

Научная статья
УДК 546.882, 546.883
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.037

ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДА ТАНТАЛА ИЗ ТАНТАЛСОДЕРЖАЩИХ ОСТАТКОВ

**Кирилл Алексеевич Поветкин¹, Михаил Леонидович Новиков²,
Александр Всеволодович Смирнов³, Андрей Валерьевич Нечаев⁴**

^{1, 3, 4}«ГК «Русредмет»», Санкт-Петербург, Россия

²«ПКФ «Гефест»», Кировград, Россия

¹kprovetkin@rusredmet.ru

²mix3289@yandex.ru

³asmirnov@rusredmet.ru

⁴anechaev@rusredmet.ru

Аннотация

Представлены результаты испытаний сульфатно-фторидной экстракционной технологии получения оксида тантала из танталсодержащих остатков. Показана схема экстракционной очистки фторотанталовой кислоты из раствора, полученного после фторидно-сульфатного вскрытия железо-титанового кека. Показаны режимы экстракционной очистки фторотанталовой кислоты, содержания тантала в рафинате и реэкстракте.

Ключевые слова:

танталсодержащие остатки, вскрытие, экстракция, октанол-1, фтористоводородная кислота, серная кислота, пентаоксид тантала

Для цитирования:

Опытно-промышленные испытания экстракционной технологии получения оксида тантала из танталсодержащих остатков / К. А. Поветкин [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 207–211. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.037

Original article

PILOT AND INDUSTRIAL TESTING OF THE EXTRACTION TECHNOLOGY FOR OBTAINING TANTALUM OXIDE FROM TANTALUM-CONTAINING RESIDUES

Kirill A. Povetkin¹, Mikhail L. Novikov², Alexander V. Smirnov³, Andrey V. Nechaev⁴

^{1, 3, 4}GK "Rusredmet", Saint Petersburg, Russia

²PKF "Gefest", Kirovgrad, Russia

¹kprovetkin@rusredmet.ru

²mix3289@yandex.ru

³asmirnov@rusredmet.ru

⁴anechaev@rusredmet.ru

Abstract

This paper presents the results of testing the sulfate-fluoride extraction technology for obtaining tantalum oxide from tantalum-containing residues. The scheme of extraction purification of fluorotantalic acid from the solution obtained after fluoride-sulfate opening of iron-titanium cake is shown. The modes of extraction purification of fluorotantalic acid, the content of tantalum in the raffinate and re-extract are shown.

Keywords:

tantalum-containing residues, leaching, solvent extraction, octanol-1, hydrofluoric acid, sulfuric acid, tantalum pentoxide

For citation:

Pilot and industrial testing of the extraction technology for obtaining tantalum oxide from tantalum-containing residues / K. A. Povetkin [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 207–211. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.037

Введение

Ситуация на мировом рынке редких металлов бурно обсуждается в профессиональной среде и средствах массовой информации. После распада СССР наша страна утратила значительную часть редкометалльной промышленности, в частности, значительная часть производств тантала осталась в Казахстане и Эстонии.

В настоящее время в РФ прилагаются усилия для восстановления редкометалльной отрасли с созданием всей технологической цепочки, включая выпуск широкого спектра продукции, в том числе в виде отдельных металлов и их соединений. В соответствии с этим планируется промышленное освоение новых месторождений и создание в РФ конкурентоспособной промышленности редких металлов полного технологического цикла.

Однако с учётом времени, необходимого на разработку и практическое освоение с “нуля” технологических процессов переработки редкометалльных руд с получением готовой продукции, а также на создание инфраструктуры и организационно-технические мероприятия представляется перспективным вовлечение в переработку нетрадиционных источников редких металлов (остатков, кеков и т. п.). Для тантала таким сырьем может быть танталсодержащие остатки, образующиеся при химической переработке инструментальных отходов производства жаропрочных сплавов.

В технологических продуктах, а точнее в остатках и кеках, образующихся при переработке танталсодержащего сырья на готовые изделия, содержание пентаоксида тантала может достигать 15–20 % (при образовании танталсодержащих кеков в количестве до 50–70 г/год), что соответствует количеству тантала в традиционных источниках сырья (например, в колумбитах и колумбит-танталитах).

В данной работе сырьем для получения пентаоксида тантала служит танталсодержащий железо-титановый кек, который представляет собой пастообразную массу светло-коричневого цвета («кофе с молоком»), кислотность фильтрата $\text{pH} \sim 3$, резкого запаха не имеет.

Цель работы — разработка экономически эффективной технологии переработки танталсодержащих остатков, включающей в себя сульфатно-фторидное вскрытие железо-титанового кека и экстракционную очистку фтортанталовой кислоты, с получением пентаоксида тантала в качестве целевого продукта.

Результаты

Анализ исходного сырья

Исходным сырьем для переработки является железо-титановый кек, результаты химического анализа которого представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты химического анализа железо-титанового кека

Содержание компонента, % на воздушно-сухую массу													ППП, % (900 °C)
Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	Fe	Mn	W	Ti	Zn	Al	Co	Cu	Ni	Cr	Si	
4,20	7,31	13,5	<0,05	3,14	22,3	<0,05	1,23	0,90	0,43	<0,05	2,77	2,60	14,5

По данным химического анализа содержание Nb₂O₅ составляет 4,20 %, Ta₂O₅ — 7,31 %. Соотношение Nb₂O₅ / Ta₂O₅ (важнейший исходный параметр, влияющий на состав и параметры экстракционного разделения ниобия и тантала) составляет 0,6; суммарное содержание (Nb₂O₅ + Ta₂O₅) = 11,5 %. По соотношению показателей Nb₂O₅ / Ta₂O₅ исходный материал можно отнести к низкокачественному сырью, в составе которого преобладает содержание тантала и незначительная доля пентаоксида ниобия в общем объеме готовой продукции. При этом отмечается, что исходное сырье содержит значительное количество титана (22,3 %). Таким образом, по содержанию титана, ниобия и тантала железо-титановый кек сопоставим с лопаритовым концентратом (природные титано-ниобаты) и технологические приемы, характерные для лопарита, могут быть рассмотрены также для кека. Также отмечается, что в отдельных образцах исходного сырья содержание Ta₂O₅ достигает 12–15 %.

На основании многолетней работы с различным природным и техногенным танталсодержащим сырьем нами предложена экстракционно-осадительная технология получения Ta₂O₅ с получением пентаоксида тантала по ТУ 1764-348-00545484-95 в качестве готовой продукции, включающая следующие основные стадии: 1) вскрытие кека в смеси фтористоводородной и серной кислот; 2) приготовление исходного раствора для экстракционной очистки фтортанталовой кислоты; 3) экстракционная очистка фтортанталовой кислоты; 4) получение чистого реэкстракта тантала; 5) осаждение гидроксида тантала из чистого реэкстракта; 6) фильтрация, промывка полученного осадка на фильтре; 7) промывка осадка методом репульсации — фильтрации; 8) сушка и прокалка гидроксида тантала в высокотемпературных печах с получением товарного пентаоксида тантала; обращение с аммиаксодержащими жидкими отходами производства с регенерацией аммиака.

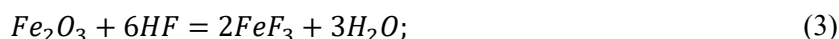
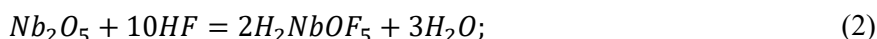
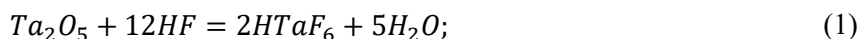
Вскрытие кека в смеси фтористоводородной и серной кислот

Для вскрытия и переработки редкометалльного сырья используется ограниченное количество методов, которые подразделяют на три группы: сплавление, хлорирование и разложение минеральными кислотами [1].

В связи с развитием экстракционных методов разделения тантала и ниобия, а также отделения их от примесей, вскрытие исходного танталсодержащего сырья фтористоводородной кислотой стало эффективным способом переработки данного вида материалов.

С целью интенсификации процесса вскрытия танталсодержащих материалов (природных и техногенных), а также для улучшения последующего экстракционного процесса используется смесь фтористоводородной и серной кислот.

При вскрытии происходит комплекс реакций химического превращения компонентов железотитанового кека с получением растворов фтортанталовой кислоты с примесями:



На основании проведенных НИОКР и опытно-промышленных испытаний базовыми условиями проведения процесса вскрытия являются: количество HF (100 %) на 1 кг сухого кека — не более 1,05 кг/кг; количество H₂SO₄ (100 %) на 1 кг сухого кека — не более 0,45 кг/кг; соотношение твердой и жидкой фаз при вскрытии (расчетное) — 1 : 2; концентрация HF в исходной смеси при вскрытии — не более 400–450 г/л; концентрация серной кислоты в исходной смеси при вскрытии — 100–150 г/л; избыток фтористоводородной кислоты от стехиометрически необходимого количества — 1,0–1,1 ед.; температура — не более 85–90 °С; продолжительность процесса — не более 3 ч.

Степени извлечения компонентов в раствор, достигнутые при испытаниях, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Степень извлечения компонентов при вскрытии

Степень извлечения в раствор, %								
Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	Fe	W	Ti	Al	Co	Cu	Cr
> 98,3	> 98,5	97	78	98	23	88	80	98

Общими преимуществами фторидно-сульфатного способа вскрытия являются относительная простота аппаратного оформления и доступные реагенты. Использование данного способа позволяет уже на первой стадии вскрытия получить продуктивный раствор, пригодный для дальнейшей экстракционной очистки фтортанталовой кислоты.

Экстракционная очистка фторотанталовой кислоты

Способность давать экстрагируемые фторидные комплексы отличает тантал и ниобий от большинства других элементов, хотя прочные комплексы с фторид-ионами дают многие металлы. Малый размер фторидного иона способствует образованию металлофторидных соединений с большим числом лигандов, вследствие чего заряд таких соединений остается высоким. Из фторидных растворов лучше экстрагируются элементы, дающие относительно устойчивые комплексные соединения с небольшим зарядом.

Переход ниобия и тантала из водной фазы в органическую происходит по реакциям обмена:



Образующаяся фтористоводородная кислота полностью переходит обратно в водную фазу, а в октанольном экстракте тантал существует в виде гидрато-сольватов типа $[\text{H}_3\text{O}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_n \cdot \text{RO}_m][\text{MeF}_6^-]$, где $m \geq 2$, Me — Ta.

Несмотря на возможность извлечения тантала из различных сред (оксалатных, сульфатных, хлоридных и др.) для получения высокочистых соединений тантала применяется экстракция из фторидных сред. Экстракция из нефторидных растворов позволяет коллективно извлекать титан, ниобий, тантал и другие элементы, а также получать концентраты редких металлов (сумма тантала и ниобия, загрязненная примесями для дальнейшего разделения и очистки). Таким образом, экстракция из нефторидных сред не позволяет получать танталовые продукты с высокой степенью чистоты.

Заметное влияние на получение тантала методом жидкостной экстракции оказывают концентрация плавиковой и серной кислот, концентрация металлов, соотношение объемов органической и водной фаз и т. д.

Очистка фторотанталовой кислоты эффективно проводится с использованием метода жидкостной экстракции из растворов с низким содержанием серной и плавиковой кислот (H_2SO_4 — 100–200 г/л, $\text{HF}_{\text{своб.}}$ — не более 20–30 г/л) [2–5]. С учетом этих условий были подобраны параметры вскрытия, обеспечивающие достаточный переход тантала в раствор с получением раствора, пригодного для осуществления жидкостной экстракции (химический состав растворов допускает проводить процесс селективной экстракции тантала с помощью выбранного экстрагента — октанол-1).

На основе предварительных испытаний в статическом режиме расчетным путем и экспериментально определено количество смесителей-отстойников в экстракционном многоступенчатом противоточном непрерывном каскаде, предназначенном для очистки фторотанталовой кислоты из растворов после вскрытия железо-титанового кека. Состав экстракционного каскада (стадии экстракции, промывки № 1, промывки № 2 и реэкстракции) по результатам проведенных исследований приведен в табл. 3.

Таблица 3

Состав экстракционного каскада

Контур	Количество камер	Соотношение О : В
Экстракция	6	1,0 : 1,0
Промывка № 1	7	6,25 : 1,0
Промывка № 2	5	12,5 : 1,0
Реэкстракция	6	3,1 : 1,0
Камеры отстоя для органической и водной фаз	5	–
Общее количество	24	–

Состав исходного раствора, поступающего на экстракционную очистку, представлен в табл. 4.

Таблица 4

Состав исходного раствора на экстракционную очистку

Содержание компонента, г/л										
Nb_2O_5	Ta_2O_5	Fe	Mn	W	Ti	Al	Cr	Si	F ⁻	SO_4^{2-}
18,1	32,1	25,3	0,02	10,4	75,9	0,29	6,64	3,34	250	115

При этом для экстракционного каскада используются следующие питающие растворы: оборотный экстрагент — октанол-1; промывной раствор № 1 — раствор серной кислоты (150 г/л H_2SO_4); промывной раствор № 2 — реэкстракт тантала (оборотный); реэкстрагирующий раствор — деионизированная вода, подкисленная HF до 3–5 г/л.

В результате работы определены условия, при которых достигается наиболее полное селективное извлечение тантала в реэкстракт, а также концентрации основных элементов, подлежащих корректировке при приготовлении исходного раствора на стадию жидкостной экстракции: H_2SO_4 — не менее 100–150 г/л; Ta_2O_5 — фактическое количество (25–35 г/л).

По результатам опытно-промышленных испытаний подобран состав промывных растворов (и их подача в экстракционный каскад) таким образом, что реэкстракт тантала (содержание Ta_2O_5 в реэкстракте тантала составляет 150–200 г/л) имеет минимальное содержание примесей: $\text{Nb}_2\text{O}_5 < 0,02$ г/л, Fe < 0,01 г/л, Mn < 0,01 г/л, W < 0,02 г/л, Ti < 0,01 г/л, Zr < 0,01 г/л, из которого осадительными методами выделяется пентаоксид тантала. Данный раствор направляется на выделение гидроксида тантала из раствора водным аммиаком с получением продукта, удовлетворяющего требованиям ТУ 1764-348-00545484-95. Рафинат после экстракции, содержащий $\text{Ta}_2\text{O}_5 < 0,1$ г/л, направляется на утилизацию сульфатно-фторидных стоков «известковым молоком».

Выводы

В результате полного цикла физико-химических исследований, лабораторных и опытно-промышленных испытаний разработана экономически эффективная технология переработки танталсодержащих остатков, включающая в себя сульфатно-фторидное вскрытие железо-титанового кека и экстракционную очистку фтортанталовой кислоты, с получением пентаоксида тантала в качестве целевого продукта.

В сжатые сроки выполнен комплекс необходимых НИОКР с выбором эффективного селективного к танталу экстрагента, разработкой аппаратурно-технологической схемы, подготовкой исходных данных на проектирование опытно-промышленной установки (производительностью 2,0 т/год по пентаоксиду тантала), проведением расчетов и разработкой конструкторской документации на основное технологическое оборудование, его изготовлением на собственной базе, с последующими шефмонтажными и пусконаладочными работами.

Опытно-промышленная установка размещена в одном из технологических корпусов предприятия по получению твердых сплавов в Свердловской области.

В результате наработки 0,5 т товарного пентаоксида тантала в целом подтверждены технологические показатели процесса, заданные разработчиком технологии, — АО «ГК «Русредмет»». Осуществлена отработка технологического режима получения Ta_2O_5 из танталсодержащих остатков с подтверждением ключевых показателей процесса.

Список источников

1. Ниобий и тантал / А. Н. Зеликман, Б. Г. Коршунов, А. В. Елютин, А. М. Захаров. М.: Metallurgy, 1990. 296 с.
2. Майоров В. Г., Николаев А. И., Склокин Л. И., Бакланова И. В. Выделение тантала (V) и ниобия (V) экстракцией октанолом из растворов фтороводородной кислоты с высоким содержанием титана (IV) // Ж. прикл. химии. 2001. Т. 74, № 6. С. 920–923.
3. Майоров В. Г., Николаев А. И., Копков В. К. Экстракция примеси тантала (V) октанолом из фторидных растворов ниобия (V) // Ж. прикл. химии. 2002. Т. 75, № 9. С. 1422–1425.
4. Николаев А. И., Майоров В. Г., Бакланова И. В. Регулирование концентрации HF в технологических растворах при экстракционном разделении тантала (V) и ниобия (V) // Ж. прикл. химии. 2002. Т. 75, № 11. С. 1784–1788.
5. Майоров В. Г., Николаев А. И. Экстракционное выделение тантала и ниобия из растворов с высоким содержанием примесей // Цв. металлургия. 2002. № 11. С. 24–28.

References

1. Zelikman A. N., Korshunov B. G., Elyutin A. V., Zakharov A. M. *Niobij i tantal* [Niobium and tantalum]. Moscow, Metallurgy, 1990, 296 p. (In Russ.).
2. Mayorov V. G., Nikolaev A. I., Sklokin L. I., Baklanova I. V. Vydelenie tantala (V) i niobiya (V) ekstrakciej oktanolom iz rastvorov fluorovodorodnoj kisloty s vysokim soderzhaniem titana (IV) [Isolation of tantalum (V) and niobium (V) by extraction with octanol from solutions of hydrofluoric acid with a high content of titanium (IV)]. *Zh. Prikl. Khimii* [J. Appl. Chemistry], 2001, V. 74, No. 6, pp. 920–923. (In Russ.).
3. Mayorov V. G., Nikolaev A. I., Kopkov V. K. Ekstrakciya primesi tantala (V) oktanolom iz floridnyh rastvorov niobiya (V) [Extraction of impurity tantalum (V) by octanol from fluoride solutions of niobium (V)]. *Zh. Prikl. Khimii* [J. Appl. Chemistry], 2002, V. 75, No. 9, pp. 1422–1425. (In Russ.).
4. Nikolaev A. I., Mayorov V. G., Baklanova I. V. Regulirovanie koncentracii HF v tekhnologicheskikh rastvorah pri ekstrakcionnom razdelenii tantala (V) i niobiya (V) [Regulation of HF concentration in process solutions during extraction separation of tantalum (V) and niobium (V)]. *Zh. Prikl. Khimii* [J. Appl. Chemistry], 2002, V. 75, No. 11, pp. 1784–1788. (In Russ.).
5. Mayorov V. G., Nikolaev A. I. Ekstrakcionnoe vydelenie tantala i niobiya iz rastvorov s vysokim soderzhaniem primesej [Extractive isolation of tantalum and niobium from solutions with a high content of impurities]. *Cv. metallurgiya* [Color Metallurgy], 2002, No. 11, pp. 24–28. (In Russ.).

Информация об авторах

К. А. Поветкин — старший инженер-технолог;

М. Л. Новиков — генеральный директор;

А. В. Смирнов — кандидат технических наук, руководитель НИЦ;

А. В. Нечаев — кандидат технических наук, генеральный директор.

Information about the authors

K. A. Povetkin — senior process engineer;

M. L. Novikov — CEO;

A. V. Smirnov — PhD (Engineering), head of the R & D department;

A. V. Nechaev — PhD (Engineering), CEO.

Статья поступила в редакцию 31.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 31.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.