, которые оказывают высаливающее действие на танталовую соль. При концентрации K_2NbOF_5 1,5 – 1,7 % и температуре 20 °C растворимость K_2TaF_7 снижается до 0,05 %.

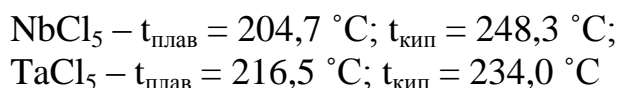
Различие в растворимости фтористых солей ниобия и тантала даёт возможность разделить их путём избирательной перекристаллизации.

Безводные фториды NbF_5 и TaF_5 представляют собой гигроскопичные расплывающиеся и дымящиеся на воздухе вещества. Фториды легкоплавкие и кипят при сравнительно низких температурах:



Высшие хлориды ниобия и тантала получают при взаимодействии металлов, оксидов хлорирующими агентами: хлором (в присутствии углерода), CCl_4 , SOCl_2 и др. При хлорировании оксидов отличается некоторое различие в поведении ниобия и тантала: основным продуктом хлорирования Ta_2O_5 является TaCl_5 , в то время как при хлорировании Nb_2O_5 (даже в присутствии углерода) получается NbOCl_3 в смеси с NbCl_5 .

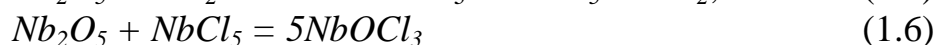
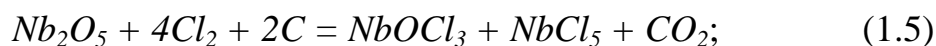
NbCl_5 и TaCl_5 – кристаллические вещества, во влажном воздухе гидролизуются. Хлориды имеют сравнительно низкую температуру плавления и кипения:



Пентахлориды ниобия и тантала растворяются в концентрированной соляной кислоте с образованием комплексных кислот $\text{H}(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

При сплавлении высших хлоридов ниобия и тантала с хлоридами щелочных металлов и аммония образуются комплексные соли типа $\text{Me}(\text{Nb}, \text{Ta})\text{Cl}_6$.

Основной формой выделения ниобия из рудных концентратов методом хлорирования является оксотрихлорид NbOCl_3 . Оксотрихлорид получается при действии на смесь Nb_2O_5 с углеродом хлором или газообразным NbCl_5 :



Оксотрихлорид тантала TaOCl_3 получается по реакции, аналогичной (1.6):

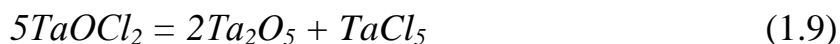


Газообразный TaOCl_3 стабилизируется парами TaCl_5 .

Кристаллический TaOCl_3 получается при взаимодействии пентахлорида тантала с оксидами некоторых металлов, например, сурьмы :



Оксотрихлориды ниобия и тантала представляют собой ватообразную массу. В процессе нагревания при температуре 400 °С NbOCl₃ сублимируется. Термическая стойкость TaOCl₃ ниже по сравнению с таковой для NbOCl₃ и при температуре 300 °С разлагается до TaOCl₂, а при 546 °С – до TaCl₅ и Ta₂O₅:

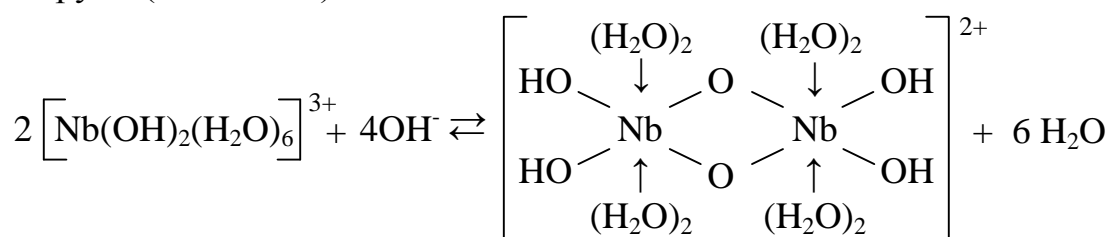


Известен ряд хлоридов и оксохлоридов ниобия и тантала низших степеней окисления. Подавляющее большинство методов их синтеза сводится к восстановлению высших хлоридов теми или иными восстановителями. Хлориды ниобия и тантала низших степеней окисления сравнительно неустойчивые, при нагревании диспропорционируют на высшие хлориды и хлориды более низких степеней окисления.

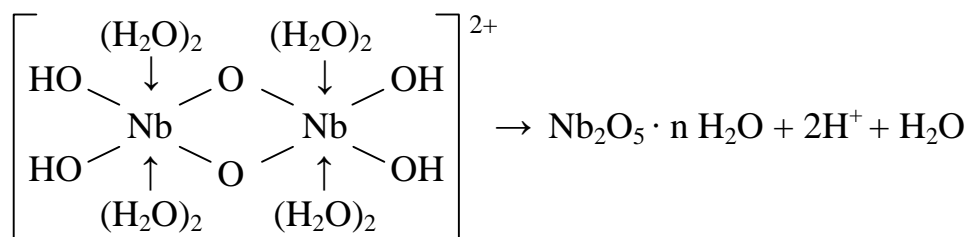
1.3.3. Состояние ниобия и тантала в водных растворах.

Большинство соединений ниобия и тантала в водных растворах гидролизуются с образованием коллоидных систем. Химизм гидролиза сложный. Так, например, в результате гидролиза хлоридов ниобия вначале образуются мономерные ионы дигидроксогексаакваниобия [Nb(OH)₂(H₂O)₆]³⁺.

По мере углубления гидролиза возможна гидролитическая полимеризация с образованием малоустойчивых оловых соединений (оляция – образование комплексов, в которых атомы металлов связаны между собой мостиковыми OH- группами) и более устойчивых оксогрупп (оксоляция):



Повышение температуры, увеличение концентрации растворов благоприятствуют образованию оловых соединений и превращению их в оксо соединения. Превращение оксогрупп в оловые практически невозможно. Цепочечные полимеры объединяются в двумерные образования, а затем в трёхмерные, достигают размеров коллоидных частиц и в процессе старения начинается осаждение гидроксид-оксида.



Во всех случаях соединения тантала полимеризованы сильнее, чем соединения ниобия. В гидроксиде концевые и мостиковые OH - группы, аквагруппы могут замещаться другими группами и ионами. Оксогруппы замещаются значительно труднее, поэтому свежесажженный гидроксид, содержащий относительно большее число гидроксогрупп, более реакционноспособен. В кислой среде гидроксид-оксид проявляет анионообменные свойства, в щелочной вследствие способности аквагруппы протонизироваться – катионообменные. Ионообменные свойства усиливаются, если гидроксид-оксид содержит анионы, являющиеся сильными комплексообразователями (SO_4^{2-} , PO_4^{3-}), которые могут замещать как концевые, так и мостиковые OH -группы. Эти анионы, а также ион F^- очень прочно связаны с гидроксид-оксидом, их практически не удаётся удалить отмывкой водой.

В сернокислых растворах прочность сульфатных комплексов ниобия и тантала сравнительно невелика. Их образование возможно только при высокой концентрации H^+ -ионов, когда разрушаются полимерные формы гидратированных оксидов.

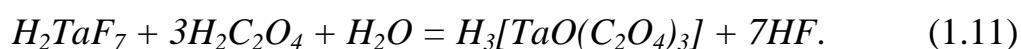
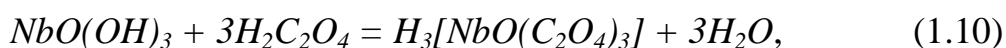
В солянокислых растворах при содержании 10-11 моль/л HCl ниобий находится преимущественно в мономерных формах; с увеличением времени выдержки растворов устанавливается равновесие между мономерными и полимерными комплексами.

Методами экстракции установлено наличие в растворах 9-10 моль/л HCl соединения $[\text{NbOCl}_4]^-$, в 11-13 моль/л HCl соединений $[\text{Nb}(\text{OH})_2\text{Cl}]^-$ и $[\text{NbOCl}_5]^{2-}$. Тантал в солянокислых растворах склонен к полимеризации в большей степени, чем ниобий: в растворах, содержащих тантала $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, даже при концентрации HCl 11 моль/л тантал находится в виде полимерных и коллоидных частиц.

При взаимодействии гидратированного оксида ниобия $\text{NbO}(\text{OH})_3$ с фтороводородной кислотой образуются анионные фторидные комплексы – продукты присоединения фторид-ионов к оксокатионам ниобия различного состава. Начальным этапом взаимодействия свежесажженного оксида ниобия с HF в сильноокислых растворах является образование труднорастворимых соединений $\text{Nb}(\text{OH})\text{F}_2$ и $\text{NbO}(\text{OH})_2\text{F}$, растворимость которых в HNO_3 (3 моль/л) ниже

растворимости гидратированного оксида ниобия в этих условиях. При увеличении концентрации HF образуются растворимые комплексы NbOF₃ (в HNO₃ - 3 моль/л) и [NbO(OH)₂F₃]²⁻ (рН =2,2). В растворах с меньшей концентрацией HF (0,2-0,3 моль/л) в растворе HCl (0,5 моль/л) ниобий и тантал существуют, по всей вероятности, в форме [NbOF₅]²⁻ и [TaF₇]²⁻.

В растворах органических кислот, являющихся аддендами (щавелевая, лимонная, винная и др.), соединения ниобия и тантала способны образовывать комплексы, например:



Растворимые оксалатные комплексы ниобия образуются при значительно меньшей концентрации щавелевой кислоты и в более широких пределах рН, чем растворимые оксалаты тантала. Устойчивость оксалатных комплексов ниобия значительно выше, чем комплексов тантала. Так, последние, гидролизуясь, выпадают в осадок в среде 10 моль/л HCl, а оксалатные комплексы ниобия в этих условиях остаются в растворе. Основываясь на этом, можно разделить ниобий и тантал, что иногда используется в количественном химическом анализе.

2. Применение ниобия и тантала

Применение ниобия и тантала определяется свойствами металлов и их соединений. Основные области их применения существенно различаются.

Производство сталей и сплавов. Основная масса (до 90%) получаемого ниобия применяется в производстве сталей (углеродистых, высокопрочных легированных, нержавеющей, жаропрочных), суперсплавов. Низколегированные стали, содержащие 0,02-0,05 % Nb, применяются для изготовления магистральных газо- и нефтепроводов северного исполнения. Присадки ниобия к сталям, в 6-8 раз превышающем содержание углерода, устраняют межкристаллитную коррозию сталей и предохраняют сварные швы от разрушения. Ниобий вводят в стали, сплавы в виде феррониобия (60-65 % Nb, остальное железо).

Способность ниобия образовывать карбидные и карбонитридные фазы повышает устойчивость к окислению и жаропрочность сплавов, способных выдерживать температуры до 1100-1250 °С. Такие сплавы, известные под названием «суперсплавы» на основе Ni, Co, Cr с добавками 1-4 % Nb предназначаются для изготовления деталей авиационных и ракетных двигателей, лопаток газовых турбин. Такими же свойствами обладают «суперсплавы» с добавками 5-6 % тантала.

Большие перспективы применения ниобия в производстве сверхпроводящих сплавов. Среди металлов ниобий имеет максимальную температуру перехода в сверхпроводящее состояние (9,2 К). В качестве сверхпроводящих материалов применяются сплавы на основе ниобия с добавками титана, циркония и других металлов. Главная область применения таких сплавов – производство мощных магнитов, которые применяются пока в основном в медицинском диагностическом оборудовании, в магнитных сепараторах природных минералов, но уже созданы опытные магистрали для поездов на магнитной подушке, а в перспективе – создание системы магнитной изоляции плазмы в установках термоядерного синтеза.

Примерно 20 % производимого за рубежом тантала расходуется в производстве твёрдых сплавов для металлорежущих инструментов. Карбид тантала (TaC) в количестве 3-12 % входит в состав некоторых марок твёрдых сплавов на основе WC – TiC – Co. Введение TaC повышает износостойкость и термостойкость инструментальных сплавов, особенно при высоких температурах. Попытки замены дорогостоящего тантала более дешёвым ниобием (NbC) в какой-то степени были прекращены из-за охрупчивания материала при высоких температурах.

Электроника. Она потребляет более половины производимого тантала. Способность тантала образовывать устойчивые поверхностные оксидные плёнки, обладающие диэлектрическими свойствами, используется в производстве танталовых электролитических конденсаторов – ТЭКов. Тантал применяется в виде металлического порошка конденсаторного сорта, танталовой проволоки и фольги.

По сравнению с другими видами электролитических конденсаторов (например, алюминиевых) ТЭКи характеризуется большей удельной ёмкостью и миниатюрностью; они надёжны в эксплуатации и могут работать длительное время в условиях повышенных температур – до 250 °С. ТЭКи широко применяются в компьютерах, телевизорах, радиоприёмниках, сотовых телефонах и контрольно-измерительных приборах автомобилей, самолётов, ракет и космических кораблей. В одном видеомагнитофоне используется до 120

ТЭЖов, в переносном телефоне до 290. Мировое производство танталовых конденсаторов, по состоянию на 2000 год, составило около 15 млрд. штук в год.

Разработаны (особенно в России, где производство тантала невелико) ниобиевые конденсаторы, однако их электрофизические параметры уступают танталовым. В микроэлектронике важную роль играют керамические материалы на основе простых и сложных ниобатов и танталатов, проявляющих сегнето- и пьезоэлектрические свойства. Указанные материалы используются в гидро- и электроакустике, измерительной и вычислительной технике и для модуляции излучения.

Химическое машиностроение. В химическом машиностроении ниобий и тантал благодаря высокой коррозионной стойкости в кислотах и других агрессивных средах используются для покрытия деталей и для производства отдельных узлов химических аппаратов (теплообменников, насосов, запорной арматуры, нагревательных змеевиков и др.). Однако реальное применение ниобия и тантала в этой области сдерживается их дефицитностью и высокой стоимостью.

Атомная энергетика. До температуры 900 °С ниобий слабо взаимодействует с ураном и может быть использован для изготовления защитных оболочек тепловыделяющих элементов.

Тантал рассматривается как основной компонент конструкционного материала для изготовления ядерных реакторов космического назначения (сплав 90 % Та; 8 % W; 2 % Hf).

Тантал – один из немногих металлов (если не единственный), который сживается с живой тканью, не вызывая отторжения. Его применяют в костной и пластической хирургии.

3. Ниобий и тантал в природе

Содержание в земной коре ниобия и тантала составляет $2 \cdot 10^{-3}$ и $2,5 \cdot 10^{-4}$ % мас. соответственно. Ниобий и тантал, наряду с другими литофильными редкими элементами (литий, бериллий, редкоземельные, цирконий и др.) присутствуют в ограниченных геологических формациях горных пород. Эндогенные промышленные месторождения их связаны с карбонатитами, со щелочными магматическими породами разной основности, со щелочными метасоматитами и гранитными пегматитами.

3.1. Минералы ниобия и тантала

Минералов, содержащих ниобий и тантал, насчитывается более 100, но из них не более 50 являются собственно ниобиевыми и танталовыми, остальные содержат ниобий и тантал в виде примесей. Большая часть минералов относится к классу сложных оксидов с общей формулой $A_m B_n X_p$,

где А – Na, Ca, Fe (II), Mn, PЗЭ, Th, U, Pb, Bi;

В – Nb, Ta, Ti, Fe (III), Zr, Al, Si и др.;

Х – О, OH, F.

Наиболее важные минералы ниобия и тантала можно подразделить на две группы:

- 1) тантало-ниобаты – соли танталовой и ниобиевой кислот;
- 2) титано-тантало-ниобаты – сложные соли титановой, танталовой и ниобиевой кислот.

Основным минералом первой группы минералов является танталит-колумбит – изоморфный ряд метатанталатов, метаниобатов железа (II) и марганца (II) $(Fe, Mn)[(Nb, Ta)O_3]_2$. Соотношение тантала и ниобия изменяется в изоморфном ряду примерно от 5:1 до 1:5. В зависимости от преобладания тантала или ниобия минерал называется либо танталитом, либо колумбитом. Примеси элементов присутствуют в ростках минералов касситерита, уранинита, циркона, монацита и других. Примесь титана объясняется изоморфным вхождением этого элемента в кристаллическую решётку танталит-колумбита.

Содержание основных элементов (в пересчёте на оксиды) в танталито-колумбитах колеблется в пределах, % масс.: Nb_2O_5 5,0-77,0; Ta_2O_5 2,0-84,0; SiO_2 0,5-7,2; FeO 0,7-18,6; Fe_2O_3 следы – 1,6; MnO 2,1-15,0; TiO_2 следы – 6,7; ZrO_2 0,1-0,5; SnO_2 до 0,5. Танталит-колумбиты тяжёлые минералы (плотность от 5,15 до 8,20 г/см³), твёрдые (6 по шкале Мооса), химически прочные. Цвет минералов от бурого-чёрного до чёрного. Кислоты, кроме плавиковой, их не разлагают, хорошо разлагаются в расплавленных щелочах.

Сложные титано- и танталониобаты в земной коре представлены довольно широко. Все они характеризуются значительным преобладанием ниобия над танталом в их сумме. Отношение $Nb_2O_5 : Ta_2O_5$ по массе не менее, чем 10 : 1, а чаще значительно больше.

Важнейшим представителем этой группы минералов является лопарит и изоморфный ряд пироклора-микролита.

Лопарит – породообразующий магматический минерал. Химически это титанониобат редкоземельных, щелочных и щелочноземельных

элементов. Первые в нём представлены, в основном, цериевой подгруппой, а вторые – натрием и кальцием.

Формула лопарита $[\text{Na}, \text{Ca}, \text{PЗЭ}][\text{Ti}, \text{Nb}]\text{O}_3$. Состав лопаритов изменяется в пределах, % масс: TiO_2 32,9-40,0; $\text{PЗЭ}_2\text{O}_3$ 32,0-34,0; Na_2O 7,8-9,0; $(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_5$ 8,0-10,0; CaO 4,2-5,2; присутствуют K_2O , ThO_2 , U , SiO_2 и др. Отношение $\text{Nb} : \text{Ta} > 10$. Плотность лопарита $4,7-5,0 \text{ г/см}^3$, твёрдость 5,5-6.

Лопарит легко разлагается кислотами и расплавленными щелочами, но разделение его основных компонентов сложное. Большое содержание ниобия, тантала, титана, редких земель делает его ценным потенциальным источником этих элементов.

Ряд пироклора-микролита – это большое число оксофторониобатов и оксофторотанталатов которые можно описать общей примерной формулой $[\text{Na}, \text{Ca}][\text{Nb}, \text{Ta}]_2\text{O}_6\text{F}$. Важнейшие в промышленном отношении – это пироклор $[\text{Na}, \text{Ca}, \text{PЗЭ}]\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$ и микролит $[\text{Na}, \text{Ca}, \text{PЗЭ}]\text{Ta}_2\text{O}_6\text{F}$. Это два крайних минерала $\text{Nb} - \text{Ta}$ ряда. Состав минералов ряда пироклор – микролит меняется в широких пределах, % масс: Nb_2O_5 0-63; Ta_2O_5 0-77; TiO_2 2-13; ThO_2 0-5; UO_2 0-11; UO_3 0-15; $\text{PЗЭ}_2\text{O}_3$ 2-18; SnO_2 0-4; ZrO_2 0-6.

Отношение ниобия к танталу колеблется от 40 до 260. плотность пироклора $4,1-5,4 \text{ г/см}^3$, твёрдость 5-5,5.

Кроме этих важнейших минералов ниобий и тантал находятся в большом числе редкоземельных, титановых и других минералов. К ним относятся такие, как фергюсонит $(\text{Y}, \text{Er}, \text{Ce}, \text{U})(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})\text{O}_4$, эвксенит $(\text{Y}, \text{Ce}, \text{Ca} \dots)(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_2\text{O}_6$, самарскит $(\text{Y}, \text{Er} \dots)_4[(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_7]_3$, ильменорутит $(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Fe})\text{O}_2$ и др.

3.2. Руды и месторождения

Ниобий и тантал всегда присутствуют вместе в составе минералов и руд, причём их количественные соотношения варьируются в широких пределах. В зависимости от их количественного соотношения выделяют руды ниобиевые, в которых отношение Nb/Ta более 20, руды ниобий-танталовые с отношением Nb/Ta от 5 до 20 и руды танталовые с соотношением Nb/Ta от 0,2 до 4.

Основной промышленный тип ниобиевых руд – карбонатиты (кальциты, доломит-кальциты). Основная минерализация карбонатитовых руд – пироклор, пироклор-колумбит. Содержание ниобия в карбонатитовых рудах коренных месторождений составляет обычно 0,2-0,7 % масс. (в пересчёте на Nb_2O_5), в корах выветривания карбонатитов – от 1 до 3 %, достигая в богатых зонах 3-8 %. В

пирохлоровых (карбонатитовых) рудах зарубежных месторождений сосредоточено примерно 92 % ниобия, в России – 40 %.

Месторождения карбонатитовых руд классифицируют по размерам запасов (табл. 3.1.) и качеству руд (табл. 3.2.).

Лидирующее положение за рубежом по запасам ниобия занимает Бразилия с её уникальным месторождением Араша (шт. Минас-Жерайс), далее следуют Канада (среднее по масштабам месторождение карбонатитов Сент-Оноре в провинции Квебек) и Габон с крупным карбонатитовым месторождением Мабуни.

В России крупными, собственно ниобиевыми с карбонатитовыми рудами, месторождениями являются Белозиминское (Иркутская обл.), Томторское (Республика Саха - Якутия).

Белозиминское месторождение относится к фосфор-ниобиевому типу в коре выветривания карбонатитов. Главные полезные компоненты руд – ниобий и фосфор, попутные – тантал и редкоземельные элементы. Ниобий более чем на 90% связан с пирохлором и колумбитом, фосфор – с апатитом, редкоземельные элементы – в основном с монацитом. Среднее содержание Nb_2O_5 в руде 0,25%; отношение $Nb_2O_5 / Ta_2O_5 = 47$. Общие запасы ниобия данного месторождения по категории В+С₁, утвержденные Госбалансом РФ, составляют 750 тыс.т. В целом Белозиминское месторождение в настоящее время рассматривается как дальнейший резерв по ниобию и фосфору. Однако отдельные участки (Основной, Ягодный), особенно богатые ниобием, относятся к объектам первоочередного освоения и для них выполнено проектирование горно-обогатительного комбината производительностью 5 млн.т. руды в год.

Томторское месторождение относится к редкоземельно-ниобиевому типу в гидротермально перемытой коре выветривания карбонатитов. Вещественный состав руд сложный – насчитывается более 80 минералов различных классов. Главные редкоземельные минералы – пирохлор, монацит присутствуют постоянно, сопутствующие – ксенотим, апатит. Основными полезными компонентами являются ниобий, редкоземельные элементы, иттрий; попутные – скандий, фосфор. Содержание промышленно-ценных и порообразующих элементов в руде изменяются в широких пределах (оксидов, %): Nb – от 1,63 до 16,33; Y – от 0,18 до 2,94; Sc - от 0,0146 до 0,098; РЗЭ – от 2,2 до 27,3. Главный концентратор ниобия в рудах – пирохлор.

Месторождение Томторское подготовлено к опытно-промышленной эксплуатации. На первом этапе на участке Буранный предусматривается отработка способа добычи руды, выбор экономически оптимального варианта переработки рудных

концентратов, составление технологического регламента добычи и передела руд.

Меньшие по масштабам месторождения имеются в Мурманской области (Саланлагвинское, Ковдорское, Тухта-Вара, Неске-Вара), в Иркутской области (Большетагнинское, Среднезиминское), в Красноярском крае (Татарское). Ниобий в карбонатитовых рудах перечисленных месторождений представлен в основном пирохлором.

Таблица 3.1

Масштабы карбонатитовых месторождений по размерам запасов (в тыс. т. Nb₂O₅)

Уникальные	Крупные	Средние	Мелкие
> 10 000	1 000 – 10 000	100 – 1 000	< 100

Таблица 3.2

Качество руд карбонатитовых месторождений (в % Nb₂O₅)

Уникальные	Богатые	Рядовые	Бедные
> 2	1 – 2	0,3 – 1	< 0,3

На другие типы ниобиевых руд (щелочные метасаматиты, пегматиты) приходится незначительная доля разведанных запасов. Содержание Nb₂O₅ в них значительно ниже, составляет обычно первые десятые процента. Основная минерализация в рудах этого типа представлена группой колумит-танталита.

Месторождения ниобий-танталовых руд. Относятся к трём промышленным типам:

- лопаритсодержащим нефелиновым сиенитам;
- щелочным метасаматитам с танталосодержащим пирохлором и колумбитом;
- карбонатитам с гатчеттолитом (урансодержащий пирохлор).

Основная минерализация руд ниобий-танталовых месторождений – лопарит, пирохлор, колумбит. Средние содержания Nb₂O₅ в рудах от сотых до первых десятых долей процента.

В ниобий-танталовых рудах очень часто содержатся лантаноиды и иттрий, цирконий, торий, иногда уран, титан, литий и др. Редкоземельные элементы, торий, уран, титан чаще всего, хотя бы частично, входят в состав ниобий-танталовых минералов.

Уникальным по масштабам среди месторождений ниобий-танталовых руд, относящихся к первому промышленному типу, является Ловозерское (Мурманская обл.).

Средние содержания в рудах месторождения: 0,24 % масс. Nb₂O₅, 0,0188 % Ta₂O₅; отношение Nb₂O₅/Ta₂O₅ = 12 – 14.

Крупное месторождение ниобий-танталовых руд второго промышленного типа – Катугинское (Читинская обл.). Средние содержания элементов в руде составляют: Nb₂O₅ – 0,31 % масс., Ta₂O₅ 0,0206 % при их отношении Nb₂O₅ / Ta₂O₅ = 14.

Менее значительные по масштабам месторождения подобного типа имеются в Мурманской области (Африканда, Ковдорское, Тухта-Вара), Республике Тыва (Улуг Танзекское) и др.

Собственно танталовые руды. Находятся преимущественно в эндогенных месторождениях двух типов:

- редкометальных пегматитов;
- редкометальных метасоматически преобразованных щелочных гранитов («редкометальные граниты» или кварц-альбит-микроклиновые метасоматиты).

Большое значение имеют эндогенные образования – коры выветривания по коренным рудам месторождений двух упомянутых типов или возникшие за счёт их размыва россыпи ближнего сноса.

Около 70 % мировых ресурсов тантала связано с «редкометальными гранитами», на пегматиты приходится примерно 16 % и на коры выветривания карбатов – 15 %.

Градации масштабов и средних содержаний тантала в рудах очень сильно отличается от градаций ниобия. Их значения, принятые в России, приведены в таблицах 3.3. и 3.4. (они отличаются от используемых за рубежом в сторону меньших значений средних содержаний тантала в рудах).

Таблица 3.3

Масштабы месторождений тантала

Содержание Ta ₂ O ₅ (тыс. т)			
Уникальные	Крупные	Средние	Мелкие
> 100	30 – 100	4 – 30	< 4

Таблица 3.4

Качество танталовых руд

Содержание Ta ₂ O ₅ , % масс.			
Уникальные	Богатые	Рядовые	Бедные
> 0,06	0,025 – 0,06	0,015 – 0,025	< 0,015

В рудах пегматитовых месторождений тантал присутствует преимущественно в виде минералов танталит-колумбит; содержание Ta₂O₅ обычно низкое 0,01 – 0,02 %.

Наиболее важные в промышленном отношении пегматитовые месторождения за рубежом Гринбушес, Уоджина (Австралия), относящиеся по градации к крупным, Мононо (Заир), Берник-Лейк (Канада), Моруа (Мозамбик). Последние месторождения по масштабам относятся к средним.

В России на долю 11 пегматитовых месторождений приходится около 6 % балансовых запасов. В пяти из них минералы тантала (группы танталит-колумбит) составляют основную ценность руд. Средние содержания Ta₂O₅ достигают 0,02 – 0,03 %. В других шести месторождениях ведущим полезным компонентом является литий (основной минерал сподумен), средние содержания Ta₂O₅ составляют 0,004 – 0,014 %. Наиболее значимые пегматитовые месторождения – Завитинское (Читинская обл.), Вишняковское, Гольцовское (Иркутская обл.), Колмозерское (Мурманская обл.).

Завитинское месторождение – это комплексное тантал – литиевое с бериллием и оловом пегматитовое месторождение. Основные минералы – сподумен и танталит-колумбит с касситеритом, бериллом. Среднее содержание Nb₂O₅ в руде 0,0139%, отношение Nb₂O₅/ Ta₂O₅=0,8. В нижних горизонтах залегания руд содержание танталита ниже.

Вишняковское танталовое месторождение отличается более высоким содержанием пентоксида тантала в рудах – в среднем 0,0198%, по некоторым жилам – 0,023 – 0,030%. Отношение Nb₂O₅/ Ta₂O₅=0,3 – 0,4. Танталовая минерализация представлена танталитом, микролитом, воджинитом, литиевая – сподуменом, пенталитом. Кроме того, присутствуют минералы бериллия (берилл), рубидия и цезия (лепидолит, рубидиевый мусковит).

Подсчет запасов по большинству рудных тел выводит Вишняковское месторождение в число лучших танталовых месторождений России с относительно богатыми и легкообогатимыми рудами, из которых могут быть получены высокосортные танталовые концентраты.

В месторождениях типа «редкометалльных гранитов» сосредоточены значительные запасы тантала. Руды характеризуются высокой комплексностью.

Наряду с колумбит-танталитом и пирохлором они содержат редкоземельные минералы и циркон.

За рубежом известны очень крупные по запасам тантала месторождения с хорошим качеством руд. В Бразилии это месторождение Питинга (содержание Ta_2O_5 в руде 0,03 %), в Канаде – Тор-Лейк (Ta_2O_5 – 0,036 %), в Китае – Йичун (Ta_2O_5 – 0,02 %) и др.

В России наиболее известные танталовые месторождения в «редкометалльных гранитах» Орловское, Этыкинское и Ачиканский участок в Читинской области. Тантал в этих месторождениях является главным полезным компонентом, средние содержания близки к 0,013 % Ta_2O_5 . В качестве попутных компонентов могут извлекаться ниобий, литий, рубидий, олово.

Важный источник тантала – оловоносные россыпи. При обогащении оловянных руд попутно извлекается стрюверитовый концентрат (титанового минерала стрюверит) с содержанием Ta_2O_5 от 7 до 12 %. Высокосортные оловянные шлаки (> 10 % Ta_2O_5) используются непосредственно для извлечения тантала (и попутно ниобия); низкосортные предварительно обогащаются с целью получения так называемого «синтетического» концентрата, содержащего 20 – 25 % Ta_2O_5 . На долю шлаков оловянных заводов Таиланда, Малайзии, Нигерии и Заира приходится более половины используемого танталового сырья. Оловянные шлаки содержат в сопоставимых с танталом количествах и ниобий.

Сравнивая состояние минеральной сырьевой базы ниобия и тантала в России с мировой минерально-сырьевой базой следует отметить:

- величина балансовых запасов России сопоставима с подтверждёнными запасами других стран;
- в России руды характеризуются редким разнообразием слагающих их минералов. Большая часть запасов заключена в эндогенных месторождениях нестандартных промышленных и потенциально-промышленных типов руд, которые в мире не разрабатываются;
- значительно более низкие средние содержания ниобия и тантала в рудах месторождений России и в получаемых из них минеральных концентратах, что требует увеличения затрат на их добычу и химико-металлургическую переработку;

- как правило, присутствие в рудах, рудных и минеральных концентратах примесей радиоактивных элементов, обуславливает необходимость мероприятий по экологической защите во всех звеньях технологической цепи.

Все эти отличия приводят к тому, что за рубежом отрабатываются запасы ниобия и тантала главным образом экзогенных месторождений в корах выветривания пегматитов и россыпи с легко доступными и хорошо обогатимыми рудами, а также некоторые коренные пегматитовые месторождения с богатыми и уникально богатыми рудами. В России основная масса ниобия и тантала сосредоточена в сравнительно бедных рудах коренных месторождений в труднодоступных районах с суровым климатом, неблагоприятным для современного корообразования. Месторождения аналогичных типов за рубежом, даже при более высоких содержаниях металлов в рудах, в большинстве случаев не разрабатываются.

Имея не лучшую минерально-сырьевую базу, в СССР был налажен выпуск продукции ниобия, тантала и сопутствующих редких металлов. По объему производства тантала СССР и Россия находились в числе мировых лидеров.

Основной минерально-сырьевой базой ниобия и тантала СССР были Ловозерское, Вишневогорское (Челябинская обл.), Орловское, Завитинское месторождения.

Лопаритсодержащие руды Ловозерского месторождения в течение десятков лет служили основным источником получения ниобиевого, танталового и цериевоземельного сырья. Примерно половина лопаритового концентрата перерабатывалась на предприятии «Силмет» (г. Силламяэ, Эстония), где производились все виды конечной ниобиевой продукции. Танталовая продукция из Эстонии направлялась для дальнейшей переработки на «Ульбинский металлургический завод» (г. Усть-Каменогорск, Казахстан), где было сосредоточено все производство металлического тантала (порошок, слитки, прутки, проволока, листы, лента, фольга). Сюда же поступали колумбит-танталитовые концентраты Орловского и Забайкальского горно-обогатительных комбинатов.

Другая часть лопаритового концентрата Ловозерского месторождения поступала на «Соликамский магниевый завод» (АО «СМЗ»), где из лопарита производится гидроксид ниобия, из которого на Иртышском химико-металлургическом заводе (Восточный Казахстан) получали пентоксид и металлический ниобий.

Пироклоровый концентрат Вишневогорского месторождения перерабатывался на Ключевском заводе (Свердловская обл.) до феррониобия и лигатур. Прокат и слитки ниобия производились на Опытном химико-металлургическом заводе ГИРЕДМЕТа (г. Подольск) и на Опытном заводе тугоплавких металлов и сплавов (г. Москва).

В 90-е годы прошлого столетия, в связи с распадом СССР, часть предприятий оказалась за рубежом. В России из-за низкой рентабельности и отсутствия спроса резко сократился объем добычи на Ловозерском месторождении, приостановлена эксплуатация Завитинского и Орловского месторождений, полностью прекращена добыча руды на Вишневогорском месторождении.

Тем не менее, в прошедшие годы в России продолжались работы по оценке запасов, отработке технологий, технико-экономической оценке и ранжирование освоения отдельных участков и месторождений в целом. К настоящему времени может быть возобновлена отработка Орловского, Завитинского месторождений; подготовлены к опытно-промышленному освоению Томторское, Белозиминское, Этикинское, Татарское месторождения; к объектам ближнего резерва отнесены Катугинское, Большетагинское, Вишняковское, Гольцовое.

4. Обогащение ниобийтанталовых руд

Ниобий и тантал получают преимущественно из танталитоколумбитовых, пироклоровых, лопаритовых руд. Плотность ниобийтанталовых минералов указанных руд более $4,5 \text{ г/см}^3$, поэтому основным методом обогащения этих руд является гравитационный. Как правило, руды россыпных и коренных месторождений содержат сопутствующие тяжёлые минералы: магнетит, рутил, ильменит, циркон, монацит, касситерит и др., а также часто встречающиеся минералы лития, бериллия, плотность которых близка к плотности минералов вмещающих пород (полевые шпаты, кварц). В процессе гравитационного обогащения ниобийтанталовых руд на винтовых сепараторах, концентрационных столах получают коллективные концентраты тяжёлых металлов.

Наиболее простые технологические схемы гравитационного обогащения танталитоколумбитовых руд россыпных месторождений. Руды коренных месторождений чаще содержат тонковкрапленные танталито-колумбитовые минералы и минералы сопутствующих лёгких элементов (литий, бериллий). При обогащении тонковкрапленных руд

тяжёлые минералы выделяются лишь при тонком измельчении руды, что приводит к потерям ниобия и тантала с мелкими (шламовыми) фракциями, составляющими более 50 %.

Минералы ниобия и тантала из мелких фракций руды извлекаются избирательной флотацией в кислой среде с использованием анионного собирателя алкилсульфата натрия ($C_{16-18}H_{33-37}OSO_3Na$). Сопутствующие минералы лития и бериллия из шламовых фракций гравитационного обогащения танталитокolumбитовых руд извлекаются избирательной флотацией жирными кислотами и их мылами в щелочной среде.

При обогащении пироклоровых руд следует учитывать их вещественный состав. Различают два основных типа руд: пегматитовые и карбонатитовые. В пегматитовых рудах ниобий находится преимущественно в виде пироклора совместно с ильменитом, цирконом, часто с апатитом. Основным ниобиевым минералом карбонатитовых руд является пироклор, а также его разновидности – коппит, бетафит, микролин, гатчеттолит, часто содержится колумбит. Основные породообразующие минералы – кальцит, апатит. Пироклоровые пегматитовые руды с крупновкрапленными минералами (крупнее 0,1 мм) обогащаются гравитационным методом (рис. 4.1.) с последующей доводкой черновых концентратов.

Руда после дробления измельчается до 2 мм в стержневых мельницах, работающих в замкнутом цикле с грохотом. Далее в схеме предусматриваются гидравлическая классификация руды на четыре песковые фракции и слив крупностью – 0,074 мм. Более крупные классы (-2 +1 и -1 +0,5 мм) обогащаются на отсадочных машинах с подвижным корпусом или на винтовых сепараторах, а более мелкие на концентрационных столах. Хвосты и часть промпродуктов столов объединяются, обезвоживаются и доизмельчаются, а затем после гидравлической классификации обогащаются на концентрационных столах.

При обогащении тонковкрапленных пегматитовых руд гравитационные схемы должны быть значительно более развиты с многочисленными перечистками промежуточных продуктов, с предварительным их доизмельчением и более узкой гидравлической классификацией. При содержании в руде 0,2 – 0,4 % Nb_2O_5 извлечение пироклора в черновые концентраты превышает 60 – 70 %, а при доводке их до кондиционных с содержанием 35 – 40 % Nb_2O_5 извлечение пироклора в концентрате может снизиться до 40 – 50 %.

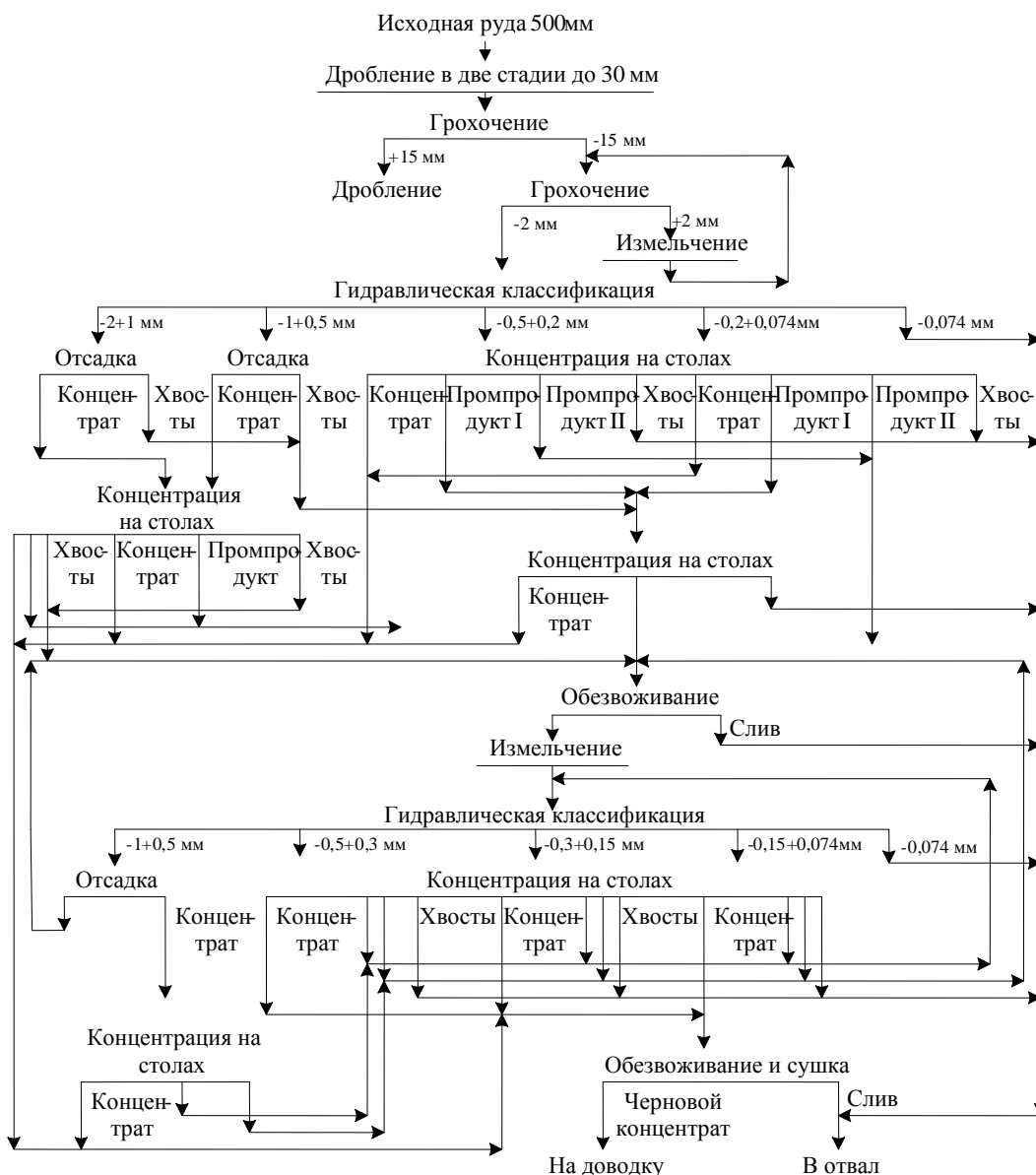


Рис. 4.1. Гравитационная схема обогащения пироклоритовых пегматитовых руд

В схемах переработки пироклоритовых карбонатитовых руд предусматриваются как гравитационные, так и флотационные процессы. Гравитационные процессы применяются при обогащении крупно- или средневкрапленных руд.

Существуют следующие флотационные схемы обогащения карбонатитовых руд:

- прямая флотация пироклора катионным собирателем (вторичный амин с длинной углеводородной цепью или первичный алифатический амин с короткой углеводородной цепью) в черновой

концентрат (3 – 15 % Nb₂O₅) с удалением кальцита и апатита в отвальные хвосты;

- обратная флотация с извлечением в пенный продукт основной массы кальцита в плотной пульпе анионным собирателем (жирными кислотами) при подавлении пирохлора и полевых шпатов жидким стеклом в содовой среде или катионным собирателем при подавлении пирохлора лимонной кислотой. Из хвостов кальцитовой флотации пирохлор флотируется катионным собирателем. Во всех схемах первичной флотации получается черновой концентрат, требующий дополнительной доводки.

Минерал лопарит имеет сложный состав редких и редкоземельных элементов, входящих в его решётку. При флотационном обогащении лопаритовых руд трудно подобрать эффективные реагенты и поэтому их обогащают преимущественно гравитационными методами, которые принципиально не отличаются от гравитационных схем обогащения пегматитовых пирохлоровых колумбит-танталовых руд. Однако флотационные схемы широко применяются при доводке черновых лопаритовых концентратов.

В результате первичного обогащения руд получаются коллективные концентраты. Минеральный состав черновых концентратов обычно очень сложен и непостоянен. Кроме минералов ниобия и тантала в них содержится до 50 – 60 % магнитных минералов (магнетит, ильменит, ильменорутил, гематит, монацит, сфен, гранат), из немагнитных минералов содержатся циркон, апатит, пирит, полевые шпаты, кварц и др. Коллективные концентраты подвергаются доводке, т. е. разделению на фракции с преобладанием какого-либо минерала. При получении концентратов с высоким содержанием минералов ниобия и тантала необходимо удаление вредных примесей: фосфора (апатит), серы (сульфиды), циркония (циркон) и кремнекислоты (кварц, полевые шпаты, сфен, роговая обманка и др.). Для этого применяются методы, основанные на различии некоторых физико-химических свойств минералов: электромагнитная и электростатическая сепарация, флотация, флотогравитация, радиометрическая сепарация и др. Схемы доводки коллективных концентратов, как правило, предусматривают чередование различных методов, иногда в сочетании с различными химическими способами.

На рис. 4.2. представлена технологическая схема доводки черновых концентратов гравитационного обогащения пирохлоровых пегматитовых руд.

Черновой концентрат подвергается грохочению на четыре класса, каждый класс в отдельности направляется на магнитную сепарацию. Магнитная фракция подвергается двукратной перечистке, а немагнитная фракция классов $\pm 0,2$ мм направляется на флотогравитацию сульфидов и апатита, в результате которой получается кондиционный пирохлоровый концентрат. Немагнитная фракция крупностью – 0,2 мм направляется на флотацию сульфидов и апатита, после которой хвосты подвергаются концентрации на столах. Концентраты столов направляются на сфеногранатовую флотацию, в результате которой получают кондиционный пирохлоровый концентрат и сфеногранатовый продукт.

Реагентный режим доводки концентратов следующий:

- при флотогравитации сульфидов на столах применяется серная кислота (2–3 кг/т), ксантогенат (1–2 кг/т), перемешивание 10–20 мин;
- при флотогравитации апатита применяется сода (1–2 кг/т), жидкое стекло (2–3 кг/т), олеиновая кислота (1–2 кг/т), перемешивание 40 мин.

Перед флотогравитацией флотореагенты заливаются в чан, туда подаётся концентрат, всё перемешивается и подаётся песковым насосом на концентрационный стол.

К концентратам ниобия и тантала, полученным путём первичного обогащения и доводки предъявляются определённые требования. Стандартных и общепринятых кондиций на концентраты нет. Обычно пользуются техническими условиями ограниченного назначения.

Довольно жёсткие требования по содержанию примесей предъявляются к концентратам для выплавки феррониобия. По действующим в России техническим требованиям, пирохлоровый рудный концентрат для получения феррониобия должен содержать $(Nb, Ta)_2O_5$ не менее 38 %, примесей на 1 % $(Nb, Ta)_2O_5$ не более (%): фосфора 0,003, серы 0,005, углерода 0,005, диоксида кремния 0,32, диоксида титана 0,35, влаги не более 1 %. Повышенное содержание примесей фосфора, углерода и серы придаёт стали, легированной ферросплавом, хрупкость. Кроме того, сера ухудшает коррозионную стойкость легированных сталей.

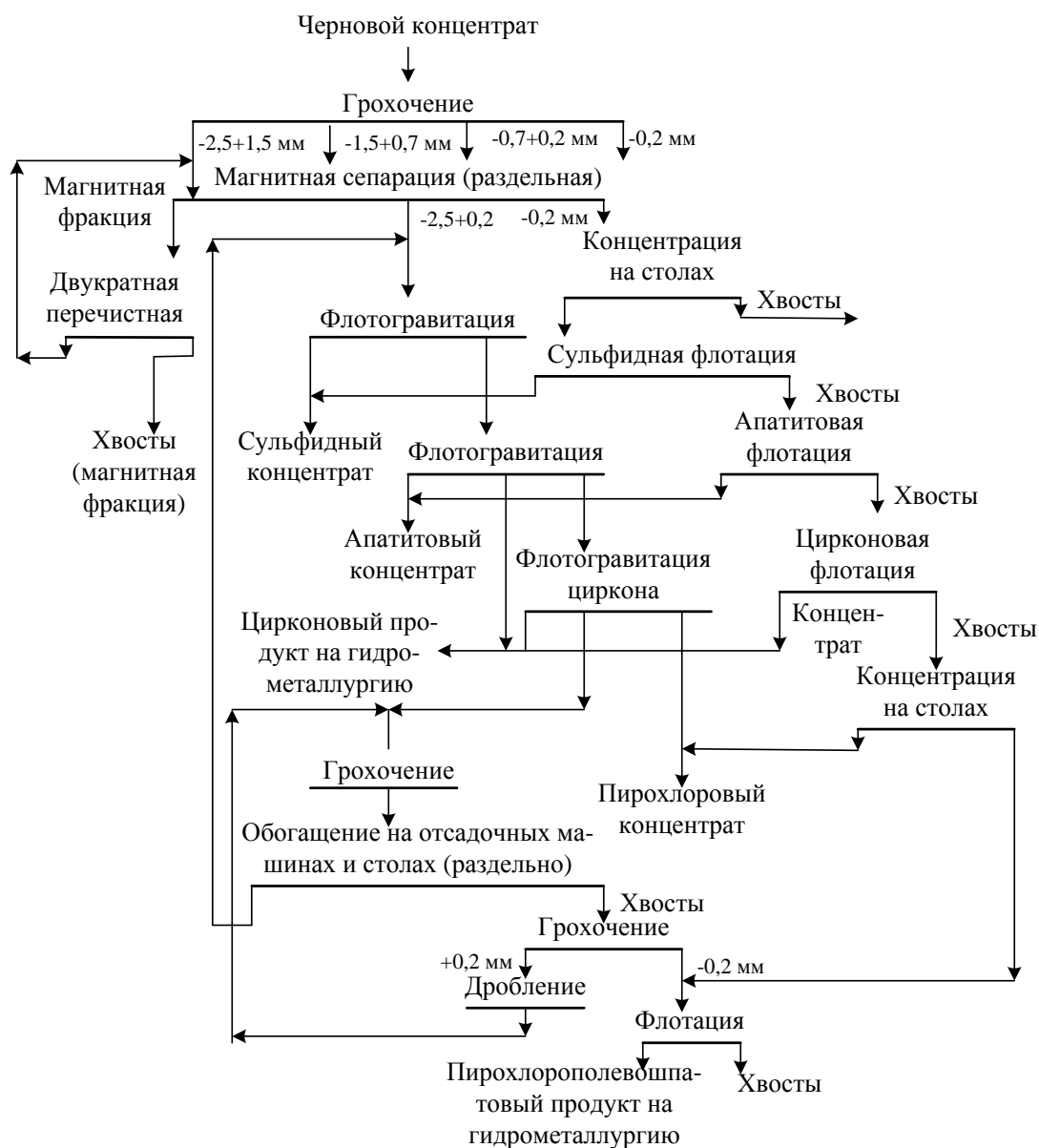


Рис. 4. 2. Схема доводки черновых гравитационных пирохлоровых концентратов.

По техническим условиям, принятым ранее в СССР, концентраты для получения металлов должны содержать: танталовые – I сорта не менее 60 – 65 % Ta_2O_5 и не более 10 % Nb_2O_5 , II сорта – не менее 40 % Ta_2O_5 ; колумбитовые концентраты I сорта – не менее 60 % Nb_2O_5 , II сорта – не менее 50 % Nb_2O_5 .

5. Технология получения ниобия и тантала

Химическая технология переработки ниобийтанталовых концентратов сопряжена с рядом особенностей, обусловленных низким содержанием ниобия и тантала в рудах, сложным составом минералов и руд, тонкой вкрапленностью и рассеянностью минералов в рудах. Это обуславливает, наряду с высокой стойкостью танталониобатов, выбор сложных технологических схем при переработке рудных концентратов. При выборе технологических схем необходимо учитывать наличие практически во всех типах руд ниобия и тантала радиоактивных элементов (урана, тория, радия и др.), которые должны быть локализованы в соединения, удобные для последующей переработки или захоронения.

Из природных минералов ниобия и тантала наиболее химически прочными являются колумбит и танталит. Они разлагаются лишь при сплавлении со щелочами (NaOH, KOH), либо фтороводородной кислотой. Другие минеральные кислоты на колумбит и танталит не действуют. Минералы титано-тантало-ниобиевые (лопарит, пирохлор и др.) химически менее прочные, чем колумбит и танталит и для их разложения применяются минеральные кислоты.

Рудные концентраты ниобия и тантала обычно перерабатываются на химические соединения трёх типов: оксиды (Nb_2O_5 , Ta_2O_5), фтористые комплексные соли (K_2NbF_7 , K_2TaF_7) и хлориды ($NbCl_5$, $TaCl_5$).

Известные ранее и существующие технологические схемы можно классифицировать по способам разложения рудных концентратов на следующие группы.

1. Щелочные способы.
2. Кислотные способы.
3. Хлорирование титано-тантало-ниобиевых концентратов.
4. Плавка на феррониобий.

5.1. Щелочные способы разложения танталониобиевых концентратов

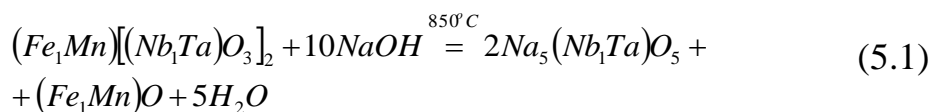
Щелочные способы разложения танталониобиевых концентратов до середины прошлого столетия были наиболее распространёнными. Щелочные методы заключаются в переводе ниобия и тантала в нерастворимые в воде полиниобаты и политанталаты натрия при

сплавлении с NaOH, Na₂CO₃ и растворимые ниобаты, танталаты калия при сплавлении с KOH, K₂CO₃. При сплавлении одновременно образуются водорастворимые силикаты, алюминаты, станнаты, вольфраматы щелочных металлов. Оксиды железа и марганца при выщелачивании сплава водой образуют гидроксиды и остаются в нерастворимой части плава. Там же будут находиться титанаты натрия и калия.

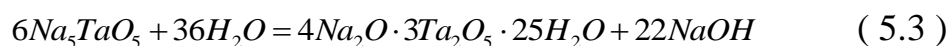
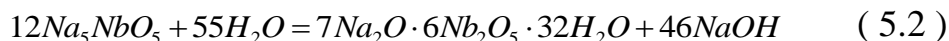
5.1.1. Сплавление с гидроксидом натрия

При сплавлении Nb₂O₅ с NaOH в зависимости от соотношения реагентов получают соли различного состава: метасоли NaNbO₃ (соль 1:1), ортосоли Na₃NbO₄ (соль 3:1), доказано существование ниобата состава Na₅NbO₅ (соль 5:1).

Реакции сплавления танталито-колумбитовых концентратов с NaOH можно представить схемой, условно принимая, что тантал образует аналогичную с ниобием соль:



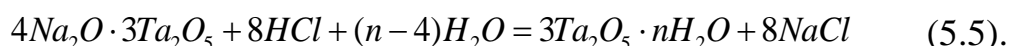
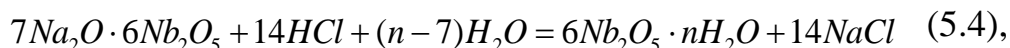
Кроме оксидов FeO, MnO при сплавлении образуются также Fe₂O₃ и Mn₃O₄, так как присутствующий в расплаве кислород, частично окисляет двухвалентные Fe⁺² и Mn⁺² в соединения высшей степени окисления, причем железо будет присутствовать в виде феррита Na₂O·Fe₂O₃, а марганец частично в виде манганата Na₂MnO₄, растворимого в воде. При обработке плава водой соли гидролизуются:



При выщелачивании большая часть примесей перейдет в раствор в виде растворимых натриевых солей в форме Na₂SnO₃, Na₂WO₄. Феррит натрия в процессе обработки водой разлагается с образованием гидратированного оксида железа. Примесь титана (в виде минералов ильменита или рутила) при сплавлении превращается в титанат натрия Na₂TiO₃, или, возможно, Na₂Ti₂O₅, нерастворимые в воде и остающиеся с ниобием и танталом в осадке.

Растворимость полиниобата и политанталата натрия в воде при температуре 90°C составляет 26,0 г/л. При избытке ионов Na^+ в растворе растворимость их снижается, достигая 1 г/л в 1%-ном растворе NaOH. Для уменьшения потерь ниобия и тантала при водной обработке плава необходимо поддерживать концентрацию NaOH в растворе не ниже 5%.

После водной обработки и промывки горячим раствором NaOH полиниобаты и политанталаты натрия разлагаются раствором кислоты с образованием гидратированных оксидов ниобия и тантала:



Оксиды железа и марганца переходят в раствор в виде FeCl_2 , FeCl_3 , MnCl_2 .

Вследствие восстановления марганца высших степеней окисления состояний до Mn^{2+} выделяется хлор:



Титанат натрия при обработке соляной кислотой переходит в титановую кислоту, частично растворимую в условиях процесса. Однако большая часть титана остается в остатке вместе с ниобием и танталом.

Разложение концентрата сплавлением с NaOH (рис. 5.1.а) проводится в следующей последовательности. Концентрат сплавляется в обогреваемых железных тиглях при массовом соотношении концентрата и щелочи 1: 3, что отвечает 6-8-кратному избытку щелочи. Вместо NaOH иногда берется Na_2CO_3 или смесь NaOH (90%) и Na_2CO_3 (10%). Сода добавляется для понижения вязкости расплава. Смесь NaOH и соды плавится при температуре примерно 500°C. После расплавления температура повышается до 800-850°C.

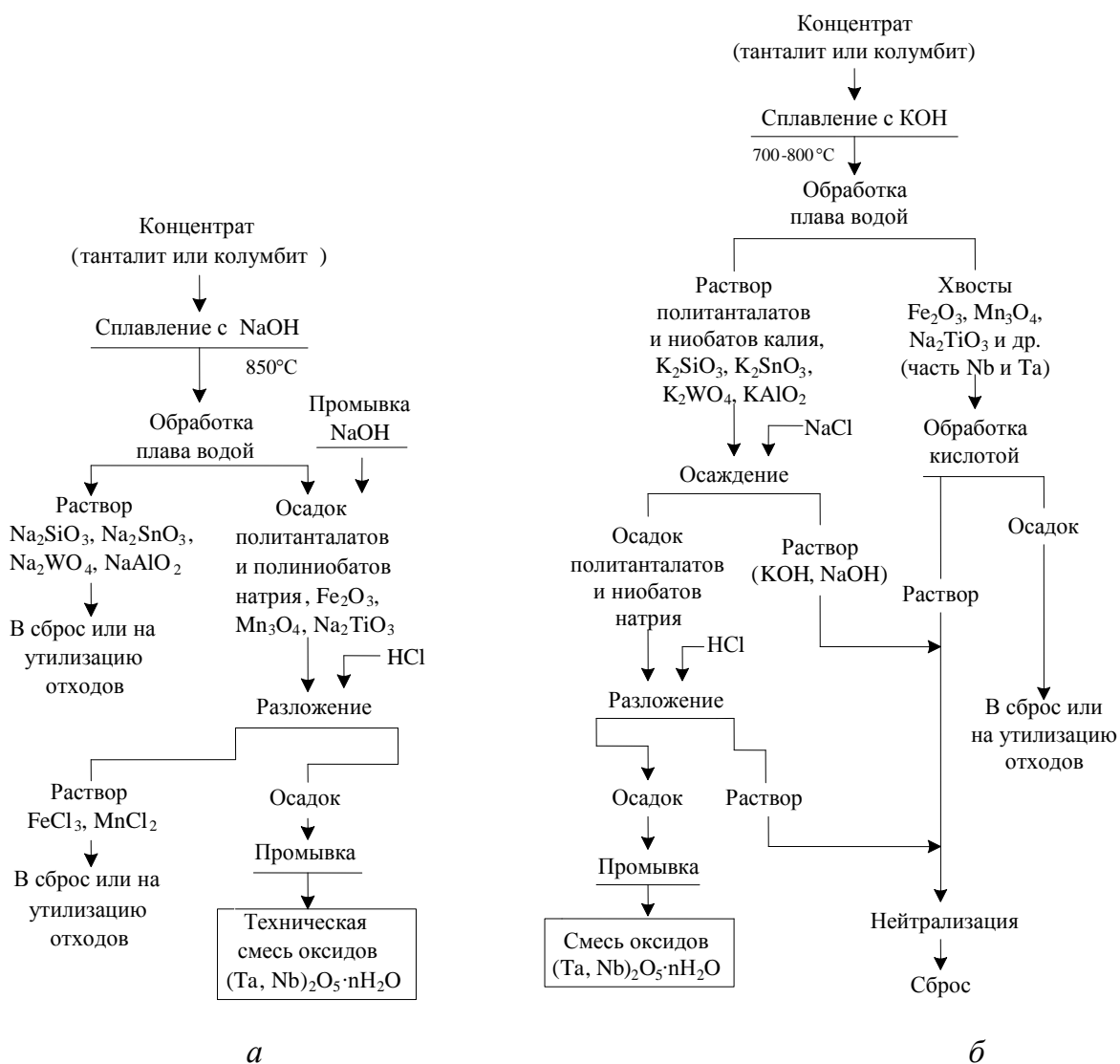


Рис. 5.1. Принципиальная схема разложения танталитоколумбитовых концентратов:

а – сплавлением с NaOH; б – сплавлением с KOH

Концентрат, измельченный до крупности примерно 1 мм, мелкими порциями при перемешивании вводится в расплав. После выдержки в течение 20-25 мин. при максимальной температуре расплав гранулируется в воду и далее измельчается перед водным выщелачиванием.

Измельченный плав выщелачивается водой в стальных реакторах с мешалками при температуре 80-90°C; отношение Т : Ж = 1 : (3-4).

Сильнощелочной раствор, содержащий основную массу примесей кремния, алюминия, олова, вольфрама, серы, фосфора, отделяется

декантацией. Остаток промывается 4-5 раз горячим 5%-ным раствором NaOH для предотвращения перехода в раствор ниобия и тантала.

Ниобаты и танталаты натрия разлагаются соляной кислотой в гуммированных аппаратах. Отношение Т : Ж = 1÷4, концентрация кислоты 19 – 20%. Твердый остаток (гидратированные оксиды ниобия и тантала) многократно отмывается от солей железа и марганца горячей водой, подкисленной соляной кислотой, фильтруется на плоском вакуумном фильтре через перхлорвиниловую ткань. Примерный состав получаемой технической смеси оксидов ниобия и тантала (в пересчете на безводный продукт), % мас.: 96–99(Nb,Ta)₂O₅, 0,1–0,5 SnO₂, 0,5–1,0 TiO₂, до 0,5 SiO₂, до 1,0 (FeO + MnO).

5.1.2 Сплавление с гидроксидом калия

Гидроксид калия более дефицитный и дорогой реагент, чем NaOH и его целесообразно использовать в случаях, когда необходимо получить более чистую смесь оксидов ниобия и тантала. При сплавлении колумбитовых или танталитовых концентратов с КОН или спекании с K₂CO₃ образуются растворимые в воде полиниобаты и танталаты калия. При спекании на воздухе образуется нерастворимый в воде и растворе КОН титанат калия K₂ TiO₃.

Основные технологические стадии разложения концентрата гидроксидом калия представлены на схеме (рис. 5.1.б). Танталит-колумбитовый концентрат сплавляется с КОН при температуре 700–800°С в герметичных стальных тиглях, помещаемых в электрическую печь. Массовое соотношение концентрата и КОН 1 : 3, а в случае K₂CO₃ – 1 : 2,25.

Измельченный плав обрабатывается водой. При этом в раствор переходят полиниобаты и политанталаты калия и вместе с ними растворимые калиевые соли примесей. Из осветленного щелочного раствора путем добавления в него поваренной соли осаждаются малорастворимые ниобаты и танталаты натрия, после обработки кислотой которых получают осадки гидратированных оксидов ниобия и тантала состава, % масс.: 99,2 Ni₂O₅ + Ti₂O₅, 0,36 TiO₂, 0,01 Fe₂O₃, следы SnO₂, не обнаружены SiO₂ и MnO.

Гидратированные оксиды ниобия и тантала, полученные путем сплавления концентратов с гидроксидами щелочных металлов, далее растворяются во фтороводородной кислоте и растворы направляются на экстракционное их разделение.

Общими недостатками щелочного метода разложения концентратов путем сплавления с гидроксидами натрия и калия являются:

- большой расход гидроксида (примерно 3 кг на 1 кг концентрата), что соответствует 6–8 – кратному избытку от стехиометрии;
- непродолжительный срок работы стальных плавильных тиглей вследствие быстрой их коррозии;
- низкое прямое извлечение ниобия и тантала в растворы (не более 80%) при сплавлении с гидроксидом калия, что связано с частичным образованием KNbO_3 , который при обработке плава водой остаётся в твердом остатке вместе с оксидами железа и марганца.

С целью устранения отмеченных недостатков разработан автоклавный метод разложения концентратов растворами гидроксидов натрия и калия при температуре 150–200°C и давлении 7,85 МПа, обеспечивающим высокую степень вскрытия и сокращение расхода гидроксидов в 3 раза по сравнению со способом сплавления. При использовании для разложения КОН целесообразно вводить в автоклав окислитель – кислород, обеспечивающий условия образования главным образом хорошо растворимых полиниобатов и политанталатов калия.

5.2 Кислотные способы разложения концентратов

Для титано-тантало-ниобиевых минералов характерна сравнительно невысокая химическая прочность и они легко разлагаются минеральными кислотами (H_2SO_4 , HNO_3). Основная трудность при переработке полученных растворов – сложно отделить титан от ниобия и тантала, так как, присутствуя совместно и оказывая друг на друга взаимное влияние, они несколько теряют характерные индивидуальные свойства химических соединений.

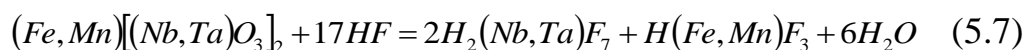
Химически прочные минералы колумбит и танталит разлагаются только фтороводородной кислотой. В процессе разложения фтороводородной кислотой рудных концентратов получаются растворы, содержащие фторидные комплексы всех элементов концентрата и выделить из них чистые соединения ниобия и тантала долгое время было практически невозможно. Лишь в середине прошлого столетия было показано, что метод жидкостной экстракции из смешанных $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$ растворов позволяет получать индивидуальные соединения ниобия и тантала высокой степени чистоты. Технологическая схема фтороводородного разложения и экстракционного разделения значительно короче, чем при сплавлении с гидроксидами. Поэтому

данный способ переработки колумбитовых и танталитовых концентратов стал преобладающим.

5.2.1 Разложение колумбит-танталитовых концентратов фтороводородной кислотой

Способ заключается в обработке концентратов фтороводородной кислотой при нагревании. Для увеличения скорости и полноты процесса к HF добавляют H₂SO₄ до образования смеси кислот состава 78% HF + 22% H₂SO₄.

Разложение минералов описывается уравнением реакции:



Кроме ниобия, тантала, железа и марганца в раствор переходят все элементы, содержащиеся в сопутствующих минералах, в виде комплексов H₂SiF₆, H₂TiF₆, H₂SnF₆, H₂WF₈ и др.

Таким образом, при разложении концентратов фтороводородной кислотой получаются растворы, сильно загрязненные посторонними элементами.

Разложение концентратов фтороводородной кислотой в смеси с серной проводится в стальных аппаратах, гуммированных и выложенных графитовыми плитами. Мешалки аппаратов изготавливаются из монель-металла (Ni + 30% Cu). Пульпа в аппарате нагревается либо острым паром, либо графитовыми электронагревателями.

Рудный концентрат, измельченный примерно до 0,074 мм, разлагается смесью кислот (78% HF + 22% H₂SO₄) при нагревании. Расход кислоты зависит от состава концентрата, основного минерала, от режима обработки и колеблется в пределах от 1,2 до 2,5 т на тонну концентрата.

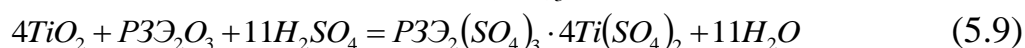
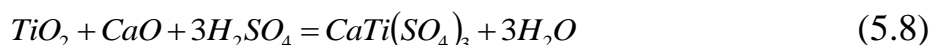
В процессе разложения часть фтороводородной кислоты испаряется. Это требует хорошего местного отсоса и поглощения HF в скруббере, орошаемом известковым молоком.

Для полного разложения концентрата иногда требуется двукратная обработка кислотой. В конце разложения пульпа разбавляется водой и фильтруется на гуммированных фильтрпрессах через перхлорвиниловую или хлопчатобумажную ткань. Далее ниобий и тантал из кислых растворов извлекается избирательной экстракцией органическими растворителями.

5.2.2 Разложение лопаритовых концентратов серной кислотой

Сернокислотный способ основан на разложении лопаритового концентрата серной кислотой и разделении редкоземельных элементов, титана, ниобия и тантала с использованием различий в растворимости двойных сульфатов этих элементов. В первом варианте (рис. 5.2) разложение концентрата проводится 85-92%-ной серной кислотой, к которой добавляется небольшое количество сульфата аммония для предотвращения спекания реакционной массы и повышения извлечения ниобия и тантала. Этого количества $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ недостаточно для образования двойных сульфатов ниобия, тантала, титана и редкоземельных элементов с аммонием. Расход кислоты составляет 2–2,8 т/т, сульфата аммония 0,5–0,6 т/т концентрата. Процесс разложения проводится в стальных реакторах при температуре 150-180°C.

При этом возможны реакции:



Ниобий и тантал входят в состав двойных сульфатов титана в виде изоморфной примеси.

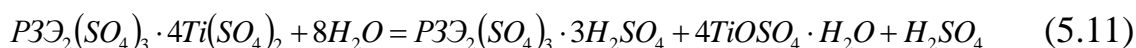
Время полного разложения лопаритового концентрата составляет 20–30 мин. (степень вскрытия 99 %). К концу разложения получается полусухая масса, которая обрабатывается водой.

Сульфатотитанат кальция, содержащий ниобий и тантал, разлагается при обработке реакционной массы водой:



При этом в раствор переходят титан в виде TiOSO_4 , а ниобий и тантал в виде $(\text{Nb, Ta})_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_2$.

Двойные сульфаты редкоземельных элементов и титана так же разлагаются водой:



Кислые сульфаты редкоземельных элементов реагируют с содержащимся в растворе сульфатом натрия. Малорастворимые двойные сульфаты $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{PЗЭ}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ выпадают в осадок вместе с CaSO_4 .

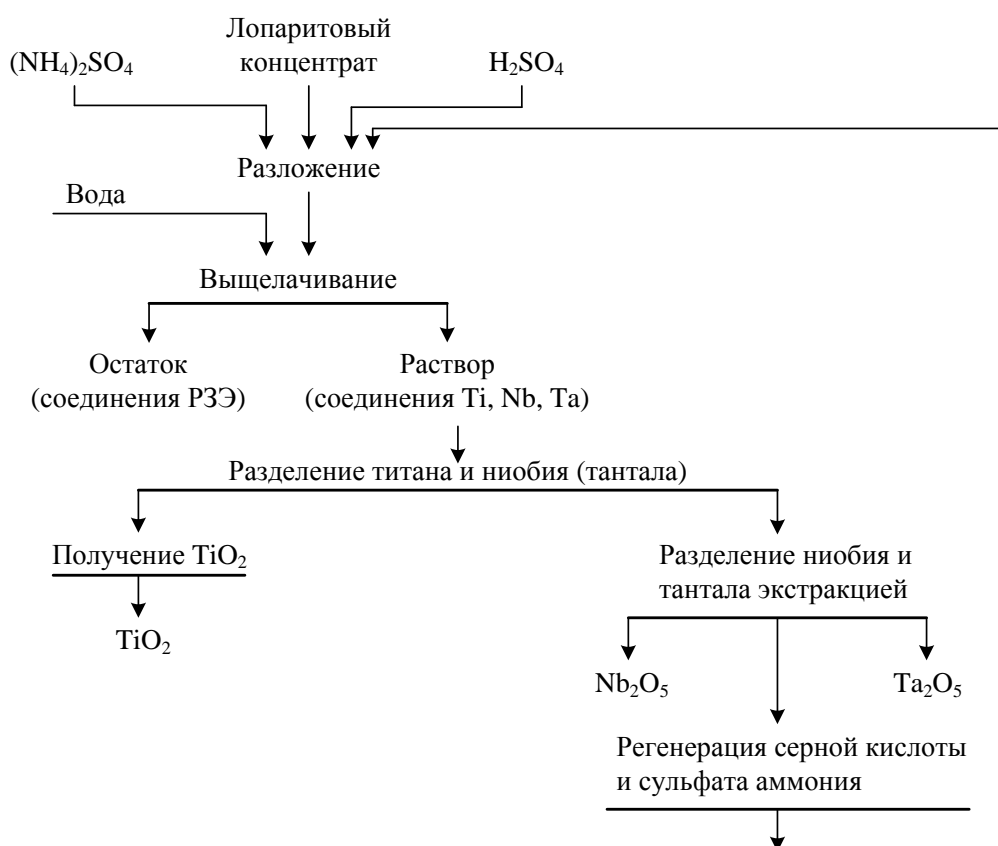
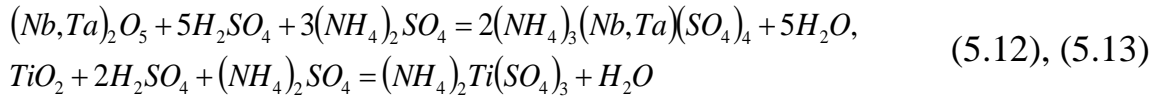


Рис. 5.2. Принципиальная технологическая схема сернокислотного способа переработки лопаритовых концентратов

Для отделения основной массы титана от ниобия и тантала используется осаждение титана сульфатом аммония в виде малорастворимой двойной соли $(\text{NH}_4)_2[\text{TiO}(\text{SO}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. При суммарной концентрации $\text{H}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 400-600 г/л (так, например, 400 г/л H_2SO_4 и 200 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) растворимость двойной соли составляет 2,5–5 г/л. Термическим разложением осадка $(\text{NH}_4)_2[\text{TiO}(\text{SO}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ при температуре 800-900 °С получают технический диоксид титана. После отделения титана растворы направляются на разделение ниобия и тантала экстракцией.

Другой вариант разложения состоит в обработке лопаритового концентрата смесью серной кислоты с сульфатом аммония (2,8 т H_2SO_4 85%-ной, 1,4 т $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ на 1 т концентрата) при температуре 230 - 300 °С. В этом случае в результате разложения образуются двойные сульфаты ниобия, тантала и титана:



При обработке плава водой, ниобий и тантал переходят в раствор в форме двойных сульфатных комплексов. Двойной сульфат титана при этом гидролизуетея и выпадает в осадок в форме труднорастворимой соли $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2 \cdot H_2O$. В осадке остаются редкоземельные элементы в виде двойных сульфатов $(NH_4)PЗЭ(SO_4)_2$.

Основной недостаток сернокислотного способа переработки лопаритового концентрата – не обеспечивается достаточно четкое разделение PЗЭ, Ti и Nb, Ta. Более глубокое разделение указанных элементов при переработке титано-тантало-ниобиевых концентратов достигается при вскрытии их путем хлорирования.

5.2.3 Щелочно-сернокислотное разложение лопаритовых концентратов

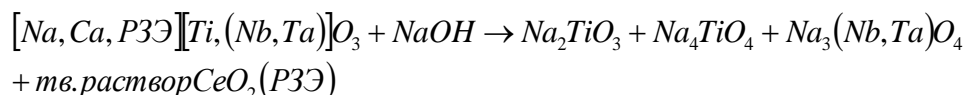
К настоящему времени кроме сернокислотного разработаны несколько вариантов кислотной технологии для переработки лопаритовых концентратов: нитратно-сульфатный, нитратно-хлоридный, нитратно-фторидный, щелочно-сернокислотный. Большой вклад в разработку вариантов внес коллектив Всероссийского научно-исследовательского института химической технологии (ВНИИХТ).

Наиболее привлекателен вариант щелочно-сернокислотной переработки лопарита, позволяющий с высокой селективностью отделить редкоземельные элементы и торий от титана, ниобия и тантала.

Щелочно-сернокислотная технология основана на предварительном разложении лопаритового концентрата в расплаве гидроксида натрия. В результате разложения редкие металлы, входящие в состав концентрата, превращаются в соединения, растворимые в разбавленных кислотах.

Принципиальная схема переработки лопаритового концентрата щелочно-сернокислотным способом представлена на рис. 5.3.

Процесс щелочного разложения лопарита протекает по схеме:



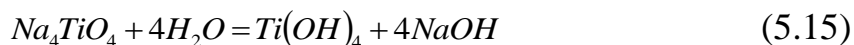
В ходе реакции образуются мета- и ортотитанаты, ниобаты, танталаты натрия и твердый раствор оксидов редкоземельных элементов на основе

диоксида церия. Образующиеся титанаты, ниобаты, танталаты натрия выщелачиваются из зерен концентрата в расплав гидроксида натрия. Реакция разложения лопарита идет с достаточной скоростью лишь при температуре 700-800 °С.

Процесс щелочного разложения может быть реализован в периодическом или непрерывном режиме работы. Непрерывный режим осуществляется в каскаде из двух печей с электрическим обогревом. В первую печь каскада в расплавленный NaOH загружается концентрат из расчета массового соотношения - концентрат: NaOH = 1:1. Продолжительность пребывания реакционной массы в каскаде печей при температуре 750 ± 50 °С 2 часа. Степень разложения лопаритового концентрата в указанном режиме достигает 99,9 %.

Расплавленная масса из последней печи каскада выливается в воду и проводится выщелачивание при температуре 80-90 °С и отношении твердой и жидкой фаз 1 : 4. Твердый остаток отделяется от щелочного раствора гидроциклонированием и дополнительно отмывается от NaOH в колонне.

При водной отмывке лопаритовых пластов в раствор извлекается непрореагировавший NaOH и щелочь, образовавшаяся при гидролитическом расщеплении натриевых солей титана, ниобия, тантала, например:



Исходный лопаритовый концентрат содержит примерно 8% Na₂O. При водной обработке лопаритовых пластов эти оксиды так же извлекаются в раствор в виде NaOH и общее количество NaOH, извлекаемое в раствор, превышает количество NaOH, взятое на разложение концентрата. При расходе 1 т. NaOH на 1 т. лопаритового концентрата общее извлечение NaOH в раствор составляет примерно 1,065 т, т.е. образуется примерно 6% избыточного NaOH. Концентрирование щелочного раствора выпариванием позволяет проводить щелочное разложение без добавки свежего гидроксида натрия, а при многократном его использовании – выводить избыток из процесса.

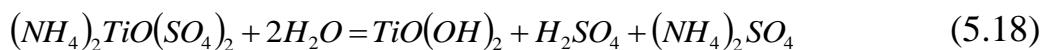
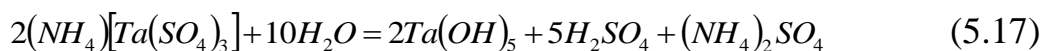
Промытый гидратный осадок представляет собой смесь отдельных твердых фаз: гидротитанатов, ниобатов, танталатов и твердого раствора РЗЭ (Ca,Th...) на основе CeO₂. Характерной особенностью гидротитанатов (ниобатов, танталатов) является то, что они легко и практически полностью растворяются в разбавленной серной кислоте

при низкой температуре (20–70 °С) с образованием устойчивых концентрированных растворов. При температуре 50–60 °С в 25%-ной серной кислоте практически полное извлечение титана, ниобия, тантала в раствор достигается за 8-10 минут. Твердый раствор оксидов РЗЭ (Са, Th...) на основе CeO_2 в этих условиях не взаимодействует с серной кислотой. Процесс непрерывного сернокислотного выщелачивания проводится в каскаде из трех реакторов с мешалками. Гидратный осадок подается в первый реактор каскада. Туда же подается серная кислота. При Т:Ж=1 : 4, температуре пульпы 50–60°С, избытке H_2SO_4 примерно 300 г/л и продолжительности пребывания в каскаде реакторов 2 часа извлечение титана из осадка в раствор достигается примерно 97%, ниобия и тантала 98%. В то же время в осадке концентрируются 95% редкоземельных элементов и 98% тория. Редкоземельный осадок, после дополнительной промывки водой, можно рассматривать как редкоземельный концентрат, содержащий примерно 70% $\text{РЗЭ}_2\text{O}_3$. Редкоземельный концентрат либо складировается, либо после растворения в азотной кислоте направляется на экстракционное разделение тория и редкоземельных элементов до индивидуальных.

Сернокислый раствор примерного состава, г/л: 90–95 TiO_2 , 13–19 Nb_2O_5 , 1–1,5 Ta_2O_5 , 1–2 $\text{РЗЭ}_2\text{O}_3$, 0,005–0,01 ThO_2 , 07–08 CaO направляется на разделение методом высаливания. Для этого раствор охлаждается, укрепляется серной кислотой и сульфатом аммония.

При концентрации серной кислоты примерно 300 г/л, сульфата аммония 200 г/л, температуре пульпы менее 30°С, продолжительности процесса 4 часа из раствора извлекается приблизительно 80% титана в виде соли $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

С целью выделения ниобия и тантала из маточных сернокислых растворов, после высаливания $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, осуществляется термический гидролиз растворов, упрощенные уравнения которого представляются в следующем виде:



Прочность сульфатных комплексов ниобия, тантала, титана сравнительно невелика. В установленном технологическом режиме (концентрация H_2SO_4 280–350 г/л, $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$ 180 г/л, суспензия

зародышей, продолжительность 3 часа) из раствора в гидроксид выделяется примерно 80% ниобия, 95% тантала, 50% титана. Состав гидроксидов (в расчете на сухое), % масс: 42,2 Nb₂O₅, 2,7 Ta₂O₅, 38,1 TiO₂, 4,1 PЗЭ₂O₃, 0,03 ThO₂, 1,4 CaO, 4,1 SiO₂, 3,1 SO₄.

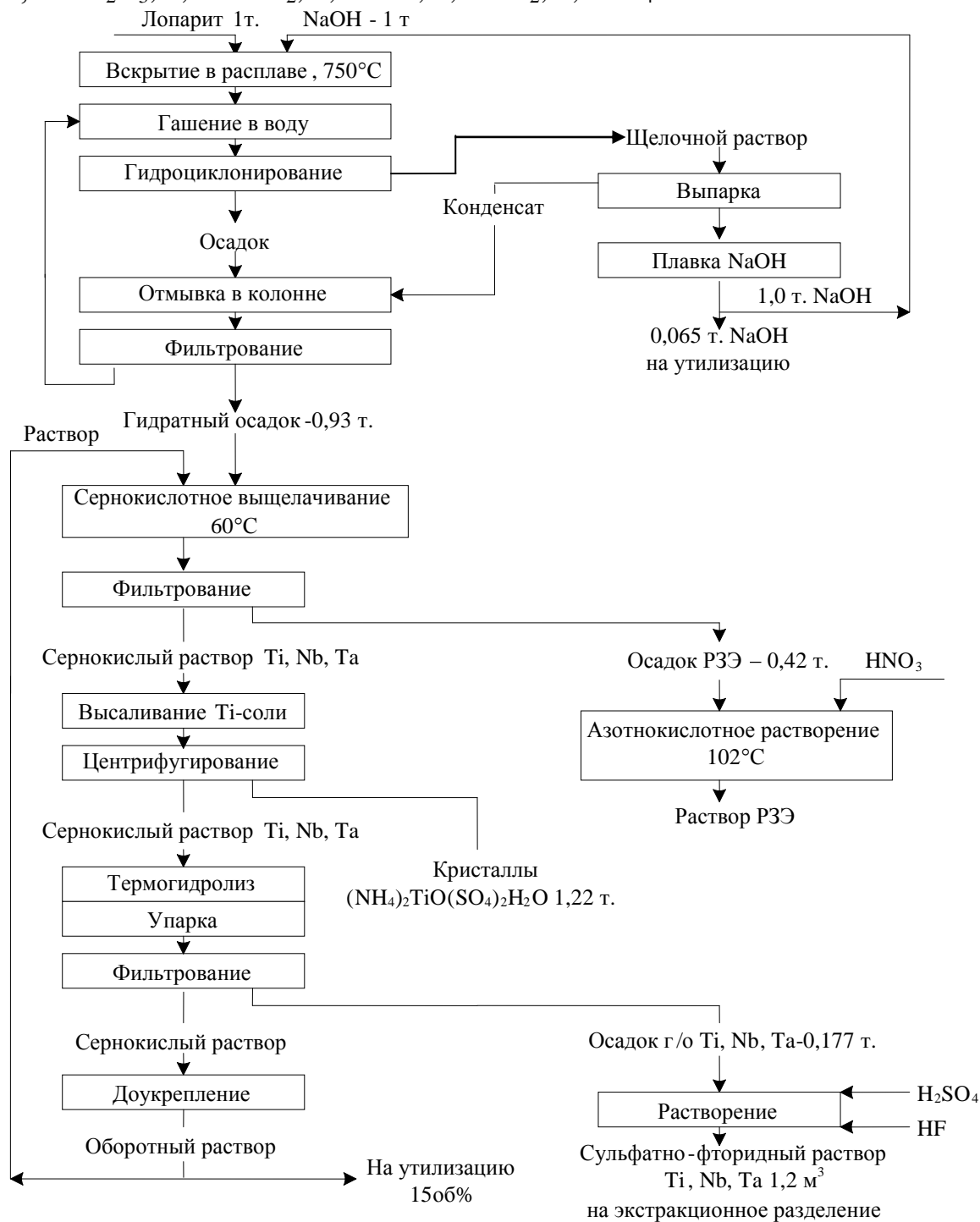


Рис. 5.3. Принципиальная схема переработки лопаритового концентрата щелочно-сернокислотным способом

Осадок гидроксидов, после растворения в смеси серной и фтороводородной кислот, направляется на экстракционное разделение ниобия, тантала и очистки их от примесей.

Сернокислые растворы с операции термогидролиза доукрепляются серной кислотой и возвращаются на выщелачивание титана, ниобия, тантала из гидратных кеков.

На стадии термогидролиза происходит очистка сернокислых растворов от примесей редкоземельных элементов, тория, железа, кремния, кальция и др.

Установлено, что в сернокислых растворах перед каждым возвратом на выщелачивание на протяжении 20 оборотов содержание примесей не превышало, кг/м³: CaO–0,2, SrO–0,05, PЗЭ₂O₃–0,2, Fe₂O₃–0,2, SiO₂<0,02, ThO₂<0,005.

Таким образом, сернокислые растворы используются многократно без нарушения технологического процесса.

5.3 Хлорный метод переработки ниобийтанталового сырья

Хлорную металлургию можно отнести к универсальным методам переработки ниобийтанталового рудного сырья. При хлорировании в присутствии восстановителя газообразным хлором, либо солевым хлорированием, всегда обеспечивается высокая степень извлечения ценных компонентов, создаются наиболее благоприятные условия для разделения металлов и получения их в чистом виде.

Таблица 5.1

Температура плавления и кипения (сублимации) некоторых хлоридов

Хлорид	Температура, °С		Хлорид	Температура, °С	
	Плавления	Кипения (сублимации)		Плавления	Кипения (сублимации)
SiCl ₄	-69	57	ZrCl ₄	433 (давлен.)	331 (сублим.)
CCl ₄	-22,9	77	HfCl ₄	432 (давлен.)	317 (сублим.)
SnCl ₄	33	113	NbOCl ₃	425 (давлен.)	335 (сублим.)
TiCl ₄	-23	136	ThCl ₄	770	922
VOCl ₃	-78,9	127	FeCl ₂	667	1026
VCl ₄	-28,0	153,7	KCl	770	1407
AlCl ₃	192,6(давл.)	180 (сублим.)	MgCl ₂	714	1418
TaCl ₅	216	234	NaCl	801	1465
NbCl ₅	204,7	248	CaCl ₂	782	1900

Хлорирование различных видов сырья отличается, главным образом, температурой процесса. Так для обеспечения полноты хлорирования танталитовых и микролитовых концентратов необходима температура порядка 800–950°C, для пирохлоровых достаточна температура 550–600°C.

Универсальная технологическая схема переработки сырья хлорным методом (рис.5.4.) включает стадии: хлорирование, очистка от примесей, конденсация, ректификация, переработка хлоридов ниобия и тантала до металлов или их оксидов.

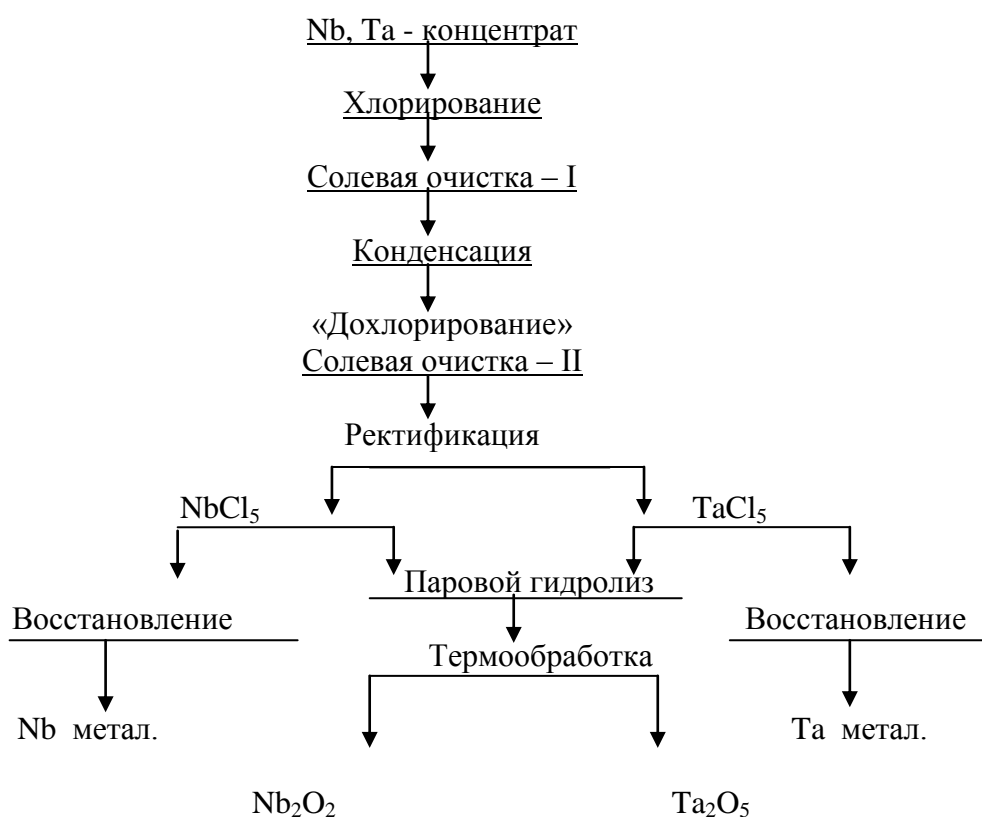


Рис.5.4. Принципиальная технологическая схема переработки ниобийтанталового сырья хлорным методом

Продукты реакций хлорирования рудных концентратов в зависимости от температуры их плавления и кипения (сублимации) (табл.5.1.), могут находиться в газообразном, жидком или твердом состоянии. Дальнейшие стадии схемы хлорного метода выбираются для разделения хлоридов с целью получения чистых хлоридов ниобия и тантала.

5.3.1 Хлорирование лопаритового концентрата

Наиболее полно изучен и освоен в промышленности хлорный метод переработки лопаритового концентрата. Особенность метода хлорирования лопаритового концентрата в технологии ниобия и тантала состоит в том, что он применяется уже на первой стадии технологического процесса. Во многих случаях хлорирование применяется на конечной стадии с целью получения продукции повышенной степени чистоты.

Хлорирование лопаритового концентрата элементарным хлором сопряжено с большими трудностями. Высший оксид ниобия начинает взаимодействовать с хлором при температурах выше 700 °С. Реакция обратимая и даже при температуре 1100 °С равновесная концентрация $NbOCl_3$ в газовой фазе составляет только 4,2 %. В присутствии восстановителя интенсивное хлорирование Nb_2O_5 начинается уже при температуре 380 °С, Ta_2O_5 при 420 °С.

В качестве восстановителя при хлорировании применяется преимущественно углерод. С термодинамической точки зрения роль углерода объясняется большими отрицательными значениями величины изменения энергии Гиббса взаимодействия углерода с кислородом по реакции:



и по реакции



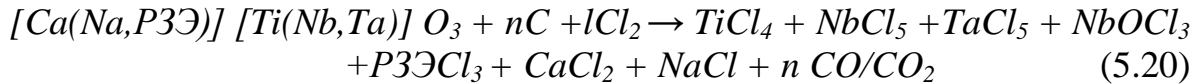
смещающими равновесие реакции хлорирования в сторону образования продуктов хлорирования. Отмечается, что в присутствии углерода при температурах до 600 °С преобладают реакции с выделением CO_2 а при более высоких температурах реакции с выделением CO . Отношение содержания $CO : CO_2$ в реакционных газах свидетельствует о степени использования восстановителя: чем меньше в них монооксида углерода, тем лучше реализован процесс.

При хлорировании газообразным хлором в присутствии углерода образуется фосген вследствие протекания реакции:

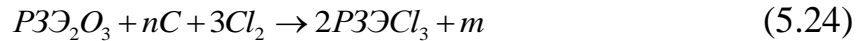
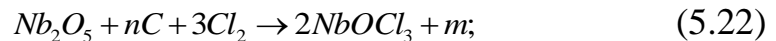
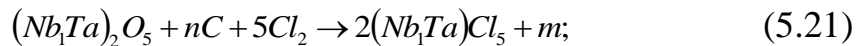


Равновесное давление фосгена на 23 порядка ниже давления хлора.

Суммарный процесс хлорирования лопарита отражается схемой:

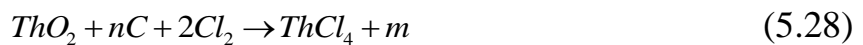
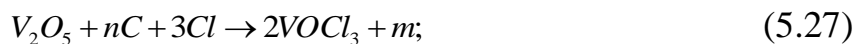
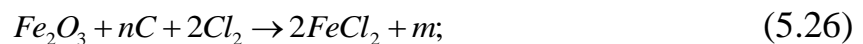
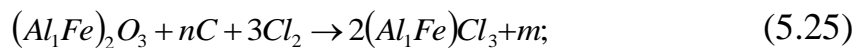


Условно процесс хлорирования может рассматриваться как процесс взаимодействия индивидуальных оксидов с хлором. При выполнении технологических (материальных, тепловых) расчетов записывается не суммарная реакция, а отдельные реакции хлорирования оксидов в присутствии углерода:



(m – отношение CO/CO_2)

Кроме липарита будут хлорироваться и другие компоненты лопаритового концентрата:



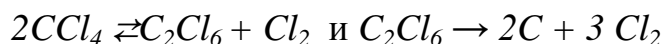
По убывающему средству к хлору оксиды, которые могут входить в состав концентратов, располагаются в следующий ряд: $Na_2O, CaO, PbO, CdO, MnO, NiO, ZnO, FeO, MgO, Fe_2O_3, Cr_2O_3, ZrO_2, TiO_2, Al_2O_3, SiO_2$.

Оксиды ниобия и тантала предположительно располагаются в конце ряда.

В результате хлорирования в присутствии восстановителя при температурах ниже $500^\circ C$ образуются преимущественно оксохлориды, а в интервале температур $500-1000^\circ C$ получается смесь хлоридов и

оксохлоридов. Дохлорирование оксохлоридов ниобия и тантала проводится на углероде в присутствии избытка хлора или с помощью четыреххлористого углерода.

Четыреххлористый углерод характеризуется сильной хлорирующей способностью. Он подвергается термическому распаду с отщеплением хлора:



Начальная температура взаимодействия CCl_4 с оксидами металлов сравнительно низкая, °С: Na_2O_5 – 215, Ta_2O_5 – 250, TiO_2 – 310, Al_2O_3 – 330, Fe_2O_3 – 400, ZrO_2 – 400.

Четыреххлористый углерод может применяться одновременно с хлором. Хлорирование концентратов в промышленном масштабе чистым CCl_4 экономически нецелесообразно.

Хлорирование – сложный гетерогенный процесс; характер его протекания обусловлен не только химическими факторами, но и процессами тепло – и массообмена, в свою очередь зависящими от размеров и характера поверхности контактирующих фаз, температуры и других факторов. В промышленности применяются два основных способа хлорирования концентратов:

- Хлорирование брикетированной или гранулированной шихты в шахтных хлораторах и хлораторах непрерывного действия.

- Хлорирование в хлораторах с солевым расплавом.

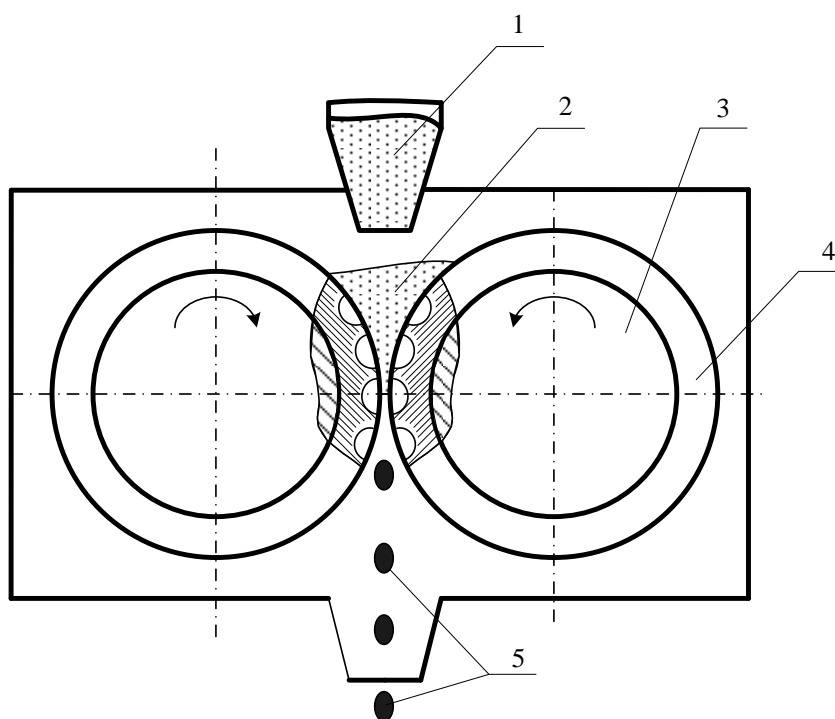
Известен способ хлорирования в кипящем слое. За счет интенсификации процессов тепло и массообмена между шихтой и газом достигается высокая скорость хлорирования в реакторе кипящего слоя. Однако хлорирование этим способом связано с трудностями в подборе конструкционных материалов, устойчивых к высокотемпературной эрозии, в обеспечении равномерного распределения газового потока по сечению хлоратора, необходимости использования гранулированной шихты (1-5 мм). Для оптимального режима хлорирования в шихте необходим избыток углерода до 60%. Избыточный углерод выводится с огарком, который необходимо перерабатывать, возвращая углерод в процесс. При содержании в концентрате значительных количеств MgO и CaO образуются хлориды, плавящиеся при температуре процесса и нарушающие режим работы кипящего слоя. Вследствие указанных недостатков способ хлорирования в кипящем слое не находит широкого применения в промышленности.

5.3.2 Хлорирование брикетированной шихты

Способ хлорирования брикетированной шихты начал применяться в промышленности первым. Непосредственно хлорированию предшествует приготовление брикетов, которое включает шихтование, брикетирование, коксование.

Шихтование заключается в измельчении концентрата до крупности частиц примерно 0,1 мм и нефтяного кокса до 0,15 мм. Нефтяной кокс служит как восстановитель. Измельченные концентрат и кокс тщательно перемешиваются со связующим – нефтяным или каменноугольным пеком, смолой, сульфитно-целлюлозным щелоком.

Для брикетирования наиболее удобны вальцовые прессы (рис.5.5.)



*Рис. 5.5. Схема устройства вальцевого пресса для брикетирования:
1 – бункер; 2 – прессуемая смесь; 3 – валки; 4 – бандаж валков с углублениями; 5 – брикеты.*

Шихта поступает на вращающиеся валки сверху и заполняет формовочные углубления. Перед прессованием смесь прогревается для размягчения связки (при использовании пека, смолы) до температуры 80-120 °С с помощью пара, поступающего в паровую рубашку смесителя. Примерные размеры подушкообразных брикетов 50 × 40 × 35 см. Сырые брикеты должны содержать около 25% углерода, иметь влажность не

более 2 % и летучих углеводородов не более 2,0-2,5 %. Чтобы повысить прочность брикетов, удалить из них влагу, летучие компоненты и повысить пористость (газопроницаемость), брикеты прокаливаются без доступа воздуха при температуре 650-800 °С. Если связкой служит нефтяной или каменноугольный пек, в процессе прокаливания он превращается в кокс. Поэтому прокаливание брикетов в производственной практике называется коксование.

Хлорирование прокаленных брикетов проводится в шахтных хлораторах (рис.5.6.).

Хлоратор состоит из стального кожуха, изнутри покрытого диабазом на жидком стекле и футерованного шамотным кирпичом (3). Нижняя часть хлоратора заполнена насадкой (10) из угольных цилиндров, в которой размещены два ряда угольных электродов (по три электрода в каждом ряду) для разогрева хлоратора. Нижние электроды постоянно находятся под напряжением, а верхние после выхода хлоратора на тепловой режим отключаются.

Над нижним рядом электродов расположено несколько фурм (2), через которые из коллектора (9) в хлоратор поступает хлор. В крышке хлоратора расположены футерованный патрубок (7) для вывода реакционных газов, люк со взрывной мембраной (4). В центре крышки укрепляется загрузочное приспособление брикетов, состоящее из герметичного приемного бункера (6), питателя с распределительным конусом (5). Загрузочное устройство позволяет проводить непрерывную загрузку брикетов, не прекращая подачи хлора в хлоратор.

Важное значение для процесса хлорирования в шахтном хлораторе имеет поддержание оптимального температурного режима по всей высоте хлоратора. В нижней зоне до фурм, где собираются расплавленные хлориды, температура должна быть примерно 600–700 °С. Между фурмами и верхним уровнем угольной насадки температура поддерживается на уровне 700–800 °С. Над насадкой начинается реакционная зона, где температура колеблется от 800 °С до 1150 °С.

По мере хлорирования над насадкой накапливается промежуточный слой непрохлорированного остатка (огарка) и зона хлорирования перемещается вверх. Над реакционной зоной находится буферный слой вновь поступивших брикетов, в котором происходит окончательная ассимиляция хлора и фосгена, частичное восстановление CO_2 до CO и охлаждение реакционных газов от 1000 до 500–600 °С.

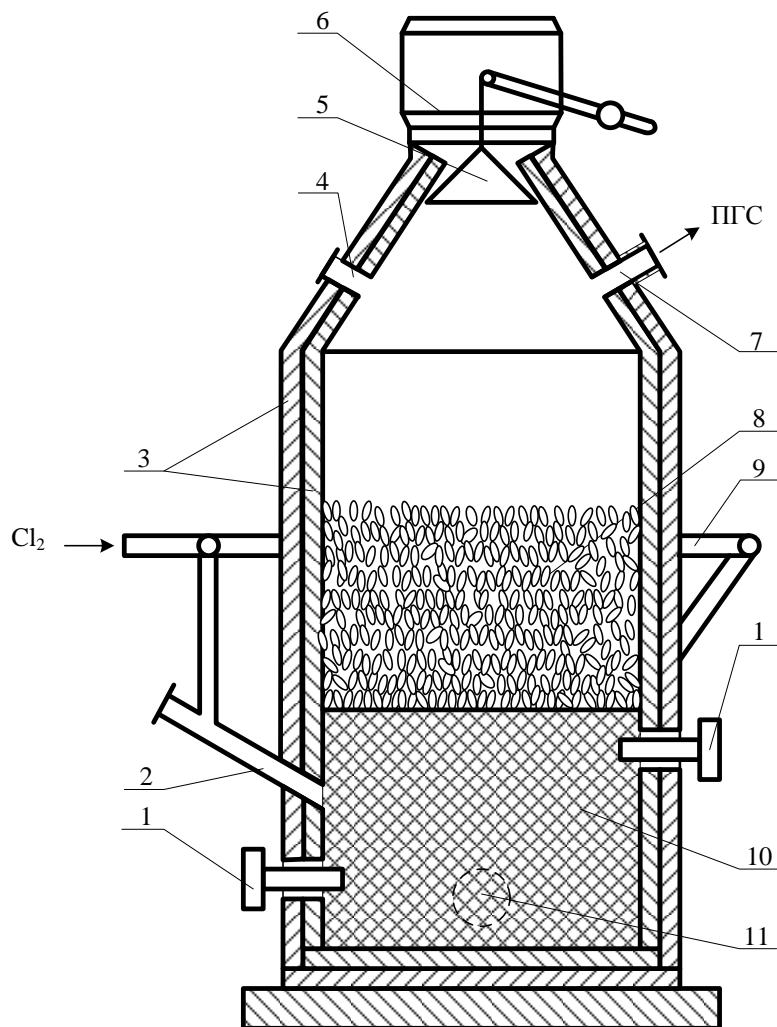


Рис. 5.6. Схема шахтного хлоратора:

1 – угольные электроды; 2 – фурма для подачи хлора; 3 – футеровка; 4 – люк со взрывной мембраной; 5 – корпус питателя; 6 – бункер приемный; 7 – патрубок для выхода парогазовой смеси; 8 – брикеты шихты; 9 – хлорный коллектор; 10 – насадка из угольных цилиндров; 11 – отверстие для слива расплава

Режим работы хлоратора чувствителен к высоте слоя шихты. При завышенном слое между образующимися хлоридами и оксидами, входящими в состав шихты, протекают вторичные реакции. При заниженном уровне шихты непрореагировавший хлор взаимодействует с оксидом углерода, образуя фосген, который конденсируется вместе с низкокипящими хлоридами, например $TiCl_4$. Низкий уровень шихты приводит к увеличению пылеуноса хлоридов и возрастанию температуры реакционных газов на выходе из хлоратора.

От температурного режима и высоты слоя шихты в хлораторе зависит так же соотношение $CO : CO_2$ в реакционных газах. Чем выше

эти параметры, тем больше относительное содержание CO, который может образовывать взрывоопасную смесь при смешении с воздухом, проникающим в хлоратор. Обычно соотношение CO : CO₂ в отходящих газах шахтного хлоратора колеблется от 6 : 1 до 8 : 1. Чтобы избежать подсоса воздуха хлоратор и аппараты конденсационной системы должны работать под небольшим избыточным давлением.

В процессе работы хлоратора расплавленные хлориды стекают по разогретой угольной насадке в нижнюю ее часть, откуда периодически через сливное отверстие (11) удаляются в изложницы. Твердые хлориды постепенно накапливаются в течение кампании, после чего хлоратор останавливается и зачищается от твердых хлоридов, разрушенной угольной насадки. Для этой операции в хлораторе предусмотрены специальные лазы, заделанные шамотным кирпичом. Одним из признаков для завершения кампании является повышение давления хлора в фурмах.

Размеры промышленного хлоратора определяются, прежде всего, выбранной производительностью. Верхний предел производительности в свою очередь ограничивается максимально допустимой тепловой нагрузкой на футеровку хлоратора за счет выделяющегося тепла реакций хлорирования. Обычно удельная производительность шахтного хлоратора принимается 1,5–2 т/м³ в сутки брикетированной шихты. Примерные размеры хлоратора: внутренний диаметр 4,0–5,0 м; высота 8–10 м, высота реакционной зоны 2,0–2,5 м.

К основным недостаткам процесса хлорирования в шахтных хлораторах с угольной насадкой относятся:

- значительные затраты на вспомогательные операции - брикетирование и прокалку брикетов;
- необходимость периодической остановки печи для удаления твердых хлоридов и замены угольной насадки.

Последний недостаток преодолевается путем осуществления процесса хлорирования брикетированной шихты в шахтном хлораторе провального типа с непрерывной выгрузкой твердых хлоридов.

В отличие от шахтного хлоратора с угольной насадкой провальный хлоратор имеет коническое днище с разгрузочным устройством непрерывного действия. Разгрузочный узел включает шнек в водоохлаждаемой шнековой трубе, герметичный отсекающий клапан, обеспечивающий смену приемной тары твердых хлоридов без прекращения подачи хлора. Тепловой режим в хлораторе устанавливается первоначально разогревом с помощью газовых или мазутных форсунок, а после разогрева – за счет выделяющегося тепла реакций. Избыточное тепло отводится через водяную рубашку

конического днища и водоохлаждаемую крышку хлоратора. Удельная производительность такого хлоратора примерно в 2 раза выше производительности хлоратора с угольной насадкой.

5.3.2 Хлорирование в расплаве

Сравнительно новый способ хлорирования – это хлорирование в расплаве хлоридов щелочных, щелочноземельных и др. металлов. Хлорирование в расплаве солей получил в СССР наибольшее распространение для производства тетрахлорида титана и хлоридов редких металлов.

Сущность способа хлорирования в расплаве заключается в том, что измельченный концентрат и углесодержащий восстановитель загружаются шнековым питателем на зеркало расплава хлоратора. В нижнюю зону хлоратора через фурмы подается хлор, который барботирует через расплав хлоридов. Проходя через слой расплавленных хлоридов, хлор нагревается и вступает во взаимодействие с диспергированным в расплаве концентратом. Расплав представляет собой эквимольную смесь хлоридов калия и натрия, температура плавления которой 660 °С. В процессе хлорирования в расплаве накапливаются хлориды кальция, редкоземельных элементов, тория и других высококипящих хлоридов примесей. По мере их накопления увеличивается вязкость расплава и ухудшаются условия протекания реакций хлорирования. В связи с этим необходимо обновлять расплав.

Хлоратор (рис.5.7.) представляет собой цилиндрический стальной корпус, футерованный изнутри шамотным кирпичом (3). В нижней части хлоратора имеются фурмы (1) для подачи хлора. При барботировании хлора в хлораторе создается интенсивная циркуляция расплава, чему способствует устройство (4), установленное по центру хлоратора. Циркуляция расплава обеспечивает интенсивный массо – и теплообмен, высокие скорости хлорирования и соответственно повышенную производительность хлоратора.

В нижней части хлоратора вмонтированы графитовые токоподводящие электроды (2) для поддержания расплава в расплавленном состоянии в пусковой период или при временной остановке хлоратора. Отвод избыточного тепла реакций осуществляется водоохлаждаемыми стальными штангами, встроенными в графитовые электроды.

В верхней крышке хлоратора имеются патрубки для заполнения хлоратора расплавом (на схеме не показан), для загрузки в хлоратор шихты, для вывода реакционных газов (паро-газовой смеси). Перед пуском в хлоратор заливается исходный расплав хлоридов. На графитовые электроды подается напряжение. За счет тепла, выделяющегося при прохождении электрического тока через расплав, температура расплава доводится до 600–700°C. На зеркало расплава с помощью загрузочного шнека (5) из бункеров (6) подаются измельченные концентрат и кокс. В фурмы (1) подается хлор. Рабочая температура хлорирования лопаритового концентрата поддерживается в пределах 900–1000°C.

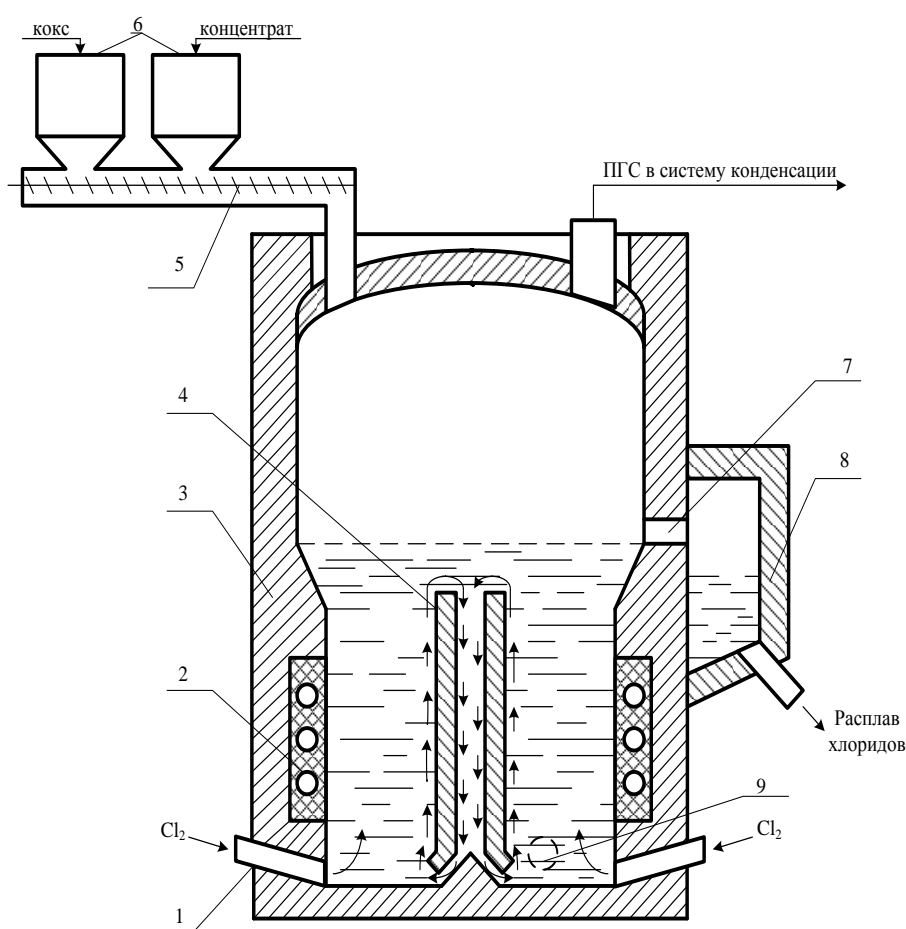
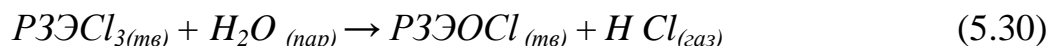
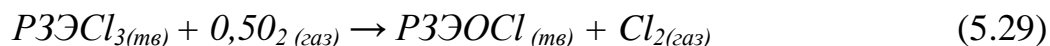


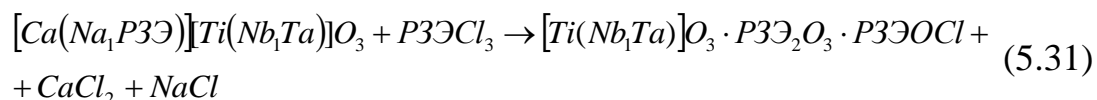
Рис. 5.7. Схема хлоратора для хлорирования в расплаве:

1 – фурма; 2 – электрод с водоохлаждаемыми штангами; 3 – стальной корпус, футерованный шамотным кирпичом; 4 – устройство для циркуляции расплава; 5 – шнек загрузки; 6 – бункер; 7 – переточный канал; 8 – миксер расплава; 9 – нижний слив расплава

Хлорирование ведется 100%-ным испаренным из цистерны хлором. Использование анодного хлор-газа магниевых электролизеров, содержащего 65–85 об. % хлора не допускается из-за возможного образования оксохлоридов редкоземельных элементов в результате взаимодействия хлоридов с кислородом и парами воды, присутствующих в хлор-газе, по схемам:



На поверхности частиц лопарита образуется слой оксохлоридов редкоземельных элементов, тормозящий процесс хлорирования. Образованию хлоридов способствует и взаимодействие лопарита с хлоридами редкоземельных элементов по схеме:



Разрушение слоя оксохлоридов на поверхности частиц концентрата идет с заметной скоростью при температуре выше 730 °С с образованием оксидов и хлоридов. Накопление в расплаве хлоридов и оксохлоридов редкоземельных элементов осложняет процесс хлорирования. Поэтому часть расплава периодически сливается из хлоратора через летку (9) и направляется на переработку с целью извлечения редкоземельных элементов. Удаленная часть расплава хлоратора восполняется свежим.

Для поддержания постоянного уровня расплава в хлораторе предусмотрен переточный канал (7), по которому, по мере накопления, расплав стекает в миксер (8) и оттуда периодически сливается в изложницы и направляется на переработку.

Особенностью процесса хлорирования в расплаве является преобладание CO₂ над CO в реакционном газе. Если при хлорировании брикетированной шихты соотношение CO : CO₂ = 6 : 1 – 8 : 1, то при хлорировании в расплаве соотношение CO : CO₂ в среднем равно 1 : 16. Это объясняется тем, что образующиеся в результате реакции хлорирования пузырьки CO₂, быстро удаляются из расплава, не успевая вступить в реакцию со взвешенными частицами кокса (реакция Будуара CO₂ + C = 2CO). Вследствие резкого уменьшения содержания CO процесс хлорирования становится взрывобезопасным, снижается вероятность образования фосгена.

Удельная производительность хлоратора для хлорирования в расплаве по концентрату составляет примерно 5–6 т/м² сутки, что в три раза выше производительности хлоратора для хлорирования брикетов. Размеры хлоратора с расплавом примерно следующие: внутренний диаметр рабочего пространства 3,2 м, высота слоя расплава 2,8–3,5 м. Температура расплава 950-1000°С. При содержании в расплаве лопарита до 1,5%, углерода 2-3% степень использования хлора достигается 95–98%.

Хлорирование в расплаве имеет решающие преимущества по сравнению с хлорированием брикетов в шахтном хлораторе. В их числе: непрерывность процесса, позволяющая автоматизировать управление; более эффективные массо- и теплообмен; более высокая скорость процесса и удельная производительность; отсутствие стадий брикетирования и коксования. К недостаткам хлорирования в расплаве следует отнести: необходимость периодического обновления расплава по мере накопления в нем твердых хлоридов примесей; с расплавом выводится часть взвешенной в нем шихты; значительный унос шихты с твердыми или легкоплавкими возгонами паро-газовой смеси; из-за отсутствия предварительной термической обработки при использовании нефтекокса выделяется много хлороводорода, приводящего к повышенной коррозии аппаратуры и большому расходу хлора; малый срок службы хлоратора (1,5 - 2 года).

5.3.3 Солевая очистка парогазовой смеси

В процессе хлорирования получается сумма хлоропроизводных, которые в соответствии с их температурами кипения и диапазоном существования жидкого состояния (табл.6) принято делить на три группы:

1. Низкокипящие, жидкие при нормальных условиях хлоропроизводные: $TiCl_4$, $SiCl_4$, CCl_4 , $VOCl_3$, VCl_4 . Их температуры кипения не превышают 200°С.

2. Низкокипящие твердые при нормальных условиях хлориды, температуры сублимации или разложения которых не превышают 400 °С. К ним относятся: $AlCl_3$, $FeCl_3$, $NbCl_5$, $NbOCl_3$, $TaCl_5$ и др.

3. Высококипящие твердые при нормальных условиях хлориды: KCl , $NaCl$, $FeCl_2$, P_2O_5 , $ThCl_4$ и др. Кроме того, в паро-газовую смесь входят неконденсируемые при нормальных условиях газы CO , CO_2 , $SOCl_2$, HCl , Cl_2 , N_2 и др.

Большие объемы реакционных газов при высоких температурах удаляются из хлоратора с высокими скоростями. При этом с газовым потоком уносятся твердые частицы концентрата, кокса, капли жидкого расплава, содержащие NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂, PЗЭCl₃, ThCl₄ и др. Таким образом, паро-газовая смесь представляет собой гетерогенную, многокомпонентную систему. Особенностью системы является то, что в ее составе присутствует радиоактивный хлорид ThCl₄, частично переходящий в газовую фазу при высокой температуре хлорирования и от которого необходимо освободиться в самом начале переработки ПГС.

Выбирая метод очистки ниобия и тантала от примесей, в первую очередь ориентируются на поведение хлоридов алюминия и железа, имеющих температуру кипения (возгонки) – вместе с пентахлоридами ниобия и тантала, в сравнительно небольшом температурном интервале (табл.5.1.).

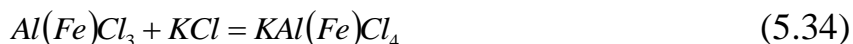
В хлорной промышленности редких металлов применяется метод солевой очистки. На первой стадии очистки из паро-газовой смеси выводятся, во-первых, механические примеси в виде твердых частиц и жидких капель, а также основная масса хлоридов железа, алюминия, тория и некоторых других хлоридов.

Метод солевой очистки основан на способности хлоридов металлов образовывать комплексы с хлоридами калия и натрия:



Оксохлорид ниобия и тетрахлорид титана с хлоридом натрия не взаимодействуют. С хлоридом калия TiCl₄ образует термически нестойкое соединение K₂TiCl₆.

С хлоридами алюминия и железа хлориды щелочных металлов образуют прочные комплексы:



Термическая устойчивость комплексных хлоридов ниобия, тантала, титана с хлоридами калия и натрия в сопоставимых условиях значительно ниже устойчивости комплексных хлоридов алюминия и железа (табл.5.2.)

Таблица 5.2

Температура плавления, кипения (разложения) комплексных хлоридов некоторых металлов

Хлорид	Температура °С		Летучий хлорид
	плавления	Кипения (разложения)	
1	2	3	4
KNbCl_6	365	562	NbCl_4
KNbOCl_4	428	436	NbOCl_3
K_2NbOCl_5	500	787	NbOCl_3
KTaCl_6	410	594	TaCl_5
1	2	3	4
KTaOCl_4	635	917	TaCl_5
NaNbCl_6	430	287	NbCl_5
Na_2NbCl_7	582	331	NbCl_5
NaTaCl_6	470	370	TaCl_5
KAlCl_4	256	1017	KAlCl_4
KFeCl_4	249	1110	KFeCl_4
K_2TiCl_6	-	580	TiCl_4
NaAlCl_4	152	870	NaAlCl_4
NaFeCl_4	163	1060	$\text{NaFeCl}_4 + \text{Fe}_2\text{Cl}_6$

Термическая стойкость комплексных хлоридов ниобия, тантала и титана выражается рядом:



Температуры их полного разложения укладываются в интервал 917 – 562 °С.

Для осуществления солевой очистки паро-газовой смеси хлориды калия и натрия могут применяться либо в виде кусков, либо в виде расплава. Температурный режим процесса солевой очистки следует выбирать, исходя из следующих условий. Во-первых, с понижением температуры расплава прочность комплексов хлоридов железа и алюминия с хлоридами щелочных металлов возрастает и очистка паро-газовой смеси от этих элементов улучшается. В то же время снижение температуры приводит к увеличению потерь ниобия и тантала с расплавом в виде комплексов K_2NbOCl_5 , KNbCl_6 , KTaOCl_4 , KTaCl_6 , имеющих сравнительно высокую температуру кипения.

Повышение температуры от определенного предела будет приводить к снижению степени очистки хлоридов ниобия и тантала от хлоридов железа и алюминия за счет их частичного испарения, а так же к увеличению потерь ниобия в виде Nb_2O_5 . вследствие термического разложения $NbOCl_3$ до $NbCl_5$ и Nb_2O_5 . Рекомендуется температуру процесса солевой очистки выдерживать не выше 500 °С.

Солевая очистка ПГС может осуществляться:

- в слое насадки из кусков хлоридов калия и натрия;
- барбатированием через расплав хлоридов щелочных металлов;
- орошением паро-газовой смеси легкоплавким расплавом хлористых солей в скруббере.

Применительно к высокопроизводительным системам хлорирования лопаритового концентрата наиболее технологичным является очистка в скруббере при температуре примерно 440 °С. В этом случае очистка паро-газовой смеси совмещается с ее охлаждением, что стабилизирует температурный режим процесса конденсации очищенной ПГС.

В солевом оросительном фильтре (рис.5.8.) парогазовая смесь освобождается от механических примесей и летучих хлоридов $AlCl_3$, $FeCl_3$ в слое инертной насадки, орашаемой расплавленными хлоридами. Орошение насадки осуществляется с помощью аэрлифта (7). Очистка хлоридов ниобия и тантала от хлоридов алюминия и железа обеспечивается на 95–98%.

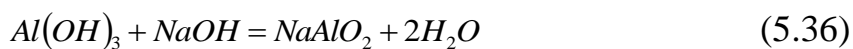
Отработанный расплав солевого оросительного фильтра периодически, по мере накопления в нем хлоридов железа, алюминия и других металлов, сливается в воду при соотношении расплав: вода 1 : (2–5) для перевода хлоридов в раствор.

При хлорировании лопаритового концентрата состава, % мас: 0,6 Ta_2O_5 ; 7,5 Nb_2O_5 ; 36,8 TiO_2 ; 0,6 ThO_2 ; 31,6 $PЗЭ_2O_3$; 1,1 Fe_2O_3 ; 2,0 SiO_2 после растворения отработанного расплава солевого фильтра в растворе содержалось г/л: 0,36 Та; 1,86 Nb; 0,32 Ti; 7,81 Th; 28,76 РЗЭ; 17,37 Fe; 19,42 Al; 10,0 SiO_2 ; хлориды калия, натрия, магния, кальция.

Радиоактивный хлоридный раствор обезвреживается путем последовательной двух – или трехступенчатой обработки известковым молоком, хлоридом бария и серной кислотой. Оксогидратная и гидросульфитная пульпа фильтруется на фильтр-прессе; маточный раствор сбрасывается в канализацию, а влажный радиоактивный осадок выводится в хранилище специальных отходов.

Масса радиоактивного осадка сокращается примерно на 50% если нейтрализация радиоактивных растворов проводится не известковым молоком, а раствором гидроксида натрия. В последнем случае в

радиоактивном осадке отсутствуют сульфаты кальция, бария, снижается содержание алюминия за счет образования растворимого алюмината натрия:



Очищенная от основной массы AlCl_3 , FeCl_3 , парогазовая смесь, содержащая, % масс.; 95,0 $\text{NbOCl}_3(\text{NbCl}_5) + \text{TaCl}_5$; 1,6 AlCl_3 ; 1,2 FeCl_3 ; 0,8 PЗЭCl_3 ; 0,5 TiCl_4 , подается на стадию конденсации хлоридов ниобия, тантала. Массовое отношение $\text{NbOCl}_3 : \text{NbCl}_5$ составляет примерно 80 : (15–20); тантал находится в форме TaCl_5 .

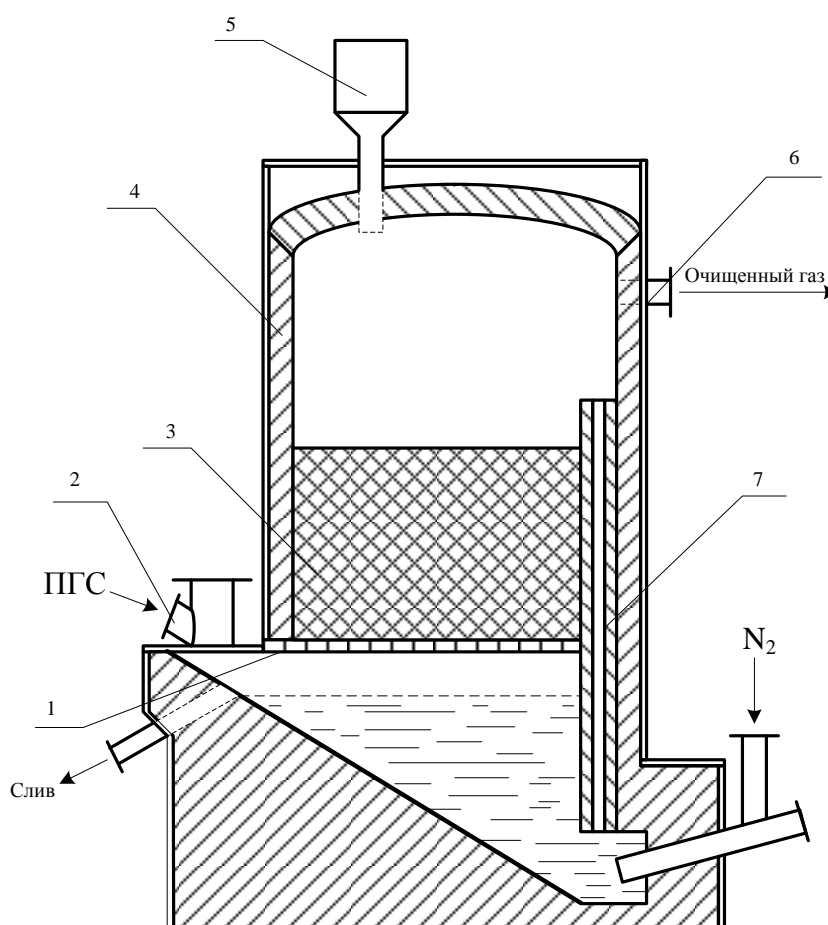


Рис. 5.8. Схема солевого оросительного фильтра:

1 – колосниковая решетка; 2 – газозход; 3 – инертная насадка; 4 – корпус фильтра, футерованный шамотом; 5 – загрузочный бункер; 6 – патрубок вывода ПГС; 7 – азлифтная труба

5.3.4 Конденсация хлоридов ниобия и тантала

На стадии конденсации осуществляется охлаждение парогазовой смеси до температур, при которых происходит совместная или селективная конденсация компонентов смеси. Различают три способа осуществления конденсации хлоридов:

- раздельная или селективная конденсация твердых и жидких хлоридов;
- совместная конденсация твердых и жидких хлоридов;
- комбинированная система конденсации.

Существенная разница в температурах кипения (сублимации) (табл.5.1.) позволяет выделить из паровой фазы вначале твердые хлоропроизводные ниобия, тантала, алюминия, железа, а затем жидкие – тетрахлорид титана и др. Однако в случае хлорирования лопаритового концентрата четкого разделения достичь не удастся – тетрахлорид титана всегда содержит хлориды ниобия и тантала.

При совместной конденсации парогазовая смесь охлаждается в оросительном конденсаторе пульпой из хлоридов титана, ниобия, тантала и др., циркулирующей в контуре «конденсатор – циркуляционный насос – холодильник – конденсатор».

По мере накопления твердых хлоридов пульпа подвергается разделению на твердую и жидкую фазы путем отстаивания, фильтрации, центрифугирования, дистилляции или сочетанием этих способов.

В комбинированной системе конденсации используются положительные стороны схем с раздельной и общей конденсацией хлоридов. В комбинированной системе (рис.5.9.) между хлоратором и оросительными конденсаторами устанавливаются «сухие» конденсаторы (кулеры), в которых улавливается от 50 до 80% твердых хлоридов.

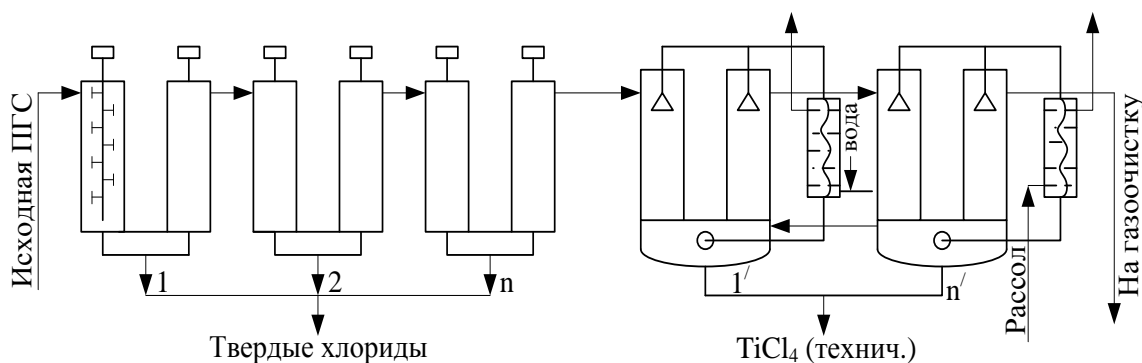


Рис. 5.9. Схема комбинированной системы конденсации ПГС

1, 2, ..., n – скребковые конденсаторы твердых хлоридов

1', ..., n' - оросительные конденсаторы жидких хлоридов

В кулерах, кроме улавливания большей части твердых хлоридов, отводится до 75% тепла, что облегчает работу последующего оросительного конденсатора.

В процессе десублимации твердых хлоридов в «сухом» конденсаторе идет перенос тепла и массы из объема газа к поверхности конденсатора при непрерывном удалении образующейся твердой фазы скребками мешалок.

Отвод тепла в процессе десублимации осуществляется водой, циркулирующей в рубашках конденсаторов. В твердых хлоридах ниобий на 80–85% находится в форме NbOCl_3 , тантал – в форме TaCl_5 .

Окончательное улавливание хлоридов происходит в оросительных конденсаторах, орошаемых конденсатом хлоридов. Конденсат представляет собой пульпу твердых хлоропроизводных ниобия и тантала в среде жидкого тетрахлорида титана. Для первых по ходу газа конденсаторов циркулирующая пульпа охлаждается в водяных теплообменниках для последнего – в рассольном теплообменнике.

Важным положительным моментом работы комбинированной системы является то, что значительная часть хлоридов ниобия и тантала извлекается в твердом состоянии и может быть непосредственно использована для дальнейшей переработки. Кроме того, в комбинированной системе происходит перераспределение ниобия и тантала в продуктах конденсации. Вследствие того, что ниобий в парогазовой смеси находится преимущественно в виде NbOCl_3 , имеющем более высокую температуру сублимации ($t_{\text{субл.}} = 335^\circ\text{C}$) по сравнению с температурой кипения TaCl_5 ($t_{\text{кип.}} = 234^\circ\text{C}$), в процессе конденсации газовая фаза обогащается танталом и соотношение $\text{Nb} : \text{Ta}$ в пульпе оросительных конденсаторов отличается от их соотношения в сухих конденсаторах (табл.5.3.).

Дальнейшая переработка пульп, полученных в оросительных конденсаторах, заключается в разделении твердых и жидких хлоридов. Последняя стадия разделения включает отгонку TiCl_4 (SiCl_4) при повышенной температуре под разряжением.

Твердые хлориды, состоящие преимущественно из NbOCl_3 , TaCl_5 подвергаются «дохлорированию», т.е. превращению NbOCl_3 в NbCl_5 и Ta_2O_5 в TaCl_5 . Необходимость «дохлорирования» обусловлена рядом причин:

- только пентахлориды ниобия и тантала плавятся и кипят без разложения;
- оксохлориды ниобия, тантала и примесных элементов при нагревании разлагаются с образованием твердых оксидов и при этом в

паровую фазу переходят летучие продукты их разложения, загрязняющие ранее очищенные хлориды;

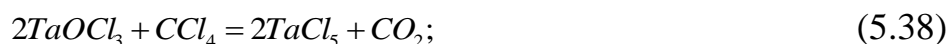
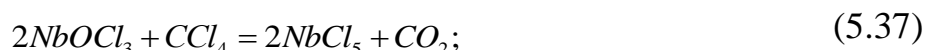
- малая растворимость оксохлоридов в соответствующих хлоридах в условиях градиента температур приводит к образованию гарнисажей, вызывающих забивки, затрудняющих тепло- и массообмен.

Таблица 5.3

Распределения ниобия и тантала по продуктам хлорирования лопаритового концентрата

Сырье и продукты	Содержание, %		Соотношение Nb : Ta	Количество от исходного, %	
	Nb	Ta		Nb	Ta
Лопаритовый концентрат	5,89	0,45	13,1 : 1	100	100
Продукты хлорирования: Хлориды сухих конденсаторов	31,0	1,29	24,6 : 1	74,87	54,30
Хлориды в пульпе оросительных конденсаторов	25,8	3,14	8,2 : 1	19,51	29,45

Наибольшее распространение в промышленности получил способ «дохлорирования», основанный на взаимодействии твердых оксохлоридов и оксидов с парами CCl_4 при температуре 330–360 °С:



Аналогичные процессы могут иметь место с участием оксохлоридов и оксидов элементов-примесей.

Взаимодействие паров CCl_4 и оксохлоридов осуществляется в твердом слое. Реакция начинается на внешней поверхности и продвигается внутрь слоя с накоплением малолетучих продуктов – хлоридов примесных элементов. Суммарная скорость процесса зависит

от скорости диффузии хлорирующего агента и продуктов реакции через пограничный слой и слой нелетучих хлоридов. Наибольшая скорость хлорирования достигается при температуре 460°C., Но при этой температуре становится высокой летучесть NbOCl_3 . По этой причине температуру «дохлорирования» парами CCl_4 выбирают 330–360°C.

Установка «дохлорирования» состоит из хлоратора и системы конденсации. Хлоратор – многоподовый обогреваемый аппарат, снабженный перегревающим устройством, обеспечивающим движение твердого материала по подам навстречу парам CCl_4 , поступаемым из испарителя. Устройства внешнего обогрева позволяют поддерживать температуру хлоратора наверху 220–240 °C; в середине 330–360 °C; в нижней части и плавильнике огарка 380–400 °C. Конденсация осуществляется в водоохлаждаемых «сухих» конденсаторах, снабженных рамными скребками.

В хлорной технологии переработки концентратов ниобия и тантала, содержащих железа и алюминия в значительно больших количествах по сравнению с лопаритом (колумбит, танталит, струверит и др.) возможно совмещение «дохлорирования» с дополнительной солевой очисткой (солевая очистка – II). Получаемые при этом пентахлориды ниобия и тантала практически полностью очищены от примесей хлоридов щелочных металлов, редкоземельных элементов, тория, железа, низкокипящих хлоридов кремния, алюминия, титана и могут быть использованы непосредственно для питания ректификационных колонн разделения ниобия и тантала.

Степень извлечения ниобия и тантала в целевые продукты составляет примерно 98 %.

5.4. Методы разделения ниобия и тантала

Вследствие близости свойств химических соединений ниобия и тантала, разделение этих элементов весьма сложная задача. Известно несколько методов их разделения. Промышленное же значение в настоящее время имеют методы экстракции и ректификации пентахлоридов. Метод дробной кристаллизации комплексных фторидов утратил свое промышленное значение, способы избирательного восстановления и ионного обмена имеют ограниченное или перспективное значение.

5.4.1 Разделение ниобия и тантала методом жидкостной экстракции

Экстракционный метод разделения ниобия и тантала обеспечивает получение соединений обеих металлов требуемой степени чистоты по большинству примесей и легко реализуется в крупных масштабах с учетом экологической безопасности.

Экстракционные процессы в технологии ниобия и тантала можно условно разделить на:

- экстракцию из растворов фтороводородной кислоты;
- экстракцию из растворов, не содержащих фторид- ионов.

Последние процессы рассматриваются как перспективные и могут применяться в технологии получения оксидов ниобия и тантала, содержащих очень малые количества основной мешающей примеси – фторид – иона. Экстракция в данном случае проводится преимущественно из сернокислых растворов с использованием катионообменных (например, Д2ЭГФК – ди -2 этилгексилфосфорной кислоты) или анионообменных экстрагентов (например, ТОА-триоктиламина). В катионообменных процессах вначале экстрагируются совместно ниобий и тантал, а затем разделяются на стадии реэкстракции фтороводородной кислотой или смесью ее с фторидом аммония.

Количественное разделение ниобия и тантала происходит при экстракции из сернокислых растворов третичным амином (ТОА) или смесью аминов. Величины коэффициентов распределения ниобия (D_{Nb}) и тантала (D_{Ta}) различаются, особенно в сильноокислых растворах (табл.5.4).

Таблица 5.4

Величины коэффициентов распределения ниобия и тантала в зависимости от концентрации H_2SO_4 при экстракции амином ТОА

Концентрация H_2SO_4 , М	0,005	0,25	5,0
D_{Nb}	6,8	22	0,7
D_{Ta}	1,7	0,3	0,03

Как видно из таблицы 5.4., в органическую фазу из водной переходит преимущественно ниобий, образуя сольват следующего состава: $[R_3NH_2][NbO(SO_4)_2]_2$. Тантал при этом практически не экстрагируется. Основной недостаток экстракции аминами из

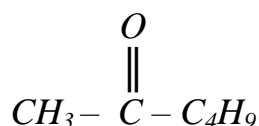
сернокислых растворов состоит в том, что при реэкстракции получаются растворы с низкой концентрацией ниобия.

Для получения соединений ниобия и тантала особой чистоты рекомендуется использовать оксалатные растворы, не содержащие фторид-ионов. Свежеосажденные гидратированные оксиды ниобия и тантала растворяются в щавелевой кислоте в интервале pH 0,3–4,3 с образованием растворимых комплексов. В растворе при pH 0,3–2,5 доминирует ион $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$, при увеличении pH – ион $[\text{NbO}(\text{OH})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$. Устойчивость оксалатных комплексов тантала ниже, чем ниобия.

При экстракции 0,01М ТОА в CCl_4 из смеси 0,2 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0,5М H_2SO_4 значения коэффициентов распределения D_{Nb} и D_{Ta} соответственно равны 820 и 500–740 (содержание металлов $2,5 \cdot 10^{-5}$ М). Величина D резко уменьшается с увеличением концентрации H_2SO_4 соответственно до 0,1 и 0,2–0,3. Таким образом, хотя из оксалатных растворов экстракция идет с высокими коэффициентами распределения ниобия и тантала, однако их разделение не происходит.

В настоящее время доминирующее положение в промышленной практике занимает экстракция ниобия и тантала из растворов фтороводородной кислоты. При вскрытии рудных концентратов или растворении оксидов во фтороводородной кислоте в зависимости от ее концентрации ниобий и тантал в растворе присутствуют в виде недиссоциированных молекул или комплексных ионов. При низких концентрациях кислоты (< 4 моль/л) ниобий присутствует в растворе в виде гидролизированных комплексов NbOF_5^{2-} , HNbOF_5^- , H_2NbOF_5 , которые при повышении кислотности переходят во фторкомплексы HNbF_6 и H_2NbF_7 . Тантал в широком интервале концентраций HF (0,5–12 моль/л) находится в растворе преимущественно в виде анионов TaF_6^- , недиссоциированных молекул HTaF_6 и частично в виде TaF_7^{2-} , HTaF_7^- , H_2TaF_7 . Комплексы TaF_7^{2-} появляются в растворах в заметных количествах в присутствии KF и NH_4F . При концентрации HF < 2 моль/л тантал присутствует в водной фазе, в том числе, в виде недиссоциированных молекул $\text{Ta}(\text{OH})\text{F}_4$ и TaF_5 . В процессе экстракции нейтральными экстрагентами в органическую фазу в разной степени переходят все ионы и недиссоциированные молекулы за исключением оксофторниобиевой кислоты – H_2NbOF_5 .

Для экстракционного разделения ниобия и тантала первоначально применялся метилизобутилкетон (МИБК) (гексон). Химическая формула его $\text{CH}_3\text{COC}_4\text{H}_9$, структурная:



Позднее для этих целей стал применяться трибутилфосфат (ТБФ), химическая формула которого $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{PO}_4$, структурная $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{P}=\text{O}$. Некоторые свойства названных экстрагентов приведены в табл. 5.5.

Из сравнения свойств МИБК и ТБФ следует, что МИБК имеет меньшую плотность и вязкость, а также в его составе отсутствует фосфор – один из наиболее токсичных элементов. Это делает его экологически более безопасным. ТБФ положительно отличается сравнительно высокой температурой кипения и вспышки, меньшей растворимостью в воде. Недостаток его – высокая плотность и вязкость. Поэтому ТБФ часто разбавляют легкими инертными разбавителями, например, керосином, ксилолом $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2]$, парафинами. Однако разбавление ТБФ сопровождается понижением его экстракционной емкости.

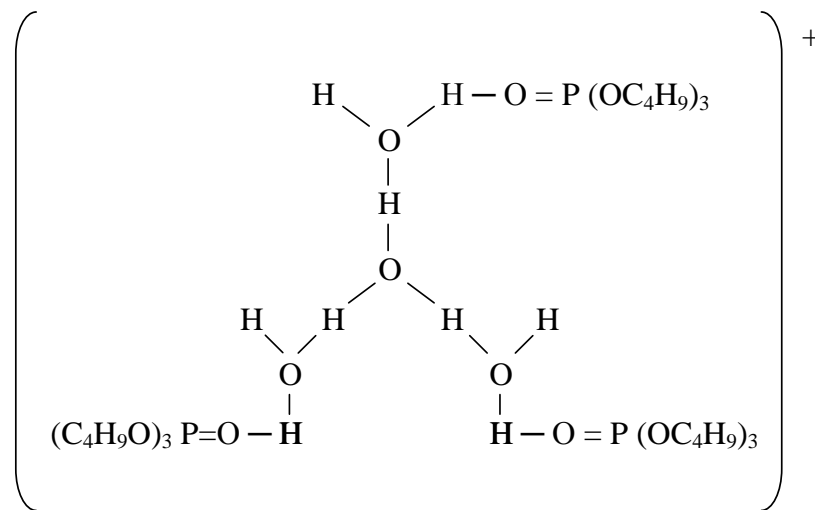
Таблица 5.5

Свойства трибутилфосфата и метилизобутилкетона

Показатели	ТБФ	МИБК
Температура кипения, °С		
При $1,013 \cdot 10^2$ кПа	289	116
При 0,133 кПа	121	-
Плотность г/см ³		
При 20°С	-	0,802
При 25°С	0,973	-
Вязкость, СП		
При 20°С	-	0,585
При 25°С	3,41	-
Температура вспышки, °С	145	27
Растворимость в воде, % объем при 25°С	0,6	2,0 (20°С)
Растворимость воды в них, % объем при 25°С	7,0	2,2 (20°С)

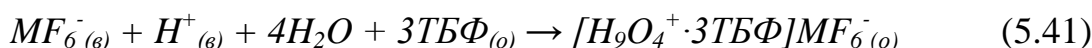
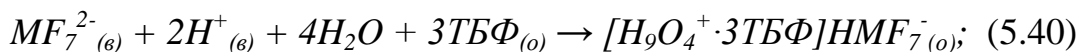
В зависимости от концентрации фтороводородной кислоты в растворе механизмы экстракции различаются. Экстракция из растворов с концентрацией HF более 4-5 моль/л протекает по гидратно-сольватному механизму, т.е. с участием ионов гидроксония H_3O_4^+ или $(\text{H}_3\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O})^+$

Каждый ион гидроксония присоединяет три молекулы ТБФ или МИБК своими активными группами P=O или C=O, образуя большой катион, структура которого схематически имеет вид:



К катиону присоединяются комплексные анионы, например HTaF_7^- или TaF_6^- . Таким образом, состав соединений при экстракции ТБФ можно представить формулами $(\text{H}_9\text{O}_4^+ \cdot 3\text{ТБФ})\text{HMF}_7^-$ или $(\text{H}_9\text{O}_4^+ \cdot 3\text{ТБФ})\text{HMF}_6^-$, где М – Nb, Ta.

Механизм экстракции можно представить следующими уравнениями:



Выразим концентрационную константу равновесия для второй реакции:

$$K_c = \frac{[(\text{H}_9\text{O}_4^+ \cdot 3\text{ТБФ})\text{MF}_6^-]_{(o)}}{[\text{MF}_6^-]_{(o)} \cdot [\text{H}^+]_{(o)} \cdot [\text{ТБФ}]_{(o)}^3}$$

В последнем уравнении отношение концентраций фторидных комплексов в органической и водной фазах есть величина коэффициента распределения:

$$D = \frac{[(\text{H}_9\text{O}_4^+ \cdot 3\text{ТБФ})\text{MF}_6^-]_{(o)}}{[\text{MF}_6^-]_{(o)}}$$

Связь константы равновесия и коэффициента распределения отражается уравнением:

$$D = K_c \cdot [H^+]_{(e)} \cdot [ТБФ]_{(o)}^B$$

Из этого уравнения следует, что коэффициент распределения (и соответственно степень экстракции) должны возрастать с повышением концентрации кислоты в растворе. Для увеличения кислотности раствора и экономии дорогостоящей HF в раствор вводится серная кислота, и экстракция проводится из смешанных HF + H₂SO₄ растворов. В табл. 5.6. приведены величины коэффициентов распределения ниобия, тантала и некоторых элементов при экстракции из таких растворов.

Из растворов, содержащих HF менее 4 моль/л, экстрагируется тантал, ниобий остается в водном растворе (рис.5.10.).

Максимум на кривой извлечения тантала объясняется конкурирующим извлечением в органическую фазу фтороводородной кислоты, образующей с ТБФ сольваты nHF·ТБФ, где n = 1–6. Из рис. 5.10 следует, что при низкой концентрации фтороводородной кислоты (2-3 моль/л) возможно избирательное извлечение тантала.

Таблица 5.6

Коэффициенты распределения ионов некоторых элементов между ТБФ и водным раствором с концентрацией 10 моль/л HF и 12 моль/л H₂SO₄

Валентность элемента в экстрагируемом ионе	Nb ⁵⁺	Ta ⁵⁺	Fe ²⁺	Mn ²⁺	Ti ⁴⁺	Sn ⁴⁺
Содержание в исходном растворе г/л	2	2	10	2	10	2
$D = \frac{C(o)}{C(e)}$	183	119	0,001	0,017	0,02	0,005

Экстракция тантала из слабокислых растворов (HF 2-3 моль/л), в которых тантал присутствует преимущественно в виде недиссоциированных молекул Ta(OH)F₄ и TaF₅, протекает по сольватному механизму с образованием сольватов Ta(OH)F₄·nТБФ и TaF₅·nТБФ. С повышением концентрации HF образуются фтортанталовые кислоты и доминирующим становится гидратно-сольватный механизм экстракции.

Промышленные экстракционные схемы получения чистых соединений ниобия и тантала включают три основные стадии:

1. Совместная экстракция ниобия и тантала ТБФ или МИБК из растворов, содержащих 5-8 моль/л HF и 9-10 моль/л H₂SO₄ с целью очистки их от сопутствующих элементов (Ti, Fe, Mn, Sn, Si и др);

2. Избирательная реэкстракция ниобия водой (при использовании ТБФ) или разбавленной H₂SO₄ (при использовании МИБК);

3. Реэкстракция тантала водой с последующим добавлением KCl (для получения K₂TaF₇) или водного раствора аммиака (для получения Ta₂O₅).

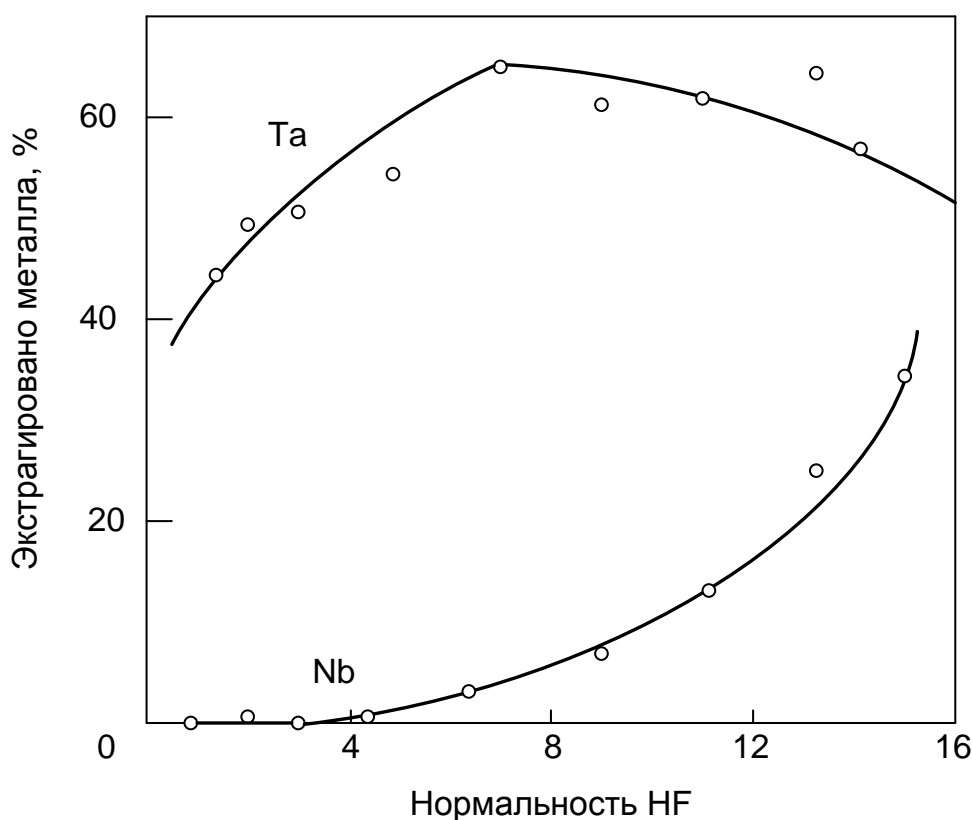


Рис. 5.10. Зависимость коэффициентов распределения D тантала и ниобия при экстракции ТБФ от концентрации HF (сверх необходимой для образования TaF_5 и NbF_5). Исходный водный раствор: $Ta - 0,208$ моль/л, $Nb - 0,602$ моль/л

Для экстракционного разделения могут применяться промышленные экстракторы различных типов: ящичные смесители-отстойники, пульсационные колонны с перфорированными тарелками, центробежные экстракторы горизонтального или вертикального исполнения.

Технологические схемы переработки рудного сырья с включением экстракционного разделения ниобия и тантала по своей структуре мало различаются. Особенности конкретных схем заключаются в выборе типа оборудования и экстрагента. На рис. 5.11. в качестве примера представлена упрощенная схема получения чистых оксидов ниобия и тантала из колумбитового концентрата, в которой разделение ниобия и тантала проводится метилизобутилкетонем в пульсационных колоннах с перфорированными тарелками.

Рудный концентрат, измельченный до крупности – 0,074 мм, разлагается 70%-ной HF при нагревании и перемешивании. После разбавления до содержания HF 8-10 моль/л пульпа фильтруется на гуммированном фильтрпрессе. Осветленный раствор подается в верхнюю часть пульсационной колонны. Колонна и связанные с ней коммуникации изготавливаются из полиэтилена. В нижнюю часть колонны с помощью диафрагменного насоса, создающего пульсирующий поток экстрагента, подается МИБК. В колонне ниобий и тантал переходят в экстрагент, а примеси остаются в водном растворе. Для снижения экстракции примесей в верхнюю часть колонны вместе с исходным раствором подается разбавленная серная кислота.

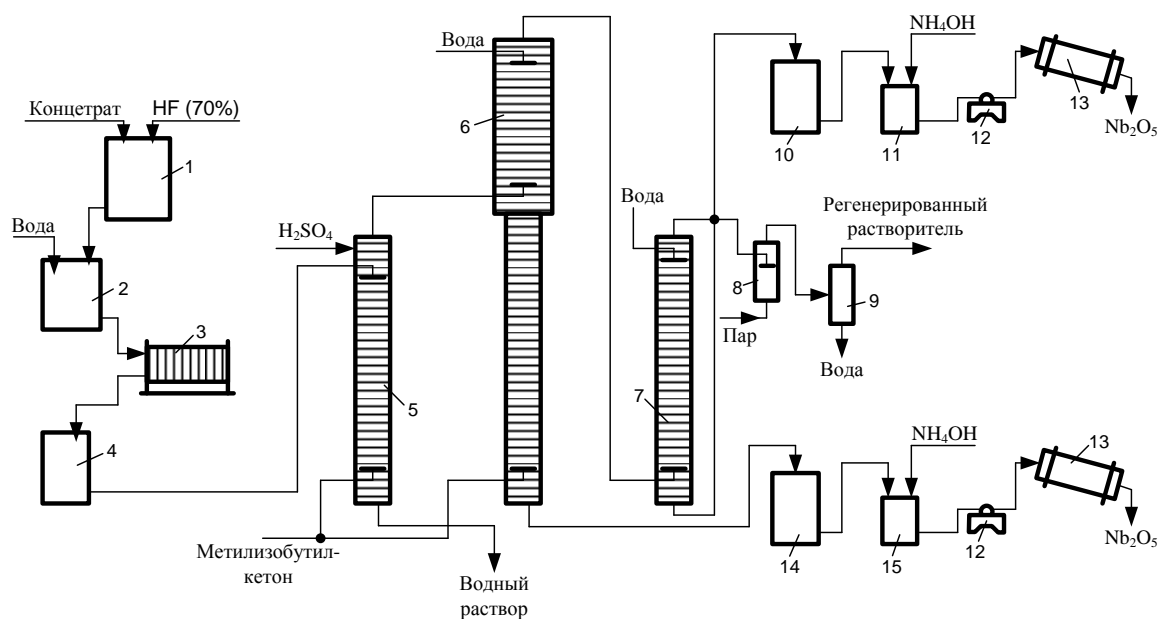


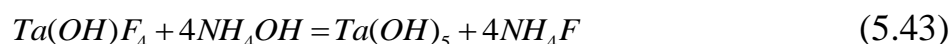
Рис. 5.11. Схема переработки колумбитового концентрата, включающая экстракционное разделение тантала и ниобия:

1 - реактор для разложения концентрата; 2 - чан для разбавления пульпы; 3 - фильтрпресс; 4 - сборник фильтрата; 5 - колонна для совместной экстракции тантала и ниобия; 6 - колонна для реэкстракции ниобия; 7 - колонна для реэкстракции тантала; 8 и 9 - аппараты для перегонки растворителя с паром; 10 -

сборник раствора тантала; 11 - осадитель Ta_2O_5 ; 12 - фильтры; 13 - прокалочные печи; 14 - сборник растворов ниобия; 15 - осадитель Nb_2O_5

Экстракт, содержащий ниобий и тантал, направляется в среднюю часть пульсационной колонны на рекстракцию ниобия подкисленной водой, подаваемой в верхнюю (промывочную) часть колонны. Вместе с ниобием в раствор переходит основная часть фтороводородной кислоты, содержащейся в экстрагенте. При этом лишь незначительная часть тантала переходит в раствор, причем он экстрагируется из водного раствора в нижней части колонны, где раствор контактирует с восходящим потоком чистого МИБК. Выходящий из колонны водный раствор содержит практически только ниобий. В третьей колонне из экстрагента водой извлекается тантал.

После рекстракции ниобия и тантала экстрагент - метилизобутилкетон очищается перегонкой с паром и возвращается в цикл экстракции. Из водных растворов добавлением гидроксида аммония, осаждаются чистые гидроксиды ниобия и тантала:



Осадки фильтруются на барабанных вакуум-фильтрах из нержавеющей стали и прокаливаются до оксидов в барабанных печах. Содержание примесей в оксидах, получаемых по описанной схеме, приведено в табл. 5.7.

В случае применения в качестве экстрагента вместо МИБК трибутилфосфата очистка последнего от продуктов гидролиза (низших алкилфосфатов) осуществляется промывкой его раствором гидроксида натрия или соды.

Таблица 5.7

Содержание примесей в оксидах при разделении ниобия и тантала экстракцией

Элемент	Содержание (%) в		Элемент	Содержание (%) в	
	Nb_2O_5	Ta_2O_5		Nb_2O_5	Ta_2O_5
Nb	-	<0,03	Al	0,002	0,002
Ta	<0,03	-	Ni,Cu	<0,005	<0,005
F	0,06	0,06	Mg,Co,Zn	<0,002	<0,002
Ti	<0,015	<0,015	Cr, Mn, Sn		
Fe	<0,03	<0,01	V, Mo		

Si	0,01	0,01	Cd	<0,0005	<0,0005
W	<0,01	<0,01	B	<0,0001	<0,0001

5.4.2 Разделение ниобия и тантала методом ректификации хлоридов

Разделение ниобия и тантала методом ректификации хорошо вписывается в технологию переработки рудного сырья (например, лопаритового концентрата) хлорным методом. «Технические» пентахлориды ниобия и тантала, получаемые после конденсации их из ПГС хлораторов и солевой очистки с «дохлорированием», подаются на ректификационное разделение с получением фракций, содержащих более 99,99% основного вещества.

Относительная летучесть в системе $NbCl_5$ – $TaCl_5$ при нормальном давлении составляет около 1,38. Изучение равновесия жидкость-пар показало, что $NbCl_5$ и $TaCl_5$ образуют почти идеальный раствор, подчиняющийся закону Рауля. Подсчитано, что для разделения пентахлоридов ниобия и тантала на продукты 99,9%-ной чистоты необходима колонна с 48 теоретическими тарелками.

Технологическая схема ректификационного разделения $NbCl_5$ и $TaCl_5$ включает:

- предварительную ректификацию (отделение практически всех сопутствующих примесей от суммы пентахлоридов ниобия и тантала);
- основную ректификацию (получение чистого $NbCl_5$ и концентрата $TaCl_5$);
- ректификацию танталовой фракции (получение чистого $TaCl_5$).

Разделение $NbCl_5$ и $TaCl_5$ при содержании $TaCl_5$ в смеси 3-6% от суммы пентахлоридов ниобия и тантала в одной колонне возможно, но не выгодно.

Ректификация хлоридов может быть осуществлена в тарельчатоситчатой колонне, выполненной из нержавеющей стали. Принципиальная схема ректификационной колонны представлена на рис. 5.12.

Эффективность ректификации можно иллюстрировать примером разделения смеси технических хлоридов состава, % мас: 32,4 Nb; 1,4Ta; 0,35 Ti; 0,4 Al; 0,005 Si; 4,5 Fe, остальное хлор. Ректификация проводилась в колонне диаметром 100 мм, с объемом куба 0,2 м³, имеющей 40 реальных тарелок. Массовая загрузка колонны составляла 225 кг технических хлоридов. После предварительной ректификации получена смесь очищенных хлоридов в количестве 84% от исходной смеси с содержанием менее 0,01% Ti, Si, Al (каждого) и 0,002 % Fe.

Кубовый остаток предварительной ректификации составил 11% от исходной смеси, который содержал железа 54,5%.

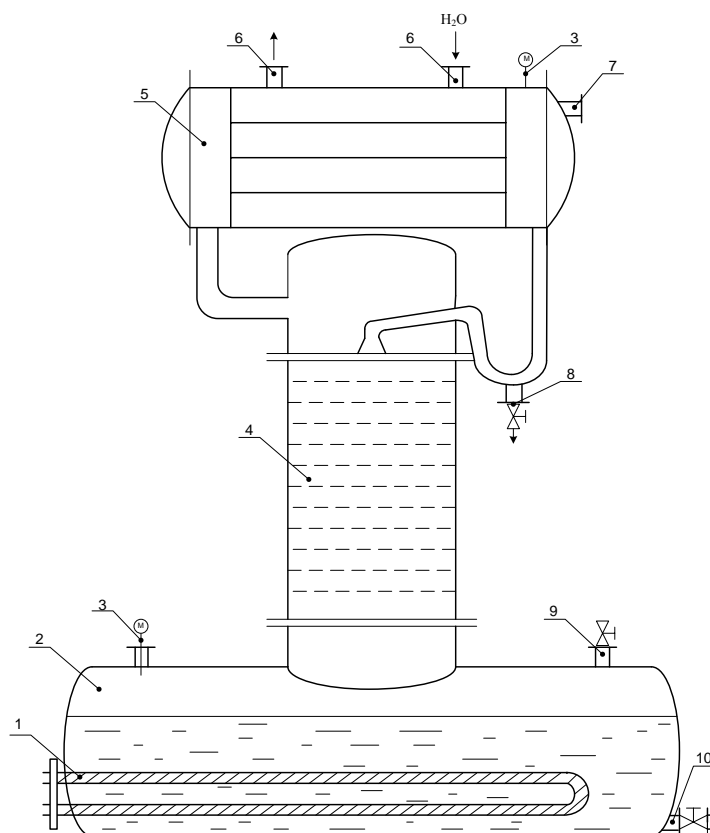


Рис. 5.12. Схема ректификационной колонны:

1 – электронагреватель; 2 – куб колонны; 3 – датчики давления; 4 – ректификационная колонна; 5 – кожухотрубчатый конденсатор; 6 – патрубки входа и выхода охлаждающей воды; 7 – отвод неконденсирующихся газов; 8 – кран отбора дистиллята; 9 – патрубок ввода исходной смеси пентахлоридов ниобия и тантала;

10 – патрубок отбора кубовой жидкости

В результате ректификации очищенных хлоридов получены:

- танталовая фракция с концентрацией 79% Ta (к сумме Ta + Nb) и извлечением тантала от исходного количества 79%;

- промежуточная фракция с концентрацией 0,76% Ta и извлечением тантала 6%;

- ниобиевая фракция с извлечением ниобия от исходного 66% и концентрацией 0,01 Ta, 0,002% Fe. Титан, алюминий и кремний не обнаружены.

Метод ректификации отличается высокой производительностью и эффективностью разделения. Чистые хлориды тантала и ниобия могут служить исходными соединениями для получения ниобия и тантала.

5.5 Получение металлов ниобия и тантала

В абсолютном большинстве способов производства металлы ниобий и тантал получают в форме порошка, либо спекшейся губки. Это связано с высокими температурами их плавления. Исключение составляет алюминотермический способ восстановления оксида ниобия, где образуется сплав ниобия с алюминием.

Задача получения чистых компактных металлов осложняется тем, что при высоких температурах ниобий и тантал поглощают газы (O_2 , N_2 , H_2 и др). Это придает металлам хрупкость, что отрицательно сказывается на дальнейшей их механической обработке. Поэтому операции завершающих стадий спекания порошков и переплавки металлов для окончательного рафинирования и дегазации следует проводить в вакууме, что осложняет технологию и аппаратное оформление процессов.

Ниобий и тантал получают восстановлением из соединений высокой чистоты: оксидов, комплексных фтористых солей, хлоридов. Промышленные способы получения ниобия и тантала подразделяются на четыре группы:

- натриетермическое восстановление комплексных фторидов;
- восстановление из оксидов углеродом (карботермический способ);
- восстановление из оксидов алюминием (алюминотермический способ);
- восстановление из хлоридов водородом;
- электролитическое восстановление из расплавленных сред.

5.5.1 Натриетермическое восстановление комплексных фторидов

Первоначально выбор в качестве исходных комплексных фторидов для металлотермического восстановления обосновывался тем, что первым промышленным способом разделения ниобия и тантала был способ дробной кристаллизации с получением солей таких как K_2TaF_7 и $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ (последний перекристаллизацией в растворе фтороводородной кислоты превращался в K_2NbOF_7). Однако и в

настоящее время, несмотря на то, что основными промышленными способами разделения ниобия и тантала являются экстракция органическими растворителями и ректификация хлоридов, натриетермическое восстановление находит промышленное применение.

Для восстановления фтористых соединений ниобия и тантала пригодны кальций, магний и натрий, имеющие высокое сродство к фтору, как видно из приведенных ниже величин:

элемент	Nb, Ta, Ca, Mg, Na.
$-\Delta G_{298}^0, \text{кДж/г-атомF}$	364, 381, 610, 525, 573

Для восстановления применяется натрий, так как фторид натрия растворим в воде и может быть отделен отмывкой от порошков ниобия и тантала, тогда как фториды кальция и магния малорастворимы в воде и кислотах.

Процесс натриетермического восстановления K_2TaF_7 можно выразить уравнением:



Степень развития реакции металлотермического восстановления ориентировочно можно оценить величиной коэффициента термичности (удельного теплового эффекта) – отношения теплового эффекта реакции в стандартных условиях к массе шихты стехиометрического состава:

$$q = -\Delta H_{298}^0 / \sum M,$$

где q - коэффициент термичности, Дж/г;

$\sum M$ - суммарная масса компонентов шихты, г.

Считается, что после возбуждения нагревом в каком-либо месте шихты, реакция будет развиваться самопроизвольно с большой скоростью без подогрева при величине коэффициента термичности более 2300 Дж/г. Для реакции восстановления тантала $q = 2597$ Дж/г, т.е. количества выделяющегося тепла реакции достаточно для ее самопроизвольного протекания.

Восстановление проводится в стальном тигле с негерметичной крышкой, куда послойно загружаются K_2TaF_7 и нарезанные кусочки натрия (примерно 120 % от стехиометрического количества). Сверху шихта засыпается слоем хлорида натрия, образующего с KF и NaF легкоплавкую смесь. Солевой расплав защищает от окисления и

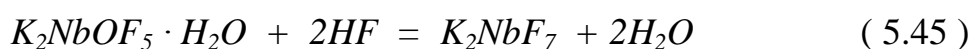
нитрирования частиц порошка тантала при попадании воздуха в тигель. Это позволяет проводить процесс без использования инертных газов или вакуума.

Загруженный шихтой тигель нагревается в одном месте донной части тигля с помощью, например, газовой горелки до появления на стенке красного пятна (температура 450–500 °С). При этой температуре реакция возбуждается и быстро распространяется по всему объему шихты с подъемом температуры до 800–900 °С. Реакция заканчивается через 1–2 минуты от ее начала.

При таком осуществлении процесса вследствие кратковременной выдержки продуктов при максимальной температуре (800–900 °С) получают тонкодисперсные (1–2 мкм) порошки тантала, которые после отмывки солей содержат до 2% кислорода. Более крупнозернистый порошок с меньшим содержанием кислорода получается при помещении реакционного тигля в шахтную электропечь с выдержкой его в печи после окончания реакции при температуре 1000 °С.

Получающийся в результате восстановления тантал вкраплен в виде мелких частиц во фтористо-хлоридном шлаке, содержащем избыточный натрий. После остывания солевой расплав выбивается из тигля, отделяется верхняя часть шлака, не содержащая металлического тантала. Основная масса расплава измельчается до мелких кусочков и загружается небольшими порциями при перемешивании в реактор с холодной водой. При этом оставшийся избыток металлического натрия постепенно растворяется в воде с образованием щелочи и выделением водорода. Затем порошок тантала промывается разбавленной соляной кислотой для более полного удаления солей, растворения примеси железа и некоторой части титана. Для понижения содержания оксидов тантала иногда порошок дополнительно промывается холодной разбавленной фтороводородной кислотой. В заключение порошок промывается дистиллированной водой, фильтруется и сушится при температуре 110–120 °С. Выход металла составляет 90–94 %. Содержание основных примесей примерно следующее; до 1% Nb; до 0,01 % Ti; до 0,5% Fe; до 0,1% Si; около 0,2 С; до 1% O; 0,1% (K+Na); 0,1% H.

Ниобий, хотя и в меньших количествах, получают по технологии, аналогичной выше описанной. Осложняющим обстоятельством является необходимость перевода $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ во фторониобат K_2NbF_7 :



Коэффициент термичности шихты, состоящей из K_2NbF_7 и Na, ниже по сравнению с таковым при восстановлении K_2TaF_7 и немного превышает предел, необходимый для самопроизвольного развития реакции. Чтобы процесс протекал полностью по всей массе стальной тигель с шихтой ($K_2NbF_7 + Na$) помещается в предварительно разогретую до температуры $600^\circ C$ тигельную электропечь и выдерживается в течение 1–1,5 ч при температуре 900–1000 °C. Полученные высушенные порошки ниобия содержат примеси в количестве, % мас: Ti, Si, Fe 0,02–0,06; O около 0,5; N до 0,1; C 0,1–0,15.

Несмотря на кажущуюся простоту, процесс натриетермического восстановления чрезвычайно тонко реагирует на малейшие изменения технологических параметров, определяющих качество получаемых порошков (гранулометрический состав, содержание кислорода, форма частиц и т.д.). Основным недостатком способа – получение очень тонкодисперсных (1–2,5 мкм) порошков Nb и Ta с повышенным содержанием кислорода.

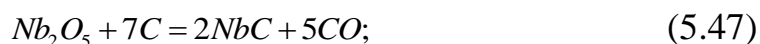
5.5.2 Карботермический способ получения ниобия и тантала из оксидов

Карботермический способ представляет собой процесс взаимодействия высшего оксида с тонкодисперсным углеродистым восстановителем по суммарной реакции:

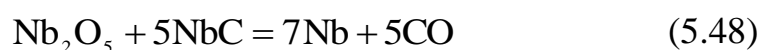


Процесс протекает в твердой фазе при температуре 1800–1900°C и давлении примерно 1,33 Па. Осуществление реакции (5.46) в одну стадию нецелесообразно, так как содержание ниобия в шихте сравнительно мало (57,2 % масс), плотность шихты низкая (примерно $1,8 \text{ г/см}^3$), большой объем выделяющегося CO (примерно $0,34 \text{ м}^3$ на 1 кг шихты). Все это приводит к низкой производительности вакуумной печи. Поэтому в промышленности карботермическое восстановление осуществляется в две отдельные стадии:

I стадия – получение карбида ниобия



II стадия – получение ниобия в вакуумных печах

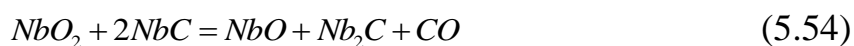
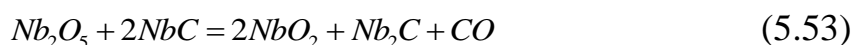


Последние уравнения реакций являются суммарными. В действительности они протекают через ряд стадий с образованием низших оксидов (Nb_2O и NbO), а также карбида Nb_2C . Основные реакции, протекающие на I стадии:



Равновесные давления оксида углерода реакций (5.49), (5.50), (5.51), рассчитанные на основании термодинамических характеристик взаимодействующих соединений при температуре 1600–1700°C, значительно превышают атмосферное. Отсюда следует, что карбид ниобия можно получать с достаточной скоростью при атмосферном давлении. При температуре 1800 °C реакции I стадии завершаются за время от 1 до 1,5 ч.

На II стадии получения ниобия протекают реакции восстановления оксидов ниобия карбидом:



Равновесное давление CO в завершающей реакции (5.55) получения ниобия при температуре 1800 °C несколько больше 1,33 Па. Следовательно, реакции (5.53), (5.54), (5.55) необходимо проводить при остаточном давлении меньшем, чем равновесное давление последней реакции.

Более высокая производительность процесса на II стадии обеспечивается тем, что содержание ниобия в шихте $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 5\text{NbC}$ в 1,5

раза больше (82,4% масс.) и плотность в 1,7 раза выше (примерно 3,0 г/см³) по сравнению с шихтой состава $Nb_2O_5 + 5C$.

Технология получения ниобия карботермическим способом состоит в том, что на I стадии Nb_2O_5 тщательно перемешивается с сажей, набивается в графитовые патроны и нагревается в графитово-трубчатой печи (рис.5.13.) до температуры 1800–1900°C. Графитовые патроны с шихтой непрерывно продвигаются вдоль печи из расчета пребывания их в горячей зоне в течение 1–1,5 ч. Чтобы предотвратить попадание воздуха в реакционную зону, в печь подается с небольшой скоростью (200–300 л/ч) водород или аргон. Устранение попадания воздуха в печь сводит к минимуму загрязнение получающегося карбида азотом. Получающийся карбид ниобия имеет примерный состав, % масс: 89,0–89,5 Nb+Ta; 10,0–10,4 C; 0,14–0,5 O; 0,03–0,06 N.

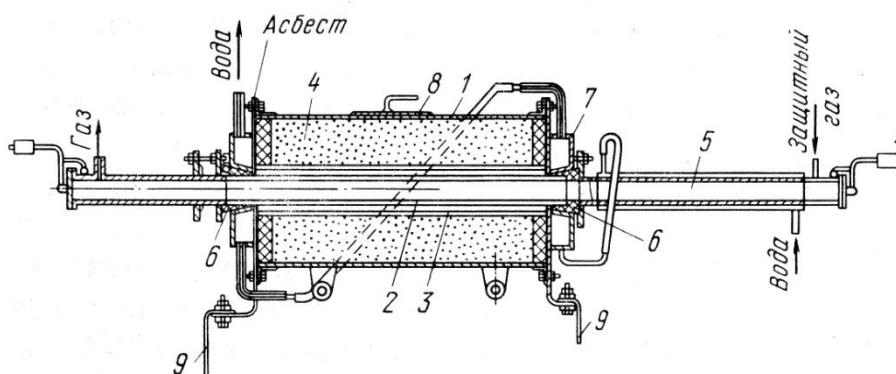


Рис. 5.13. Схема графитово-трубчатой печи сопротивления:

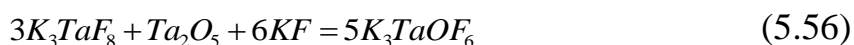
1 – кожух; 2 – графитовая труба накаливания; 3 – экранирующая графитовая труба; 4 – сажевая теплоизолирующая засыпка; 5 – холодильник; 6 – контактные графитовые конусы; 7 – охлаждаемая контактная головка; 8 – люк; 9 – шины, подводящие ток

5.5.3 Электролитический метод получения ниобия и тантала

Электролитический метод получения тантала привлекал серьезное внимание как способ конкурирующий с натриетермическим восстановлением. Основные преимущества электролитического получения тантала заключаются в лучшем качестве получаемого металла: крупнее порошки тантала (30–120 мкм), более высокая чистота металла. Организация крупномасштабного электролитического производства тантала с учетом больших капитальных затрат на оборудование оправдывает себя в сравнении с натриетермическим

восстановлением, в котором используется сравнительно дорогой металлический натрий, получаемый электролизом.

Основой электролита служит расплав солей $K_2TaF_7 - KF - KCl$. Галогениды калия вводятся для снижения температуры плавления и увеличения электропроводности электролита. Экспериментально доказано существование в данном расплаве двух двойных солей: $K_2TaF_7 \cdot KF$ (или K_3TaF_8) и $K_2TaF_7 \cdot KCl$ (или K_3TaF_7Cl). Однако в таком расплаве при электролизе вследствие образования на поверхности графитового анода пленки газообразного фтора снижается смачиваемость анода электролитом с возникновением анодного эффекта при сравнительно малых плотностях тока (повышение напряжения, понижение силы тока, снижение выхода по току, возникновение искрообразования). Поэтому в состав электролита вводится оксид тантала Ta_2O_5 , который в расплаве растворяется с образованием оксофтортанталата:



Аналогично протекает реакция с K_3TaF_7Cl . Образование оксофторидных комплексов обуславливает растворимость Ta_2O_5 в стехиометрических количествах.

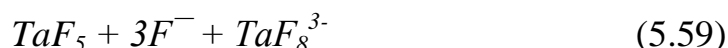
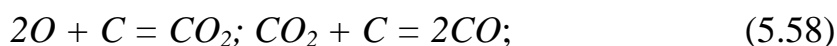
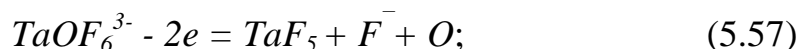
На основе данных о влиянии состава электролита на показатели электролиза (плотность тока, выход по току, качество танталового порошка) советскими исследователями предложен следующий состав электролита, % масс.: 12,5 K_2TaF_7 ; 2,5-3,5 Ta_2O_5 ; примерно 30 KF и 54 KCl. Электролит отличается низкой температурой плавления ($600^\circ C$) что позволяет проводить электролиз при температуре $700^\circ C$, малой вязкостью, малолетуч при температуре электролиза, малоагрессивен по отношению к конструкционному материалу, из которого изготавливается электролизер.

В расплаве электролита вследствие диссоциации присутствуют ионы: K^+ , TaF_8^{3-} , $TaOF_6^{3-}$ и при частичной диссоциации анионов – катионы Ta^{5+} (экспериментально доказано). В данном электролите при температурах $700-800^\circ C$ и применении графитового анода напряжение разложения оксофторидного комплекса 1,4 В, тогда как для KF и KCl напряжения разложения равны 3,3 В и 4,6 В соответственно.

При электролизе на катоде протекает ступенчатый разряд катионов:



Процессы на графитовом аноде можно представить реакциями:



Ионы TaF_8^{3-} взаимодействуют с Ta_2O_5 с образованием ионов $TaOF_6^{3-}$. При температурах электролиза 700–750°C в составе газов примерно 95% CO_2 , 5–7% CO ; 0,2–0,3 % O_2 .

Среди испытанных в СССР конструкций электролизеров лучшие результаты получены в тех, где катодом служил тигель из никеля (или сплава никеля с хромом), в центре которого находился полый графитовый анод с отверстиями в стенках (рис.5.14.).

Оксид тантала периодически автоматически вибропитателем подается в полый анод. При таком способе питания исключается механическое загрязнение катодного осадка не растворившимся оксидом тантала. Газы удаляются через бортовой отсос. При температуре электролиза 700–720 °С, непрерывном питании ванны Ta_2O_5 , плотности тока: катодной 30-50 А/дм², анодной 120–160 А/дм², прямое извлечение тантала составляло 87–93%, выход по току 80%.

Электролиз ведется до заполнения катодным осадком 2/3 полезного объема тигля. По окончании электролиза анод поднимается и электролит вместе с катодным осадком охлаждается. Разделение танталового порошка и электролита осуществляется преимущественно вакуумтермическим способом. Сущность способа заключается в отделении тантала от основной массы солей выплавкой последних в атмосфере аргона с последующим удалением остатка испарением в вакууме при температуре 900°C. Выплавленный и сконденсированный электролит возвращается на электролиз.

Порошки тантала крупностью 30–120 мкм, содержат примесей, % масс: кислорода 0,1–0,2; углерода 0,03–0,2; фтора 0,01; кремния до 0,1; сумма железа и никеля 0,03–0,1. Содержание кислорода примерно в 10 раз ниже, чем в порошках натриетермического восстановления, что объясняется крупными размерами частиц электролитического порошка.

Электролиз тантала позволяет получать металл, практически свободный от примесей титана, циркония, кремния, магния, алюминия, редкоземельных элементов.

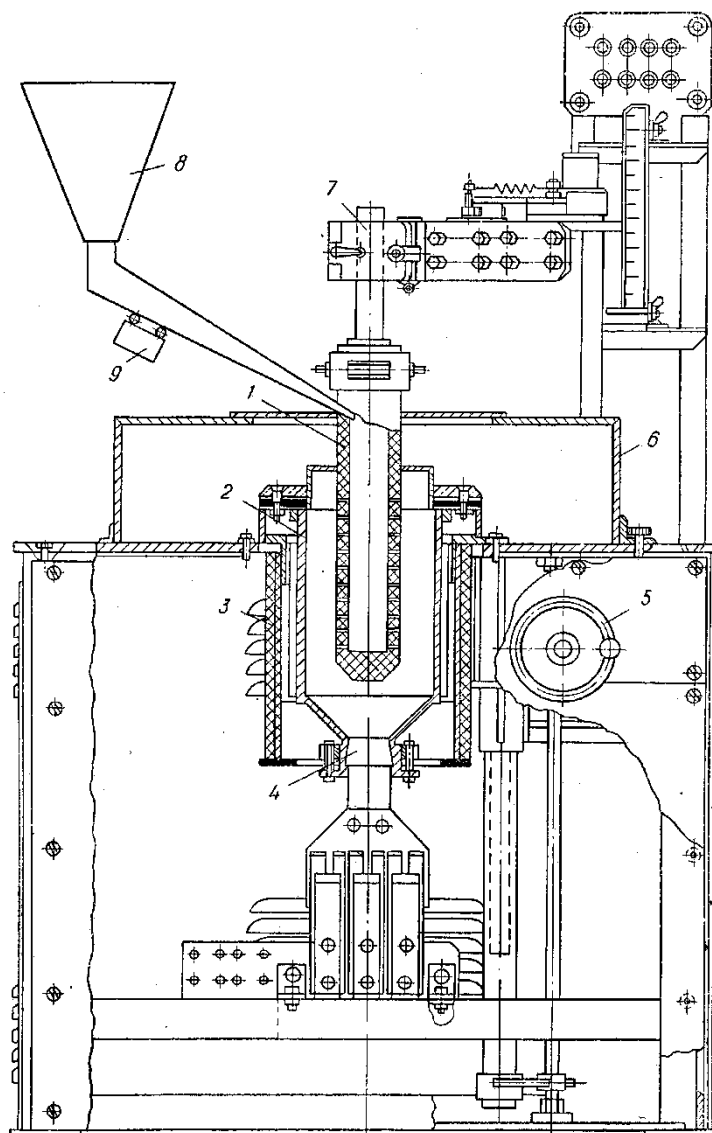


Рис. 5.14. Электролизер для получения тантала:

1 - полый графитовый перфорированный анод; 2 - никромовый тигель - катод; 3 - стакан; 4 - пробка со стержнем для подвода тока; 5 - штурвал подъема анода; 6 - крышка; 7 - крепление анода; 8 - бункер с питателем пятиокиси тантала; 9 - вибратор питателя

Получение ниобия из оксофториднохлоридных электролитов, подобно танталу, не дало положительных результатов вследствие того, что при разряде на катоде образуются низшие оксиды, загрязняющие металл. Выход по току низкий.

Непосредственное использование порошков для изготовления конденсаторов невозможно из-за высокого содержания углерода. Эффективный метод очистки от углерода – нагревание порошка в высоком вакууме (0,006 Па) при температуре примерно 1800 °С. Возможно прессование порошка в таблетки и прогревание их в вакууме (< 0,013 Па) при температуре 1950–2000 °С. Спеченные таблетки затем гидрируются и измельчаются. Содержание кислорода и углерода в таком порошке составляет примерно 0,015 и 0,004 % мас. соответственно.

Получаемые черновые ниобий и тантал в любом способе производства по своей чистоте в большинстве случаев не отвечают требованиям дальнейшего их применения. Как правило, черновые металлы подвергаются рафинированию. При выборе метода рафинирования исходят из конкретного состава примесей. Известно, что металлы I, II групп периодической таблицы Менделеева и редкоземельные элементы не смешиваются или ограниченно смешиваются с ниобием и танталом в жидком и твердом состоянии. Удаление таких примесей осуществляется простой отгонкой. Тугоплавкие металлы IV-VII групп полностью растворимы в твердом и жидком состоянии, поэтому очистка от них проблематична. Полностью растворимы в жидком состоянии и взаимодействуют с образованием промежуточных фаз в твердом состоянии примеси алюминия, железа, никеля, кремния. Удаление указанных примесей возможно лишь испарением с поверхности расплава в атомарном состоянии.

Азот, водород, кислород, углерод с ниобием и танталом образуют промежуточные фазы, устойчивые при высоких температурах. Поэтому раскисление ниобия и тантала возможно только в процессе электронно-лучевой плавки металлов. При электроннолучевой плавке практически все перечисленные элементы-примеси удаляются из черновых металлов. Поэтому электроннолучевая плавка является основной рафинировочной операцией, обеспечивающей получение компактных слитков пластичных металлов.

5.6 Получение компактных металлов ниобия и тантала

Продолжительное время, до освоения методов вакуумной выплавки тугоплавких металлов, метод порошковой металлургии был единственным в производстве компактных ниобия и тантала. Данный метод применяется и в настоящее время, особенно в производстве заготовок относительно небольших размеров. Для получения крупных

слитков чистых металлов применяются электродуговая вакуумная плавка и электроннолучевая плавка.

5.6.1 Порошковая металлургия ниобия и тантала

Принципиальные основы порошковой металлургии ниобия и тантала остаются общими для получения тугоплавких металлов. Наиболее распространенные технологические схемы порошковой металлургии включают следующие основные стадии:

- получение исходных порошков;
- прессование заготовки;
- спекание;
- обработка спеченной заготовки в изделие.

5.6.1.1 Получение исходных порошков

В прессовании заготовок первоочередную роль играют пластичность и размер частиц металла. Чистые ниобий и тантал относятся к пластичным металлам, легко поддающимся механической обработке даже на холоду.

В зависимость от метода ниобий и тантал могут быть получены в виде:

- мелкозернистых порошков (1–12 мкм) при натриетермическом восстановлении фтористых солей металлов;
- крупнозернистых порошков (30–120 мкм) при электролитическом восстановлении;
- спекшихся блоков при карботермическом восстановлении.

Для прессования порошков металлов, полученных натриетермическим и электролитическим восстановлением не требуется дополнительная их подготовка. Спекшиеся блоки карботермического восстановления обрабатываются с целью получения порошков. Для этого блоки нарезаются на куски примерно 20×20×20 мм., загружаются в герметичный стальной реактор для гидрирования. Реактор вакуумируется, наполняется чистым водородом, нагревается в печи до температуры 360–400°C и выдерживается при этой температуре в течение 6–8 ч. В процессе гидрирования давление в реакторе должно быть выше атмосферного на (0,05–0,068) МПа.

Прогидрированные куски измельчаются до крупности меньше 0,15 мм в шаровых мельницах, футерованных ниобием, с ниобиевыми размалывающими телами (штабики или куски плавленного ниобия).

Дегидрирование порошка проводится в вакуумных печах. Порошок засыпается в стальные противени слоем около 20 мм. Режим дегидрирования ступенчатый: нагревание в течение 6 ч. до температуры 400 °С, затем в течение 11ч до температуры 700 °С и выдержка в течение 0,5 ч при этой температуре и остаточном давлении (0,65–1,3) Па.

5.6.1.2 Прессование заготовок

Задача прессования заключается в придании порошкообразному телу определенной формы при заданной плотности (пористости) заготовки. Для этого необходимо сблизить частицы порошка между собой, чтобы увеличить размеры контактных участков и развить силы механического зацепления и тем самым придать необходимую прочность заготовки.

При взаимном перемещении и зацеплении (заклинивании) частиц порошка в процессе прессования они в большей или меньшей степени деформируются. Характер и степень деформации частиц зависит от свойств материала порошка. Частицы из пластичных металлов с небольшой твердостью претерпевают при прессовании значительную пластическую деформацию, затекая в поры и при достаточно большом давлении можно снизить пористость заготовки до 15-5% объема.

В зависимости от назначения заготовок тантала и ниобия они прессуются в форме пластин прямоугольного сечения для прокатки в листы или в форме штабиков квадратного сечения для волочения проволоки. Для прессования штабиков применяются стальные разъемные прессформы, в которых создается как вертикальное, так и боковое давление. Мелкозернистый порошок, благодаря большой удельной поверхности прессуется в достаточно прочные заготовки под давлением 2,0-2,5 т/см² (тантал) и 1,0-3,5 т/см² (ниобий). Крупнозернистые ниобиевые и танталовые порошки прессуются при более высоком давлении (до 8 т/см²). Пористость спрессованных заготовок составляет для металлотермических порошков ниобия и тантала около 25-30 % объемн., для электролитического порошка тантала около 20 % объемн.

Иногда при прессовании применяется смазка – раствор глицерина в спирте или парафин в бензине. При прессовании во избежание «расслоя» очень важно постепенно и равномерно снимать давление. Расслой» - это образование трещин и скалываний в заготовке.

5.6.1.2 Спекание

Спекание проводится в вакууме с целью дегазации металлов и удаления примесей углерода, кремния и других элементов. При спекании заготовок из тантала и ниобия протекают сложные физико-химические процессы.

По мере повышении температуры начинается диссоциация пленок пентаоксидов на частицах порошка, взаимодействие углерода и кремния с пленками, а затем и с кислородом, растворенным в металле. Особенно интенсивно это происходит при температуре для ниобия выше 1000 °С, а для тантала выше 1900 °С. При этом кремний улетучивается в виде SiO, а углерод в виде CO.

Кроме этого, после удаления основной массы SiO и CO при температуре для ниобия выше 1600 °С и для тантала выше 1900 °С – 2000 °С развивается процесс диффузии растворенного кислорода к поверхности заготовки и его улетучивание в виде низших оксидов ниобия и тантала. Этот процесс в основном завершается при температуре примерно 2300 °С. При этой же температуре выделяется из заготовки растворенный азот.

При температурах выше 1600 °С для ниобия и выше 1900 °С для тантала наблюдается интенсивное удаление углерода в форме CO и кремния в форме SiO. Кроме того, при тех же температурах развивается процесс диффузии растворенного кислорода к поверхности заготовки и его улетучивание в составе низших оксидов, что в основном завершается к 2300 °С. При этой температуре удаляется также растворенный азот.

Спекание ниобия завершается при температуре 2300 °С, а тантала при 2700 °С (при остаточном давлении 0,13 Па). Благодаря более высокой максимальной температуре из тантала практически полностью удаляются примеси железа, никеля, титана, тогда как в ниобии часть этих примесей остается. Удаление кислорода в форме летучих оксидов приводит к потерям металла, достигающим в случае спекания заготовок из мелкозернистого порошка 5 % и более.

Режимы спекания зависят от состава и крупности порошка. Однако во всех случаях соблюдается ступенчатый подъем температуры с некоторой выдержкой после очередного подъема для удаления примесей при сохранении открытой пористости заготовки. Общая продолжительность спекания колеблется от 8 до 12 ч для натриетермических порошков и 4-6 ч для электролитических порошков. После спекания заготовки имеют остаточную пористость 10–15 %.

Беспористый металл получается послековки с последующим отжигом в вакууме.

Типичное содержание примесей в спеченных заготовках тантала и ниобия % масс.: $O < 0,01$; N 0,01–0,003; $H < 0,001$; $C < 0,001$; $Si < 0,001$; $Ti < 0,01–0,05$; $Na < 0,002$; Fe 0,01–0,02.

5.6.2. Электродуговая вакуумная плавка

Для получения крупных слитков ниобия и тантала применяется электродуговая плавка. Схема дуговой вакуумной печи для плавки тугоплавких металлов и получения слитков на их основе изображена на рис. 5.15.

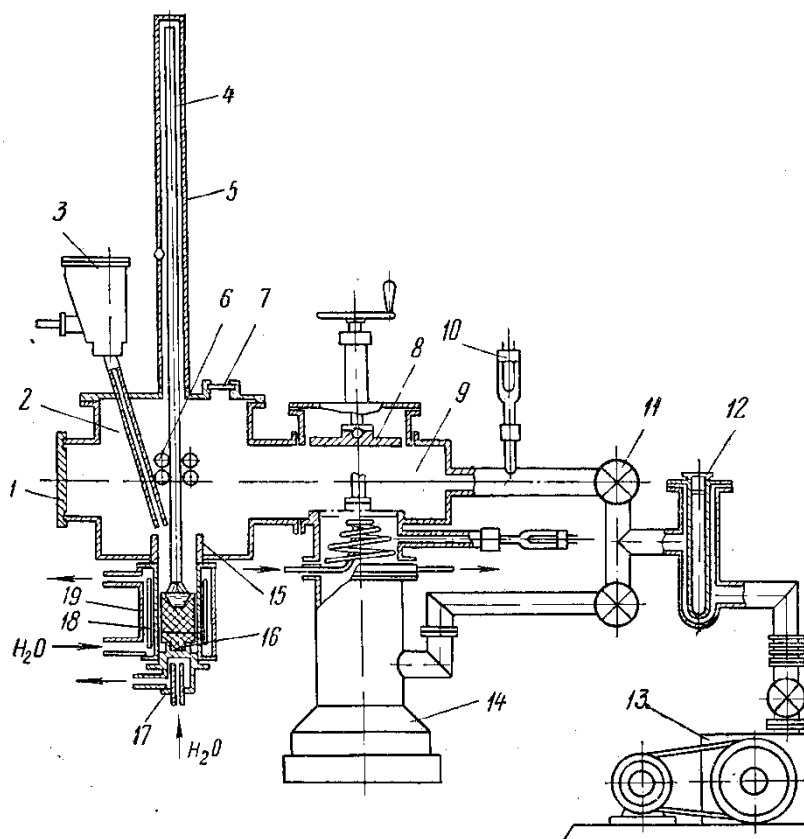


Рис. 5.15. Дуговая вакуумная печь для плавки тугоплавких металлов:
 1 - смотровая дверка; 2 - камера; 3 - дозатор для подачи легирующих добавок; 4 - расходный молибденовый электрод; 5 - труба; 6 - подающие ролики; 7 - смотровое стекло; 8 - вентиль; 9 - вакуумный блок; 10 - электронная лампа для измерения вакуума; 11 - вакуумные краны; 12 - ловушка, охлаждаемая жидким азотом; 13 - форвакуумный насос; 14 - пароструйный насос; 15 - керамическое кольцо; 16 - поддон; 17 - охлаждаемое дно кристаллизатора; 18 - соленоид; 19 - охлаждаемый медный кристаллизатор

При дуговой плавке расплавляется расходуемый электрод из данного металла. Расплавленный металл стекает с электрода в водоохлаждаемый медный кристаллизатор, служащий вторым электродом. Соприкасаясь с холодной стенкой кристаллизатора, тонкий слой поступающего в него металла затвердевает и, таким образом, жидкий металл находится в тонком гарнисаже.

Расходуемые электроды обычно изготавливаются из спеченных штабиков диаметром примерно 15 мм, которые стыковой сваркой соединяются в прутки длиной 1,5–2,5 м. Прутки собираются в пакет. Число прутков в пакете зависит от сечения кристаллизатора. При плавке ниобия и тантала в кристаллизатор диаметром 70 мм пакет готовится из четырех прутков.

Перед плавкой на дно кристаллизатора помещается диск из плавного металла. После установления в печи вакуума (0,13–0,013) Па верхний (расходуемый) электрод опускается для зажигания дуги. В дальнейшем небольшое расстояние между верхним электродом и зеркалом расплавленного металла (при плавке ниобия и тантала длина дуги не более 13 мм) поддерживается автоматически. При увеличении длины дуги повышается напряжение и автоматический регулятор увеличивает скорость подачи электрода. При уменьшении дуги ниже нормы напряжение падает и регулятор замедляет скорость подачи электрода.

Дуга в вакууме создается при напряжении около 35 В в основном в результате ионизации паров металла. Чаще всего дуга работает на постоянном токе, причем расходуемый электрод служит катодом. В такой системе эмиссия электронов с катода поддерживает ионизацию паров металла и тем самым устойчивость дуги. Кроме того, отрицательная полярность электрода уменьшает вероятность переброски дуги на стенку кристаллизатора. Этому же способствует применение магнитной катушки (соленоида), устанавливаемой аксиально по отношению к кристаллизатору, и стабилизирующей положение дуги. Действие магнитного поля соленоида усиливает также перемешивание металла в жидком слое, что улучшает однородность слитка.

Переплавленные в дуговой печи с медным охлаждаемым кристаллизатором слитки имеют четко выраженную крупнокристаллическую столбчатую структуру. Так, например, в танталовых слитках диаметром 115 мм размер кристаллов достигает 20 мм. Это создает трудности для обработки слитков давлением. Рафинирование в ходе электродуговой плавки малоэффективно. Для достижения более высокой чистоты и однородности слитков приходится проводить вторичную переплавку, лучше в электроннолучевых печах.

5.6.3. Электроннолучевая плавка

Электроннолучевая плавка является важным достижением в производстве чистых тугоплавких металлов.

Принцип нагрева металлов электронным пучком основан на превращении кинетической энергии электронов при их столкновении с поверхностью металла в тепловую энергию. В достаточно глубоком вакууме электроны почти не сталкиваются с молекулами газов. Поэтому почти вся энергия, получаемая электронами в электрическом поле, расходуется на придание им максимальной скорости, определяемой уравнением $\vartheta = 59300\sqrt{U_a}$ м/с., где U_a – разгоняющее (анодное) напряжение, В. В конце пути каждый электрон будет обладать кинетической энергией $m\vartheta^2/2$. Потoku электронов соответствует сила тока (анодный ток) I_a , тогда мощность электронного потока будет равняться $P=I_a \cdot U_a$.

При столкновении электронов с поверхностью расплавляемого металла их энергия преобразуется в тепловую энергию и частично в энергию рентгеновского излучения, а также расходуется на выбивание из металла имеющихся в нем электронов (вторичная электронная эмиссия). Подсчеты, проведенные при плавке молибдена в электронной плавильной печи мощностью 100 кВт, показали, что при анодном напряжении $U_a = 20$ кВ и анодном токе $I_a = 5$ А мощность, расходуемая на рентгеновское излучение, равна лишь 0,126 кВт, т.е. 0,126 % мощности электронного потока. С увеличением скорости электронов доля энергии, выделяющейся в форме рентгеновского излучения, возрастает, лучи становятся более жесткими. Возникает необходимость принимать меры для защиты от излучения. Поэтому в установках для электроннолучевой плавки ограничиваются скоростями электронов, которые создаются разгоняющим напряжением не выше 30-35 кВ.

На образование вторичной электронной эмиссии расходуется несколько большая мощность, чем на рентгеновское излучение, но того же порядка.

Таким образом, основная часть энергии электронов превращается в тепловую энергию.

Электроннолучевая плавка металлов осуществляется в печи, принципиальная схема которой изображена на рис.5.16.

Электронная пушка, в которой создается фокусированный мощный пучок электронов, состоит из катода, анода, управляющего электрода, фокусирующей и отклоняющей катушек. Катодом может служить накаливаемая вольфрамовая или танталовая спираль. Более удобны в

эксплуатации вольфрамовые или танталовые катоды с косвенным подогревом. Катоду сообщается высокий отрицательный потенциал. Поток электронов проходит через полый анод, который заземлен. Между катодом и анодом расположен цилиндрический электрод (называемый модулятором или сеткой), который имеет отрицательный потенциал. Изменением напряжения управляющего электрода регулируется форма электронного пучка и плотность объемного заряда у катода. Отклонение пучка электронов фокусируется магнитным и электростатическим полем. В электронных пушках разгоняющее напряжение поддерживается в пределах 4–12 кВ.

Электронный пучок вводится в плавильную камеру, создающую сопротивление потоку газов, выделяющихся из переплавляемого металла. Это позволяет поддерживать в вакуумном пространстве электронной пушки более высокое разрежение $(13,3-1,3) \cdot 10^{-4}$ Па, чем в плавильной камере, которое может упасть в период обильного газовыделения до $(1,33-0,13)$ Па. Заканчивают плавку при разрядении $(133-1,3) \cdot 10^{-4}$ Па. Для достижения высокого разрядения электроннолучевые печи оборудуются мощными вакуумными установками, производительность которых определяет скорость плавки. Например, для печи 250 кВт с объемом плавильной камеры 4 м^3 , в которой плавят слитки ниобия диаметром до 150 мм и тантала до 100 мм, вакуумный блок состоит из двух механических форвакуумных насосов и двух диффузионных масляных насосов общей производительностью 34000 л/с при давлении $133 \cdot 10^{-4}$ Па.

Расход электроэнергии составляет при плавке ниобия 6,6–8,8 кВт·ч/кг, при плавке тантала 13,3–17,6 кВт·ч/кг. По сравнению с дуговой плавкой электроннолучевая менее рентабельна при мощности менее 200 кВт и более рентабельна при большей мощности.

Электроннолучевая плавка в качестве рафинирующей операции имеет преимущества по сравнению с дуговой: металл можно выдерживать необходимое время в расплавленном состоянии в кристаллизаторе, что обеспечивает глубокую дегазацию и рафинирование металла от летучих примесей, имеющих более высокую упругость паров, чем расплавленный металл.

При высоких температурах и глубоком разрядении процесс рафинирования в электроннолучевых печах протекает с высокой скоростью и высокой эффективностью. Так при переплавке ниобия со скоростью вытягивания слитка около 25 см/ч содержание кислорода в металле снижается от 0,25 до 0,05%, а при вторичной переплавке – до 0,01–0,015%. Примерно на этом уровне в переплавленном ниобии остаются и другие примеси (N, C, Si, Fe, Ti, W + Mo).

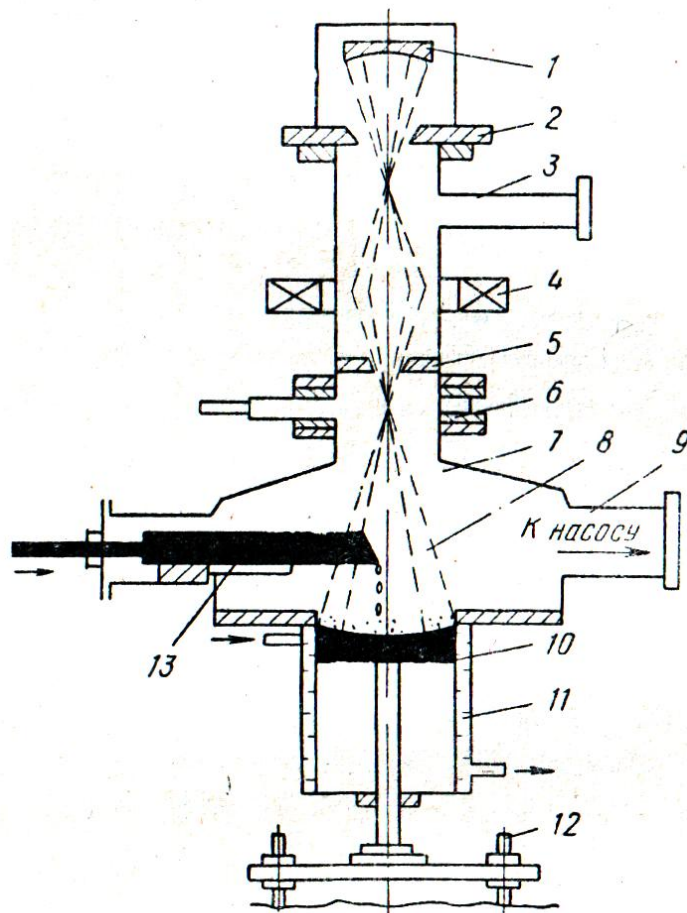


Рис 5.16. Схема плавильной электроннолучевой печи:

1 – катод; 2 – анод; 3 – патрубок к вакуум-насосам; 4 – электромагнитная катушка (линза); 5 – диафрагма, разделяющая плавильную камеру и электронную пушку; 6 – шиббер; 7 – плавильная камера; 8 – электронный пучок; 9 – патрубок к вакуум-насосам; 10 – слиток; 11 – водоохлаждаемый медный катализатор; 12 – механизм вытягивания слитка; 13 – переплавляемая заготовка

Глубокое рафинирование металлов при электроннолучевой плавке позволяет получать их с низкой твердостью. Например, ниобий после первой плавки, содержащий 0,025% O и 0,05 % C, имел твердость по Бринеллю 90–100 кг/мм², а после второй плавки 35–55 кг/мм², в то время как твердость того же исходного ниобия, переплавленного в дуговой печи в атмосфере аргона, равнялась 180 кг/мм². Слиток тантала, переплавленный в дуговой печи, содержащий 0,34 % O и 0,12 % C, имел твердость 150–350 кг/мм² (в зависимости от длительности плавки); после первой переплавки такого слитка в электроннолучевой печи твердость снизилась до 70–100, а после второй – до 45–55 кг/мм². Высокая пластичность переплавленных в электроннолучевой печи ниобия и

тантала, позволяет применять к ним все виды механической обработки (ковка, прокатка, волочение, штамповка и т.п.) в условиях близких к обычным методам обработки металлов давлением.

Список литературы

1. Зеликман А.Н., Меерсон Г.А. Металлургия редких металлов. – М.: Металлургия, 1973. – 607 с.
2. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г., Елютин А.В. и др. Ниобий и тантал. – М. Металлургия, 1990. – 295 с.
3. Киндяков П.С., Коршунов Б.Г., Федоров П.И., Кисляков И.П. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ч. 3. Под редакцией Большакова К.А. – М.: Высшая школа, 1976. – 320 с.
4. Коровин С.С., Дробот Д.В., Федоров П.И. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. Книга 2. Под. ред. Коровина С.С. – М.: МИСИС, 1999-461с.
5. Ягодин Г.А., Синегрибова О.А., Чекмарев А.М. Технология редких металлов в атомной технике.– М.: Высшая школа, 1974. – 344 с.
6. Польшкин С.И. Обогащение руд и россыпей редких и благородных металлов.– М.: Недра, 1987, – 428 с.
7. Дробот Д.В., Чуб А.В., Крохин В.А., Мальцев Н.А. Проблемы применения хлорных методов в металлургии редких металлов. – М.: Металлургия, 1991. – 190 с.
8. Коршунов Б.Г., Стефанюк С.Л. Введение в хлорную металлургию редких элементов.– М.: Металлургия, 1970. – 344 с.
9. Джемрек У.Д. Процессы и аппараты химико-металлургической технологии редких металлов. Перевод с англ. под редакцией Розена А.М. – М.: Атомиздат, 1965. – 354 с.
10. Стратегия использования и развития минерально-сырьевой базы редких металлов России в 21 веке. Доклады Международного симпозиума. 5-9 октября 1998 г., Москва. Минеральное сырье, № 6. М.: ВИМС. 2000. – 193 с.
11. Стратегия использования и развития минерально-сырьевой базы редких металлов России в 21 веке. Доклады Международного Симпозиума. 5-9 октября 1998 г., Москва. Минеральное сырье, № 7. М.: ВИМС. 2000. – 179 с.
12. Эпштейн Е.М., Усова Т.Ю., Данильченко Н.А. и др. Ниобий России: состояние, перспективы освоения и развития минерально-сырьевой базы. Минеральное сырье. Серия геолого-экономическая, № 8, Изд. ВИМС, 2000, – 103 с.

13. Кудрин В.С., Рожанец А.В., Чистов Л.Б. и др. Тантал России: состояние, перспективы освоения и развития минерально-сырьевой базы. Минеральное сырье. Серия геолого-экономическая, № 4, М: Изд. ВИМС, 1999, – 90 с.

Учебное издание

МАСЛОВ Александр Антонович
ОСТВАЛЬД Роман Вячеславович
ШАГАЛОВ Владимир Владимирович
МАСЛОВА Екатерина Сергеевна
ГОРЕНЮК Юлия Сергеевна

Химическая технология ниобия и тантала

Учебное пособие


Научный редактор *доктор технических наук,
профессор А.Н. Дьяченко*

Подписано к печати 05.11.2010. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл.печ.л. 9,01. Уч.-изд.л. 8,16.
Заказ . Тираж 100 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  **ТПУ**. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru