

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ
И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ИМ. И. В. ТАНАНАЕВА
КОЛЬСКОГО НАУЧНОГО ЦЕНТРА РАН
(ИХТРЭМС КНЦ РАН)

На правах рукописи

Мудрук Наталья Владимировна

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭКСТРАКЦИИ ТАНТАЛА, НИОБИЯ
И СУРЬМЫ ИЗ ФТОРИДНЫХ РАСТВОРОВ**

Специальность 05.16.02 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов»

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
чл.-корр. РАН
А. И. Николаев

	ВВЕДЕНИЕ	4
1	ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР: ЭКСТРАКЦИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ТАНТАЛА И НИОБИЯ	11
1.1.	Сырье – состав и переработка	12
1.2.	Фторидные растворы тантала, ниобия и сурьмы	20
1.2.1.	Растворимость элементов во фторидных растворах	21
1.2.2.	Устойчивость фторидных растворов на различных стадиях технологии	24
1.3.	Жидкостная экстракция тантала и ниобия	27
1.3.1.	Коллективная и селективная экстракция	34
1.3.2.	Получение высокочистых соединений тантала и ниобия	35
	Заключение	44
2	МЕТОДЫ, МЕТОДИКИ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	47
2.1.	Объекты исследования	47
2.2.	Методы анализа и исследований	50
2.2.1.	Аналитические методики	51
2.2.2.	Физико-химические методы анализа	51
3	ФТОРИДНЫЕ РАСТВОРЫ ТАНТАЛА, НИОБИЯ И СУРЬМЫ	53
3.1.	Растворение оксидов и гидроксидов во фтороводородной кислоте	53
3.2.	Состояние тантала, ниобия и сурьмы во фторидных водных растворах и в органических фазах после экстракции	61
3.3.	Устойчивость растворов в присутствии катионов кальция, лантана, щелочных металлов и аммония	73
	Заклучение	79
4	ОТДЕЛЕНИЕ ТАНТАЛА ОТ НИОБИЯ И СУРЬМЫ В ПРОЦЕССЕ ЭКСТРАКЦИИ	81
4.1.	Сравнение растворимости и устойчивости экстрагентов	81
4.2.	Экстракция сурьмы из фторидных растворов	88
4.3.	Регулирование содержания свободной фтороводородной кислоты в растворах	91
4.3.1.	Исследование состава твердых фаз, выпадающих при корректировке содержания свободной фтороводородной кислоты	92
4.3.2.	Снижение содержания свободной фтороводородной кислоты в растворах, содержащих ниобий, тантал и сурьму	98
4.3.3.	Экстракция из растворов после корректировки содержания свободной фтороводородной кислоты	101
4.4.	Селективное отделение тантала от ниобия и сурьмы в процессе экстракции	101

4.4.1.	Условия экстракции тантала, ниобия и сурьмы из фторидных растворов	101
4.4.2.	Условия отделения тантала от ниобия и сурьмы в процессе экстракции	106
	Заключение	106
5	РАЗДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ И СУРЬМЫ В ПРОЦЕССЕ ЭКСТРАКЦИИ	108
5.1.	Условия разделения ниобия и сурьмы из фторидных растворов	108
5.2.	Оптимизация условий разделения ниобия и сурьмы	114
5.3.	Сопоставление показателей схем селективной экстракции тантала и ниобия с очисткой и без очистки от сурьмы	117
	Заключение	122
	ОБЩИЕ ВЫВОДЫ	123
	Список использованных источников	125
	Приложение	

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы.

Тантал, ниобий и их соединения широко используются в современных отраслях промышленности, определяющих общий уровень технологического развития страны. Масштабы потребления подобных материалов в России заметно ниже, чем в других развитых странах. Но даже при этом внутренний объем производства редкометалльной продукции в России не обеспечивает потребностей собственной промышленности. Дефицит в указанных соединениях покрывается за счет импорта, прежде всего готовой продукции. Причины такого положения в России с производством тантала, ниобия и их соединений связаны с неэффективным использованием отечественных месторождений.

Наиболее крупными мировыми компаниями по переработке танталита, колумбита и других сырьевых материалов тантала в настоящее время являются Cabot Corp. (США), Mitsui Mining and Smelting (Япония), Mingxia Nonferrous Metals Co. (Китай) и H.C. Starck (Германия) [1]. Спрос на тантал, ниобий и их соединения различной степени очистки возрастает вследствие технологического развития, поэтому исследование и разработка новых источников редкометалльного сырья актуально и востребовано. Большая часть танталсодержащих сырьевых материалов продается в рамках долгосрочных контрактов. Некоторое число продаж осуществляется на рынке разовых сделок. Поскольку танталом не торгуют ни на одной из бирж металлов, а цены на него являются предметом переговоров и не предаются огласке, какие-либо официальные цены на данный товар не публикуются (как и по большинству «малых» металлов) [1].

Главные сырьевые источники тантала – танталит, микролит, колумбит, пирохлор, лопарит. Наибольшим предпочтением пользуются два танталсодержащих минерала – это танталит $(\text{Fe, Mn}) \cdot \text{Ta}_2\text{O}_6$ и колумбит $(\text{Fe, Mn}) \cdot (\text{Nb, Ta})_2\text{O}_6$. Добычу и переработку богатых (с высоким содержанием тантала и ниобия, а также с небольшим количеством примесных элементов) танталово-ниобиевых руд ведут Австралии, Бразилии, Таиланде, Китае, Канаде, Мозамбике, Нигерии, Заире, Бурунди, Руанде, Конго, Казахстане и России. В России планируются к разработке танталсодержащие месторождения в Восточном Саяне, на Алдане, в Северном Прибайкалье, в юго-восточной Туве и на севере Якутии [1]. Практический интерес для добычи ниобий-танталового сырья представляют месторождения: Ловозерское (Мурманская обл.), Ковдорское (Мурманская обл.), Вуориярвинское (Мурманская обл.), Себьяврское (Мурманская обл.), Катугинское (Читинская обл.), Среднезиминское (Восточный Саян), Малышевское (Свердловская обл.) [1]. В России для производства тантала и ниобия используется лопаритовый концентрат

(из которого также извлекают редкоземельные металлы и титан), производимый ООО «Ловозерский ГОК».

Сурьма широко распространена в месторождениях как собственно сурьмяных, так и полиметаллических. В настоящее время более половины добываемой сурьмы используется для получения антипиренов [2]. Также сурьма находит широкое применение в виде сплавов и соединений. Твердые и коррозионностойкие сплавы свинца с сурьмой применяют в химическом машиностроении, для изготовления труб и транспортировки агрессивных жидкостей [2]. Примесь сурьмы в структуре подшипниковых сплавов обуславливает высокие антифрикционные свойства и малый коэффициент трения [2]. Сурьма высокой чистоты применяется как добавка для легирования германия и кремния [2], а также в матричных сплавах для композиционных материалов каркасного типа [3]. Оксиды и соли сурьмы также находят применение во многих областях – в производстве эмалей, стекла, красок, керамики, лечебных препаратов, люминесцентных ламп, в текстильном производстве и аналитической химии [2].

Ловозерское месторождение на сегодня является практически единственным сырьевым источником тантала и ниобия в России. Лопаритовый концентрат имеет сложный состав и относится к нетрадиционному сырью. Концентрат перерабатывается на Соликамском магниевом заводе (ОАО «СМЗ») методом хлорирования в расплаве солей. С использованием безреагентной схемы разделения хлоридов ниобия, тантала, редких земель и титана извлекают оксиды тантала и ниобия требуемой чистоты [4].

Еще более бедным по редким металлам сырьем в Мурманской области являются крупные эксплуатируемые Хибинские месторождения (источник титанита) и перспективное Африкандское (источник перовскита). Нетрадиционный состав бедного ниобо-танталового сырья создает определенные трудности при обогащении и гидрометаллургической переработке, но позволяет получать в одном технологическом цикле ряд дефицитных продуктов: диоксид титана пигментных и непигментных марок, редкие металлы, их соединения и сплавы [5]. Сложный состав концентрата определяет многоступенчатость технологических схем его переработки в целях выделения индивидуальных соединений полезных компонентов [6].

Среди других отечественных источников более богатого редкометалльного сырья следует отметить месторождения, которые являются источником традиционных для мировой практики концентратов, прежде всего колумбито-танталитовых и пирохлоровых (Малышевское (Свердловская обл.), Зашихинское (Иркутская обл.)). Однако, такое сырье,

включая как сами месторождения, так и минеральные концентраты, и их переработка, требуют дополнительного изучения [7].

Для получения качественной редкометалльной продукции важную роль играет метод жидкостной экстракции из фторидных растворов. Экстракция тантала и ниобия из разбавленных растворов сложного состава от переработки нетрадиционных видов сырья за рубежом отсутствует. Вместе с тем с развитием новых технологий и появлением областей применения соединений тантала и ниобия возрастают требования к чистоте производимых продуктов. Химические соединения тантала высокой чистоты используются для производства оптики и монокристаллов танталата лития, применяемого в электронике. Производство соединений высокой чистоты составляет 10-20% от суммарного производства тантала, в основном это оксид тантала с чистотой 99.95% и выше [1].

Ниобий также находит все более широкое применение в различных областях современной техники, что повышает требования к чистоте используемых соединений по ряду примесных элементов [8]. Потребность в новых материалах вызвала особый интерес к ниобатам и танталатам трехвалентных металлов, в частности РЗЭ [9]. Полиниобаты и политанталаты перспективны с точки зрения их специфических люминесцентных свойств [9]. Оптическая фторидная керамика является объектом многочисленных исследований и известна в течение полувека [10]. Создание лазерной фторидной керамики явилось объектом интенсивных исследований последних лет [11].

Оксиды тантала и ниобия являются главными исходными компонентами для производства монокристаллов танталата и ниобата лития, которые широко используются при изготовлении высокочастотных и высокотемпературных преобразователей, инфракрасных детекторов, лазерных модуляторов, оптических волноводов, высокочастотных фильтров и других устройств. Поликристаллические компоненты должны отвечать определенным требованиям, соответствие которым обеспечивает выращивание гомогенных нерастрескивающихся кристаллов [12]. Широкое применение имеют металлические порошки тантала, имеющие развитую поверхность и получаемые восстановлением тантала из гептафтортанталата калия K_2TaF_7 [13].

Одной из возникших и нерешенных проблем в этом направлении является очистка получаемых по экстракционной технологии оксидов металлов от примеси сурьмы. Сурьма попадает в технологические растворы при переработке природного и техногенного сырья и в силу сходства химических свойств со свойствами тантала и ниобия сопровождает эти

элементы на всех стадиях технологического процесса, в результате чего конечные продукты могут содержать долю примеси сурьмы на уровне от 20 до 100ppm.

Помимо природного сырья существует и техногенное. Проблема переработки некондиционного и техногенного сырья стоит весьма остро. Карбидные отходы твердых сплавов являются массовым видом вторичного сырья, определяющим в значительной степени рециркуляцию таких редких металлов, как вольфрам, кобальт, тантал, ниобий и др. [14]. Необходимость переработки данного вида сырья объясняется снижением содержания ценных компонентов в рудном сырье (часто концентрация полезных ископаемых в нем ниже, чем в техногенных накоплениях), большими экономическими и экологическими издержками хранения отходов, отвалов и увеличением затрат на добычу рудного сырья в связи с естественным уменьшением природных запасов полезных ископаемых [15]. Ввиду особенностей состава растворов от разложения редкоземельных титанониобатов использование мирового опыта экстракционной переработки редкометалльного сырья затруднено и требуется проведение дополнительных исследований по корректировке экстракционных схем применительно к новым технологическим растворам от переработки сырья с низким содержанием тантала и ниобия, а также по использованию экстрагентов для переработки концентрированных растворов редких металлов, содержащих трудноотделимые примеси сурьмы и др. элементов.

Работа выполнялась в соответствии с темами 6-09-2112 (№ гос. регистрации 012009521193) «Исследование по химии и технологии функциональных материалов из титанового, редкометалльного сырья и промышленных отходов»; 0230-2014-0006 (№ гос. регистрации 01201254179) «Обоснование и разработка методов синтеза материалов с заданными свойствами из редкометалльного сырья и техногенных отходов» плана НИР ИХТРЭМС КНЦ РАН.

Цель работы:

Исследование закономерностей экстракции Ta, Nb и Sb для нахождения условий экстракционной очистки соединений Ta и Nb от примеси Sb; разработка и обоснование малоотходной технологической схемы получения чистых соединений Ta и Nb экстракцией н-октанолом (ОКЛ-1) и трибутилфосфатом (ТБФ) при гидрометаллургической переработке нетрадиционного бедного и богатого редкометалльного сырья.

При этом необходимо решить следующие задачи:

- Изучить формы существования Ta, Nb и Sb в водных фторидных растворах и в экстрактах;
- Исследовать закономерности экстракции Sb из фторидных растворов, а также взаимное влияние Ta, Nb и Sb при их экстракции ТБФ и ОКЛ-1;
- Выявить условия разделения Ta, Nb и Sb при их экстракции ТБФ и ОКЛ-1;
- Разработать принципиальную усовершенствованную схему получения высокочистых соединений Ta и Nb из растворов с повышенным содержанием примеси Sb.

Методы исследования: экспериментальные результаты, позволившие сформулировать научные положения диссертационной работы, получены с помощью рентгенофазового анализа, электронной сканирующей микроскопии, кристаллооптического анализа, ИК-спектроскопии, ЯМР-спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии, масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, а также атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектрометрии.

Научная новизна:

- С использованием методов хромато-масс-спектрометрии и ЯМР определены продукты разрушения экстрагентов, образующиеся при экстракции, оценены изменения экстракционных свойств органических фаз во времени;
- Впервые определены и обоснованы условия регулирования концентрации $\text{HF}_{\text{своб.}}$ в растворах перед экстракцией путем допирования соединений РЗМ;
- Определен состав комплексов Sb в исходных фторидных растворах и органических экстрактах, что позволило сделать вывод о гидратно-сольватном механизме экстракции Sb;
- Впервые изучены закономерности экстракции Sb ТБФ и ОКЛ-1, установлено ее влияние на извлечение Ta и Nb и условия их глубокой очистки от Sb.

Практическая значимость:

- Выявлены условия снижения концентрации $\text{HF}_{\text{своб.}}$ в растворах для экстракции, позволяющие повысить эффективность разделение Ta и Nb и их очистку от примесей;
- На основе результатов проведенных исследований впервые разработана малоотходная схема селективной экстракции ТБФ Ta и Nb с очисткой от трудноотделимой примеси Sb, защищенная патентом РФ;
- Успешно проведены модельные испытания по экстракционному выделению высокочистых Ta_2O_5 и Nb_2O_5 из некондиционных технологических растворов с высоким

содержанием Sb и др. примесей; результаты испытаний позволяют рекомендовать разработанные приемы для практической реализации;

- Выполнено сопоставление показателей усовершенствованной схемы по сравнению с известной схемой; сравнение удельного расхода реагентов, качества и выхода получаемой редкометалльной продукции по различным технологическим вариантам свидетельствует о перспективности разработанного передела.

Обоснованность и достоверность результатов работы:

Достоверность и обоснованность основных научных результатов обеспечивалась использованием современных методов исследования, стандартных методик, статистической обработки результатов, многократным воспроизведением ряда экспериментов. Обоснованность предлагаемых технологических схем подтверждена испытаниями на реальных объектах.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Обоснование форм существования Sb во фторидных растворах и экстрактах ОКЛ-1 и ТБФ в виде анионов $[\text{SbF}_6]^-$ с незначительными содержаниями ($<5\%$) низших по фтору комплексов – $[\text{SbF}_5\text{OH}]^-$ и $[\text{SbF}_4(\text{OH})_2]^-$, которые экстрагируются по гидратно-сольватному механизму подобно Ta и Nb;
- Извлечение Sb ОКЛ-1 и ТБФ из фторидных растворов составляет 40-80% и повышается до $>90\%$ при добавке $\text{H}_2\text{SO}_4 \sim 4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Снижение содержаний $\text{HF}_{\text{своб.}}$ с 8 до $\sim 2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ уменьшает извлечение Sb, но сохраняет его высоким (40-60%);
- Условия отделения Ta от Nb и Sb из растворов состава $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и $\text{HF}_{\text{своб.}} \text{ } 2.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ при $V_o:V_v = 1.5:1$ для ОКЛ-1 и $0.3:1$ для ТБФ. Условия разделения Sb и Nb из растворов состава $\text{HF}_{\text{своб.}} \text{ } 7.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ при $V_o:V_v = 0.5:1$ для ОКЛ-1 и $0.3:1$ для ТБФ или из растворов с добавкой NH_4F до содержаний 30% NH_4F в сумме $\text{HF}+\text{NH}_4\text{F}$ ($[\text{HF}+\text{NH}_4\text{F}] \text{ } 7\text{-}16 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) и $V_o:V_v = 1.2:1$ для ТБФ;
- Усовершенствованная экстракционная схема последовательной экстракции Ta, Sb и Nb, позволяющая получать высокочистые соединения Ta и Nb с содержанием примеси $\text{Sb} < 3 \cdot 10^{-4}\%$.

Личный вклад автора:

Исследования, представленные в диссертации, являются результатом работы автора, который самостоятельно участвовал в планировании и выполнении экспериментов, обработке результатов и написании научных отчетов и публикаций.

Апробация работы:

Результаты проведенных исследований докладывались и обсуждались на ежегодных научно-технических конференциях: «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий» (Апатиты, 2005-2009, 2011-2014, 2017), «Состояние и перспективы развития промышленного комплекса на Кольском Севере». Сборник материалов III школы молодых ученых и специалистов (Апатиты, 2005), Международная научно-техническая конференция «Наука и образование 2005» (Мурманск, 2005), «Комплексная переработка нетрадиционного титано-редкометалльного и алюмосиликатного сырья. Современное состояние и перспективы» (Апатиты, 2006), «Глубокая переработка минеральных ресурсов» (Апатиты, 2007), на Всероссийской научной конференции с международным участием «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов» (Апатиты, 2010), IV Всероссийской конференции по химической технологии «Химическая технология» (Москва, 2012), 2-ой Российской конференции с международным участием «Новые подходы в химической технологии минерального сырья» (Апатиты, 2013), Всероссийской научной конференции с международным участием «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, 2013), а также на I, II и III Международных симпозиумах по сорбции и экстракции (Владивосток, 2008, 2009, 2010).

Публикации:

Результаты проведенных исследований представлены в 7 статьях в отечественных журналах, рекомендованных ВАК для публикации основных положений кандидатских и докторских диссертаций, 1 патенте РФ и 20 статьях в прочих отечественных журналах, сборниках трудов и материалах совещаний.

Структура и объем работы:

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, перечня цитируемой литературы, включающего 126 источников. Диссертация изложена на 135 страницах, включает 22 таблицы и 72 рисунка. В приложении представлены Акт о промышленных испытаниях и патент об изобретении РФ, подтверждающие практическое применение результатов работы, а также приведены содержания примесей в пентаоксидах тантала и ниобия, полученных в результате исследований, и в пентаоксидах тантала и ниобия по известным ТУ и ГОСТам.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР: ЭКСТРАКЦИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ТАНТАЛА И НИОБИЯ ИЗ ФТОРИДНЫХ РАСТВОРОВ

Известны следующие способы разделения тантала и ниобия: дробная кристаллизация комплексных фтористых солей; экстракция органическими растворителями; разделение с помощью ионообменных смол; ректификация хлоридов; избирательное восстановление пятихлористого ниобия.

Способ дробной кристаллизации комплексных фторидов до середины прошлого столетия был единственным в промышленной практике производства ниобия и тантала. Способ Мариньяка основан на различной растворимости фторотанталата калия K_2TaF_7 и фтороксониобата калия $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$. Разделению способствует также различие в кристаллической структуре этих солей, что исключает изоморфную сокристаллизацию [16]. На смену трудоемкому и малопродуктивному способу кристаллизационного разделения комплексных фторидов ниобия и тантала – методу Мариньяка – пришел экстракционный метод [17], который является основным способом получения соединений тантала и ниобия уже более полувека.

Разделение тантала и ниобия сорбцией на ионообменных смолах не используется в промышленной технологии вследствие малой производительности процесса по сравнению с жидкостной экстракцией.

В случае переработки рудных концентратов методом хлорирования большой интерес представляют метод разделения металлов ректификацией хлоридов и метод избирательного восстановления пятихлористого ниобия. Смесь пятихлористых тантала и ниобия можно успешно разделить методом ректификации, поскольку точка кипения хлоридов отличается на 14.3 градуса (точка кипения $TaCl_5$ – 234.0°C, $NbCl_5$ – 248.3°C). Разделение тантала и ниобия ректификацией целесообразно использовать в том случае, когда рудные концентраты перерабатывают хлорным методом, получая конденсат хлоридов тантала и ниобия. Попутно с разделением тантала и ниобия обычно очищают их от сопутствующих элементов и примесей. Метод ректификации отличается высокой производительностью и эффективностью разделения. Полученные чистые хлориды тантала и ниобия могут служить исходными материалами для производства тантала и ниобия и из соединений [16].

Пятихлористый ниобий легче восстанавливается до низших хлоридов водородом или металлами (алюминием, ниобием), чем тантал. Это использовано для разделения тантала и ниобия. Пентахлорид ниобия восстанавливается до трихлорида и конденсируется на стенках трубки, $TaCl_5$ удаляется с газами и собирается в конденсаторе.

Недостаток способа селективного восстановления – трудность его осуществления в непрерывном режиме и необходимость повторения операций с конденсатом для получения чистого пентахлорида тантала [16].

В современной технологии неорганических и органических соединений экстракция занимает прочные позиции как метод, позволяющий упростить выделение соединений из сложных по составу растворов. Классическими примерами применения метода экстракции являются аналитическая химия, радиохимия, органическая химия, разделение близких по свойствам редкоземельных элементов, ниобия и тантала, циркония и гафния, вольфрама и молибдена, экстракция железа, минеральных кислот и др. [18]. Из числа многих методов, применяемых для извлечения и разделения редких элементов, экстракция имеет наибольшее значение в создании технологических схем, эффективных с технической и экономической точек зрения [19].

1.1. Сырье – состав и переработка

По разведанным запасам титана, ниобия и тантала Россия занимает ведущее место в мире, значительно уступая в качестве руд основным странам-производителям соответствующего сырья.

Основные производители ниобиевой продукции – Бразилия, поставляющая на мировой рынок феррониобий и пентаоксид ниобия, и Канада, производящая пирохлоровый концентрат. Производители танталовой продукции (минеральных концентратов и танталсодержащих оловянных шлаков) – Австралия, Китай, Бразилия, Канада, Таиланд и Малайзия [20].

Месторождения редких металлов можно разделить на две группы. На одних месторождениях редкие металлы (Nb, Ta) заключены в собственных минералах, вторая группа – это те, где редкие металлы извлекают попутно при переработке других полезных ископаемых [21].

В настоящее время насчитывается около 130 минералов ниобия и тантала, подавляющая часть которых (95) входит в подкласс сложных оксидов, в основном – в семейство титанотанталониобатов, а также ниоботитаноцирконатов [20].

Большие скопления тантало-ниобиевых минералов, пригодные для промышленной эксплуатации, встречаются редко [21].

Среди собственных минералов ниобия и тантала большой интерес для практики представляют: колумбит $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$, танталит $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_6$, пирохлор $(\text{Na},$

$\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{F}, \text{O}, \text{OH})$, микролит $(\text{Ca}, \text{Na})_2\text{Ta}_2\text{O}_6(\text{O}, \text{OH}, \text{F})$, лопарит $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ce}, \text{Na}, \text{K})(\text{Nb}, \text{Ti})\text{O}_3$, самарскит $(\text{Y}, \text{Er})_4(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$, фергусонит $\text{Y}(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_4$ [22].

Ниобо-танталовое сырье условно можно разделить на две группы – богатое и бедное. К богатому сырью (суммарное содержание оксидов тантала и ниобия составляет десятки процентов) относятся: концентраты колумбито-танталитовые, пирохлоровый, микролитовый, луешитовый, а к бедному сырью (суммарное содержание оксидов тантала и ниобия – менее десяти процентов) – концентраты лопаритовый, перовскитовый, сфеновый. Бедное сырье часто называют нетрадиционным, поскольку оно либо не используется (перовскит), либо масштабы его переработки малы (лопарит), либо используется, но редкие металлы не извлекаются (сфен) [4, 23]. Мировое производство ниобия и тантала, за исключением России, целиком базируется на рудах пирохлоровых и, отчасти, колумбитовых месторождений [24].

Состав танталита-колумбита может быть выражен общей формулой $(\text{Fe}, \text{Mn})[(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_3]_2$. Минералы представляют собой изоморфную смесь четырех солей: $\text{Fe}(\text{TaO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{TaO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NbO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{NbO}_3)_2$. Пирохлор – минерал по химическому составу весьма сложный. Он представляет собой титанониобат, в котором содержатся также натрий, кальций, редкоземельные и ряд других редких элементов [16].

Сурьма входит в состав стибиотанталитов, стибиоколумбитов и вторичного сырья. Такие минералы как стибиотанталит и стибиоколумбит зачастую образуют прожилки или заполняют пустоты в агрегатах танталитоколумбитов, поэтому при разработке подобного месторождения существует вероятность наличия повышенного содержания сурьмы (по сравнению с содержанием в чистых колумбитовых и танталитовых концентратах). Также стибиотанталит и стибиоколумбит редко, но могут служить объектом промышленной добычи [25].

На территории Мурманской области находится ряд уникальных месторождений редкометалльного сырья [4, 23, 26]. Запасы редкометалльного сырья на Кольском полуострове составляют большую часть общих запасов России. В число наиболее перспективного сырья входят лопарит (Ловозерское месторождение) и перовскит (Африкандское и Вуориярвинское месторождения); пирохлор, гатчеттолит и лушеит (Вуориярвинское месторождение), сфен (Хибинское месторождение) [4].

Состав редкометалльного сырья Кольского полуострова представлен в таблице 1.1 [27].

К достоинствам Ловозерского месторождения относится стабильность минерального состава руд и содержаний полезных элементов, а также получаемого из них

лопаритового концентрата, на 80% состоящего из полезных компонентов [28]. Лопарит является бедным редкометалльным и в тоже время комплексным сырьем, содержащим редкоземельные элементы, ниобий, тантал и титан [29].

Таблица 1.1 – Химический анализ редкометалльных минералов, мас. %.

Компо- ненты	Лопарит	Перовскит		Луешит	Пироклор	Гатчеттолит	Циркелит
	Ловозеро	Африканда	Вуориярви	Ковдор	Вуориярви	Вуориярви	Вуориярви
Nb ₂ O ₅	7.93-15.4			49.7-65.2	32.5-63.1	32.5-41.1	16.2-27.0
		0.64-2.50	0.70-8.88				
Ta ₂ O ₅	0.58-0.92			0.55-2.76	0.20-12.6	9.30-12.6	0.41-2.00
TiO ₂	36.3-40.1	50.8-56.8	41.4-51.5	4.90-17.5	2.45-9.00	6.56-9.39	16.0-24.3
SiO ₂	0.53-1.27	0.12-1.93	0.88-1.30	до 1.47	0.33-2.46	0.67-2.46	-
ZrO ₂	0.11-0.38	до 0.06	-	-	до 11.0	до 11.0	22.8-28.7
Al ₂ O ₃	0.10-0.70	0.15-1.30	3.48-3.76	0.79-0.92			до 2.53
Fe ₂ O ₃	0.20-1.15	0.43-2.00	1.80-3.92	0.63	0.54-2.32	1.83-2.32	1.11-6.48
FeO	-	до 1.44	до 0.30				
Ln ₂ O ₃	28.3-34.7	2.18-10.7	4.0-5.1	до 3.61	0.59-5.18	0.59-1.52	2.84-4.58
MnO	до 0.03	-	-	-		-	2.51-6.00
MgO	-	до 0.30	0.41-0.60	-	0.04-0.11	-	0.53-0.63
CaO	3.86-4.43	26.3-38.1	33.2-33.4	4.37-6.67	5.69-16.2	5.69-8.99	8.51-11.0
SrO	0.63-9.29	до 2.10	-	0.18-0.22	0.08-3.35		
Na ₂ O	6.96-9.29	0.10-2.35	2.32-3.36	10.6-14.3	0.20-7.20	0.20-3.10	0.90-1.40
K ₂ O	0.28-0.55		0.32-0.44	1.81-2.15			
F	до 0.51	до 0.01	-		0.48-3.80		-
ThO ₂	до 0.70	0.07-0.14		3.19-3.27	до 6.02	0.01	2.79-3.50
U ₃ O ₈		0.02-0.03			до 1.86	19.7	0.40-0.56
п.п.п.	до 0.75	до 0.70					

Ввиду поликомпонентного состава большинства природных типов руд ниобия и тантала, часто содержащих целый ряд ценных попутных компонентов, при выделении технологических типов и сортов руд уделяют пристальное внимание вопросам полноты и комплексности использования руд с извлечением в товарные продукты большего числа присутствующих в них полезных компонентов на основе создания малоотходных и безотходных технологий [20].

Переработка минеральных концентратов тантала и ниобия, является наиболее сложной операцией в цикле получения конечных товарных продуктов тантала и ниобия, и поэтому к качеству концентратов промышленность предъявляет высокие требования. Вариации состава рудных минералов не только по содержанию основных элементов, но и сопутствующих элементов, сложность и изменчивость вещественного состава сырья приводят к нарушению стабильности технологического процесса. В связи с этим общепринятые методы обогащения не всегда обеспечивают высокое извлечение и получение минеральных концентратов высокого качества. Эта особенность предопределяет необходимость применения при переработке руд нестандартных комбинированных схем, включающих и химические методы.

Несмотря на высокое содержание тантала и ниобия в минералах, их концентрация в руде может быть низкая, например, в рудах Малышевского месторождения содержится менее 0.1% оксидов ниобия и тантала. Химический анализ трех образцов концентратов, полученных гравитационным и гравитационно-флотационным методами, свидетельствует о значительном колебании содержания ниобия и тантала (таблица 1.2) [30]. Данный факт можно объяснить различиями минерального состава концентратов, а также непостоянным химическим составом минерала колумбита даже в пределах одного месторождения [4, 19, 31].

Схемы обогащения и доводки черновых концентратов включают разнообразные сочетания гравитационных, флотационных, слабо- и сильномагнитных, электрических, химических, электрохимических и бактериальных методов обогащения [20]. Лопаритовые руды нефелиновых сиенитов обогащаются по классическим стадийным гравитационным схемам с последующей флотацией.

Использование классических многостадийных гравитационных схем в первичном обогащении не обеспечивает высокой извлекаемости тантала и ниобия. Если для первичного обогащения редкометалльных руд, полезные компоненты которых представлены магнитными минералами (танталит-колумбит, танталит, колумбит, фергусонит, колумбитизированный пирохлор) использовать процесс сухой магнитной сепарации в сильном поле, то можно обеспечить высокое извлечение редких металлов и сопутствующих минералов в черновой концентрат (с 30% до 80-85%). За счет применения магнитной сепарации в сильном поле в голове процесса обеспечивается безотходная технология переработки редкометалльных руд [32].

Таблица 1.2 – Химический анализ колумбитовых концентратов.

Компонент	Содержание, мас.%, в концентратах			
	I	II	III	IV*
Nb ₂ O ₅	49.9	36.9	45.5	32.8
Ta ₂ O ₅	19.4	10.3	15.5	13.6
Fe ₂ O ₃	14.2	16.8	14.7	17.2
MnO	10.1	9.5	9.4	9.4
SiO ₂	4.4	8.9	6.0	10.0
Al ₂ O ₃	2.9	5.5	4.1	6.6
TiO ₂	0.36	1.9	1.3	1.8
CaO	0.01	0.4	0.3	-
SnO ₂	0.03	-	-	-
U ₃ O ₈	0.083	-	-	-
W	0.22	-	-	-
Mo	0.007	-	-	-
P	0.13	-	-	-
MgO	-	0.2	0.1	-
Zn	-	<0.1	<0.1	-
Ni	-	<0.1	<0.1	-
Cu	-	<0.1	<0.1	-
*Среднее из 4 определений				

В присутствии в руде радиоактивных элементов предварительное обогащение проводят методом радиометрической сепарации, основанной на механической сортировке кускового материала по интенсивности γ -излучения радиоактивных минералов в рудной массе [21, 22].

Танталит и колумбит – химически прочные материалы, практически не разлагаемые минеральными кислотами, за исключением плавиковой кислоты. Поэтому для вскрытия танталитовых (колумбитовых) концентратов применяют разложение плавиковой кислотой или сплавление со щелочами (NaOH, KOH).

Минералы титано-тантало-ниобиевой группы (лопарит, пирохлор) химически менее прочные, чем танталит и колумбит, но они сложнее по составу. При их переработке необходимо отдельно извлекать все ценные составляющие: редкие элементы и титан разложением сырья кислотами или хлорированием [16]. Помимо кислотного вскрытия,

существуют варианты переработки концентратов, совмещающие стадии вскрытия и последующего извлечения ценных компонентов – например, в работе [33] исследовано разложение лопаритового концентрата в среде неводного растворителя – с использованием октанольных экстрактов фтороводородной кислоты.

Для лопарита, который относится к бедному редкометалльному сырью, в промышленном масштабе были реализованы две технологии: хлорная и серноокислотная [34]. Первая разработана в АО «Гиредмет» и внедрена на ОАО «СМЗ» (г. Соликамск, Россия), вторая разработана в ИХТРЭМС КНЦ РАН и реализована на Сланцехимическом заводе позднее АО «Силмет» (г. Силламяэ, Эстония).

По хлорной схеме вскрытие лопарита осуществляется прямым хлорированием измельченного концентрата газообразным хлором (в присутствии кокса) при температуре около 1000°C в расплаве солей хлоридов в барботажном режиме. Разделение ценных компонентов происходит путем фракционной конденсации их хлоридов на жидкий хлорид титана и «твердые возгоны», содержащие хлориды и оксихлориды тантала и ниобия, и получением «плава» хлоридов РЗЭ, кальция, натрия, тория (урана). Твердые возгоны и плава хлоридов перерабатывают на индивидуальные продукты по гидрометаллургической схеме (с применением экстракции) [35]. Хлорная технология обеспечивает высокую степень вскрытия концентрата (~99%), четкое разделение хлоридных комплексов металлов, получение чистой продукции с высоким извлечением ценных компонентов [36, 37].

Серноокислотную технологию лопарита начали разрабатывать в КНЦ РАН около шестидесяти лет тому назад. Этот метод, ввиду значительных различий в свойствах сульфатов элементов, входящих в состав концентратов, оказался эффективным для комплексной переработки лопарита [34]. В ИХТРЭМС КНЦ РАН разработано до 20 вариантов серноокислотной технологии, отличающихся последовательностью разделения основных компонентов и режимами операций [4, 38, 39].

На рисунке 1.1 представлена принципиальная схема разделения основных компонентов при серноокислотной переработке лопарита, реализованная на АО «Силмет».

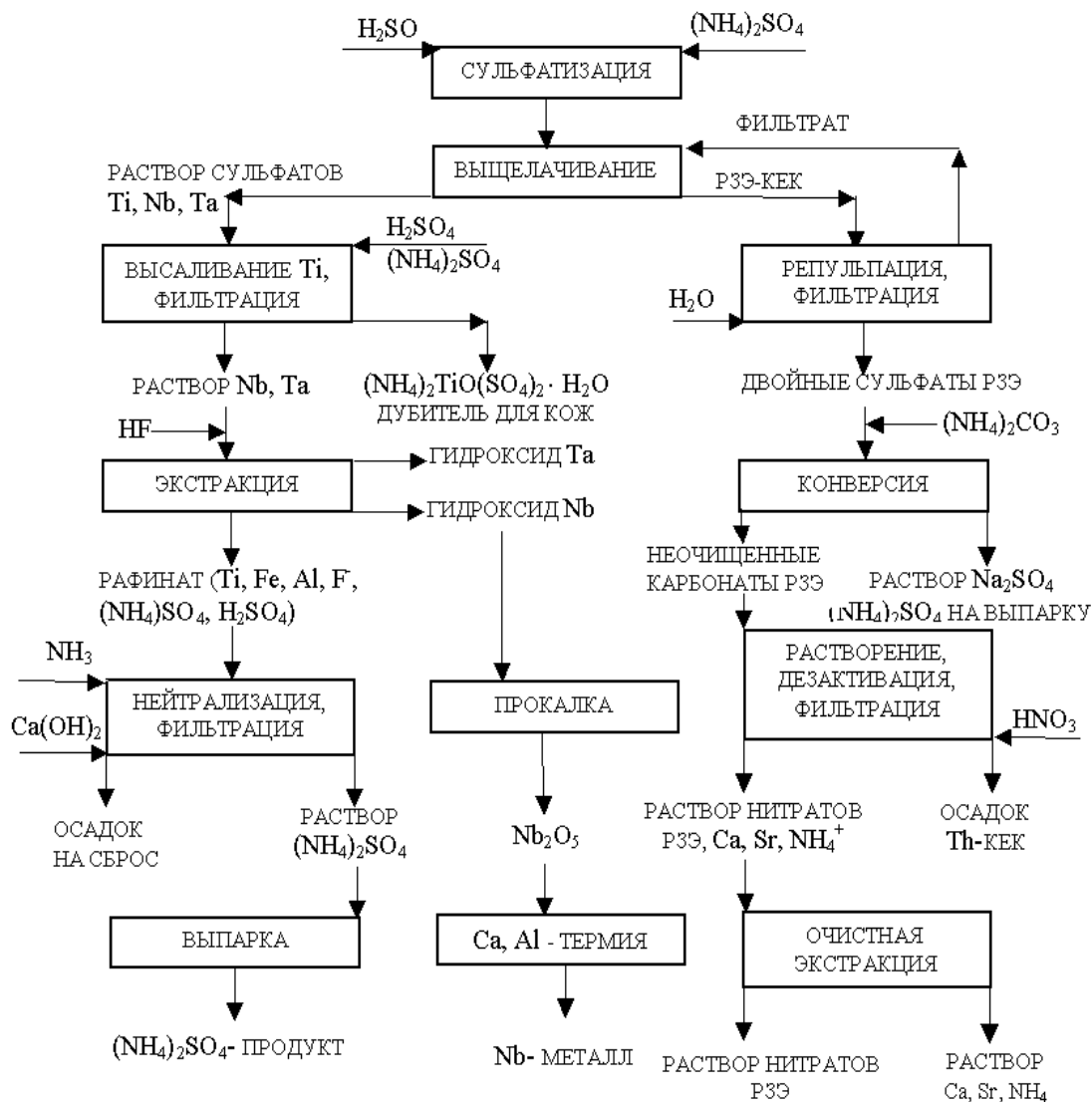


Рисунок 1.1 – Принципиальная схема сернокислотной технологии лопарита.

Основными недостатками сернокислотной технологии считаются следующие [4, 40]: большой удельный расход серной кислоты (4-4.5 т/т лопарита), которая превращается в сульфат аммония, содержащий сульфат натрия. Невскрытая часть лопарита (до 7%) не извлекается, а переходит в ториевый кек, требующий дополнительного узла переработки. Осадительный метод выделения аммонийтитанилсульфата на фоне малых содержаний ниобия и тантала приводит к более высоким потерям редких металлов с титановой продукцией, чем при обратном порядке извлечения элементов. Выделение РЗЭ проводится по многооперационной схеме и включает использование нескольких реагентов. ТБФ не в полной мере отвечает требованиям, предъявляемым к современным экстрагентам, подвержен гидролизу и при этом теряет экстракционную селективность, а также загрязняет продукцию примесями фтора и фосфора.

Переход к новым вариантам сернокислотной технологии позволил существенно изменить реагентный режим. По одному из них отделение титана от ниобия и тантала из

сернокислых растворов проводится в виде сульфатной соли титана(III). При этом исключается использование сульфата аммония в схеме, и потери ниобия и тантала с титаном уменьшаются более чем в 2 раза [4]. Замена ТБФ на ОКЛ-1 позволила сократить удельный расход экстрагента, улучшить качество ниобиевой и танталовой продукции, использовать для реэкстракции воду вместо раствора фторида аммония.

Общими преимуществами большинства вариантов сернокислотной технологии является простота аппаратного оформления, использование доступных реагентов, более низкие, чем в методе хлорирования, требования к содержанию многих примесей в сырье и лучшие санитарные условия труда [4].

Помимо серной кислоты на гидрометаллургическом переделе нетрадиционного титаноредкометалльного сырья могут эффективно использоваться азотная, соляная и фтороводородная кислоты [4, 40-42].

Один из вариантов солянокислотной технологии лопарита заключается в том, что концентрат разлагается 26-32%-ной соляной кислотой при температуре 95-105°C с получением раствора, содержащего хлориды редкоземельных элементов, титана, ниобия и тантала. Этот раствор перерабатывается с получением осадка гидроксидов титана, ниобия и тантала [43]. Основные сложности в применении солянокислотного метода разложения перовскита и лопарита связаны с поиском приемлемых для практики условий разделения основных компонентов солянокислых растворов, регенерации кислоты и утилизации сбросных растворов [44-46].

Азотную кислоту применяли для разложения перовскитового и лопаритового концентратов [46]. Азотнокислая технология перовскитового концентрата была разработана в ИХТРЭМС КНЦ РАН Мотовым Д.Л. с соавторами и прошла стадию опытно-промышленных испытаний еще в 1972 году [23].

Азотнокислотный метод разложения лопаритового концентрата получил развитие во ВНИИХТ и АО «Силмет». В ИХТРЭМС КНЦ РАН также проработаны режимы основных переделов азотнокислотной схемы для лопаритового концентрата: режимы разложения лопарита и переработки нитратного раствора [47].

Варианты вскрытия колумбитового концентрата фтороводородной кислотой (30- и 50%-ной), а также смесью концентрированных кислот: фтороводородной (40%-ной) и азотной (65%-ной) были проверены в работе [48]. Найдены условия вскрытия концентрата (месторождение в Нигерии), обеспечивающие извлечение тантала и ниобия в раствор соответственно на 98.0 и 97.2% за одну ступень, а также изучено экстракционное выделение высокочистых соединений тантала и ниобия из полученных растворов. При

вскрытии концентрата основная часть радионуклидов остается в осадке за счет образования труднорастворимых фторидов (до 90% урана-238 и тория-232). Полученные экстракцией ОКЛ-1 высокочистые пентаоксиды тантала и ниобия содержали более 99.991% основного вещества [48].

Специфические особенности отечественных ниобиевых месторождений по минеральному составу руд и набору полезных компонентов предопределяют необходимость применения при их переработке нестандартных, нередко более сложных комбинированных схем, новых нетрадиционных процессов обогащения и их рационального сочетания с процессами химической переработки. Это необходимо для наиболее полного извлечения основных и попутных полезных компонентов, использования нерудной составляющей [49].

1.2. Фторидные растворы тантала, ниобия и сурьмы

В гидрометаллургической технологии ниобия и тантала первой стадией, как правило, является получение раствора в форме, удобной для последующего разделения этих элементов. На этой стадии происходит предварительное отделение от большинства других элементов, но глубокого разделения ниобия и тантала обычно не достигается.

Используемые в экстракции соединения ниобия и тантала являются координационными соединениями. Комплексообразование металлов в водных и органических растворах в значительной мере определяет эффективность экстракционного метода. Изучение комплексообразующих свойств ниобия и тантала в водных растворах позволяет более эффективно использовать различия этих свойств в экстракционных процессах [19].

Свойства ниобия и тантала определяются положением этих элементов в периодической системе. Ниобий и тантал вместе с ванадием составляют побочную подгруппу пятой группы периодической системы. Элементы главной подгруппы – мышьяк, сурьма, висмут – образуют с кислородом устойчивые оксиды типа Me_2O_3 . Пентаоксиды этих элементов не устойчивы и при нагревании легко переходят в Me_2O_3 . Для ниобия и тантала наиболее характерна степень окисления пять [39].

Ниобий, тантал и титан являются амфотерными элементами с преобладанием кислотных свойств. Соединения ниобия, тантала и титана, в которых они выполняют функцию основания, известны со многими кислотами, причем в отличие от соединений, где проявляются кислотные свойства элементов, они не устойчивы к действию воды [39].

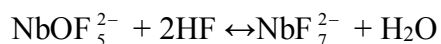
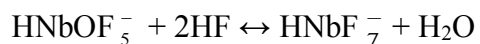
Разделение близких по свойствам ниобия и тантала и отделение их от сопутствующих в сырье титана и др. элементов проводят из фторидных растворов по тем причинам, что данные растворы выгодно отличаются по своим характеристикам от растворов других кислот.

1.2.1. Растворимость элементов во фторидных растворах

Растворимость ниобия, тантала и титана во фторидных растворах значительно выше, чем в растворах других кислот. Во фторидных растворах элементы менее склонны к полимеризации. Фторидные растворы устойчивы в широком интервале концентраций металлов и лигандов. Именно во фторидных растворах проявляются различия в их свойствах и наиболее легко реализуются условия их разделения методами жидкостной экстракции [19]. Кроме того, во фторидных растворах растворимость тория и урана – частых спутников редких металлов в сырье – минимальна, и они легко отделяются в виде удобного для компактного захоронения фторидного кека [40].

Тантал и ниобий в высших степенях окисления во фторидных растворах обычно образуют октаэдрические комплексы. Для данных элементов прослеживается образование наиболее широкого класса разнолигандных комплексов. В координационную сферу помимо фтора входят хлор, бром, кислород, гидроксильные группы и молекулы растворителя [50]. Существование мономерных или полимерных комплексных ионов ниобия и тантала зависит от концентрации фторид-иона, кислоты и присутствия других соединений.

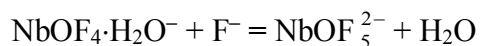
Ниобий при низкой концентрации кислоты (ниже $4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) преимущественно образует оксофторидные комплексы NbOF_5^{2-} , HNbOF_5^- или H_2NbOF_5 . Предполагают, что при более высокой концентрации HF оксофторокомплексы переходят во фторокомплексы [51]. Однако соединения ниобия с координационным числом, равным 7, обнаруживаются лишь в составе твердых фаз.



В работе [19] были исследованы фторидные растворы ниобия спектроскопическими методами (ИКС, КРС, ЯМР), т.к. эти методы наиболее информативны для изучения растворов с высокой концентрацией металла, хотя и не относятся к высокочувствительным.

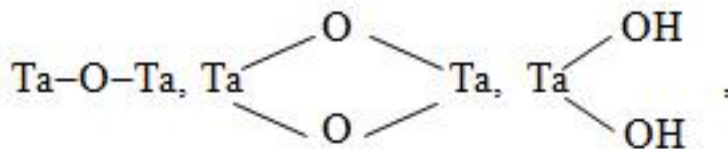
Методами ИКС, КРС и ЯМР ^{19}F обнаружено, что при содержании HF менее 35% ниобий присутствует в растворе в виде аниона NbOF_5^{2-} , а анион NbF_6^- в заметных количествах существует лишь при концентрации кислоты не ниже 25%. В растворе 5 моль·л $^{-1}$ HF методом КРС был обнаружен лишь комплексный анион NbOF_5^{2-} . В спектрах ЯМР ^{19}F при растворении K_2NbOF_5 и Nb_2O_5 ион NbOF_5^{2-} является доминирующей формой при концентрации HF до 30%, а NbF_6^- обнаруживается при содержании HF более 30% [19].

Введение воды, водных растворов фторида аммония и HF вызывает медленный необратимый гидролиз NbF_6^- до оксофторниобата NbO_xF_y^z , выпадающего в осадок [19]. При отношении $\text{F:Nb} \approx 5$ и $\text{pH} = 2$ основной формой является $[\text{NbOF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]^-$. При избытке фторид-иона в растворе существует равновесие [17]:



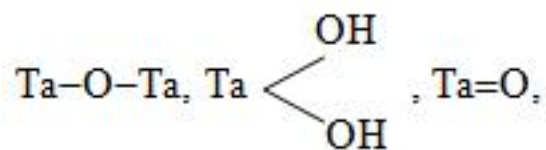
Состав фторидных комплексов ниобия отличается разнообразием и до конца не изучен, поэтому существует необходимость дальнейших исследований в этой области.

Процессы основного гидролиза ниобия и тантала во фторидных растворах, включающих щелочные и нейтральные среды, изучены методами ЯМР в работах [52-54]. В водных растворах тантала были обнаружены TaF_6^- , TaOF_5^{2-} , $\text{TaOF}_4(\text{H}_2\text{O})^-$, транс- $\text{Ta}_2\text{OF}_8(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{Ta}_2\text{O}_2\text{F}_7(\text{OH})^{2-}$, $\text{TaF}_5(\text{OH})^-$, $\text{TaF}_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})$, $\text{Ta}_2\text{OF}_{10}^{2-}$, цис- $\text{TaF}_4(\text{OH})_2^-$, цис- $\text{Ta}_2\text{O}_2\text{F}_8^{2-}$. В отличие от фторидных комплексов ниобия, гидролиз которых в водных растворах приводит к образованию кратной связи $\text{Nb}=\text{O}$, в случае Ta гидролиз идет через ряд последовательных стадий образования мостиковых связей с кислородом:



а затем кратной связи $\text{Ta}=\text{O}$. Кроме димеров и мономеров в растворе тантала также присутствуют полимеры $[\text{TaOF}_n(\text{H})_{5-n}]^{2-}$. Существование мономерных или полимерных комплексных ионов ниобия и тантала в растворах зависит от концентраций фторид-иона, кислоты и присутствия других соединений [19]. Процессы основного гидролиза фторидов тантала и ниобия носят обратимый характер.

На основании химических сдвигов ЯМР ^{19}F и ^{17}O проведена оценка относительной ионности связей фтора и кислорода в рядах фторокомплексов ниобия и тантала, и сделан вывод о том, что ионность связи уменьшается в ряду:



а кратность связи $\text{Nb}=\text{O}$ в NbOF_5^{2-} выше, чем связи $\text{Ta}=\text{O}$ в TaOF_5^{2-} .

В спектрах водных растворов пентафторида тантала в 48%-ой HF при температуре от -70 до 50°C не были обнаружены сигналы от ядер ^{181}Ta . Позднее методом ЯМР был измерен ядерный магнитный момент ^{181}Ta , растворенного в смеси концентрированных азотной и фтороводородной кислот. Широкие линии, наблюдаемые от ядер ^{181}Ta в спектрах растворов, отнесены к комплексным анионам TaF_6^- [19].

Сравнением спектров КРС кристаллических фторокомплексов тантала и образующихся в системе $\text{Ta}-\text{HF}-\text{NH}_4\text{F}-\text{H}_2\text{O}$ было установлено, что в растворе присутствуют анионы TaF_6^- и TaF_7^{2-} . В растворе $24 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}\text{HF}$ ион TaF_6^- является доминирующим, тогда как TaF_7^{2-} едва обнаруживается. Это связано с тем, что HF слабо диссоциирована и находится в растворе в димеризованном состоянии. В 11 и $3.1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}\text{HF}$ оба иона присутствуют в больших количествах. При малом содержании кислоты ($\sim 0.5 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}\text{HF}$) наряду с ионами TaF_6^- и TaF_7^{2-} обнаружена третья комплексная частица, являющаяся оксофторидом типа TaOF_6^{3-} или TaOF_5^{2-} . Введение фторида аммония во фторидный раствор приводит к увеличению содержания аниона TaF_7^{2-} . В отсутствии свободной фтороводородной кислоты при концентрации $5.42 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}\text{NH}_4\text{F}$ в качестве доминирующей частицы найден ион TaF_7^{2-} и часть тантала находится в виде неидентифицированного оксофторидного комплекса [19].

Литературные данные о формах, в которых сурьма находится во фторидных растворах, малочисленны. По данным [55] в растворах HF сурьма может существовать в состояниях окисления (III) и (V), при этом сурьма(III) экстрагируется в виде нейтральных молекул SbX_3 и в виде комплексных кислот HSbX_4 , сурьма(V) – главным образом в виде комплексных кислот. Сурьма(V) очень плохо экстрагируется из растворов фтороводородной кислоты. Гораздо большее значение имеет экстракция сурьмы(III) из хлоридных растворов [55].

Вследствие отсутствия однозначных литературных данных по экстракции сурьмы(V) из фторидных растворов актуальным является изучение, во-первых, водных фторидных растворов сурьмы, их приготовления и устойчивости, и, во-вторых, экстракции сурьмы(V) из таких растворов для разработки эффективной схемы селективной экстракции ниобия, тантала с одновременной очисткой от сурьмы.

1.2.2. Устойчивость фторидных растворов на различных стадиях технологии

Оксидные и гидроксидные соединения тантала и ниобия находят применение также при приготовлении промывных растворов, необходимых в технологии высокочистых соединений этих элементов.

Схемы экстракционного выделения тантала и ниобия, независимо от выбранного варианта экстракции – коллективного или селективного, обязательно включают промывку соответствующих органических фаз и реэкстракцию элементов водой или водными растворами. Промывка металлсодержащих экстрактов была достаточно подробно изучена в работах: [30, 56-58]. В перечисленных работах были изучены варианты промывки металлсодержащих экстрактов растворами тантала или ниобия, фтороводородной и/или серной кислот и водой. Было установлено, что во всех случаях из промытых экстрактов целевые компоненты затем легко реэкстрагируются водой.

В работах [30, 58] изучены данные по промывке танталового экстракта растворами серной кислоты. Установлено, что увеличение соотношения $V_{\text{в}}:V_{\text{о}}$ в выбранных интервалах варьирования в большей степени способствует отмывке ниобия из экстракта, чем тантала. С ростом содержания серной кислоты в промывном растворе отмывка тантала из экстракта мало меняется, а ниобия существенно снижается. Поэтому для улучшения отмывки экстракта от ниобия необходимо использовать воду или растворы серной кислоты до 100 г/л [58].

В работе [58] также изучена промывка танталониобиевых экстрактов растворами фтороводородной кислоты при различных условиях, на основании чего выбраны условия как промывки, так и реэкстракции ниобия и тантала. При высоком содержании фтороводородной кислоты в промывном растворе (290-410 г/л) возможна отмывка тантала и ниобия от титана. Для улучшения отмывки экстракта от ниобия необходимо использовать воду или растворы фтороводородной кислоты до 100 г/л. Эффективность разделения ниобия и тантала существенно увеличивается при использовании непрерывного противоточного процесса [58].

Как следует из [30] промывка экстракта тантала возможна растворами HF и H₂SO₄ или водой. При этом реализуются условия, при которых большая часть тантала остается в экстракте, а ниобий и другие примесные элементы вымываются из экстракта. Количество ступеней промывки достаточное для получения чистых соединений тантала в зависимости от требований к качеству продукции и состава промывного раствора равно 4-8. Промывной раствор подсоединяется к исходному, идущему на экстракцию тантала, что исключает потери тантала на этой операции. Возможно осаждение тантала из промывных растворов аммиачной водой с возвращением его в виде гидроксида в голову процесса. Из промытого экстракта реэкстрагируют тантал дистиллированной водой. Количество ступеней реэкстракции – 3-6. Органическая фаза, освобожденная от тантала, возвращается в оборот, а реэкстракт тантала поступает на выделение фторотанталата калия или гидроксида тантала. В водный раствор после извлечения тантала добавляют HF и/или H₂SO₄ и затем экстрагируют ниобий. Количество ступеней экстракции – 3-6. Экстракт ниобия промывают раствором HF и H₂SO₄ или водой при $n = 4-8$ ступеней. Промывной раствор подсоединяется к исходному, идущему на экстракцию ниобия. Из промытого экстракта реэкстрагируют ниобий. Освобожденная от ниобия органическая фаза возвращается в оборот, а реэкстракт ниобия поступает на выделение гидроксида ниобия. Рафинат после экстракции ниобия утилизируется нейтрализацией известью. Возможно использование рафината в других технологических процессах. По данной схеме получены образцы чистых Ta₂O₅ и Nb₂O₅ [30]. Полученные данные создают предпосылки для получения высококачественных продуктов из некондиционного отечественного колумбита и привлеченного вторичного сырья с повышенным содержанием примесей, включая сурьму.

Помимо растворов HF и/или H₂SO₄ в качестве промывных растворов были опробованы и растворы тантала или ниобия [7], подробно изучена последовательная промывка металлосодержащих экстрактов. Лучшие показатели по очистке примесей достигнуты в случае последовательной промывки органических фаз. Так, экстракт тантала наиболее эффективно очищается от примесей обработкой раствором 50-150 г/л Ta₂O₅, затем растворами 100-200 г/л H₂SO₄ с добавкой небольшого количества HF и, в заключение, водой. Из промытых экстрактов целевые компоненты легко реэкстрагируются водой. По данной схеме получены образцы пентаоксидов тантала и ниобия с содержанием каждой из 18 контролируемых примесей менее $3 \cdot 10^{-3}\%$ [30].

Условия экстракции выбираются с учетом достижения в органической фазе высокой концентрации редких металлов. Если рассматривается схема селективной

экстракции, где вначале извлекают тантал, а затем ниобий, то при высокой концентрации свободной HF в водном растворе до экстракции тантала его необходимо разбавлять водой. Условия экстракции ниобия, в отличие от тантала, требуют увеличения концентраций фтороводородной и/или серной кислот. С учетом данных о промывке в реальном процессе разбавление раствора будет осуществляться за счет подсоединения промывных растворов со стадии вскрытия концентрата и промывки металлосодержащих экстрактов.

Как упоминалось выше, при проведении селективной экстракции тантал извлекается легче, чем ниобий, и при меньшей концентрации свободной кислоты. Технологические растворы характеризуются обычно повышенной избыточной концентрацией $\text{HF}_{\text{своб.}}$, что не позволяет селективно извлекать тантал экстракцией, поэтому необходимо регулирование состава раствора перед экстракцией. Это достигается за счет уменьшения концентрации свободной фтороводородной кислоты (сверх образования комплексов с металлами – H_2TiOF_4 , HNbF_6 , HTaF_6).

Существует несколько методов снижения концентрации свободной HF : упаривание раствора с отгонкой части $\text{HF}_{\text{своб}}$ из водного раствора или разбавление раствора, связывание фторид-иона в труднорастворимые соединения. Упаривание требует дополнительных энергозатрат, разбавление приводит к снижению концентраций ценных компонентов и увеличению потоков растворов. Ранее в работах ИХТРЭМС КНЦ РАН [7] было показано, что добавление к фторидным растворам титана с большим содержанием свободной HF карбонатов кальция и лантана(III) приводит к выпадению осадков $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и LaF_3 соответственно.

Фториды РЗЭ являются товарным продуктом, поэтому процесс их получения с одновременным уменьшением концентрации свободной HF в растворах может иметь практическое значение. Карбонаты РЗЭ являются одним из продуктов переработки лопаритового концентрата.

Наряду с простыми фторидами РЗЭ теоретически возможно образования двойных фторидных солей редкоземельных и щелочных элементов типа MLn_2F_7 (где M – катион щелочного металла), т. к. сложный состав сырья делает это вероятным (в лопарите содержится около 8% Na_2O и до 35% Ln_2O_3). О возможности образования подобных соединений свидетельствуют литературные данные. Присутствие в твердой фазе двойных фторидов РЗЭ нежелательно, т.к. это снижает качество продукта.

В литературе имеются данные по получению двойных фторидов РЗЭ. Продукты осаждения РЗЭ фторидами щелочных металлов из водных растворов исследовались в основном для второй половины ряда лантаноидов [59]. В твердом состоянии выделить

комплексные фториды очень трудно [60]. По данным [61] соединения типа RbLn_2F_7 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Y}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}$) образуются при проведении процесса в автоклавных условиях при температуре 220°C в течение 5 суток. Также имеются данные, что малорастворимая соль NaYb_2F_7 кристаллизуется в системе $\text{YbCl}_3 - \text{NaF} - \text{H}_2\text{O}$ при перемешивании в термостате при температуре 25°C в течение 6 часов при пятикратном избытке фтористого натрия (данные для $\text{Yb}, \text{Lu}, \text{Er}$) [60]. Подобная соль лантана ($\text{NaLa}_2\text{F}_7 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) была получена таким же образом, отличие состояло лишь в промывке осадка не водой, а ацетоном [60].

По данным [61] необходимыми условиями выделения комплексного соединения являются более высокое, чем по стехиометрии, содержание щелочного металла и фтора, а также повышенная температура и большая продолжительность опыта. В работе [61] указано на большую вероятность выпадения двойной соли при $\text{pH} = \sim 3-5$, при меньшем pH вероятнее образование простой соли. Наиболее благоприятное отношение содержания щелочного металла в растворе к содержанию РЗЭ составляет 1:2 [61].

Важными являются также сведения по растворимости элементов во фторидных растворах в присутствии сопутствующих элементов, которые могут попадать в технологические растворы на более ранних стадиях переработки сырья или концентрата. При переработке сырья сложного состава повышается вероятность выпадения различных осадков на стадиях экстракции и реэкстракции целевых компонентов, что является нежелательным и представляется актуальной задачей для изучения.

1.3. Жидкостная экстракция тантала и ниобия

Экстракция является многофакторным процессом. Извлечение и разделение элементов зависят от состава водных растворов (концентрации извлекаемых растворов, кислот, сопутствующих элементов), природы и строения экстракционного реагента, отношения объемов органической и водной фаз при экстракции, количества ступеней экстракции, а также от условий промывки и реэкстракции выделяемых элементов [18].

Первые публикации по экстракции появились более ста пятидесяти лет назад. Промышленная экстракция неорганических веществ получила распространение сравнительно недавно [22].

Основные достоинства экстракционного метода:

- при экстракции достигается многократно большая очистка соединения за одну операцию и, что особенно важно, эффективность ее обычно не падает с повторением процесса, что позволяет при относительно малом числе операций получать требуемую степень очистки;

- жидкостная экстракция позволяет использовать даже весьма малые различия в свойствах ниобия и тантала;
- возможно вовлечение в переработку бедного ниобо-танталового сырья с высоким содержанием сопутствующих примесей;
- требуется относительно простое оборудование;
- процесс малоэнергозатратен и позволяет легко получать чистые и высокочистые соединения;
- метод легко сочетается с другими, что важно, как в аналитической химии, так и в технологии [17].

Механизм экстракции соединений ниобия и тантала характеризуется прежде всего типом соединений, переходящих в органическую фазу. Для наиболее распространенного на практике случая экстракции нейтральными кислородсодержащими экстрагентами извлечение проводят в виде комплексных кислот общей формулы HNb(Ta)F_6 по гидратно-сольватному механизму.

Если закономерности экстракции ниобия и тантала хорошо изучены, то экстракция сопутствующих им элементов в сырье мало исследована. Это относится в частности к экстракции фторидных комплексов сурьмы. Большое значение для разработки рациональных режимов экстракционного процесса очистки ниобия и тантала от сурьмы имеют данные по состоянию данных элементов в водных и органических растворах. Однако данные по экстракции сурьмы(III) и сурьмы(V) из фторидных растворов в литературе практически отсутствуют, как и данные по изучению экстракции сурьмы в присутствии ниобия и тантала, а также данные по составу извлекаемых комплексов сурьмы.

Экстракционные процессы в технологии ниобия и тантала также условно делят на экстракцию из растворов, содержащих фторидные комплексы редких элементов и плавиковую кислоту, и процессы экстракции из растворов, не содержащих фторид-ион [8] (обычно из солянокислых или серноокислых растворов).

Для экстракционного получения соединений используются главным образом фторидные растворы. Ниобий и тантал образуют в водном растворе устойчивые, хорошо растворимые и заметно отличающиеся по химическим свойствам фторидные комплексы. Фторидные растворы благоприятны для экстракции ниобия и тантала и очистки их от сопутствующих примесей [19].

Среди различных водных растворов наиболее реальными для технологии экстракции тантала и ниобия после фторидных растворов можно рассматривать

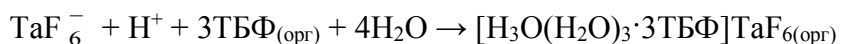
сернокислые. Это связано с широким применением серной кислоты в технологии редкометалльного сырья [17]. Попытка отделить ниобий и тантал из сернокислых растворов – это стремление уйти от дорогого и высокотоксичного фтора в технологии и одновременно желание упростить утилизацию сбросных растворов после извлечения редких металлов [23]. При нефторидных исходных растворах металлов рекомендуют использовать предварительную экстракционную конверсию ниобия и тантала во фторидные комплексы. В случае использования низкоосновных нейтральных кислородсодержащих экстрагентов – метилизобутилкетона (МИБК), циклогексанона (ЦГН), ОКЛ-1 – эффективна реэкстракция водой [62].

Ниоботанталовое сырье обычно вскрывают плавиковой кислотой, как правило, с добавлением других минеральных кислот, чаще всего серной. Колумбит, являющийся одним из основных видов сырья, лучше растворяется в смеси $\text{HF} + \text{HNO}_3$. Выбор технологии вскрытия предопределяет кислотный состав водного раствора, направляемого на экстракцию. Проведение экстракции непосредственно из фторидных растворов не эффективно. Добавление других минеральных кислот (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl) позволяет значительно повысить коэффициенты распределения и показатели разделения тантала и ниобия. Экстракцию и разделение тантала и ниобия эффективнее вести из фторидно-сернокислотных растворов, т.к., во-первых, присутствие серной кислоты улучшает вскрытие концентратов, а, во-вторых, введение серной кислоты в экстракционную систему позволяет в несколько раз снизить соотношение $V_o:V_v$ [63]. При переработке бедного (по содержанию тантала и ниобия, но не по наличию большого количества разнообразных элементов) сырья возможна экстракция тантала и ниобия из полученных фторидных растворов тантала и ниобия без добавления других минеральных кислот. Наличие в растворе в достаточной концентрации Ti , Si , Zr или Fe в виде их фторметаллатных кислот способствует росту извлечений элементов [64]. Основным поставщиком H^+ -ионов в отсутствие добавок других минеральных кислот являются фтортитановые кислоты, преимущественно H_2TiOF_4 [65]. Зависимость извлечения ниобия от соотношения $V_o:V_v$ является практически линейной [63]. Обычно разделение и выделение тантала и ниобия осуществляют из растворов HF , $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{HF} + \text{HNO}_3$ [19]. Из растворов после выделения тантала ниобий легко экстрагируется за счет добавления фтористоводородной и серной кислот до содержаний $\text{HF}_{\text{своб.}} = 150 \text{ г/л}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 = 500\text{-}600 \text{ г/л}$ [63].

Важными для технологии экстракции ниобия и тантала являются нейтральные кислородсодержащие экстрагенты (спирты, кетоны, простые и сложные эфиры,

сульфоксиды) [66]. Среди них лучшими оказались метилизобутилкетон (МИБК) и ТБФ. Также для экстракции ниобия и тантала могут быть использованы другие доступные и дешевые кетоны: циклогексанон и метилфенилкетон [67]. Интерес для практического использования в качестве экстрагентов представляют и длинноцепочечные алифатические спирты, характеризующиеся невысокой растворимостью в водных растворах и обеспечивающие требуемую скорость расслаивания контактирующих фаз [68]. Способность данных спиртов извлекать ниобий и тантал уменьшается с увеличением длины углеводородного радикала [68]. Из фторидно-серноокислотных растворов тантал и ниобий извлекаются, как и в случае с чаще используемыми ТБФ и ОКЛ-1, в виде комплексных кислот HMeF_6 [68].

Тантал хорошо экстрагируется ТБФ и МИБК из слабокислых и сильнокислых растворов, а ниобий – только при концентрации $\text{HF} > 4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Объясняется это присутствием ниобия в слабокислых растворах в составе оксофторидных ионов. При высокой концентрации HF тантал и ниобий присутствуют в растворах в виде комплексных кислот HTaF_6 , HNbF_6 , H_2TaF_7 и H_2NbF_7 . Реакцию экстракции можно описать уравнением [16]:



Коэффициенты распределения некоторых элементов возрастают ($D \geq 1-10$) при снижении концентрации HF и (или) увеличении содержания добавляемой кислоты, особенно в системе $\text{HF} + \text{HCl}$, реже в системах $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$ и $\text{HF} + \text{HNO}_3$, что объясняется различной прочностью комплексов элементов. Значительная разница в экстракции ниобия, тантала и примесей лежит в основе схем получения соединений ниобия и тантала как технической, так и высокой степени чистоты [19].

Основной причиной низкого извлечения многих элементов из фторидных сред является высокий отрицательный заряд их фторидных комплексов [55]. Во фторидных комплексах элементы проявляют максимальное координационное число, а чем больше заряд аниона, тем хуже он экстрагируется. Если же образуются однозарядные анионные фторидные комплексы, то они вследствие своего небольшого размера меньше нарушают структуру воды. Кроме того, вследствие слабости фтороводородной кислоты активность воды меньше, чем в растворах других кислот, что также ведет к уменьшению извлечения [19].

При экстракции из нефторидных растворов Nb и Ta большой интерес приобретают ионообменные экстрагенты: триалкиламины, первичные амины, ЧАО, амидоамины, производные фосфоновой кислоты, алкилфосфорные кислоты и их тиопроизводные,

карбоновые кислоты [67]. Помимо доступности экстрагента важное значение для практики имеют экологические и экономические факторы, в частности стоимость потерь экстрагентов. Следует отметить, что при получении высокочистых соединений ниобия и тантала на практике применяют только фторидные растворы.

В конце прошлого века реальный рынок экстрагентов для ниобия и тантала пополнился за счет спиртов. Это – ОКЛ-1 и его изомеры, которые находят применение при переработке колумбито-танталитов в промышленном масштабе [69]. ОКЛ-1 позволяет получить высокочистые соединения тантала и ниобия при экстракции из фторидных или фторидно-сернокислотных растворов, полученных от переработки как колумбито-танталитов, так и лопарита [70]. Использование ОКЛ-1 и ЦГН эффективно и при получении высокочистого гептафтортанталата калия [1]. По экстракционной способности ОКЛ несколько уступает МИБК и ЦГН. Изомеры ОКЛ-1 близки по экстракционным свойствам и обладают более высокой устойчивостью в условиях экстракции из фторидных растворов – по сравнению с другими НКСЭ. В работе [7] исследованы экстракционные свойства ОКЛ-1, ОКЛ-2 и *изо*ОКЛ.

Различие в экстрагирующей способности ОКЛ и ТБФ наиболее сильно проявляется при дефиците ионов водорода (концентрация H_2SO_4 или H_2SiF_6 менее $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$): ОКЛ-1 в отличие от ТБФ плохо извлекает не только ниобий (HNbF_6), но и тантал (HTaF_6). В системах с ОКЛ необходимо поддерживать более высокую, чем для ТБФ, концентрацию кислот – поставщиков ионов водорода. С технологической точки зрения при получении чистых соединений тантала и ниобия из растворов с высоким содержанием примесей предпочтительнее использовать ОКЛ-1, а не ТБФ [71].

ТБФ нашел широкое применение в качестве экстрагента неорганических веществ в радиохимии, аналитической химии, химической технологии [55, 72, 73]. Но при выборе условий его применения важную роль играют вопросы его устойчивости. Продукты гидролиза ТБФ, главным образом дибутил- и монобутилфосфорные кислоты, могут оказывать значительное влияние на распределение металлов, ухудшать селективность экстракционных систем, способствовать появлению осадков и «бород» на границе раздела фаз и затруднять реэкстракцию металлов [73, 74]. В работе [75] показано, что при контакте с кислыми растворами происходит частичное разрушение ТБФ, обычно связываемое с последовательным гидролизом эфира вплоть до ортофосфорной кислоты. Гидролиз на всех стадиях сопровождается образованием бутанола. Также, взаимодействуя с кислыми растворами, образует и другие соединения, в случае фторидных сред – фтористый бутил. Также в работе [75] выяснено, что при контакте с фторидно-

серноокислыми растворами, ТБФ подвергается процессам гидролиза и фторирования, в результате чего в экстрактах обнаруживаются фосфорная и бутилфосфорные кислоты, а также продукты их фторирования. С увеличением основности экстрагентов и повышением извлечения элементов реэкстракция водой ухудшается и для выделения металлов из экстрактов используют растворы фторида аммония. В то же время из водных реэкстрактов осаждаются гидроксиды с низким содержанием фтора. Описаны случаи улучшения реэкстракции при дополнительном или самопроизвольном нагревании раствора при его частичной нейтрализации [76].

Широкое применение жидкостной экстракции в гидрометаллургии обусловило разработку методов очистки от органических примесей водных растворов, образующихся на экстракционном переделе (рафинаты, реэкстракты, промывные воды) [77]. Рост экологических проблем диктует необходимость разработки замкнутых технологических циклов с минимизацией объемов сточных вод, а также твердых и газообразных отходов. Наиболее массовым объектом экстракционного передела, требующим очистки от органических примесей, являются так называемые рафинаты, т.е. водные растворы, образующиеся после извлечения из них металлов в органическую фазу. В дальнейшем рафинаты вместе с промывными водами обычно поступают в слив. Химический состав органических примесей в водной фазе зависит от типа конкретной экстракционной системы, содержащей различные органические экстрагенты, модификаторы и растворители. Суммарное загрязнение органикой водных растворов разделяется на: собственно, химическое загрязнение за счет растворимости и коллоидного образования и физическое, связанное с эмульгированием, механическим уносом органических частиц. Методы очистки растворов, соответственно, также делятся на химические и физические. К химическим методам относят нейтрализацию, окисление, восстановление [78]. К физическим относят различные механические способы и термические методы переработки отходов – солевое, камерное сжигания, пиролиз [78]. К примеру, процесс очистки от нефтепродуктов включает, как правило, стадии механической и физико-химической очистки, которые в совокупности позволяют произвести удаление загрязнений до требуемого уровня [79]. Из существующих методов очистки нефтесодержащих вод наибольший интерес представляет фильтрование в сочетании с сорбцией, тем более что оба процесса могут происходить на одном материале [80].

Частичное уменьшение физических загрязнений водной фазы достигается установкой специальных ловушек-отстойников и деэмульгаторов [77]. Некоторый эффект дает также барботаж раствора сжатым воздухом или паром, применение центрифуг,

фильтрации через различные пористые материалы [77]. Органические примеси, попавшие в раствор за счет химических потерь, могут быть удалены только с помощью сорбции, осаждения, коагуляции и т.д. [77]. Глубокая очистка сточных вод от примесей ТБФ достигается применением комплексных процессов физико-химической обработки растворов [77]. Составной частью таких систем является длительный отстой очищаемого раствора в деэмульгаторе с последующим извлечением органики в сорбционной колонне, заполненной каменноугольным шлаком, углями-сорбентами некоторых марок [81] или отходами металлургического производства [77], регенерацию сорбентов проводят перегретым паром. В работе [77] рассматривается очистка сернокислых рафинатов от примесей третичных аминов при адсорбции известью в процессе нейтрализации растворов. Показано, что такой метод очистки перспективен как в случае чисто известковых, так и комбинированных осадителей для глубокой очистки различных водных систем от органических загрязнений [77]. Иногда вместо стадии сорбции на угле применяются и флотационные колонны, обеспечивающие степень очистки до 90% [82]. В работе [83] изучена кинетика дробления капель три-н-бутилфосфата до микронного и субмикронного размера, установлено распределение этих капель по радиусам и объемам, а также изучена кинетика их гетероадагуляции на углеродной ткани при различных интенсивностях вращения ротора гетероадагулятора. Процесс осветления мутных рафинатов, получаемых после экстракции ТБФ состоит из седиментации и гетероадагуляции микрокапель [83]. Более высокая очистка достигается за счет правильного подбора материала для гетероадагуляции и рациональной организации водных потоков [83]. В течение 10 мин удается очистить воду от микрокапель ТБФ диаметром 0.8-8.0 мкм на 95-96% за одну стадию [83]. В работе [84] изучен процесс укрупнения микрокапель компрессорного масла ХА-30 на углеродной ткани. В работе [85] исследована гидродинамика барботаж в колонном флотаторе при диспергировании воздуха с использованием микропористых мембран и эффективность очистки гальваностокос с помощью мембранной флотации.

Применение волокнистых материалов в несколько раз ускоряет процесс гетерогенной гидродинамической коагуляции микрокапель масле, что делает разработанный метод исключительно перспективным при создании непрерывных малоступенчатых аппаратов [86]. Микроскопические капли вырастают до размеров, которые легко всплывают за первые 10 мин на 60-80%. Ускорение процесса укрупнения капель может достигать фактора 200-1000 по сравнению с седиментацией. Процесс можно ускорить еще в 3-5 раз, если применить в качестве коагулятора-коалесцентора

волоконный материал [86]. Никаких дополнительных химических реагентов не используется. Работа аппаратов полностью основана на гидродинамических (не центробежных) эффектах [86]. Тип волокнистого материала играет решающую роль. Метод позволяет в некоторых случаях очистить воду за 15 мин на 91-99%, не прибегая к фильтрации воды сквозь ткань, что обуславливает ее быструю и полную регенерацию [86]. Ультразвуковая активация позволяет увеличить степень очистки воды от нефтепродуктов на 150-300% [87]. Авторами [87] разработан метод очистки сточных вод от нефтепродуктов и тяжелых металлов с использованием в качестве реагента гальванокоагулянта. Для реализации применяется проточный аппарат барабанного типа – гальванокоагулятор [87].

Требования к эффективности очистки сточных вод влекут за собой применение сложных, не всегда экономически оправданных технологических решений, внедрение которых требует привлечения значительных финансовых средств. В следствие этого приобретают большое значение мероприятия, направленные на совершенствование отдельных технологических процессов водоочистки и устройств систем по их осуществлению, не требующих сложного обслуживания [88].

Выбор промышленного экстрагента определяется компромиссом между многочисленными, зачастую противоречивыми требованиями [19]. Среди них наиболее важными являются экстракционная и реакционная способность, селективность, вязкость, межфазное натяжение, плотность, токсичность и стоимость. В значительной степени удовлетворяющими этой совокупности требований оказались МИБК, ТБФ, ОКЛ и ЦГН, что подтверждает практика использования их в производстве соединений ниобия и тантала.

1.3.1. Коллективная и селективная экстракция

Разделение и очистку ниобия и тантала проводят по двум различным принципиальным схемам. Наиболее распространенным является вариант коллективной экстракции, по которому из сильноокислых растворов извлекают ниобий и тантал [89]. Органическую фазу, содержащую сумму металлов, отмывают от примесей раствором HF и (или) минеральной кислоты (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl). Разделение тантала и ниобия осуществляют путем отмывки ниобия из очищенного от примесей экстракта раствором минеральной кислоты, после чего реэкстрагируют тантал.

По второму варианту разделение тантала и ниобия проводят на стадии экстракции, т.е. осуществляют последовательное выделение металлов – метод селективной экстракции

[90]. Сначала из слабокислых растворов извлекают тантал, затем после регулирования кислотности водной фазы экстрагируют ниобий. Экстракты отмывают от примесей. Этот вариант является более универсальным, пригоден для переработки сырья с широким соотношением тантала и ниобия. Вариант селективной экстракции наиболее удобен с точки зрения управления параметрами технологического процесса и является экономически более выгодным [19]. Для его реализации необходимым условием является минимальное содержание свободной HF в исходных растворах перед экстракцией тантала. Наиболее простым способом снижения концентрации является разбавление растворов [91]. В работе [91] установлено, что после разбавления в 2-3 раза реализуются условия, при которых за одну ступень экстрагируется 85-86% тантала и всего 14-16% ниобия. За счет введения операции упаривания достигается хороший эффект – при упаривании отгоняется избыток кислоты, а затем проводят разбавление [91]. В работе [91] были исследованы осадки, полученные при осаждении фторидов кальция и РЗЭ из растворов, поступающих на экстракцию, но оценка потерь в процессе осаждения целевых компонентов – тантала и ниобия – не проводилась, как и изучение осажденных фторидов при добавлении других соединений РЗЭ или их смеси. Между тем при вскрытии редкометалльного концентрата для достижения полноты перехода элементов в раствор требуется достаточно большой избыток кислот, особенно HF [30, 92]. В промышленности были реализованы оба варианта экстракционных схем: коллективной и селективной экстракции ниобия и тантала.

1.3.2. Получение высокочистых соединений тантала и ниобия

В ИХТРЭМСКНЦ РАН разработана технология высокочистых соединений ниобия и тантала из редкометалльного сырья Кольского полуострова, включающая экстракционное разделение и глубокую очистку ниобия и тантала.

В таблице 1.3 представлены концентрации примесей, которые достигаются при экстракционном получении тантала и ниобия.

Примеси на таком уровне обычно не образуют новых фаз (становятся примесями внедрения или замещения) [93]. Экстракционное разделение тантала и ниобия с одновременной очисткой от примесей других элементов (Si, Ti, Fe, Mn, W, Sn и др.) обычно ведут из растворов, содержащих фтористые соединения тантала и ниобия, плавиковую и серную кислоты. В присутствии HCl повышается экстракция ряда примесей, особенно железа [19].

Таблица 1.3 – Концентрации примесей, в высокочистых соединениях тантала и ниобия.

Анализируемое вещество	Содержание примесей, 10^{-4} мас. %						
	Mg	Mn	Pb	Cu	Cr	Sn	Ni
Nb ₂ O ₅	<3	<2	<5	<2	<5	<5	<7
Ta ₂ O ₅	<2	<2	<4	<2	<4	<4	<4
Анализируемое вещество	Содержание примесей, мас. %						
	Co	Ti	Al	Ca	Mo	V	Fe
Nb ₂ O ₅	<5	<1	<3	1	<7	<5	1
Ta ₂ O ₅	<4	<1	<5	<0,4	<0,4	<4	<4

На сегодня лучшим вариантом отечественного экстрагента для получения высокочистых соединений ниобия и тантала по совокупности показателей является ОКЛ-1. ОКЛ-1 имеет растворимость в воде 0.05 мас. %, температуру кипения 195°C, вспышки 81°C. ОКЛ-1 и его изомеры устойчивы при длительном (более трех месяцев) контакте в условиях экстракции редких металлов и сохраняют при этом высокую экстракционную способность по отношению к ниобию и танталу, что является их достоинством по сравнению с другими известными экстрагентами [94]. На рисунке 1.2 приведена схема переработки раствора, получаемого разложением танталита. При переработке колумбита, характеризующегося низким содержанием тантала, его экстракцию проводят при меньшем значении $V_o:V_v$, чем для танталита; остальные технологические параметры схемы остаются практически без изменений [95].

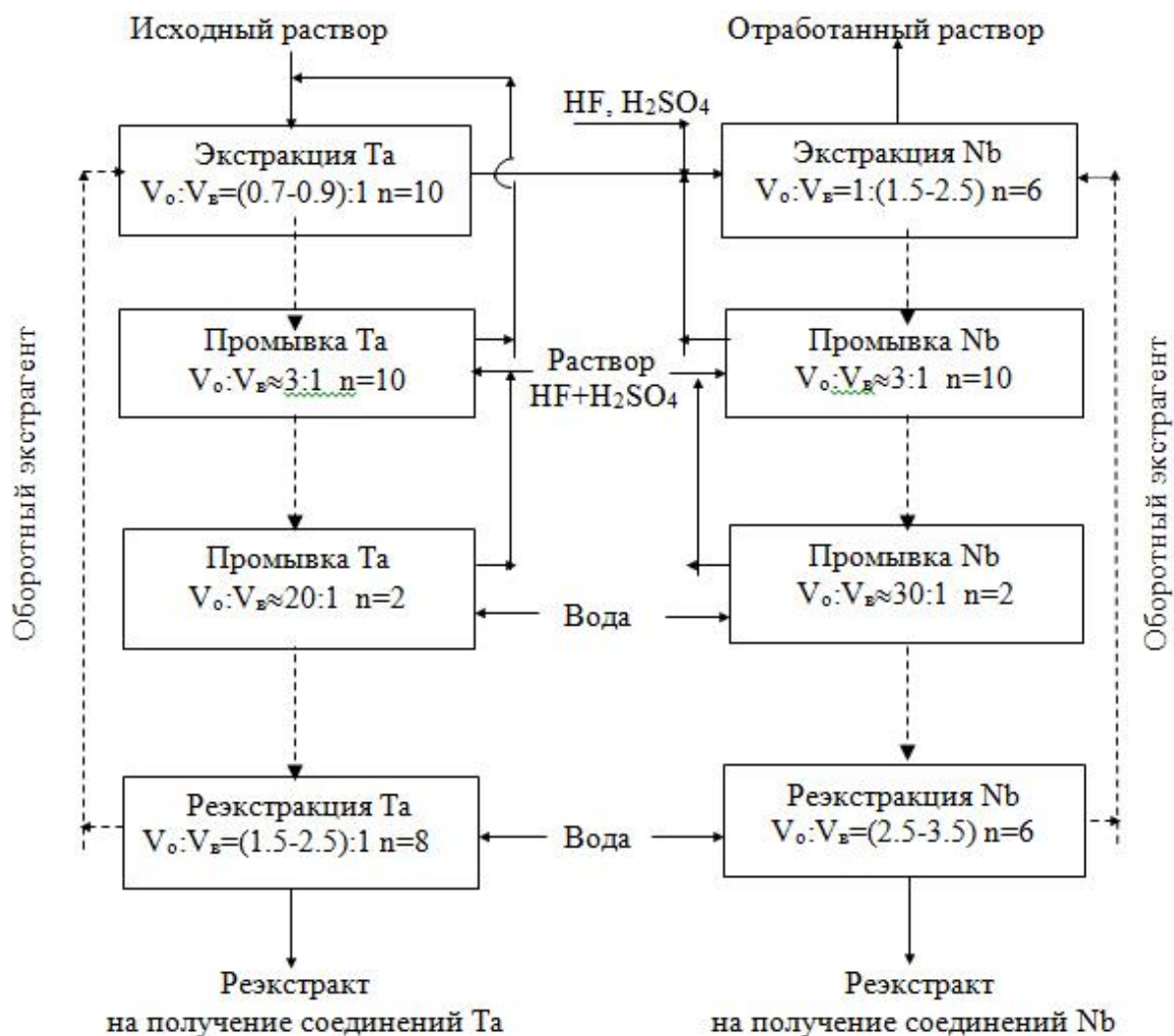


Рисунок 1.2 – Схема получения высокочистых соединений тантала и ниобия экстракцией ОКЛ-1 [95].

Данные, характеризующие экстракцию и разделение тантала и ниобия октанолом, приведены в таблице 1.4 [7]. В качестве исходных используются растворы, полученные разложением танталита смесью фтороводородной и серной кислот. Наилучшее разделение тантала и ниобия достигается при минимальном содержании HF и концентрации H₂SO₄ около 200 г/л, а экстракция ниобия достаточно полно протекает при концентрации HF_{своб.} ≥ 150 г/л и H₂SO₄ > 500 г/л. Увеличение концентрации целевых компонентов в исходном растворе и/или уменьшение значения $V_o:V_e$ слабо влияют на извлечение тантала, но существенно снижают соэкстракцию ниобия, улучшая разделение этих элементов. Из раствора после выделения тантала высокое извлечение ниобия достигается за счет добавления HF и H₂SO₄. При этом коэффициенты распределения HF и H₂SO₄ в зависимости от состава водных растворов изменяются в пределах 0.17-0.53 и 0.0004-0.24 соответственно. Устойчивость исследованных экстрагентов при длительном контакте с фторидно-сернокислыми растворами увеличивается в ряду ЦГН<ТБФ<ОКЛ-1[96].

Таблица 1.4 – Экстракция и разделение тантала и ниобия ОКЛ-1[7].

Содержание в исходном водном растворе, г/л				$V_o:V_v$	Извлечение, %	
Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	HF	H ₂ SO ₄		Ta	Nb
15	34	115	100	1:1	68.4	6.0
15	34	115	200	1:1	89.4	26.7
73	82	115	200	0,8:1	84.3	7.4
24	60	150	200	1:2	84.2	10.6
24	60	150	250	1:2	70.2	24.4
-	46	192	630	1:1,5	-	90.0
-	139	398	550	1:1	-	93.6

Различие в экстрагирующей способности ОКЛ-1 и ТБФ наиболее сильно проявляется при дефиците ионов водорода (концентрация H₂SO₄ или H₂SiF₆ менее 1 моль·л⁻¹): ОКЛ-1 в отличие от ТБФ практически не извлекает не только фторониобиевую кислоту HNbF₆, но и лучше экстрагирующуюся фторотанталовую кислоту HTaF₆. Соответственно в системах с ОКЛ-1 для обеспечения высоких извлечений тантала и ниобия необходимо поддерживать более высокую, чем для ТБФ, концентрацию кислот-поставщиков ионов водорода.

При содержании HF_{своб.} близкой к 0 для фторидных растворов тантала и ниобия в отсутствие серной кислоты достигается очень хорошее разделение тантала и ниобия: при экстракции тантала за одну ступень 80-90% соизвлечение ниобия составляет всего 5-8%. При извлечении тантала 90% за одну ступень в непрерывном противоточном процессе и количестве ступеней экстракции n=6 извлечение на каскаде составляет 99,9998%, что отвечает содержанию Ta₂O₅ в Nb₂O₅ (в водной фазе) менее 0,001 мас. % [63].

Введение тантала или ниобия в промывные растворы способствует увеличению содержания редких металлов в экстракционной системе и переходу примесей из органической фазы в водную, то есть улучшает разделение ниобия и тантала. В качестве промывных растворов можно использовать реэкстракты либо растворы, получаемые растворением пентаоксидов в HF [17]. Для предотвращения образования осадков в экстракционных системах при промывке экстрактов тантала рекомендуется использовать кислые водные растворы, не содержащие катионов калия и натрия, т.к. такая промывка приводит к избирательному выделению различных фтортанталатов и оксофтортанталатов [97]. Соединения, образующиеся в случае контакта фторидных ниобиевых растворов и растворов с катионами натрия и калия в работе [97] не изучались.

В таблице 1.5 приведено содержание примесей в полученных образцах пентаоксидов тантала и ниобия, найденное методами эмиссионного спектрального анализа (ИХТРЭМС КНЦ РАН, г. Апатиты) и искрового масс-спектрального анализа (ГИРЕДМЕТ, г. Москва) на масс-спектрометре JMS-01-BM2 фирмы JEOL (Япония) [94].

Таблица 1.5 – Содержание примесей в пентаоксидах тантала и ниобия в массовых частях на миллион (1ppm = 0.0001%)[94].

Примесь	Основа		Примесь	Основа		Примесь	Основа	
	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅		Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅		Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅
Na	≤0.6	<0.2	U	<0.8	<0.8	Ta	-	<50
K	<0.2	<0.2	Si	≤10	0.6	Bi	<0.7	<0.7
Cu	2-3	≤5	Ti	2-3	1	S	3-5	-
Be	<0.007	<0.007	Zr	≤0.3	<0.5	Cr	<10	1
Mg	<3	<3	Sn	<1	<1	Mo	<1	<6
Ca	≤10	<10	Hf	<1	<1	W	<2	<2
Zn	<10	<0.3	Pb	<2	<2	Cl	0.9-4	0.8
Sr	≤3	0.6	P	0.7-3	<0.5	Mn	<3	<0.1
B	0.1-0.3	<0.03	V	<0.1	<0.1	Br	4-5	8
Al	<5	<3	As	<0.08	0.6	Fe	4-6	<4
La	<0.4	<0.4	Nb	<20	-	Co	<0.2	<0.1
Th	<0.8	<0.8	Sb	<1	<1	Ni	<0.2	<0.2

В растворах, получаемых разложением танталита и колумбита, содержание сопутствующих элементов заметно меньше, чем в растворах от переработки лопарита. Данная схема была опробована для переработки растворов в одном из вариантов технологии лопарита. После вскрытия лопаритового концентрата азотной кислотой получают осадок гидроксидов тантала, ниобия и титана – гидратный кек. Последний растворяли во фтороводородной кислоте с получением раствора с высоким содержанием титана. Из фторидного раствора, после упаривания, проводили экстракцию тантала, затем добавляли HF и извлекали ниобий. Причем серную кислоту не вводили, т.к. роль поставщика ионов водорода играет кислота H₂TiOF₄. Используя последовательную промывку экстрактов раствором смеси HF и H₂SO₄ и затем водой, были получены высокочистые пентаоксиды тантала и ниобия [95].

Для растворов в отсутствие серной кислоты достигается очень хорошее разделение тантала и ниобия (рисунок 1.3): при реэкстракции тантала за одну ступень 80-90%

соизвлечение ниобия составляет всего 5-8%. Число ступеней экстракции может быть рассчитано по формуле Кремсера [98]:

$$\varphi = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon^{n+1} - 1},$$

где φ – неэкстрагированная часть вещества,

n – число ступеней на каскаде,

$$\varepsilon = \frac{y}{100 - y},$$

y – извлечение на одной ступени каскада, %.

Принимая степень экстракции тантала для одной ступени равной 90%, в непрерывном противоточном процессе при $n=6$ значение $\varphi=0.0000017$ или извлечение на каскаде 99.9998%, что отвечает содержанию Ta_2O_5 в Nb_2O_5 (в водной фазе) менее 0.001 мас.%. Указанные выше показатели достигаются за счет высоких значений $V_o:V_v$ (извлечение тантала 90% реализуется при $V_o:V_v \approx 7:1$), что ведет к возрастанию потоков рабочих растворов и расхода реагентов [99].

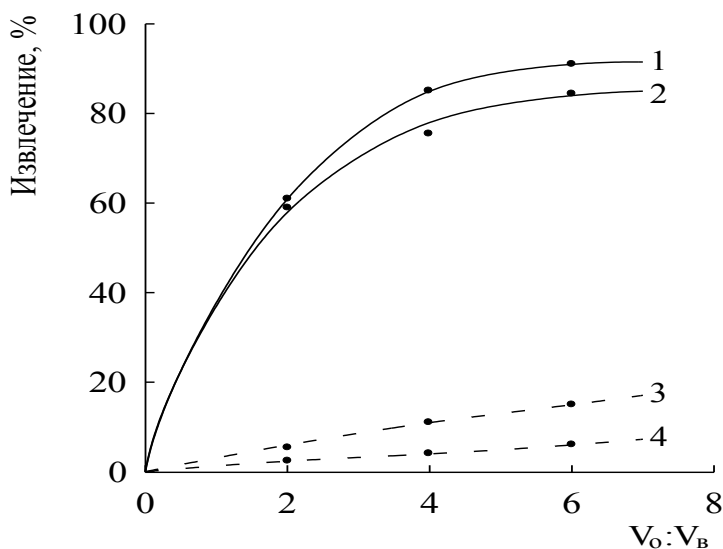


Рисунок 1.3 – Влияние $V_o:V_v$ на экстракцию тантала (1,2) и ниобия (3,4) из раствора состава (г/л): 70 Nb_2O_5 , 8 (1,3) или 70 (2,4) Ta_2O_5 , 0 $\text{HF}_{\text{своб.}}$ [99].

Введение в экстракционную систему серной кислоты позволяет в несколько раз снизить отношение $V_o:V_v$ (рисунок 1.4). Также присутствие серной кислоты улучшает вскрытие танталитокolumбитовых концентратов фтороводородной кислотой. Поэтому экстракцию и разделение тантала и ниобия предпочтительнее вести из фторидно-сернокислых растворов [99].

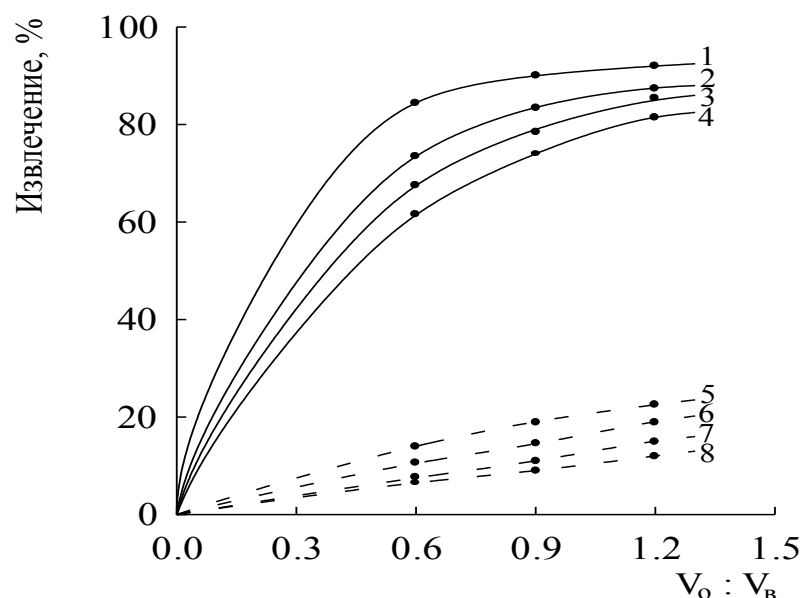


Рисунок 1.4 – Влияние $V_0:V_B$ на экстракцию тантала (1-4) и ниобия (5-8) из раствора состава (г/л): 70 Nb_2O_5 , 200 H_2SO_4 , 8 (1, 2, 5, 7) и 70 (3, 4, 6, 8) Ta_2O_5 , 0 (1, 3, 7, 8) и 20 (2, 4, 5, 6) $HF_{своб.}$ [99].

В отличие от концентрированных растворов тантала и ниобия, получаемых при переработке традиционного ниобо-танталового сырья – колумбитовых, танталитовых, пирохлоровых и микролитовых концентратов, растворы от переработки титанового сырья являются более разбавленными по ниобию и танталу (на один-два порядка) и содержат высокие концентрации примесей.

Наиболее широко распространенными макропримесями, сопутствующими танталу и ниобию, являются титан и железо в титанониобатах, кремний и цирконий в эвдиалите, олово в оловянных шлаках.

Существует множество литературных данных по очистке тантала и ниобия в процессе экстракции от кремния, титана, железа, марганца, вольфрама, олова и многих других элементов [19]. Как правило, при экстракции ниобия и тантала из фторидных растворов ТБФ и ОКЛ-1 сопутствующие им элементы остаются в водной фазе, что не осложняет процесс разделения и очистки. Наибольшие проблемы с очисткой будут представлять элементы, находящиеся с танталом и ниобием в одной группе Периодической системы элементов. Это мышьяк, сурьма и висмут. Данные по очистке тантала и ниобия от этих элементов в процессе экстракции практически отсутствуют. Можно предположить, что сурьма, обладая схожими свойствами с Ta и Nb, не отделяется в процессе экстракции, а переходит вместе с извлекаемыми металлами в органическую фазу.

Литературные данные, касающиеся экстракции сурьмы из фторидных растворов, практически отсутствуют, а имеющиеся упоминания противоречивы. Из хлоридных растворов сурьма(III) хорошо экстрагируется в виде $\text{H[SbCl}_4\text{]}$ [55]. Процесс экстракции трибутилфосфатом и реэкстракции водой Sb(V) исследован в работе [52].

В работе [100] экстракция сурьмы(III) из растворов фтороводородной кислоты изучена при использовании диэтилового эфира. Эфир извлекает сурьму плохо. Так, при экстракции $5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ HF}$ коэффициент ее распределения равен 0.003, а при извлечении из $20 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ HF}$ он составляет 0.067.

В работах [101-105] были изучены степень экстракции и коэффициент распределения сурьмы из фторидно-серноокислотных растворов, содержащих помимо примеси Sb(V) также примеси Cu(II) , Mn(II) , Co , Ni , Eu(III) , Cr(III) , Bi(III) , Si , Ti , P , Mo и W , при экстракции ТБФ и ЦГН. Для растворов состава $7.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ HF}$, $3.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ и $0.75 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ($V_o:V_v = 0.75:1$) коэффициент распределения сурьмы $D(\text{Sb})$ составил 3.8 для ТБФ и 4.6 для ЦГН, а для растворов состава $7.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ HF}$, $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ и $0.75 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ($V_o:V_v = 1:1$) – 1.39 для ТБФ и 2.54 для ЦГН. При введении в первый раствор $0.75 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ Nb}$ $D(\text{Sb})$ снижался до 1.9 (для ТБФ) и 2.2 (для ЦГН). При добавлении ко второму раствору $0.45 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ Ta}$ происходило уменьшение $D(\text{Sb})$ до 0.09 (для ТБФ) и 0.1 (для ЦГН). Взаимное влияние элементов и закономерности экстракции сурьмы из фторидно-серноокислотных растворов других составов в данных работах не изучались.

В работе [106] разделения ниобия и сурьмы(V) достигают путем окисления находящейся в растворе сурьмы(III) до сурьмы(V) путем добавления пероксида водорода. Далее осуществляется многостадийная жидкостная экстракция сурьмы(V) МИБК. Оптимальная кислотность раствора для данной операции определена авторами и составляет 3-10N. Рабочие растворы имели кислотность от 5-9N. Метод позволяет получить содержание сурьмы в конечном продукте порядке 25 ppm (0,01-0,03 г/л при концентрации ниобия в растворе 60-80 г/л). Но при экстракции сурьмы в органическую фазу происходит потеря ниобия – т.к. его значительная часть при этом соэкстрагируется с сурьмой (от 43% до 57% от исходного содержания Nb в растворе [106]). Данный способ не позволяет снизить концентрацию примеси до значений, предъявляемых к высокочистым соединениям (суммарное содержание суммы всех примесей в высокочистых оксидах ниобия и тантала не должно превышать 40 ppm), предполагает дополнительные операции с раствором, идущим на экстракцию – добавку дополнительного реагента (пероксида

водорода) и, как следствие, разбавление данного раствора, а также в процессе удаления сурьмы из ниобиевой водной фракции происходит большая потеря целевого компонента.

Авторы патента [107] предлагают восстанавливать сурьму(V) из раствора до металлической сурьмы путем добавления восстанавливающих агентов, в качестве которых выбраны порошки цинка, алюминия и железа. Авторы варьируют температуру процесса и время, в результате чего сурьма, содержащаяся в растворе, осаждается на частицах восстанавливающего агента, а затем проводится фильтрация. Изучались растворы с содержаниями сурьмы(V) от 0,1 до 5-10 г/л. В работе отмечено, что таким же образом из раствора выводится и содержащийся там мышьяк. Но если мышьяк при исследуемых температурах и времени процесса восстанавливается и удаляется из раствора, то процесс восстановления сурьмы может носить обратимый характер и условия восстановления ограничены узким набором температур и времени. Поведение целевых компонентов (Ta и Nb) при введении операции восстановления сурьмы к технологическому процессу в работе не рассмотрены.

В вышеприведенных патентах отмечается проблема отделения примеси сурьмы из фторидных растворов тантала и ниобия.

К числу распространенных материалов, широко применяемых в лазерной технике, в оптических запоминающих средах, акусто- и оптоэлектронике относятся материалы на основе оксидных соединений ниобия и тантала, важнейшими из которых являются сегнетоэлектрические монокристаллы ниобата и танталата лития (LiNbO_3 и LiTaO_3). Физические характеристики материалов на основе монокристаллов ниобата и танталата лития, особенно оптические, в значительной степени определяются особенностями формирования многочисленных дефектов в различных подрешетках структуры. Дефекты обусловлены незначительными изменениями основного состава или присутствием малых количеств примесей. Причем уже при концентрациях примесей на уровне десятых и сотых долей мас.% могут существенно изменяться диэлектрические и оптические свойства кристалла [108].

Высокие требования предъявляются к высокочистым соединениям ниобия и тантала по содержанию в них примесей. Оксиды тантала и ниобия являются главными исходными компонентами для производства монокристаллов танталата и ниобата лития, которые широко используются при изготовлении высокочастотных и высокотемпературных преобразователей, инфракрасных детекторов, лазерных модуляторов, оптических волноводов, высокочастотных фильтров и других устройств [109]. Поиск пути повышения оптической однородности и лазерной прочности кристаллов

ниобата лития составляет одну из важнейших задач [12]. Поликристаллические компоненты должны отвечать определенным требованиям, соответствие которым обеспечивает выращивание гомогенных нерастрескивающихся кристаллов. Суммарное содержание суммы всех примесей в высокочистых оксидах ниобия и тантала не должно превышать 40 ppm. Эффект влияния примесей на качество монокристаллов хорошо виден на примере следующих данных: при увеличении концентрации примеси кремния с 2 до $4 \cdot 10^{-6}$ относительная величина дефектов в виде пор резко возрастает и достигает 30% [109]. К числу наиболее трудноотделимых примесей относится сурьма, входящая в пятую группу элементов, как ниобий и тантал. Даже малые концентрации примеси сурьмы повышают дефектность кристаллической решетки и склонность кристаллов ниобата и танталата лития и др. к трещиноватости. Поэтому на наш взгляд вопрос изучения селективной экстракции тантала и ниобия с одновременной очисткой от сурьмы имеет как научный, так и практический интерес.

Заключение

Из рассмотренных литературных данных следует, что фторидная система является селективной для Ta и Nb. Разработаны экономически эффективные технологические схемы извлечения Ta и Nb из фторидно-серноокислых растворов, основанные на экстракции НКСЭ, основными из которых являются МИБК, ЦГН, ТБФ, ОКЛ. По экстракционной способности ТБФ превосходит кетоны и спирты, но при его использование сложнее получать высокочистые соединения Ta и Nb, вследствие худшей селективности и загрязнения продукции лимитируемой примесью фосфора. Последняя присутствует в продукции за счет растворенного экстрагента и продуктов разрушения ТБФ, прежде всего продуктов его гидролиза. Наличие продуктов разрушения ТБФ приводит к дополнительному ухудшению селективности системы. Неудовлетворительным является устойчивость многих традиционных экстрагентов в условиях выделения Ta и Nb.

Многие из новых рекомендуемых экстрагентов являются малодоступными или обладают недостатками, препятствующими их применению. К таким недостаткам относятся пожарная опасность, высокая вязкость, плотность, растворимость в водных растворах, токсичность, стоимость.

Благоприятный комплекс характеристик имеют ОКЛ-1 и ТБФ, использованные для экстракции Ta и Nb из богатого сырья. К настоящему времени октанолы нашли применение в технологии переработки колумбито-танталитовых концентратов в Китае. Работами ИХТРЭМС показана принципиальная возможность использования октанолов

для извлечения Ta и Nb из растворов переработки титано-ниобатов – более бедного редкометалльного сырья.

Вместе с тем существует необходимость изучения устойчивости фторидных растворов. Сопоставительная экстракция ОКЛ-1 и ТБФ Nb, Ta, Ti и других примесных элементов, присутствующих в ниобо-танталовом сырье, остается недостаточно изученной. Свойства октанолов, характеризующие их экстракционную способность по отношению к Ta, Nb и другим компонентам системы, также требуют дополнительного изучения. Данные по растворимости октанолов известны только для воды, тогда как экстракцию проводят из водных растворов, содержащих переменные количества кислот и солей. При этом растворимость ОКЛ должна заметно меняться.

Требуют уточнения и проверки в модельном масштабе условия экстракции Ta и Nb применительно к водным растворам переработки бедного и богатого ниобо-танталового сырья. Отсутствуют данные по поведению минеральных кислот и ряда примесных элементов, включая трудноотделимую примесь Sb в некоторых колумбито-танталитах, при экстракции Ta и Nb. По аналогии с исследованными экстракционными системами для других НКСЭ можно полагать, что Sb извлекается ОКЛ-1 и ТБФ по гидратно-сольватному механизму, как Ta и Nb, но требуется подтверждение таких данных.

Для получения качественной редкометалльной продукции важную роль играет метод жидкостной экстракции, который позволяет не только извлечь ценные компоненты из растворов, но и разделить их, а также отделить от большого числа примесей. Одной из нерешенных проблем является очистка оксидов металлов от примеси Sb. Сурьма широко распространена в месторождениях, как сурьмяных, так и полиметаллических. В связи с этим её присутствие в промежуточных и конечных продуктах вполне вероятно. Так, сурьма в силу сходства химических свойств с Ta и Nb сопровождает эти элементы на всех стадиях технологического процесса переработки лопарита и перовскита, в результате чего конечные продукты содержат Sb в качестве примеси на уровне от 20 до 100 ppm. Проведение исследований, результаты которых послужат усовершенствованию технологии получения соединений Nb и Ta практически свободных от примеси Sb и расширению областей их использования для получения изделий гражданского и оборонного назначения – задача актуальная и важная.

В соответствии с вышеизложенным, целью настоящей работы было изучение форм нахождения Sb во фторидных водных растворах, как индивидуальных, так и содержащих Ta и Nb, и органических экстрактах; изучение закономерностей экстракции Ta, Nb и Sb в присутствии неорганических кислот; определение технологических параметров основных

операций технологии – режимов экстракции, промывки и реэкстракции; исследование и сопоставление некоторых свойств ОКЛ-1 и ТБФ (растворимости в растворах кислот, устойчивости при экстракции Ta, Nb и Sb); выявление условий разделения Ta, Nb и Sb в процессе экстракции и разработка и обоснование малоотходной технологической схемы получения чистых соединений Ta и Nb экстракцией н-октанолом (ОКЛ-1) и трибутилфосфатом (ТБФ) при гидрометаллургической переработке нетрадиционного бедного и богатого редкометалльного сырья.

2. МЕТОДЫ, МЕТОДИКИ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Сложность изучаемых систем предопределила необходимость применения комплекса химических и физических методов исследования. Экспериментальные результаты, представленные в практической части настоящей работы, были получены с использованием химического, рентгенофазового, кристаллооптического анализов, ИК-спектроскопии, электронной сканирующей микроскопии, масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопии, а также метода ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах ^{19}F и ^{121}Sb .

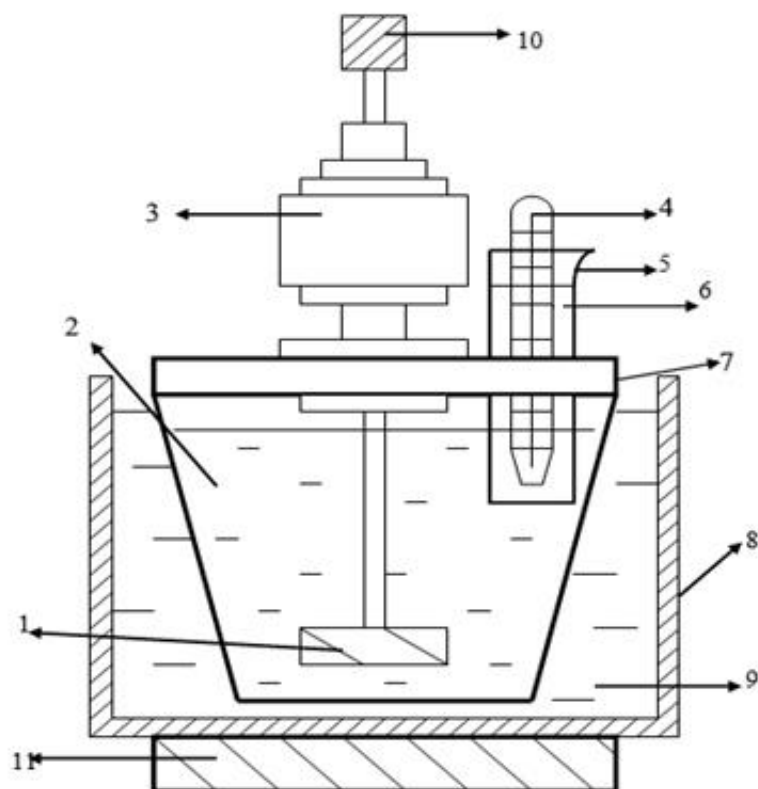
2.1. Объекты исследования

Для приготовления растворов использовали оксиды ниобия, тантала, сурьмы и гидроксиды ниобия и тантала в степени окисления +5, а также оксид титана(VI) и солей РЗМ(III). Характеристика исходных продуктов и реагентов приведена в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Характеристика исходных продуктов и реагентов, использованных для приготовления исходных растворов.

Реагент	Характеристика реагента	Реагент	Характеристика реагента
Ta_2O_5	всч	Yb_2O_3	хч
$\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	хч	TiO_2	хч
Nb_2O_5	всч	HF (70%)	осч
$\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	хч	H_2SO_4 (92,5-94%)	хч
Sb_2O_5	ч	NaF	хч
LaCl_3	хч	KF	хч
Ce_2O_3	хч	NH_4F	хч
Sm_2O_3	хч		

Приготовление фторидных растворов тантала, ниобия и сурьмы проводили на специальной установке (рисунок 2.1).



- (1 – лопасть мешалки, 2 – исследуемый раствор, 3 – гидрозатвор,
 4 – термометр, 5 – полиэтиленовый цилиндр, 6 – глицерин,
 7 – фторопластовый стакан с завинчивающейся крышкой, 8 – термостат,
 9 – вода, 10 – мешалка, 11 – электрическая плитка)

Рисунок 2.1 – Установка для приготовления фторидных растворов.

Составы концентрированных фторидных растворов ниобия, тантала, титана и сурьмы, а также хлоридных растворов РЗМ, полученные из исходных реагентов, приведены в таблице 2.2. Рабочие растворы готовили смешением исходных концентрированных растворов с растворами соли разбавлением водой до требуемых концентраций.

Таблица 2.2 – Состав исходных фторидных растворов ниобия, тантала, титана и сурьмы.

Концентрация, моль·л ⁻¹					F:Me(мольное)
Ti (IV)	Nb (V)	Ta (V)	Sb (V)	F ⁻	
8.1	-	-	-	41.2	5.09
-	5.7	-	-	38.0	6.67
-	-	5.1	-	35.3	6.69
-	-	-	1.340	12.8	13.36

Для изучения состава комплексов Ta, Nb и Sb в водных растворах и экстрактах, было приготовлено несколько рабочих растворов с различным содержанием самих металлов, а также фтороводородной и серной кислот.

Состав хлоридных растворов редкоземельных металлов (РЗМ) использованных для регулирования $\text{HF}_{\text{своб.}}$ во фторидных растворах приведен в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Концентрации солей в первичных хлоридных растворах.

Раствор соли	Концентрация соли в растворе, моль·л ⁻¹	Раствор соли	Концентрация соли в растворе, моль·л ⁻¹
LaCl ₃	3	NaCl	4
CeCl ₃	3		
SmCl ₃	3	KCl	4
YbCl ₃	3		

В предварительных опытах по экстракции сурьмы из фторидных растворов ТБФ нами было оценено влияние H_2SO_4 и HF [110]. Исходя из результатов предварительных опытов, для построения изотермы экстракции сурьмы были выбраны растворы, содержащие как свободную фтороводородную, так и серную кислоту.

Из исходных концентрированных растворов (таблица 2.2) были приготовлены два модельных рабочих раствора I и II. Раствор I по составу близок к раствору после переработки лопарита, а раствор II – колумбитового концентрата. Концентрации рабочих растворов приведены в таблице 2.4.

Состав фторидных водных растворов Sb и Ta для исследований методом ЯМР приведен в таблице 2.5. Характеристики реагентов, использованные при изучении растворимости экстрагентов, приведены в таблице 2.6.

Таблица 2.4 – Состав модельных растворов.

Раствор	С, моль·л ⁻¹			
	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	Sb ₂ O ₅	HF _{своб.}
I	0.02	0.28	2·10 ⁻⁵	0.75
II	0.35	0.95	2·10 ⁻⁵	3.12

Таблица 2.5 – Состав фторидных водных растворов для снятия спектров ЯМР.

№ раствора	Содержание компонента в растворе, моль·л ⁻¹				Мольное отношение HF/Me
	Sb	Ta	H ₂ SO ₄	HF _{общ.}	
1	0.820	–	–	4.75	5.8
2	0.820	–	2.04	4.75	5.8
3	1.340	–	–	15.0	11.2
4	–	3.620	–	31.6	8.7
5	0.354	0.452	2.04	8.50	10.5
6	0.354	–	2.04	4.90	13.8
7	–	0.452	2.04	8.50	18.8

Таблица 2.6 – Реагенты и их характеристики, использованные при изучении растворимости и устойчивости экстрагентов.

Реактив	Характеристика	Реактив	Характеристика
Гидроксид натрия NaOH	хч	Фторид аммония NH ₄ F	хч
Октанол-1 CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₂ OH	ч	Сульфат аммония (NH ₄) ₂ SO ₄	ч
Серная кислота H ₂ SO ₄	чда	Борная кислота H ₃ BO ₃	хч
Фтороводородная кислота HF	хч	Циклогексанон C ₆ H ₁₀ O	ч
Хлороформ CHCl ₃	хч, чда	Хлорид лантана LaCl ₃	хч

2.2. Методы анализа и исследований

Обсуждаемые в настоящей работе результаты, полученные с использованием химических, физико-химических физических методов анализа, получены в Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, ЯМР-спектры фторидных растворов были сняты в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН.

2.2.1. Аналитические методики

Содержание фторид-ионов определяли потенциометрически с фторид-селективным электродом. Метод основан на измерении концентрации ионов фтора на фоне цитратного буферного раствора с $\text{pH}=6\pm0.5$ [111]. С помощью фторидного селективного электрода можно с высокой степенью точности определить наличие свободных фторид-ионов в растворах. Однако, учитывая сложный состав технологических растворов, в которых фторид-ион, как правило, находится в связанной форме, возникает необходимость в отделении элементов, связывающих его, и тем самым перевести фтор в раствор в виде свободного фторид-иона. Поэтому предварительным этапом потенциометрического определения фтора являлось связывание мешающих определению элементов в цитратные комплексные соединения. В использованном методе нижний предел обнаружения фтора составлял 1 мкг F^- , точность измерения $\pm 4.8\%$, измеряемые концентрации 0.002 – 10 мг/л F^- .

Определение содержаний тантала, титана, ниобия и сурьмы проводили на эмиссионном спектрометре ICPS-9000 фирмы Shimadzu (Japan) с предварительной отгонкой фтора путем упаривания аликвоты пробы с серной кислотой до густых паров, а также на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS), оснащенном динамической реакционной ячейкой ELAN 9000 KRC-e PerkinElmer (USA) с системой лазерного пробоотбора UR 266 MACrk NewWaveResearch (UK) без предварительной отгонки фтора.

2.2.2. Физико-химические методы анализа

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометрах ДРОН-2 с использованием $\text{Cu-K}\alpha$ -излучения (монохроматор – графит) и XRD-6000 (Japan). При расшифровке дифрактограмм использовали базу данных [112]. Кристаллооптические характеристики определяли на микроскопах МИН-8 и Leika DM 2500P. ИК спектры поглощения записывали на спектрометрах UR-20 и Specord-M 80 в таблетках из KBr. Методические трудности исследования твердых фаз растворов до и после экстракции ниобия, тантала и сурьмы заключались в сложности анализа проб, которые кроме близких по свойствам ниобия и тантала, содержали заметные количества многих других элементов.

Исследование растворимости и устойчивости экстрагентов проводили с использованием хромато-масс-спектрометра Shimadzu GCMS – QP2010 (Japan), т.к. сочетание газовой хроматографии с масс-спектрометрией дает метод, с помощью

которого все компоненты сложной смеси можно разделить и идентифицировать. Хромато-масс-спектрометрия является гибридным методом анализа. Процессы разделения и анализа в нем протекают совершенно независимо друг от друга. Масс-спектрометрический детектор обладает большей чувствительностью, кроме того, он разрушает пробу, дает информацию о массе и различает скорее гомологи, чем изомеры.

Электронно-микроскопическую (SEM) диагностику проводили на сканирующем цифровом электронном микроскопе с программным обеспечением «SEMLEO-420» (Germany). Спектры ЯМР на ядрах ^{19}F и ^{121}Sb записывали на приборе Bruker – AC-300 в интервале температур $-40\div 27^\circ\text{C}$ в стеклянных и полипропиленовых капиллярах. Химические сдвиги ^{19}F и ^{121}Sb измеряли относительно внешних эталонов – CCl_3F и $[\text{SbF}_6]^-$ соответственно. Химические сдвиги идентифицировали согласно [113, 114].

3. ФТОРИДНЫЕ РАСТВОРЫ ТАНТАЛА, НИОБИЯ И СУРЬМЫ

Как отмечалось в главе 1, данные по изучению фторидных растворов ниобия, тантала, титана и особенно сурьмы немногочисленны и часто относятся к очень разбавленным растворам, тогда как на практике имеют дело с более концентрированными растворами, из которых проводят их разделение. В связи с этим изучение растворения оксидов и гидроксидов данных элементов во фтороводородной кислоте позволит дополнить известные данные о комплексных формах, в которых элементы находятся во фторидных растворах, и об устойчивости таких растворов. Результаты исследований могут иметь значение и для уточнения условий разложения ниобо-танталовых концентратов минеральными кислотами.

Выпадение осадков на любой из стадий экстракции, не связанных специально с осаждением, приводит к нарушению технологического процесса и ухудшению показателей извлечения ценных компонентов. На практике разделение тантала и ниобия проводят из растворов сложного состава, в которых могут находиться катионы и комплексные анионы различных металлов. Щелочные элементы, аммоний и кальций могут попадать в растворы на различных стадиях – при разложении сырья, промывке, рекстракции, нейтрализации растворов (осаждении). Существенные различия размеров катионов аммония, натрия, калия и кальция могут быть причиной выпадения комплексных фторидных солей, отличающихся по составу. Данные о подобных соединениях также позволяют дополнить известные сведения об устойчивости фторидных растворов ниобия, тантала и титана сложного состава.

3.1. Растворение оксидов и гидроксидов во фтороводородной кислоте

Для приготовления растворов в качестве исходных соединений использовали оксиды ниобия, тантала, сурьмы, титана и гидроксиды ниобия и тантала. Характеристика исходных продуктов и реагентов приведена в главе 2 в таблице 2.1.

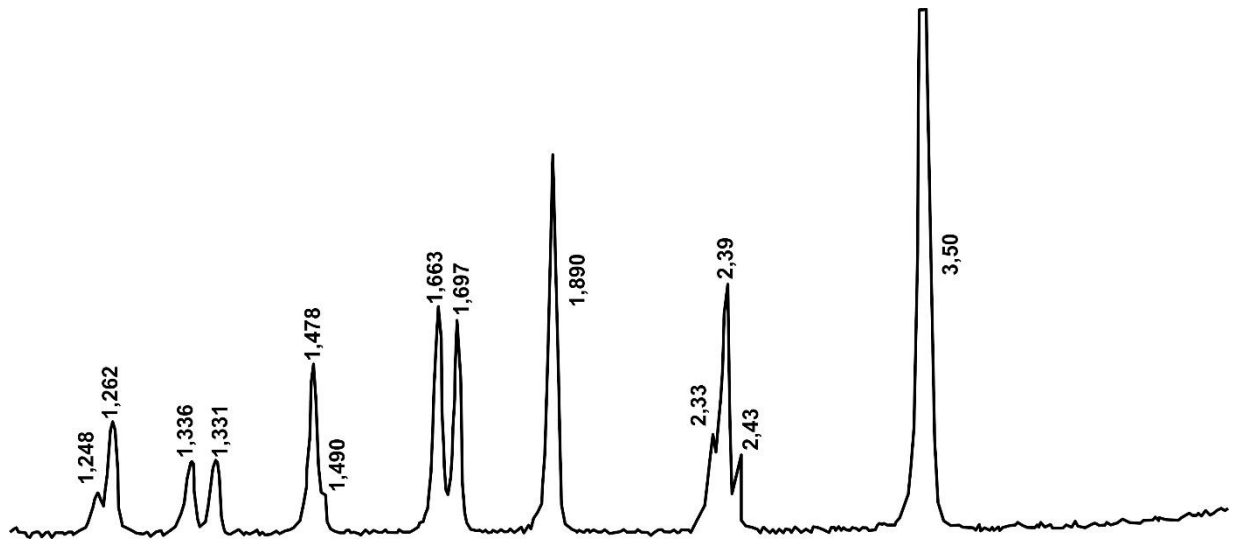
Гидроксиды или оксиды ниобия, тантала и титана, прокаленные при различных температурах, растворяли при нагревании ($\sim 100^{\circ}\text{C}$) в 36-50%-ной HF в закрытом фторопластовом сосуде с мешалкой. Гидроксид ниобия растворяли также в автоклаве при $\sim 110^{\circ}\text{C}$. Остатки от растворения исходных продуктов или выпадающие из растворов твердые фазы отфильтровывали и определяли их состав с помощью методов рентгенофазового, кристаллооптического и химического анализа.

Основные кристаллические формы диоксида титана – рутильная и анатазная – заметно различаются по реакционной способности. Рутильная форма растворяется в

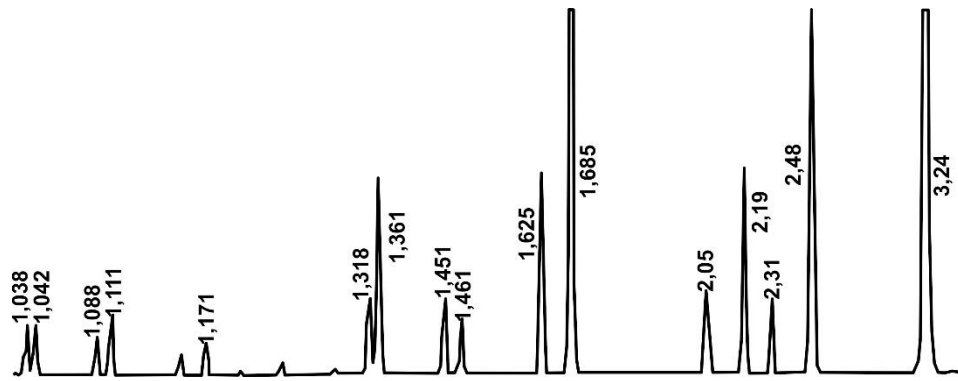
кислотах гораздо медленнее, чем анатазная. Дифрактограммы анатаза, рутила и осадка, выпадающего из концентрированного раствора титана во фтороводородной кислоте, приведены на рисунке 3.1 (составы концентрированных фторидных растворов ниобия, тантала и титана приведены в главе 2 в таблице 2.2). По данным РФА и кристаллооптического методов анализа, выпадающий из раствора осадок имеет состав TiOF_2 .

Исходные гидроксиды ниобия и тантала были выделены из фторидно-сернокислых растворов этих элементов, полученных при их разделении методом экстракции, осаждением из реэкстрактов аммиачной водой. Вследствие не полной отмывки гидроксидов ниобия и тантала от маточника они содержали, кроме гидроксильных групп, ионы фторида и аммония (таблица 2.1). Потери при прокаливании воздушно-сухих гидроксидов составляли от 8.5 до 25%. Наиболее заметные потери массы при прокаливании наблюдаются до 400°C . Убыль массы является, прежде всего, результатом процессов дегидратации, удаления продуктов разложения фторида аммония и оксофторидов ниобия и тантала. Высушенные гидроксиды ниобия и тантала рентгеноаморфны (рисунки 3.2, 3.3). Прокаливание продуктов сопровождается фазовыми переходами. Например, для ниобия известно до 20 аллотропных форм Nb_2O_5 , среди которых: $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ – низкотемпературная метастабильная модификация; $\beta\text{-Nb}_2\text{O}_5$ – высокотемпературная стабильная модификация [39].

Для тантала также характерно многообразие аллотропных форм и переход метастабильной модификации в стабильную. При повышении температуры (до 900°C и выше) скорость превращения в высокотемпературные стабильные модификации заметно увеличивается.



Анатаз



Рутил

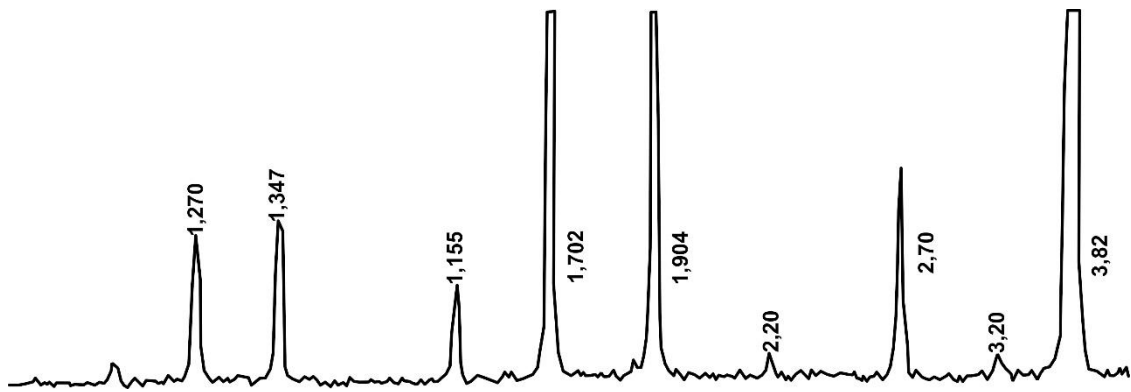
Осадок из раствора Ti-F (TiOF_2)

Рисунок 3.1 – Дифрактограммы анатаза, рутила и осадка из фторидного раствора титана.

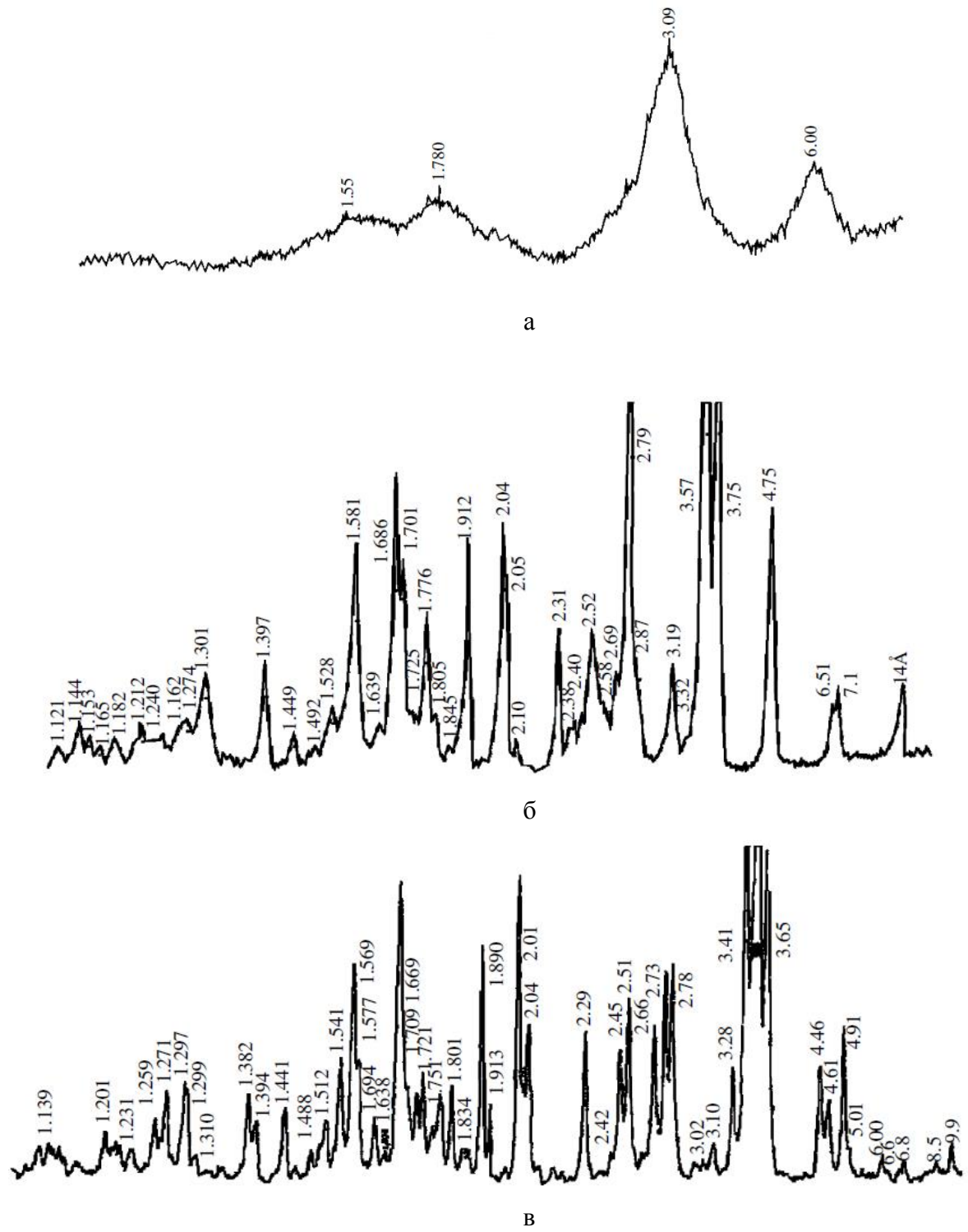


Рисунок 3.2 – Диффрактограммы $\text{NbO}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (а) и Nb_2O_5 , прокаленного при 900°C (б) и 1100°C (в).

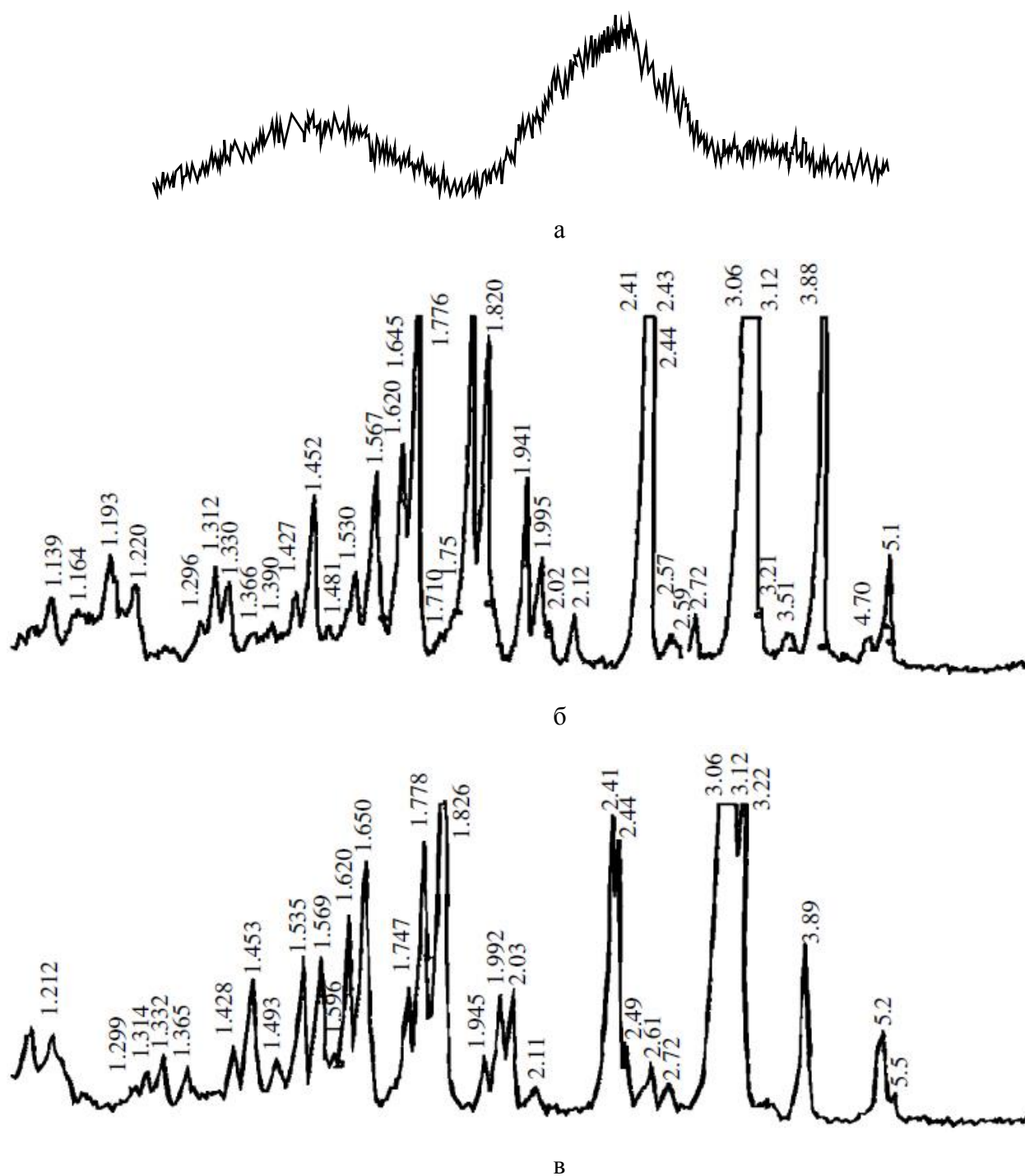


Рисунок 3.3 – Дифрактограммы $\text{TaO}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (а); Ta_2O_5 , прокаленной при 1100°C (б), осадка от растворения Ta_2O_5 в HF (в).

Высокотемпературные формы оксидов металлов отличаются пассивностью и большей устойчивостью к воздействию концентрированной фтороводородной кислоты. На практике такие формы используются, например, для изготовления керамических покрытий для аппаратов, предназначенных для прокаливания гидроксидных и иных продуктов.

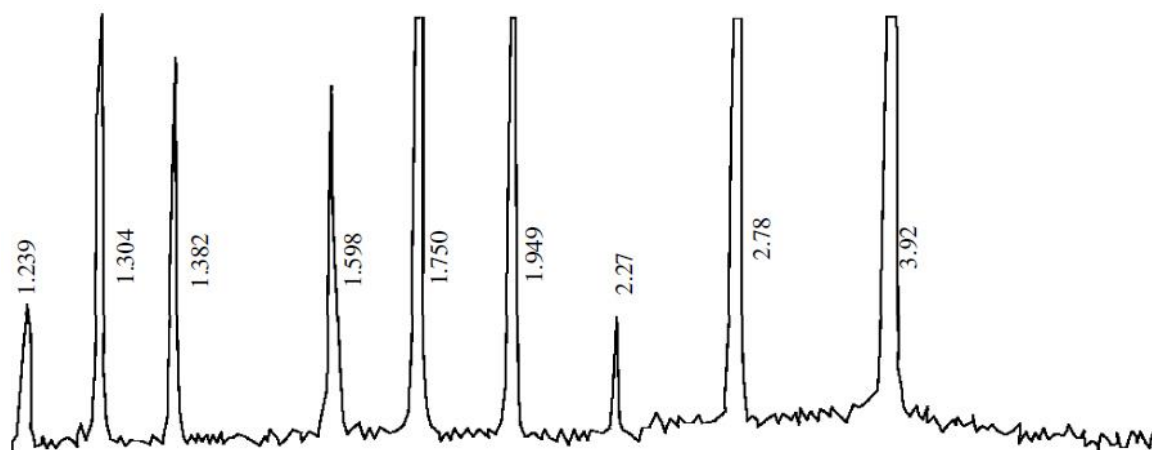
Прокаливание позволяет избавляться от примесей ионов аммония, фторида, сульфата, от органических примесей (экстрагента). Эта задача успешно решается при прокаливании до 900°C. Необходимость в более высоких температурах объясняется желанием технологов снизить содержание примеси фторидного иона в оксидах с 10^{-1} до $<10^{-3}$ мас.%. При приготовлении фторидных растворов металлов фтор в оксидах не рассматривается как примесь.

Была изучена зависимость скорости растворения оксидов ниобия и тантала во фтороводородной кислоте от температуры прокаливания (100-1000°C) исходных гидроксидов. Мы проводили сушку гидроксидов металлов и прокаливание их оксидов при различных температурах с последующим растворением. Было установлено, что при увеличении температуры прокаливания продуктов скорость растворения в кислоте снижалась. Пробы оксидов ниобия и тантала, прокаленные при температурах до 900°C, растворялись в 35-50%-ной HF полностью при нагревании в течение 1 часа, тогда как высокотемпературные стабильные модификации Nb_2O_5 и Ta_2O_5 , прокаленные при 1100°C, не растворялись полностью в тех же условиях и за 5 суток.

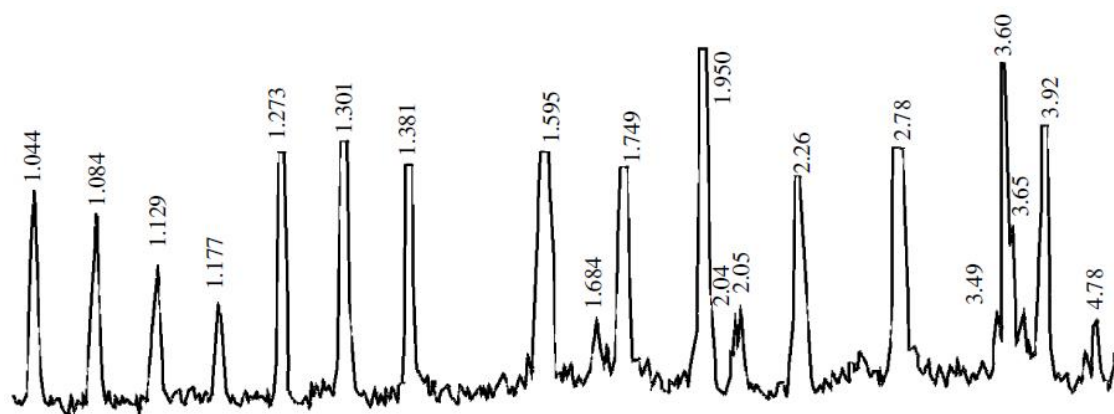
Различные условия растворения низко- и высокотемпературных форм оксидов металлов объясняются различиями их кристаллических форм, что подтверждается данными дифрактограмм (рисунки 3.2, 3.3).

По данным РФА при растворении оксидов металлов в твердом остатке наряду с исходными продуктами обнаруживаются оксофториды NbO_2F , TaO_2F , $\text{Ta}_3\text{O}_7\text{F}$ и TiOF_2 (рисунки 3.3, 3.4). Эти же оксофториды являлись основными фазами осадков, выпадающих из насыщенных фторидных растворов (рисунки 3.3, 3.4).

Растворение оксидов во фтороводородной кислоте при атмосферном давлении сопровождается частичным удалением воды и позволяет получить более концентрированные растворы металлов (до 8 моль·л⁻¹), чем при растворении в автоклавных условиях. Но во втором случае повышается скорость растворения оксидов, кроме того, при этом исключаются потери HF с паровой фазой.



a



б

Рисунок 3.4 – Дифрактограммы: осадка из фторидного раствора ниобия (NbO_2F) (а) и осадка от растворения Nb_2O_5 в HF (смесь Nb_2O_5 и NbO_2F) (б).

Растворение при атмосферном давлении и температуре $\sim 100^\circ\text{C}$ гидроксида ниобия, полученного осаждением аммиаком и содержащего ион аммония, приводит к выделению комплексных оксофтораммонийных солей ниобия. Нами изучен состав этих солей. Концентрации ниобия в таких насыщенных растворах были значительно меньшими из-за образования комплексных аммонийных оксофторидных солей (для ниобия это – NH_4NbOF_4 и $(\text{NH}_4)_3\text{Nb}_2\text{OF}_{11}$). Состав солей определен по данным рентгенофазового и кристаллооптического методов анализа. Первая соль составляет большую часть пробы (85-90%), кристаллы второй соли в виде мельчайших зерен образуются, как правило, на поверхности кристаллов основной фазы. Данные электронной микроскопии приведены на рисунке 3.5.

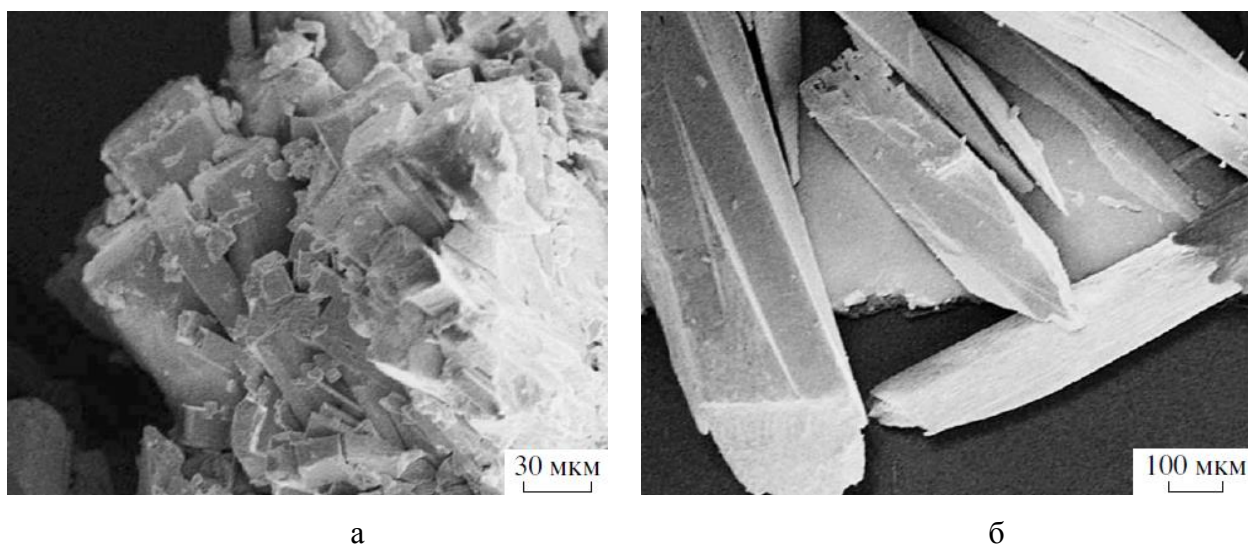


Рисунок 3.5 – SEM-изображение комплексных оксофтораммонийных солей ниобия $(\text{NH}_4)_3\text{Nb}_2\text{OF}_{11}$ и NH_4NbOF_4 при растворении гидроксида ниобия в атмосферных условиях (а) и NH_4NbOF_4 – при автоклавном растворении (б).

Растворение гидроксида ниобия в автоклавных условиях при температуре 110°C сопровождается выделением хорошо оформленных кристаллов призматического облика, для которого характерны ориентированные сростки. Соль имела состав NH_4NbOF_4 , вторая соль – $(\text{NH}_4)_3\text{Nb}_2\text{OF}_{11}$ – не была обнаружена. Состав соли определен по данным рентгенофазового (рисунок 3.6) и кристаллооптического методов анализа. SEM-изображение данной соли приведено на рисунке 3.5.

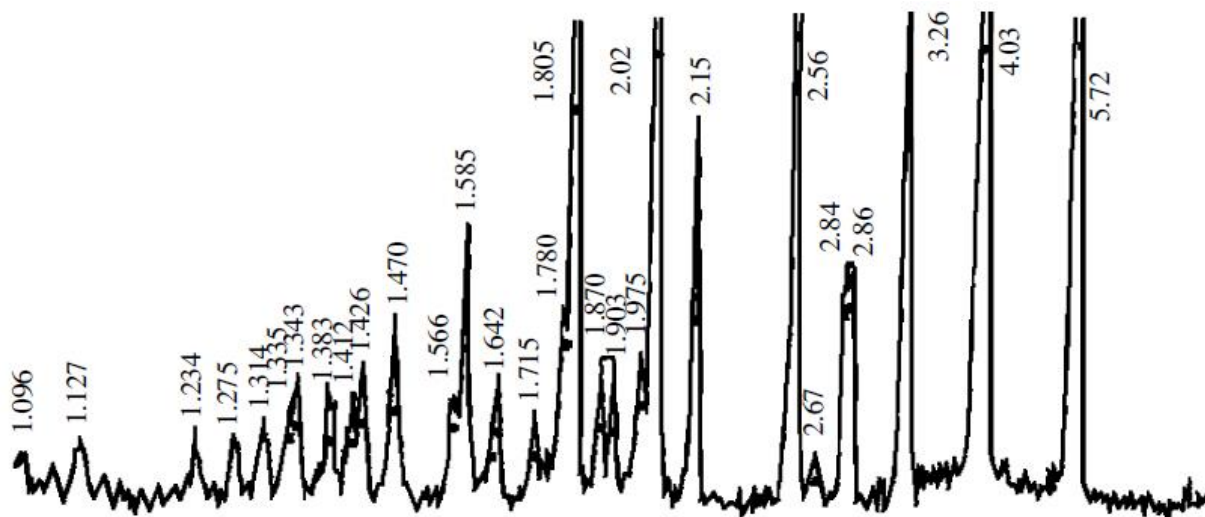


Рисунок 3.6 – Дифрактограмма NH_4NbOF_4 , полученного в автоклавных условиях.

Изучен состав растворов и твердых фаз, выделенных при растворении гидроксидов ниобия, тантала и оксидов ниобия, тантала и титана во фтороводородной кислоте [115]. При растворении оксидов металлов в твердом остатке наряду с исходными оксидами металлов появляются оксофториды NbO_2F , TaO_2F , $\text{Ta}_3\text{O}_7\text{F}$ и TiOF_2 . Это позволяет

предположить, что оксофториды являются одними из промежуточных соединений металлов при растворении их оксидов во фтороводородной кислоте.

3.2. Состояние тантала, ниобия и сурьмы во фторидных водных растворах и в органических фазах после экстракции

Возможность экстракции Ta, Nb и Sb из фторидных растворов определяется комплексообразованием данных металлов в водных и органических растворах. Изучение координационных соединений данных металлов в исследуемых растворах необходимо для того, чтобы использовать различия их комплексообразующих свойств для эффективного извлечения и разделения соединений Ta, Nb и Sb.

Как упоминалось в главе 1, ниобий и тантал в кислых фторидных растворах легко образуют одноосновные кислоты HMF_6 , извлекаемые по гидратно-сольватному механизму нейтральными кислородсодержащими экстрагентами. В главе 1 описано состояние изученности фторидных растворов Ta и Nb, а также формы, в которых данные металлы находятся в водных и органических растворах при экстракции. Данные по состоянию Sb в водных фторидных и органических растворах при экстракции из индивидуальных и коллективных (с Ta и Nb) растворов неизвестны. Для получения подобных сведений о состоянии элементов в растворах наиболее эффективен метод ЯМР. С использованием этого метода на ядрах ^{19}F и ^{121}Sb исследованы состав и строение фторидных комплексов Sb(V) и Ta(V) в органической и водной фазах при экстракции ТБФ и ОКЛ. Результаты изучения спектров растворов Sb(V) приводятся в главе 5. Составы растворов для исследований методом ЯМР приведен в главе 2, таблица 2.5.

В спектре ЯМР ^{19}F исходного водного раствора №4 (таблица 2.5) в стеклянной ампуле при 24°C (рисунок 3.7) в области сигналов фторидных комплексов тантала наблюдали широкие накладывающиеся линии в интервале от 40 до -10 м.д., которые были отнесены к обменным сигналам анионов $[\text{TaF}_6]^-$, $[\text{Ta}_2\text{OF}_{10}]^{2-}$, $[\text{TaF}_5\text{OH}]^-$ и $[\text{TaF}_4(\text{OH})_2]^-$, а также линии гексафторсиликат – $[\text{SiF}_6]^{2-}$ и тетраборат – $[\text{BF}_4]^-$ ионов, образующихся в результате реакции свободной HF с силикатами и боратами стеклянной ампулы.

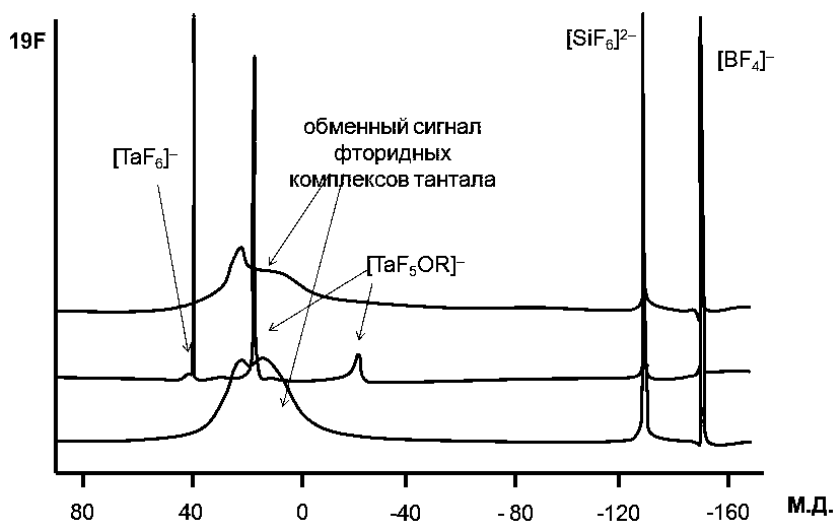
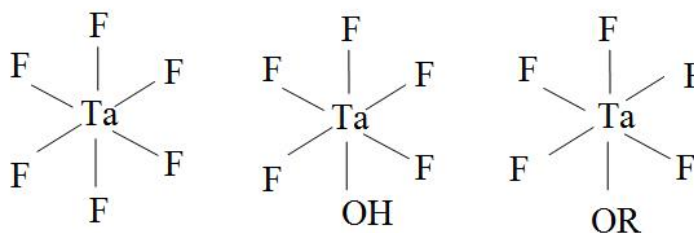


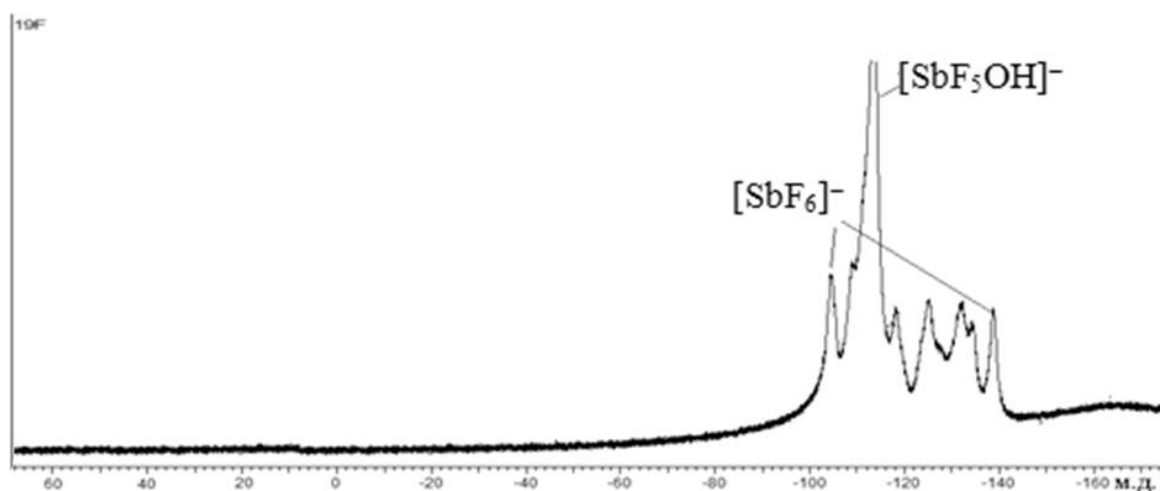
Рисунок 3.7 – Спектры ЯМР ^{19}F (снизу вверх) исходного раствора №4, рафината и экстракта ОКЛ-1 в стеклянных ампулах при 24°C.

После контактирования исходного раствора с равным объемом ОКЛ-1 в спектре ЯМР ^{19}F экстракта в стеклянной ампуле (рисунок 3.7) основными сигналами были две линии при 17 и 22 м.д. от алкоксипентафтортанталат-иона $[\text{TaF}_5\text{OR}]^-$ ($\text{OR} = -\text{O}-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$), а также узкая линия при 39 м.д. аниона $[\text{TaF}_6]^-$. В органической фазе наблюдались также сигналы от $[\text{SiF}_6]^{2-}$ и $[\text{BF}_4]^-$ ионов (продукты реакции свободной HF в результате взаимодействия с силикатом и боратом ампулы).

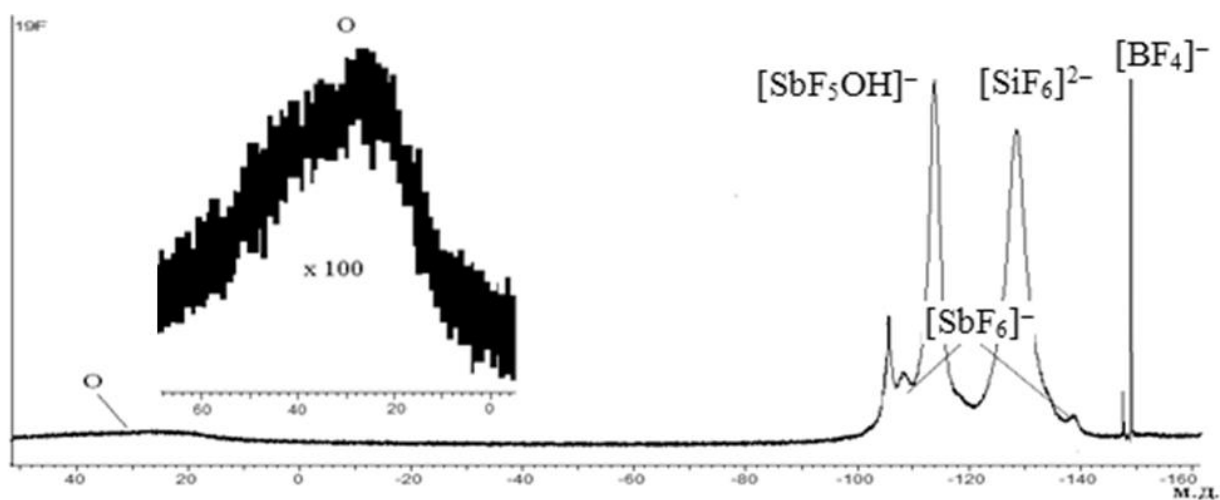
В спектре рафината после экстракции ОКЛ-1 (рисунок 3.7), также, как и в исходном водном растворе, присутствовали широкие линии в области от 30 до -10 м.д., отнесенные к обменным сигналам анионов $[\text{TaF}_6]^-$, $[\text{Ta}_2\text{OF}_{10}]^{2-}$, $[\text{TaF}_5\text{OH}]^-$ и $[\text{TaF}_4(\text{OH})_2]^-$, однако равновесие смещалось в сторону низших по фтору форм.



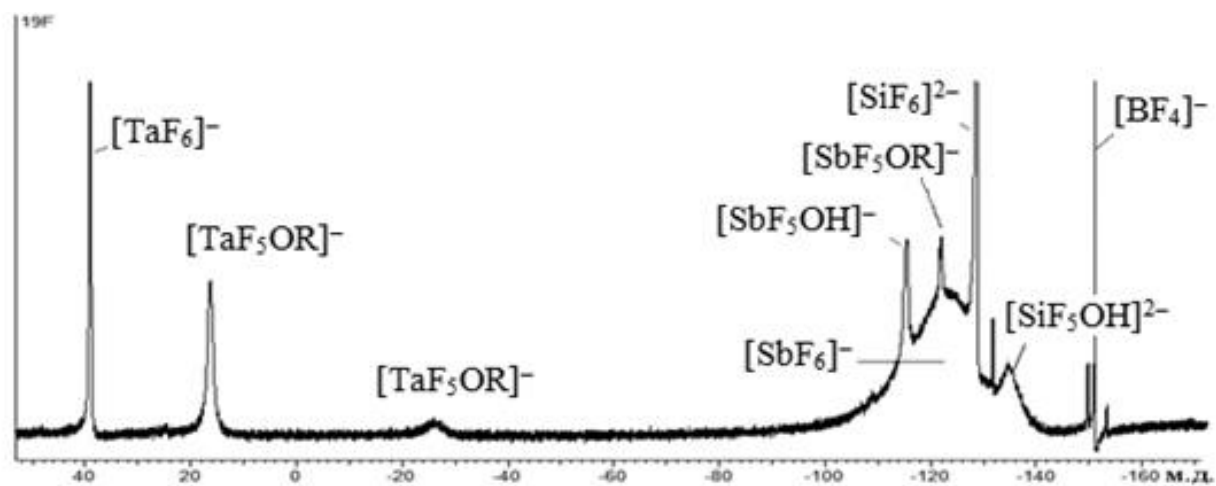
В спектре ЯМР ^{19}F исходного водного раствора, содержащего фторидные комплексы сурьмы и тантала (№5), при температуре 20°C в полимерном капилляре в области сигналов фторидных комплексов тантала (от 40 до -30 м.д.) и фтористого водорода (от -160 до -170 м.д.) резонансные линии практически не проявляются, что связано с протеканием быстрых процессов межмолекулярного обмена ионов фтора. Несмотря на близкие относительные концентрации элементов (Sb(V) и Ta(V)) в растворе, обменный сигнал фторидных комплексов тантала $[\text{TaF}_6]^-$, $[\text{Ta}_2\text{OF}_{10}]^{2-}$, $[\text{TaF}_5\text{OH}]^-$ и $[\text{TaF}_4(\text{OH})_2]^-$ был зафиксирован лишь при 100-кратном усилении (рисунок 3.8 а, б).



а



б



в

Рисунок 3.8 – Спектры ЯМР ^{19}F исходного раствора №5 в полимерном капилляре (а), в стеклянной ампуле (б) и экстракта в стеклянной ампуле при 20°C (в).

В спектре ЯМР ^{19}F этого же исходного раствора в стеклянной ампуле ЯМР (рисунок 3.8 б), где свободный HF реагировал с силикатом и боратом стекла с образованием гексафторсиликат- и тетраборат-ионов ($[\text{SiF}_6]^{2-}$, $[\text{BF}_4]^-$), наблюдалась сигнальная линия в интервале от 40 до -10 м.д., отнесенная к обменным сигналам $[\text{TaF}_6]^-$, $[\text{Ta}_2\text{OF}_{10}]^{2-}$, $[\text{TaF}_5\text{OH}]^-$ и $[\text{TaF}_4(\text{OH})_2]^-$.

В спектре ЯМР ^{19}F экстракта (рисунок 3.8 в) после контактирования исходного раствора №5 с равным объемом ОКЛ-1, снятого в стеклянной ампуле, в области сигналов фторидных комплексов тантала наблюдали две линии при 17 и 25 м.д. от алкоксипентафтортанталата $[\text{TaF}_5\text{OR}]^-$ и узкую линию при 40 м.д. от аниона $[\text{TaF}_6]^-$. В области сигналов фторидных комплексов сурьмы основным был широкий сигнал от взаимодействия ядер шести эквивалентных ионов фтора аниона с ядрами изотопов сурьмы ^{121}Sb и ^{123}Sb . Линия при -114 м.д., по нашему мнению, отвечала переходу в незначительной концентрации гидроксопентафтороаниона $[\text{SbF}_5\text{OH}]^-$ в органическую фазу, а сигнал при -121 м.д. был отнесен к экваториальным атомам фтора алкоксипентафторантимоната $[\text{SbF}_5\text{OR}]^-$. В спектре органической фазы наблюдали также линии от ионов $[\text{SiF}_6]^{2-}$ и $[\text{BF}_4]^-$.

В спектре ЯМР ^{19}F экстракта ТБФ из исходного раствора №7 (таблица 2.5) фторидных комплексов тантала в стеклянной ампуле при 25°C (рисунок 3.9) основным сигналом была узкая линия при 38.80 м.д. от аниона $[\text{TaF}_6]^-$. В незначительной концентрации в органической фазе наблюдали присутствие $[\text{SiF}_6]^{2-}$ и $[\text{BF}_4]^-$ ионов в результате взаимодействия свободного HF со стеклом ампулы.

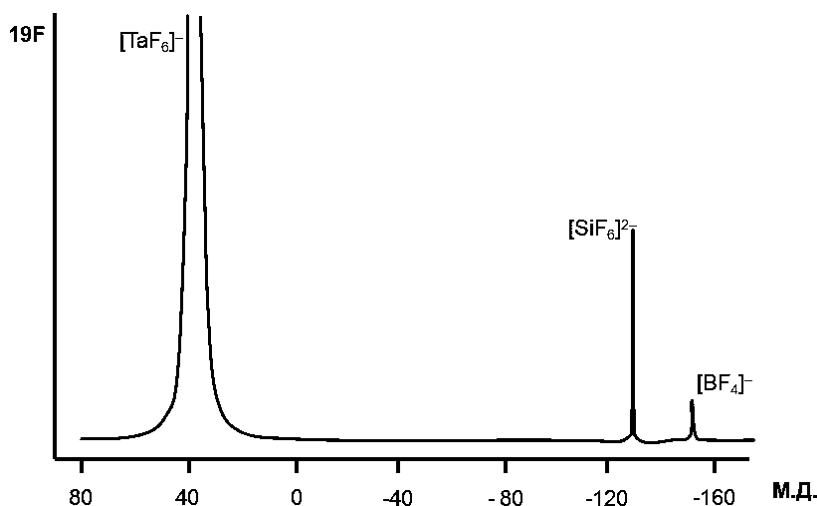


Рисунок 3.9 – Спектр ЯМР ^{19}F экстракта ТБФ из раствора №7 в стеклянной ампуле при 25°C.

Как следует из спектра ЯМР ^{19}F (рисунок 3.10) экстракта ТБФ из исходного раствора №5, содержащего тантал и сурьму, в органическую фазу Ta переходит в виде аниона $[\text{TaF}_6]^-$, а Sb – главным образом в виде $[\text{SbF}_6]^-$. В незначительной концентрации в

растворе присутствует пентафторокомплекс сурьмы, который может быть отнесен к $[\text{SbF}_5\text{OPBu}_3]$ или $[\text{SbF}_5\text{OP}(\text{O})\text{F}(\text{OBu})]^-$ ($\text{Bu} = -\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) и которому в спектре ЯМР отвечают дублет и квинтет при -114 и -117 м.д. Дублет при -82 м.д. свидетельствуют о гидролизе и фторировании экстрагента с образованием $\text{OP}(\text{OH})\text{F}(\text{OBu})$. Наблюдалось также присутствие в органической фазе $[\text{SiF}_6]^{2-}$ и $[\text{BF}_4]^-$ ионов.

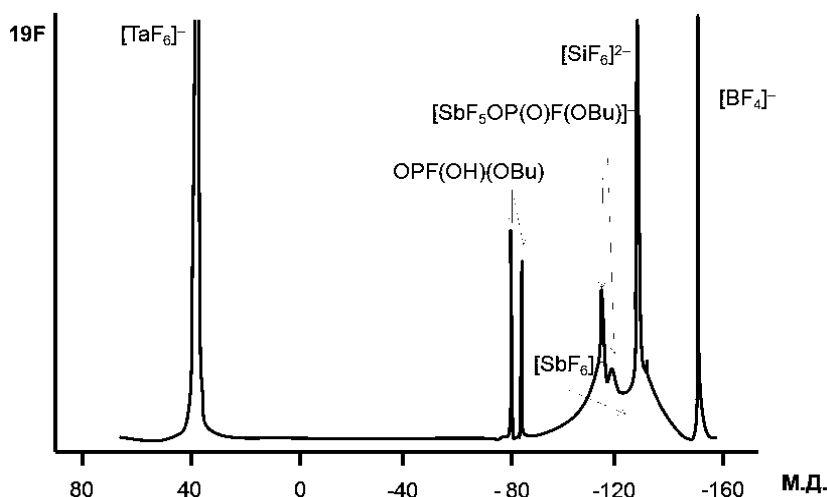


Рисунок 3.10 – Спектр ЯМР ^{19}F экстракта ТБФ из раствора №3 в стеклянной ампуле при 25°C.

С помощью метода ЯМР-спектроскопии были идентифицированы формы, в которых тантал находится в водных растворах (как индивидуальных, так и содержащих $\text{Sb}(\text{V})$) до и после экстракции, а также в органической – в экстрактах.

Для получения сведений о состоянии растворов сурьмы, как индивидуальных, так и содержащих тантал, также использовали метод ЯМР. Данные по состоянию Sb в водных фторидных и органических растворах при экстракции из индивидуальных и коллективных (с Ta и Nb) растворов неизвестны. Приготовление фторидных растворов $\text{Sb}(\text{V})$ описано в главе 2. С использованием этого метода на ядрах ^{19}F и ^{121}Sb исследованы состав и строение фторидных комплексов $\text{Sb}(\text{V})$ и $\text{Ta}(\text{V})$ в органической и водной фазах при экстракции ТБФ и ОКЛ-1. Состав растворов для исследований методом ЯМР приведен в таблице 2.5 в главе 2.

В спектре ЯМР ^{19}F исходного фторидного раствора Sb №1 (таблица 2.5) при температуре 25°C (рисунок 3.11), в области сигналов фторидных комплексов Sb , наблюдали малоинтенсивные перекрывающиеся мультиплеты от аниона $[\text{SbF}_6]^-$, вследствие спин-спинового взаимодействия ядер шести эквивалентных атомов фтора $[\text{SbF}_6]^-$ с изотопами ^{121}Sb и ^{123}Sb сурьмы. Накладывающуюся на них интенсивную широкую линию при -114 м.д., мы отнесли к основной форме сурьмы в растворе – аниону с меньшим содержанием фтора $[\text{SbF}_5\text{OH}]^-$. Сигнал при -106 м.д. отвечал тетрафторидному аниону $[\text{SbF}_4(\text{OH})_2]^-$. Линия при 163 м.д. свидетельствовала о присутствии в исходном

водном растворе свободной HF. При снижении температуры до 20°C (рисунок 3.12), вследствие уменьшения скорости процессов обмена, наблюдали сигналы геометрических цис- и транс-изомеров $[\text{SbF}_4(\text{OH})_2]^-$.

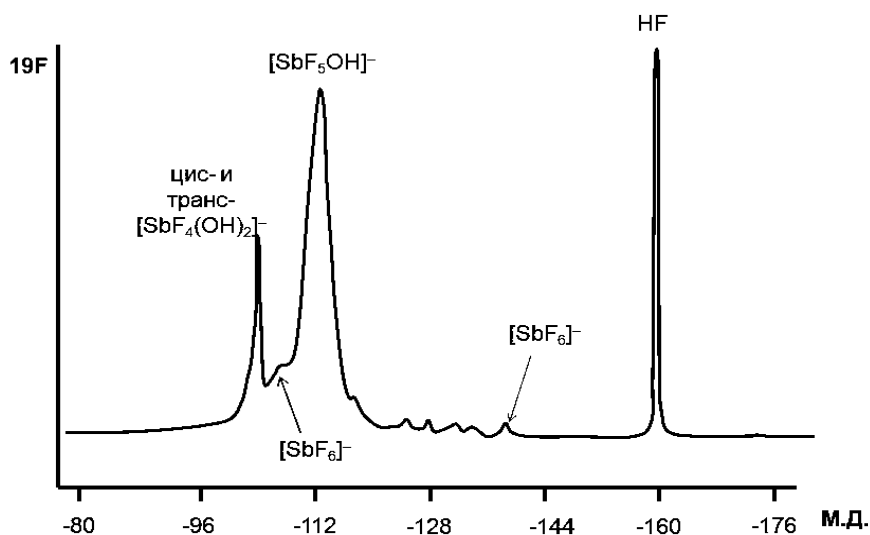


Рисунок 3.11 –
Спектры ЯМР ^{19}F
исходного раствора 1
(таблица 2.5)
при температуре
25°C.

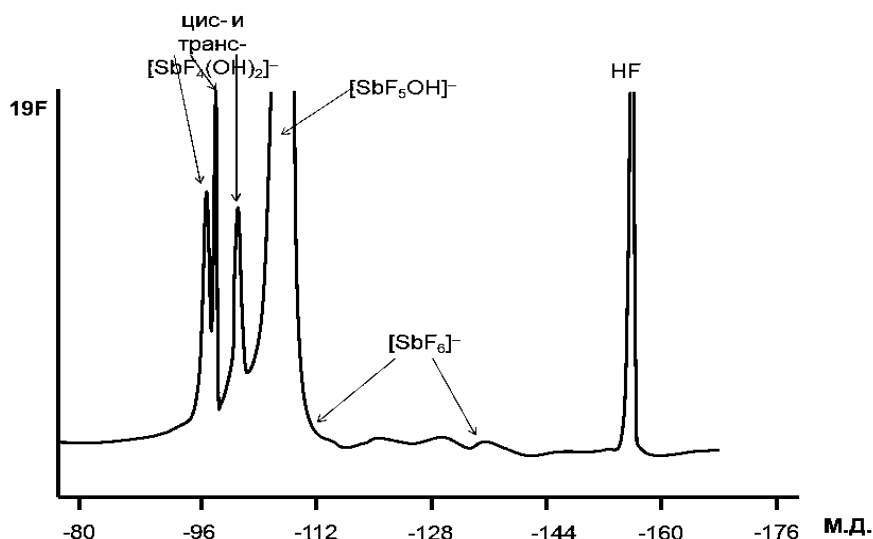


Рисунок 3.12 –
Спектры ЯМР ^{19}F
исходного раствора 1
(таблица 2.5)
при 20°C.

Введение серной кислоты (раствор №2, таблица 2.5) приводило лишь к незначительному увеличению концентрации высших по фтору комплексов сурьмы и уменьшению относительной концентрации свободной HF.

При повышении концентрации HF в водном растворе (раствор №3, таблица 2.5) в спектрах ЯМР наблюдали существенные изменения (рисунок 3.13). Основной формой сурьмы в растворе был анион $[\text{SbF}_6]^-$, на сигнал которого в области -114 м.д. накладывается малоинтенсивная линия $[\text{SbF}_5\text{OH}]^-$. В спектре ЯМР ^{121}Sb этого раствора (рисунок 3.14) наблюдали только сигнал симметричного аниона $[\text{SbF}_6]^-$, представляющий

собой септет в результате спин-спинового взаимодействия центрального иона сурьмы с шестью эквивалентными ионами фтора.

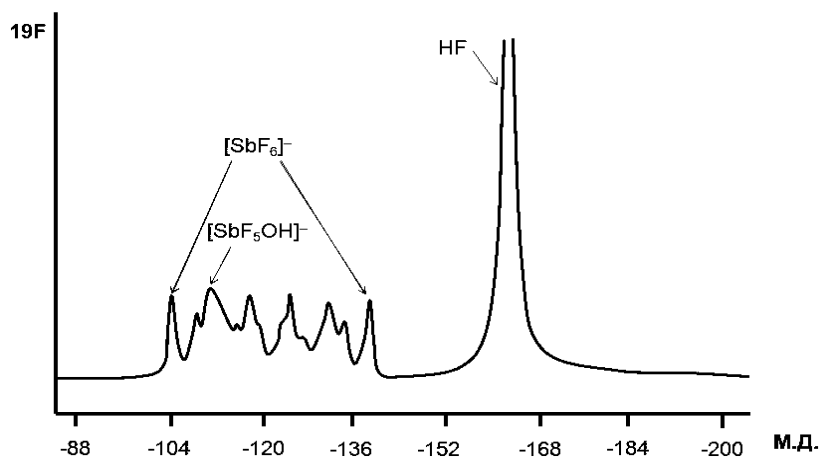


Рисунок 3.13 – Спектры ЯМР ^{19}F исходного раствора 3 (таблица 2.5) при 20°C.

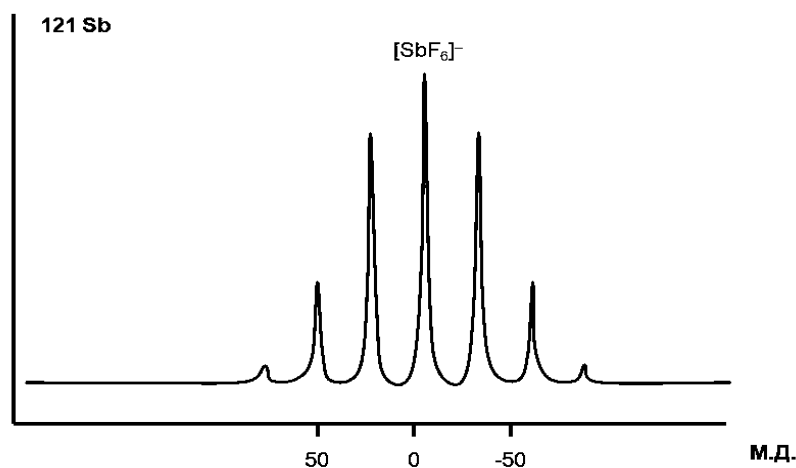


Рисунок 3.14 – Спектры ЯМР ^{121}Sb исходного раствора 3 (таблица 2.5) при 20°C.

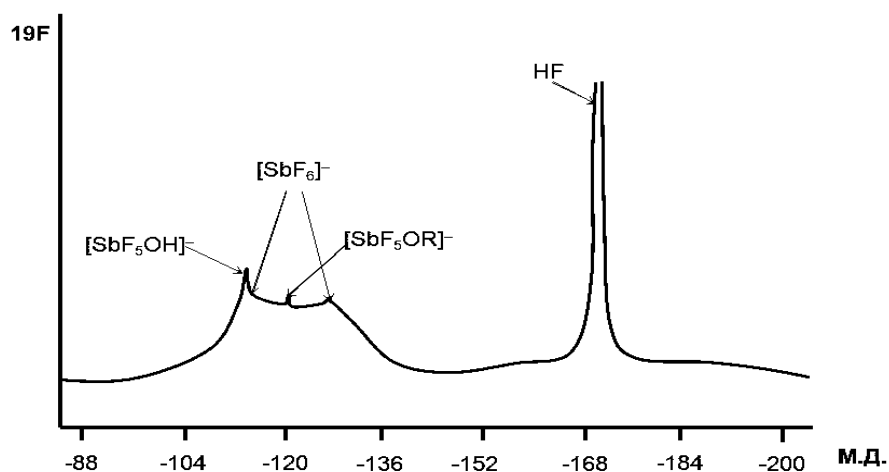


Рисунок 3.15 – Спектры ЯМР ^{19}F экстракта Sb ОКЛ-1 раствора №3 (таблица 2.5) при $V_o:V_v=1:1$ при 25°C.

На рисунке 3.15 представлен спектр ЯМР ^{19}F экстракта экстракции ОКЛ-1 раствора №3 (таблица 2.5) при 25°C ($V_o:V_v = 1:1$). Можно видеть, что основной экстрагируемой формой Sb является анион $[\text{SbF}_6]^-$, которому в спектре ЯМР ^{19}F экстракта при комнатной температуре отвечала широкая линия, не проявляющая тонкой структуры мультиплетов

от взаимодействия ядер ионов фтора с ядрами изотопов сурьмы ^{121}Sb и ^{123}Sb . В органическую фазу извлекалась также HF, линию от которой наблюдали в области -170 м.д. Снижение температуры приводило к уменьшению интенсивности и исчезновению сигнала $[\text{SbF}_6]^-$, а затем вновь к его появлению в виде широкой синглетной линии (рисунок 3.16).

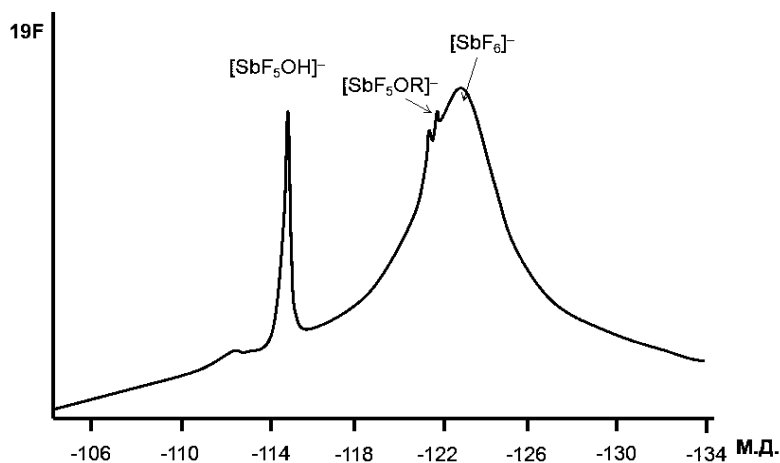
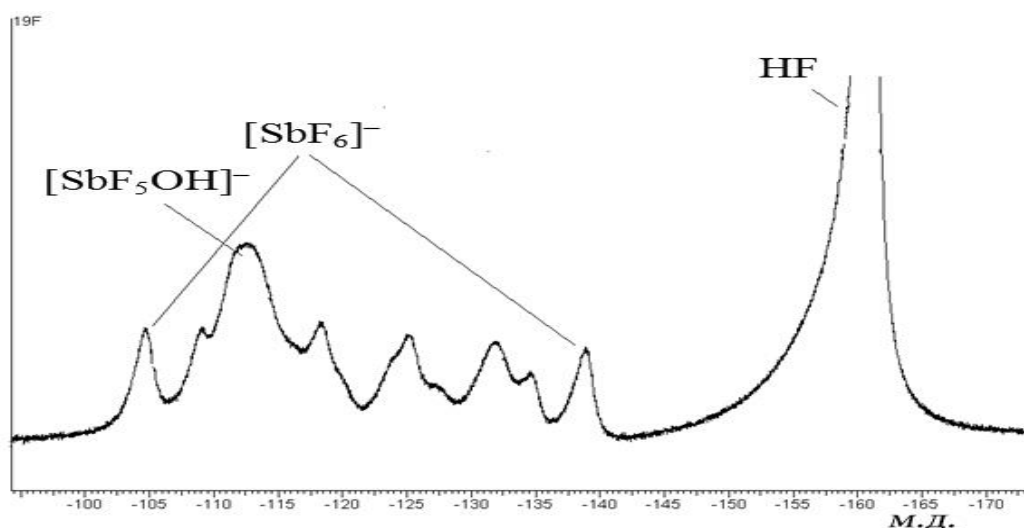
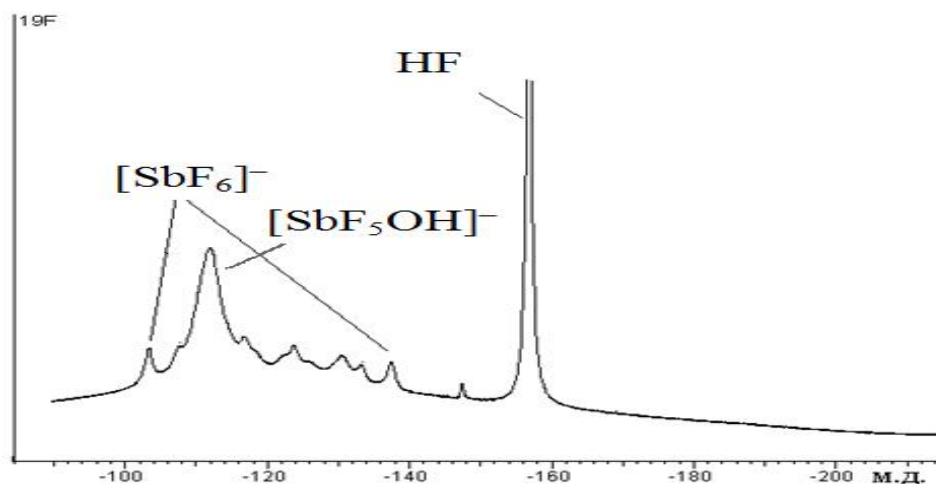


Рисунок 3.16 –
Спектры ЯМР
 ^{19}F экстракта Sb
ОКЛ-1 раствора №3
(таблица 2.5)
при 20°C.



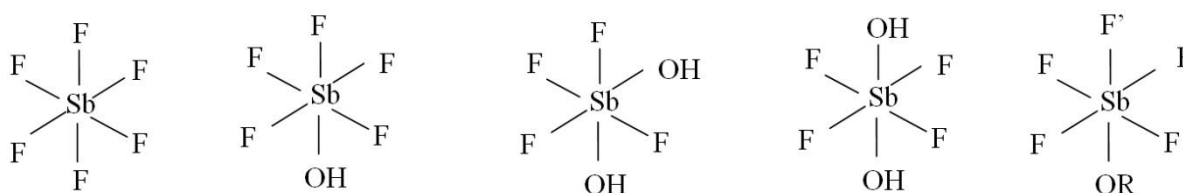
а



б

Рисунок 3.17 – Спектры ЯМР ^{19}F рафинатов после первичной (а) и вторичной (б) экстракции ОКЛ-1 раствора №3 ($V_o:V_b = 1:1$).

Таким образом, основной формой Sb, экстрагируемой ОКЛ-1 из фторидных водных растворов при 25°C , является анион $[\text{SbF}_6]^-$ и в незначительной степени гидроксо- и алкоксипентафтороанионы $[\text{SbF}_5\text{OH}]^-$ и $[\text{SbF}_5\text{OR}]^-$. При снижении температуры до 20°C можно наблюдать сигналы геометрических цис- и транс-изомеров $[\text{SbF}_4(\text{OH})_2]^-$.



Как можно об этом судить из спектров ЯМР ^{19}F экстрактов ТБФ из раствора №6 (таблица 2.5) (рисунок 3.18), основной экстрагируемой ТБФ из фторидных растворов формой Sb является $[\text{SbF}_6]^-$. Узкие малоинтенсивные дублеты при -80 и -82 м.д. свидетельствуют о кислотном гидролизе, фторировании экстрагента и образовании $\text{OPF}(\text{OH})(\text{OBu})$ и $\text{OPF}(\text{OBu})_2$.

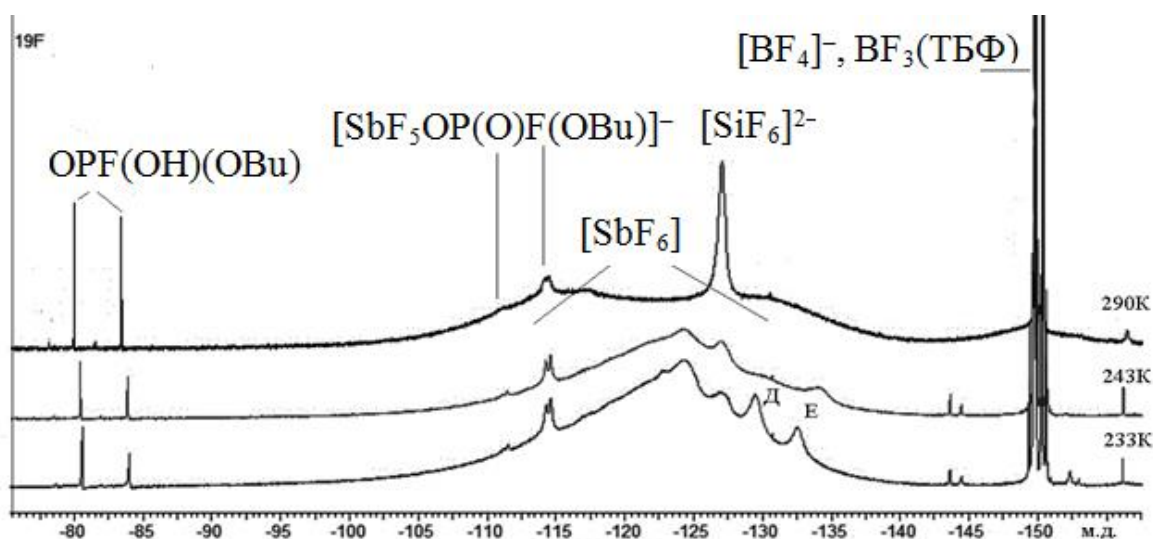
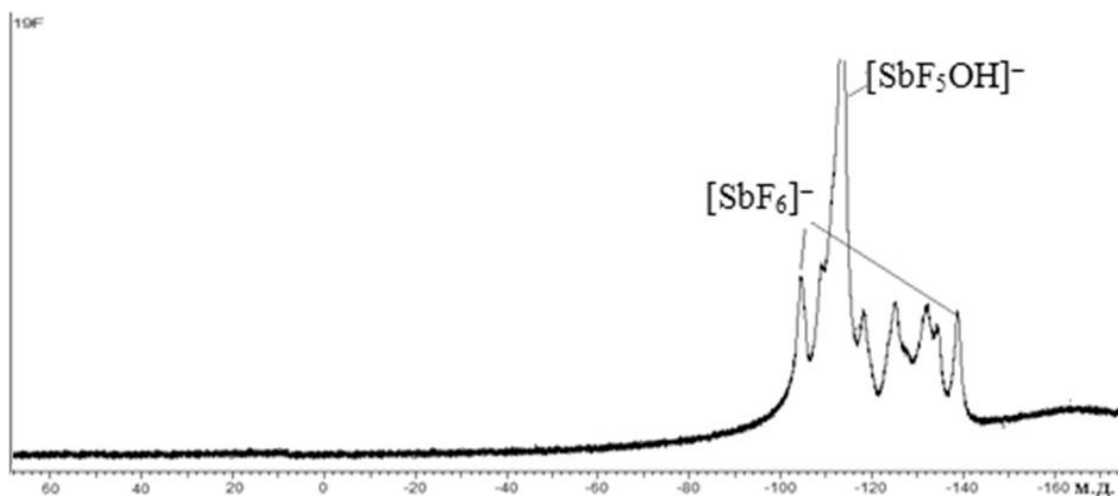
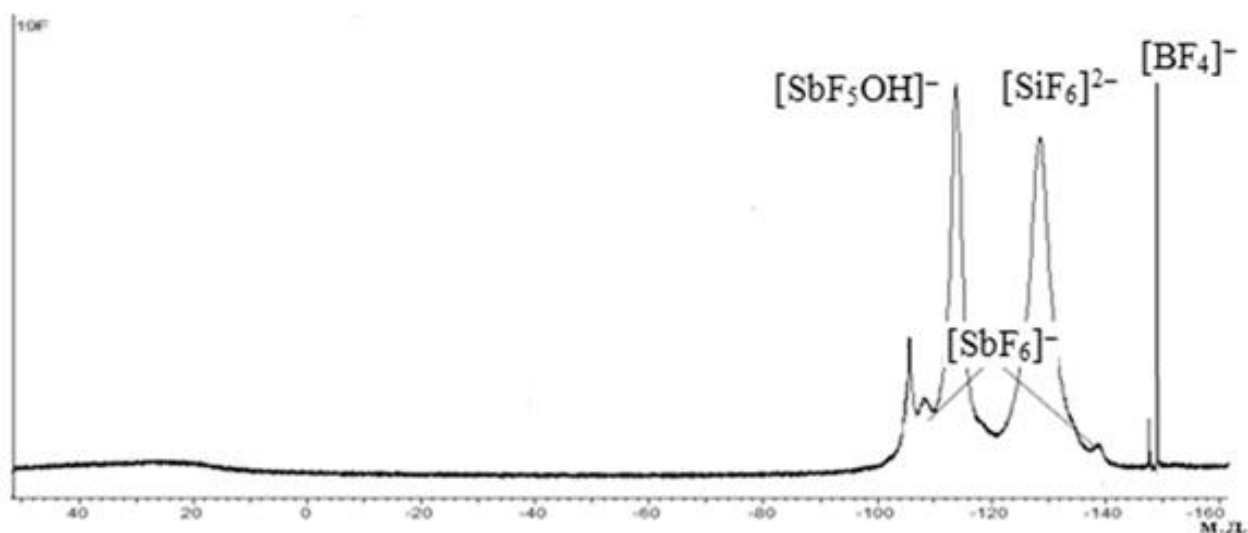


Рисунок 3.18 – Температурная зависимость спектров ЯМР ^{19}F экстрактов ТБФ из раствора №6 (таблица 2.5) в стеклянной ампуле.

В спектре ЯМР ^{19}F исходного водного раствора, содержащего фторидные комплексы сурьмы и тантала (№5, таблица 2.5), при температуре 20°C в полимерном капилляре в области сигналов фторидных комплексов Sb ($-104 \div -140$ м.д.) наблюдали два перекрывающихся мультиплетных сигнала от аниона $[\text{SbF}_6]^-$ и накладывается на них интенсивная линия при $-114,03$ м.д., отнесенная к гидроксопентафтороантимонат-иону $[\text{SbF}_5\text{OH}]^-$ (рисунок 3.19).



а



б

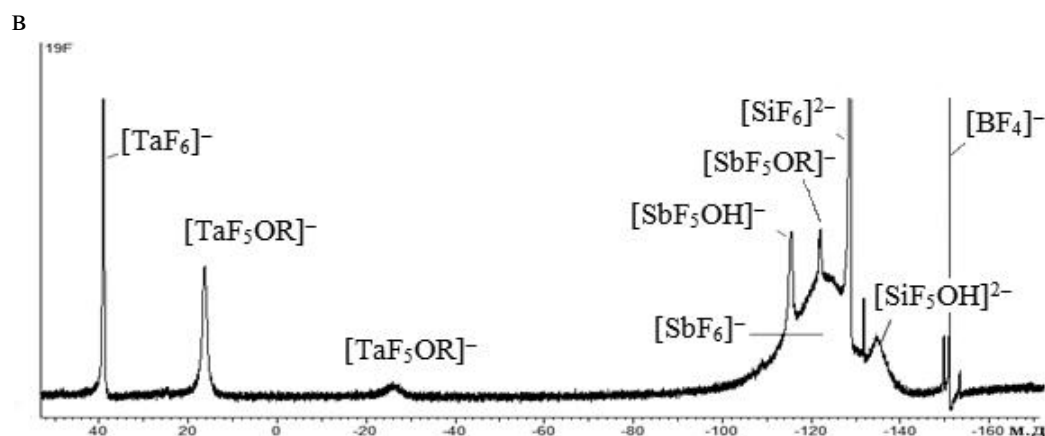
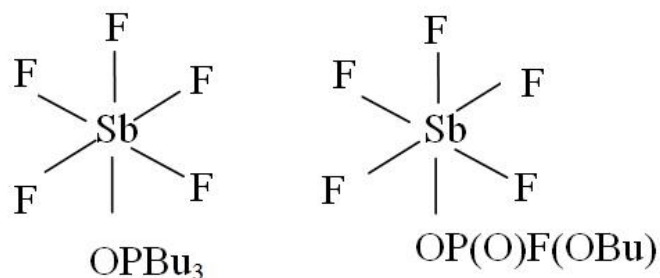


Рисунок 3.19 – Спектры ЯМР ^{19}F исходного раствора №5 в полимерном капилляре (а), в стеклянной ампуле (б) и экстракта в стеклянной ампуле при 20°C (в).

В области сигналов фторидных комплексов сурьмы основным был широкий сигнал от взаимодействия ядер шести эквивалентных ионов фтора аниона с ядрами изотопов сурьмы ^{121}Sb и ^{123}Sb . Линия при -114 м.д., по нашему мнению, отвечала переходу в незначительной концентрации в органическую фазу гидроксопентафтороаниона $[\text{SbF}_5\text{OH}]^-$, а сигнал при -121 м.д. был отнесен к экваториальным атомам фтора алкоксипентафторантимоната $[\text{SbF}_5\text{OR}]^-$. В спектре органической фазы наблюдали также линии $[\text{SiF}_6]^{2-}$ и $[\text{BF}_4]^-$ ионов при съемке спектров в стеклянных ампулах.

Наблюдаемые в спектре дублет и квинтет свидетельствуют о присутствии в органической фазе пентафторокомплекса сурьмы. По нашему мнению, это могут быть $[\text{SbF}_5\text{OPBu}_3]$ или анион $[\text{SbF}_5\text{OP}(\text{O})\text{F}(\text{OBu})]^-$. Наблюдали также переход в органическую фазу $[\text{SiF}_6]^{2-}$, и, возможно, аддукта $[\text{SiF}_4(\text{ТБФ})_2]$, а также $[\text{BF}_4]^-$ ионов и, возможно, аддукта $[\text{BF}_3(\text{ТБФ})]$.



Как можно видеть из спектра ЯМР ^{19}F (рисунок 3.20) экстракта ТБФ из исходного раствора №5, в органическую фазу Sb переходит главным образом в виде $[\text{SbF}_6]^-$, как и Ta – в виде аниона $[\text{TaF}_6]^-$. В незначительной концентрации в растворе присутствует пентафторокомплекс сурьмы, который может быть отнесен к $[\text{SbF}_5\text{OPBu}_3]$ или $[\text{SbF}_5\text{OP(O)F(OBu)}]^-$ и которому в спектре ЯМР отвечают дублет и квинтет при -114 и -117 м.д. Дублет при -82 м.д. свидетельствуют о гидролизе и фторировании экстрагента с образованием OP(OH)F(OBu) . Наблюдалось также присутствие в органической фазе $[\text{SiF}_6]^{2-}$ и $[\text{BF}_4]^-$ ионов.

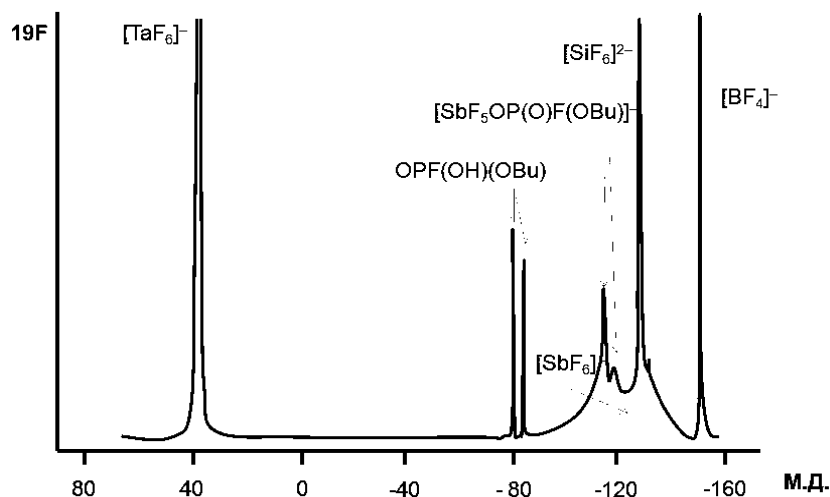


Рисунок 3.20 – Спектр ЯМР ^{19}F экстракта ТБФ из раствора №3 (таблица 2.5) в стеклянной ампуле при 25°C.

Для малоизученных фторидных растворов сурьмы было определено, что сурьма находится в них в степени окисления +5 [116]. Также были получены данные об образовании в водном растворе неизвестных ранее комплексов сурьмы, содержащих менее четырех атомов фтора во внутренней сфере [117]. Это происходит в результате взаимодействия компонентов рафината со стеклом ампулы, т.е. связывания свободной HF . Уменьшение кислотности раствора и перераспределение ионов фтора приводит к смещению равновесия в сторону образования данных комплексов. Полученные данные подтверждают, что экстракция Sb и Ta происходит по гидратно-сольватному механизму [116].

3.3. Устойчивость растворов в присутствии катионов кальция, лантана, щелочных металлов и аммония

Для выделения комплексных солей ниобия, тантала и титана использовали растворы от растворения их оксидов во фтороводородной кислоте, а также фторидных или нефторидных солей аммония, натрия, калия и кальция. Характеристика исходных продуктов и реагентов для приготовления растворов, а также состав исходных фторидных растворов ниобия, тантала, титана и солей аммония, калия и натрия приведен в главе 2 в таблице 2.1.

Органические растворы тантала были получены при его экстракции ТБФ из водных фторидно-сернокислых растворов. Концентрация тантала в органической фазе составляла $0.8 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Промывку экстрактов проводили водными растворами, содержащими $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Na_2SO_4 или $\text{K}_2\text{SO}_4 - 0.3\text{-}1.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

При концентрации ниобия, тантала и титана $0.8\text{-}1.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ из фторидных растворов ниобия, тантала и титана, содержащих ионы аммония, натрия, калия и кальция выпадали осадки. Это свидетельствует об образовании в системе малорастворимых соединений – комплексных фторидных солей.

В присутствии катионов аммония, натрия и калия во фторидных растворах титана наблюдали образование твердых фтортитанатов состава M_2TiF_6 . Их образование подтверждается данными методов рентгенофазового (рисунок 3.21), кристаллооптического, химического и ИКС (рисунок 3.23).

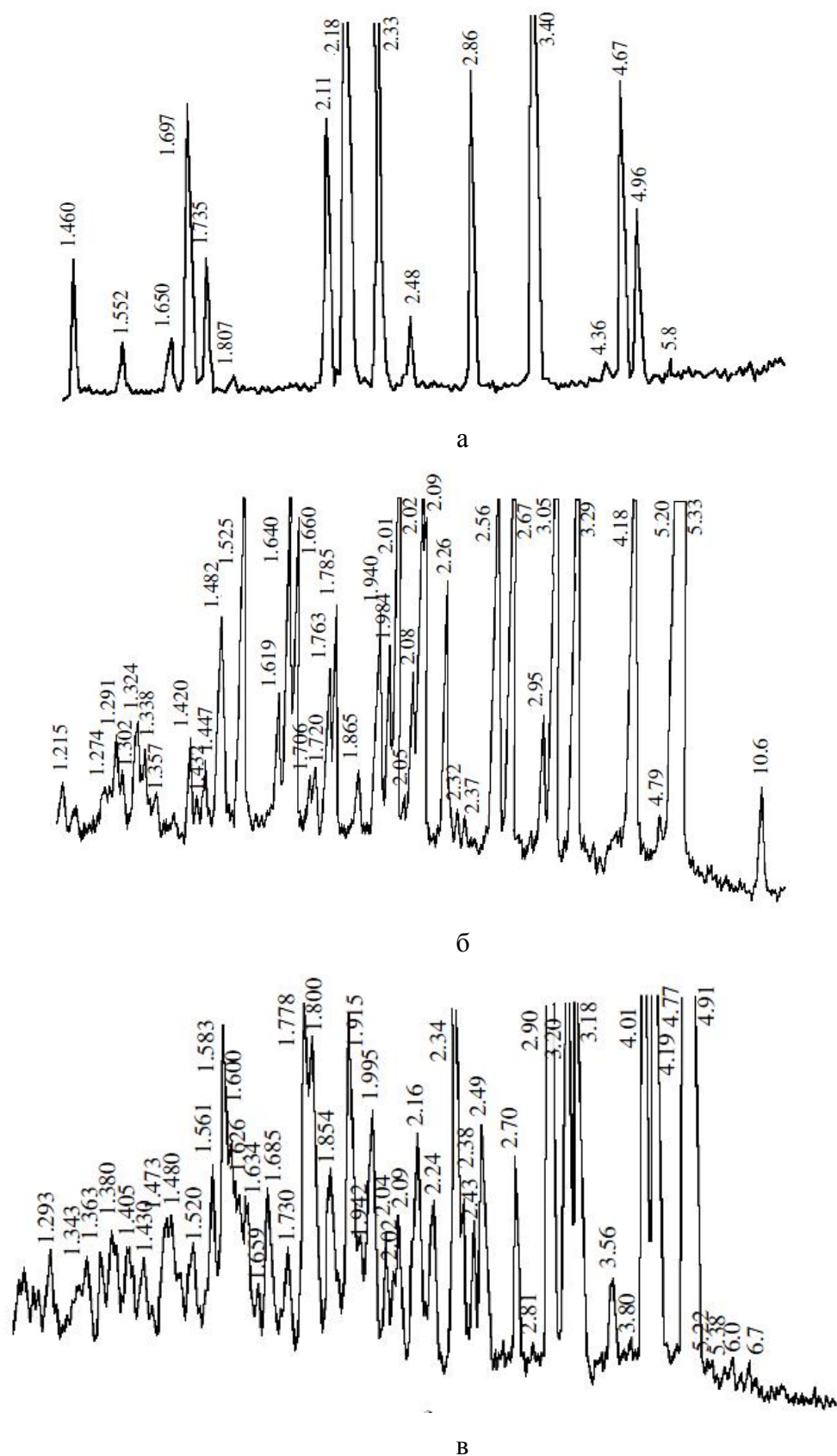
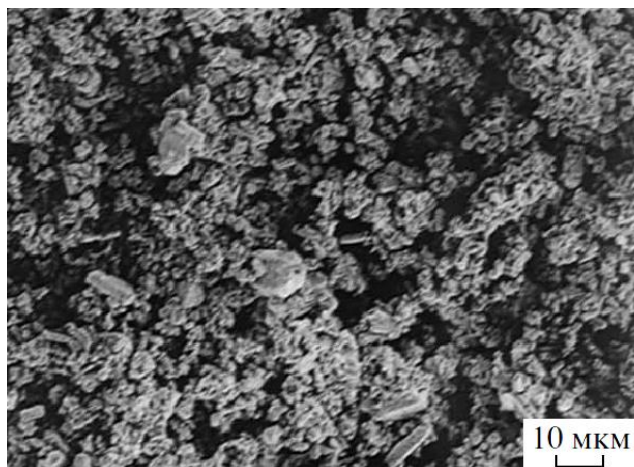
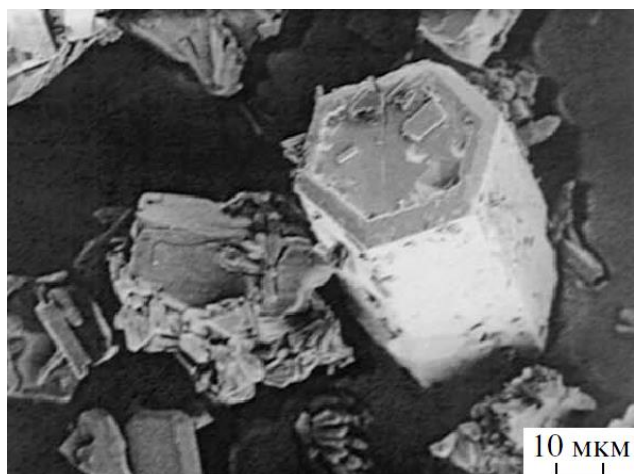


Рисунок 3.21 – Дифрактограммы α - K_2TiF_6 (а), $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$ (б) и Na_2TaF_7 (в).

При сравнении SEM-изображений кристаллов α - K_2TiF_6 замечено, что осадок, полученный при смешивании растворов титана и хлорида калия, представляет собой более мелкие кристаллы, чем при смешивании с фторидом калия (рисунок 3.22).



а



б

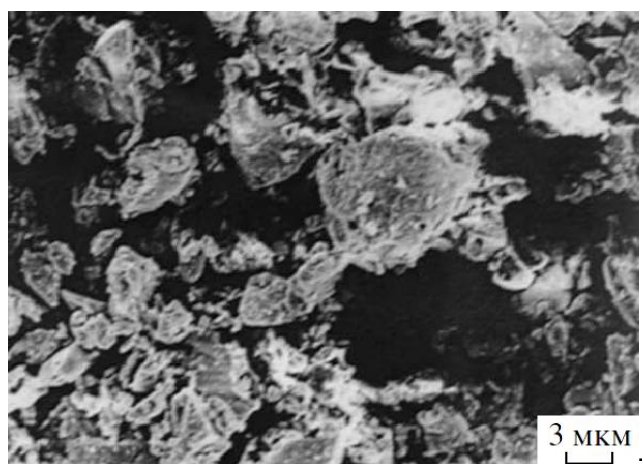


Рисунок 3.22 – SEM-изображения: α - K_2TiF_6 из раствора фторида титана и хлорида калия (а); K_2TaF_7 с примесью ($<3\%$ по объему) KTaF_6 (б); $\text{K}_2\text{NbOF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (в).

ИК-спектры полученных фторидных соединений приведены на рисунке 3.23.

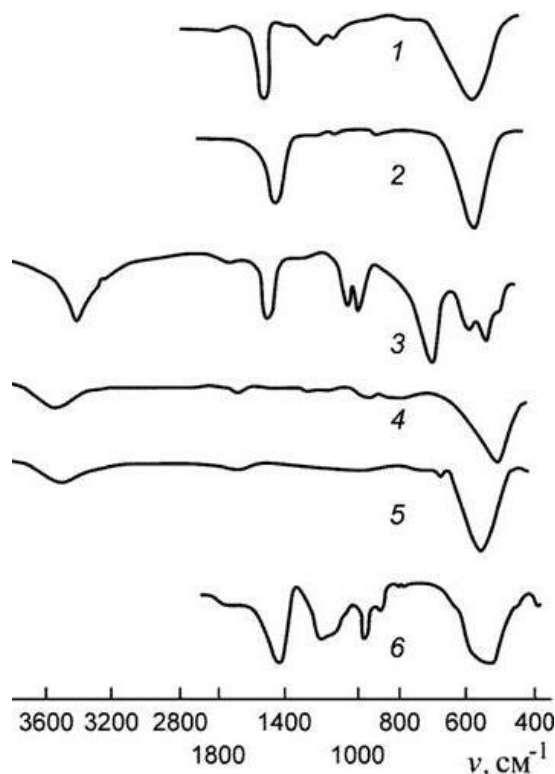


Рисунок 3.23 – ИК-спектры: α - K_2TiF_6 (1), $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$ (2), $(\text{NH}_4)_2\text{Ta}_2\text{O}_3\text{F}_6$ (3), Na_3TaF_8 (4), K_2TaF_7 (5), $(\text{NH}_4)_5\text{Nb}_3\text{O}_3\text{F}_{14}$ (6).

Присутствие во фторидном растворе ионов Ca^{2+} могло приводить к выпадению CaF_2 поскольку эта соль является труднорастворимым соединением. Кальций вводили в систему в виде растворимой соли CaCl_2 или нерастворимого CaCO_3 . В обоих случаях степень осаждения F^- была существенно выше расчетной, если исходить из условия образования CaF_2 ; кроме того, наблюдали относительно высокий переход титана в твердую фазу, возраставший пропорционально количеству вводимого кальция. По данным рентгенофазового анализа образующийся осадок представляет собой соль $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ примесью менее 10% CaF_2 (рисунок 3.24). В случае замены CaCO_3 на $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$, также образующего труднорастворимую фторидную соль LaF_3 , по данным химического и рентгенофазового анализа образовывалась именно соль LaF_3 , а не комплексный фторид титана и лантана (рисунок 3.24). При введении во фторидные растворы титана твердых солей CaCO_3 и $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ во вновь образующихся твердых фазах ион CO_3^{2-} отсутствует, т.е. карбонаты лантана(III) и кальция практически полностью реагируют с фторидными титановыми растворами.

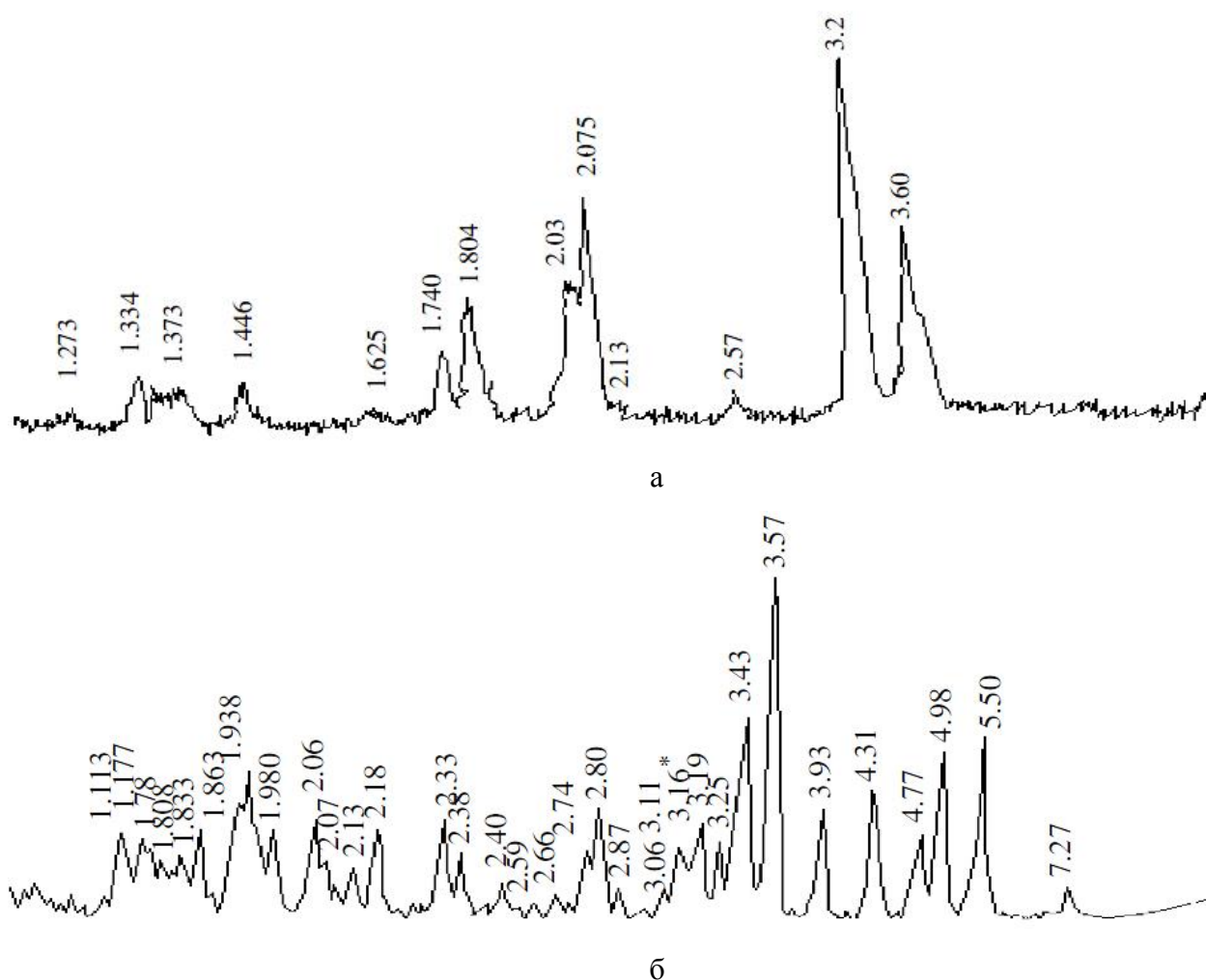


Рисунок 3.24 – Дифрактограммы LaF_3 (а) и $\text{CaTiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (б), выпадающих при добавлении к технологическим растворам $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ и CaCO_3 (* - CaF_2).

По данным кристаллооптического анализа в осадке из водного раствора тантала в присутствии аммонийного иона основную массу пробы составляют двусосные кристаллы $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$. Рентгенограмма соединения приведена на рисунке 3.21. SEM-изображение кристаллов K_2TaF_7 с примесью (<3% по объему) KTaF_6 приведено на рисунке 3.22. В пробах аммонийной и натриевой солей также фиксируется незначительная примесь второй фазы (не более 3%), которая предположительно относится к соединениям MeTaF_6 , где Me^+ – ион аммония или натрия. Но эти фазы не были достоверно идентифицированы. По данным ИКС в спектрах осадков из водного раствора тантала в присутствии ионов аммония, натрия и калия полосы поглощения от связи $\text{Ta}=\text{O}$ (при $\sim 980, 910 \text{ см}^{-1}$), характерной для оксофторидных соединений, не были обнаружены, т.е. такие соединения тантала не образовывались. ИК-спектр выделенной соли $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$ приведен на рисунке 3.23.

При обработке экстрактов тантала водой или водными растворами кислот осадки выпадали только в присутствии катионов аммония, калия или натрия. Это приводит к

выводу, что выделяемые осадки представляют комплексные соли тантала с этими катионами. Химический анализ выделенных солей приведен в таблице 3.1. Там же представлены расчетные данные близких им составов солей тантала.

Таблица 3.1 – Содержание компонентов во фтор- и оксофтортанталатах, выделенных при промывке экстрактов, и комплексных фторидных солях тантала.

Соединение	Содержание, мас.%					
	Тантал		Фтор		Аммоний, натрий, калий	
	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено
Аммонийная соль*	63.5		22		6.8	
$(\text{NH}_4)_2\text{Ta}_2\text{O}_3\text{F}_6$		64.4		20.4		6.4
Калиевая соль*	46.7		32		19.2	
K_2TaF_7		46.2		33.9		19.9
Натриевая соль*	44.4		35		18.0	
Na_3TaF_8		45.0		37.8		17.2

* - Соли, выделенные при промывке танталового экстракта

Фтораммонийная соль тантала, выделенная при промывке экстракта, по химическому анализу наиболее близко соответствует соли $(\text{NH}_4)_2\text{Ta}_2\text{O}_3\text{F}_6$. По данным рентгенофазового анализа осадок изоструктурен соединению $\text{K}_2\text{Ta}_2\text{O}_3\text{F}_6$. Кристаллооптические показатели свежевыделенного осадка трудноопределимы из-за малых размеров кристаллов и их сферолитоподобной структуры. Кристаллы, выдержанные в равновесии с маточником в течение года, обладали двупреломлением 0.090-0.095 и характеризовались показателями: $N_g=1.676$, $N_p=1.579$. Наличие связей Ta=O и Ta-O-Ta в соли подтверждено данными ИК-спектроскопии (полосы поглощения при ~ 980 , 910 см^{-1} и 670 см^{-1}) (рисунок 3.23).

При промывке танталового экстракта растворами сульфатов натрия и калия были выделены соли Na_3TaF_8 и K_2TaF_7 . На такой состав солей указывают данные их рентгенофазового и химического анализов (таблица 3.1.) и ИК-спектров (рисунок 3.23). По данным кристаллооптического метода гептафтортанталат калия в качестве примеси

содержал до 3% оксофтортанталата калия, образование которого могло быть связано с многократной отмывкой соли водой от маточника.

Полученные данные свидетельствуют об отличии составов аммонийной и натриевой солей тантала, выделенных из водных и органических растворов. Причины этих отличий требуют дополнительных исследований.

В отличие от титана и тантала из водных растворов ниобия в присутствии катионов аммония, натрия и калия в качестве основной фазы выпадали преимущественно оксофторниобаты. Образование оксофторидных солей ниобия объясняется большей его склонностью к гидролизу, по сравнению с танталом и титаном. Наличие связи $\text{Nb}=\text{O}$ отчетливо видно в спектрах ИКС (полосы поглощения при 820 см^{-1}) (рисунок 3.23).

Основная фаза осадка калийной соли – $\text{K}_2\text{NbOF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Значительная его часть присутствует в виде сростков типа «розеток» (рисунок 3.22). Примесная фаза развивается исключительно на поверхности кристаллов основной фазы. Кристаллооптическим методом обнаружены единичные зерна K_2NbF_7 . Наличие их объясняется тем, что осадок отмывался от маточника раствором фтороводородной кислоты, а не водой, что увеличило концентрацию фторид-ионов. Доля примесной фазы в сростках мала ($\leq 3\%$ по объему).

Осадок, выделенный из фторидного раствора ниобия в присутствии сульфата аммония, по данным кристаллооптического анализа состоит из двух фаз. По данным рентгенофазового анализа установлено соответствие основной фазы ($>90\%$) соединению $(\text{NH}_4)_5\text{Nb}_3\text{O}_3\text{F}_{14}$ (рисунок 3.31). По контурам кристаллов отмечается наличие оболочки (у отдельных кристаллов оболочка значительная). Вторая (примесная) фаза – кристаллы без определенного облика – не идентифицирована.

В то же время нами было показано [118], что растворение при атмосферном давлении во фтороводородной кислоте гидроксида ниобия, содержащего ион аммония, приводит к выделению комплексных фтораммонийных солей ниобия – $(\text{NH}_4)_3\text{Nb}_2\text{OF}_{11}$ и NH_4NbOF_4 . Первая соль составляет большую часть пробы (85-90%), кристаллы второй соли в виде мельчайших зерен развиваются, как правило, на поверхности кристаллов основной фазы. При растворении в автоклавных условиях выделяется одна фаза – соль NH_4NbOF_4 .

Заключение

Наиболее высокая скорость растворения во фтороводородной кислоте отмечена для гидроксидов ниобия и тантала. Их оксиды, прокаленные до 900°C , и диоксид титана анатазной модификации растворяются хуже. Высокотемпературные модификации

оксидов ниобия, полученные при прокаливании выше 1100°C, малопригодны для приготовления фторидных растворов ниобия из-за низкой скорости растворения. Также диоксид титана рутильной модификации непригоден для приготовления фторидных растворов титана. Полученные данные могут иметь практический интерес при получении фторидных растворов данных элементов [115].

В присутствии различающихся по размерам катионов аммония, натрия, калия и кальция выпадают комплексные фторидные соли ниобия, тантала и титана различного состава. Заметное влияние на их состав оказывают условия выделения – концентрации и соотношение основных компонентов, растворение гидроксида ниобия в автоклаве или при нормальных условиях. Промывка экстрактов тантала в ТБФ растворами солей аммония, калия и натрия приводит к избирательному выделению различных по составу фтортанталатов и оксофтортанталатов. Для предотвращения образования осадков в экстракционных системах при промывке экстрактов рекомендуется использовать кислые водные растворы, не содержащие катионов аммония, калия и натрия. Полученные данные также могут быть использованы для синтеза различных по составу комплексных фторидных солей [118].

Новые данные о соединениях, выпадающих из растворов ниобия, тантала и титана, позволяют сделать выводы о формах соединений, в которых находятся изучаемые металлы во фторидных растворах, и судить об устойчивости фторидных растворов во время экстракционного разделения данных элементов. Полученные результаты развивают исследования, посвященные вопросам устойчивости фторидных растворов ниобия, тантала и титана, и состава соединений, выделенных из фторидных растворов сложного состава.

Также были получены данные об образовании в водном растворе неизвестных ранее комплексов сурьмы, содержащих менее четырех атомов фтора во внутренней сфере [117] и впервые на основании изучения форм, в которых Sb(V) находится во фторидных водных растворах и в органических экстрактах, подтвержден гидратно-сольватный механизм экстракции Sb(V) [116]. Это происходит в результате взаимодействия фторидов в рафинате со стеклом ампулы, т.е. связывания свободной HF . Уменьшение кислотности раствора и перераспределение ионов фтора приводит к смещению равновесия в сторону образования данных комплексов. Поиск оптимальных условий разделения Ta , Sb и Nb при экстракции будет зависеть от конкретного состава растворов, поступающих на нее, а также от условий промывки и соотношения объемов фаз.

4. ОТДЕЛЕНИЕ ТАНТАЛА ОТ НИОБИЯ И СУРЬМЫ В ПРОЦЕССЕ ЭКСТРАКЦИИ

Выполнению исследований по экстракции ниобия, тантала и сурьмы предшествовала работа по сравнительной оценке использованных экстрагентов, прежде всего их растворимости и устойчивости, что, как и экстракционные характеристики, влияет на окончательный выбор экстрагента. Проведение разделительной экстракции изучаемых элементов потребовало также изучения возможности корректировки состава фторидных водных растворов, а именно свободной фтороводородной кислоты.

4.1. Сравнение растворимости и устойчивости экстрагентов

В главе 1 описаны экстрагенты, наиболее пригодные для проведения экстракции тантала и ниобия из фторидных сред, их достоинства и недостатки, в частности описаны растворимость и устойчивость ТБФ. В данном разделе исследованы растворимость и устойчивость ОКЛ-1 и ЦГН, а также проведено их сопоставление с данными для ТБФ.

Нами было определено содержание ОКЛ-1, которое меняется с увеличением времени расслаивания фаз в водных растворах в зависимости от растворимости ОКЛ-1, под которой подразумевалось суммарное содержание «истинно растворенного» спирта и образовавшихся микроэмульсий. При этом полагали, что увеличение времени выстаивания фаз должно сопровождаться уменьшением доли микроэмульсий экстрагента в водных растворах, а, следовательно, и уменьшением кажущейся растворимости ОКЛ-1. Работу проводили по следующей методике: 11 мл водного раствора смешивали с 1 мл ОКЛ-1. Через определённые промежутки времени (1, 6, 24 ч.) отделяли 10 мл водной фазы, нейтрализовали раствором щелочи до $\text{pH} \sim 7-12$ (если было необходимо) и проводили экстракцию спирта раствором хлороформа в соотношении 1:1. Затем с помощью метода хромато-масс-спектрометрии определяли содержание ОКЛ-1 в органической фазе. Экстракция ОКЛ-1 из кислых растворов не позволяет количественно его извлечь хлороформом. Степень экстракции спирта хлороформом превышает 90% [7], что, безусловно, достаточно для сравнительного анализа остаточной части ОКЛ-1 в водной фазе.

Хроматограмма ОКЛ-1 и масс-спектр приведены на рисунках 4.1 и 4.2.

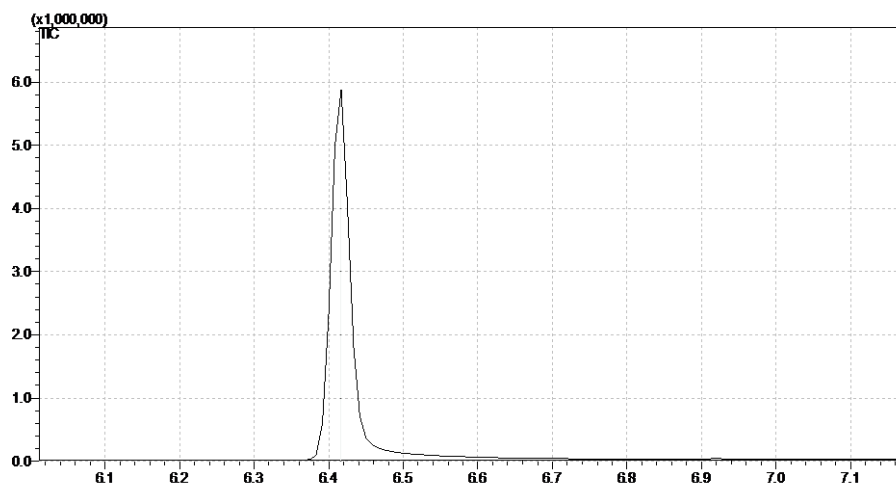


Рисунок 4.1 – Хроматограмма ОКЛ-1 по полному ионному току.

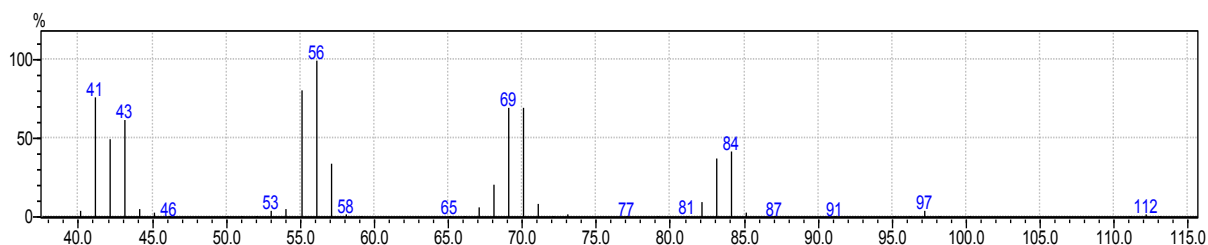


Рисунок 4.2 – Масс-спектр ОКЛ-1.

При работе с фторидными растворами получали несимметричные хроматографические пики. Пример приведен на рисунке 4.3.

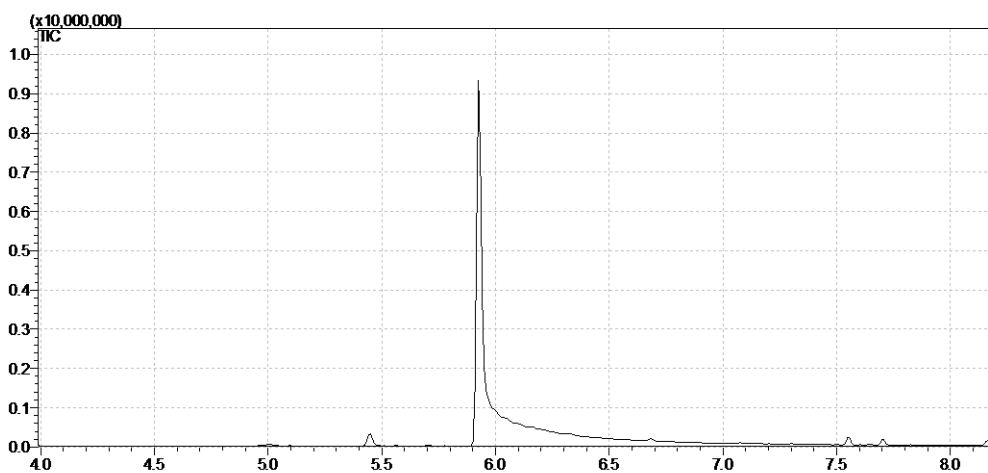


Рисунок 4.3 – Хроматограмма ОКЛ-1 из раствора фтороводородной кислоты концентрацией 200 г/л, время расслаивания фаз 1 ч.

За счет несимметричности пиков площадь их увеличивалась, поэтому результаты по содержанию ОКЛ-1, полученные при обсчете таких хроматографических пиков, были выше, чем для симметричных пиков. Вследствие этого появилась необходимость связывать фтор в труднорастворимые соединения. Были проведены опыты с борной

кислотой – H_3BO_3 или хлоридом лантана – LaCl_3 . В первом случае фтор связывается в HBF_4 и находится в растворе, который идет на нейтрализацию и последующую экстракцию ОКЛ-1 хлороформом, во втором случае LaF_3 сразу выпадает в осадок, водная фаза отделяется декантацией и уже после этого подвергается нейтрализации. Для растворов, фтор из которых был осажден в виде фторида лантана, получили пики, приемлемые по симметричности. Для растворов, в которые добавляли борную кислоту, форма пиков существенно не изменилась. Очевидно, что связывание фтора борной кислотой не позволяет получить пики, приемлемые для обсчета. В связи с этим далее в работе пробы, содержащие фтор, обрабатывали хлоридом лантана, чтобы не допустить завышение содержаний ОКЛ-1 в данных пробах.

Полученные в ходе эксперимента данные для воды, серной и фтороводородной кислот различных концентраций, а также растворов фторида и сульфата аммония представлены на рисунках 4.4-4.7.

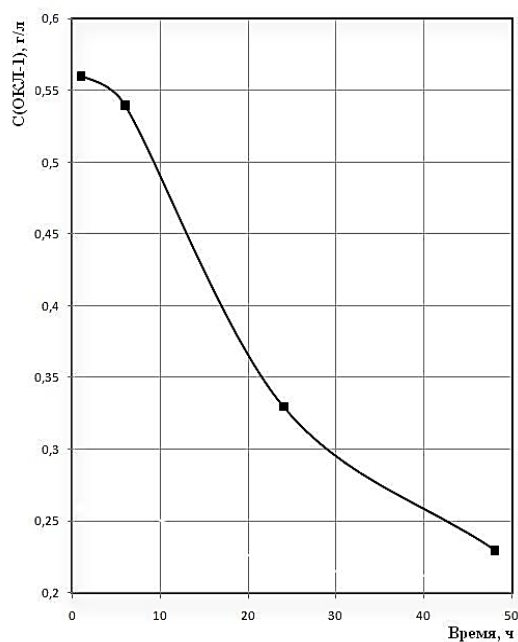


Рисунок 4.4 – Содержание ОКЛ-1 в водной фазе в зависимости от времени расслаивания фаз (водная фаза – H_2O).

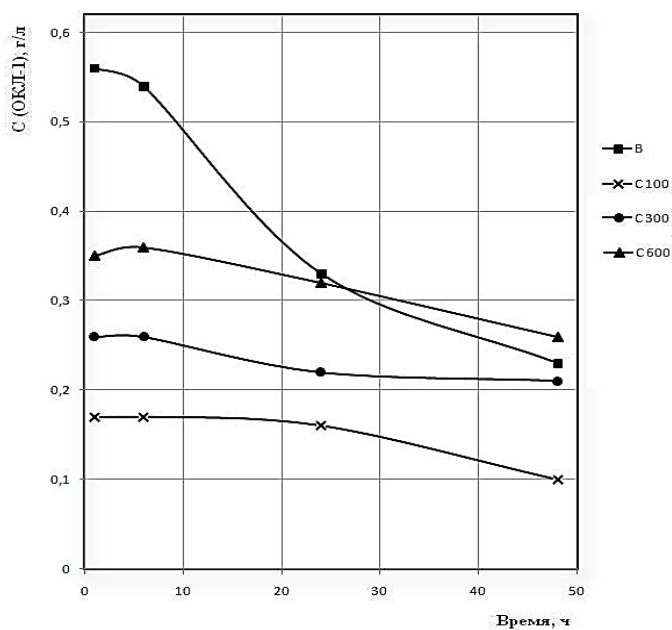


Рисунок 4.5 – Содержание ОКЛ-1 в водной фазе в зависимости от времени расслаивания фаз (В – вода, С – серная кислота; цифра обозначает концентрацию кислоты в г/л).

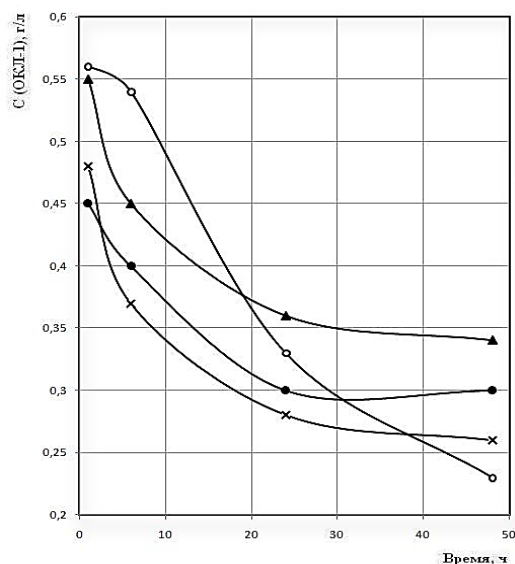


Рисунок 4.6– Содержание ОКЛ-1 в водной фазе в зависимости от времени расслаивания фаз (В – вода, Ф – фтороводородная кислота; цифра обозначает концентрацию кислоты в г/л).

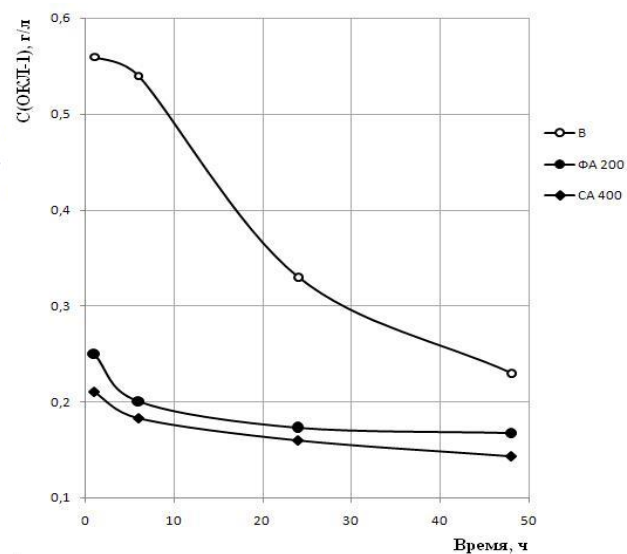


Рисунок 4.7– Содержание ОКЛ-1 в водной фазе в зависимости от времени расслаивания фаз (В – вода, ФА – раствор фторида аммония, СА – раствор сульфата аммония; цифра обозначает концентрацию вещества в г/л).

С увеличением времени расслаивания фаз содержание спирта в воде уменьшается, что подтверждает нахождение ОКЛ-1 в водной фазе не только в растворенном виде, но и в виде микроэмульсий. С течением времени при расслаивании фаз данные микроэмульсии разрушаются и отделенный ОКЛ-1 присоединяется к слою органической фазы, и содержание ОКЛ-1 в водной фазе снижается.

При расслаивании фаз более 5-6 ч концентрация ОКЛ-1 меняется незначительно в сернокислых растворах. В растворах фтороводородной кислоты это время увеличивается до 10-12 ч. В воде содержание спирта становится постоянным после ~24 ч расслаивания фаз. Содержание ОКЛ-1 в растворах фторида и сульфата аммония сопоставимы с содержанием его в растворах серной кислоты концентрацией 300 и 600 г/л и так же уменьшается при увеличении времени расслаивания фаз.

Полученные результаты свидетельствуют о достаточно сильном влиянии времени расслаивания фаз на содержание исследуемого экстрагента в водной фазе. Следует отметить, что с увеличением данного времени, концентрация оставшегося в водной фазе спирта неизменно уменьшается во всех представленных растворах – воде и водных растворах кислот H_2SO_4 и HF различных концентраций. Кроме того, необходимо учитывать, что при увеличении концентраций серной кислоты в растворах, содержание остаточного ОКЛ-1 в водной фазе увеличивается. Как видно из рисунков 4.6 и 4.7, растворимость ОКЛ-1

ниже в сернокислых растворах, чем в воде и растворах фтороводородной кислоты. Концентрация спирта в случае растворов, содержащих фтороводородную кислоту, также понижена по сравнению с содержанием ОКЛ-1 в воде. Возможным объяснением меньшей растворимости ОКЛ-1 в растворах кислот по сравнению с водой и снижению концентрации ОКЛ-1 при уменьшении концентрации кислоты, можно считать высаливающее их действие.

Очевидно, что в технологии необходимо стремиться свести потери экстрагента и его содержание в рафинате к минимуму. Наши результаты показывают, что для этого необходимо либо увеличивать время расслаивания фаз, что в производстве представляется нежелательным, либо искать способы, которые ускорили бы разрушение микроэмульсий экстрагента в водной фазе (например, использовать центробежные экстракторы или центрифугирование).

Для сравнения величин растворимостей и оценки устойчивости экстрагентов нами были изучены зависимости содержания ЦГН в воде и сернокислом растворе высокой концентрации (600 г/л).

На рисунке 4.8 показана зависимость содержания ЦГН в водном растворе и растворе серной кислоты (600 г/л).

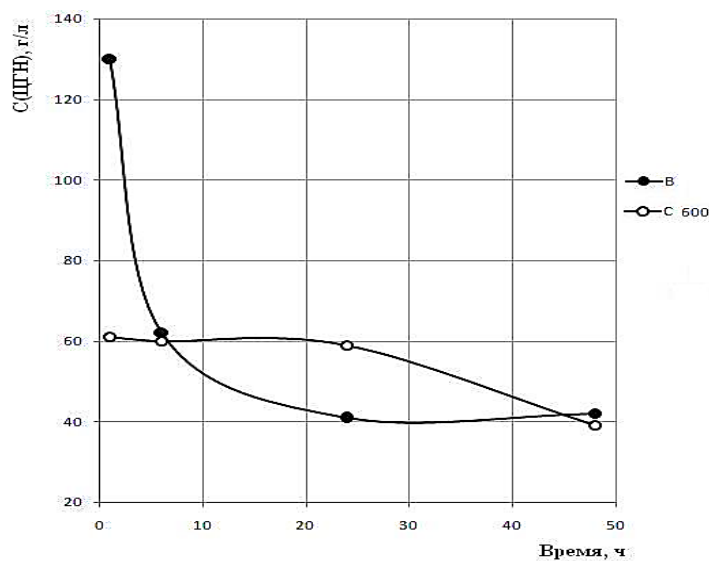


Рисунок 4.8— Содержание ЦГН в водной фазе в зависимости от времени расслаивания фаз (В – вода, С – серная кислота; цифра обозначает концентрацию кислоты в г/л).

Содержание ЦГН также снижается с увеличением времени расслаивания фаз. В случае раствора серной кислоты содержание ЦГН значительно ниже, чем в случае с водой. Снижение концентрации ЦГН объясняется не только разрушением его микроэмульсий в водной фазе, но и тем, что ЦГН быстро разрушается, что особенно заметно при контактах с сернокислыми растворами.

В случае ОКЛ-1 с увеличением времени расслаивания фаз, на хроматограмме присутствует только хроматографический пик, указывающий на данный спирт (рисунок 4.9). Необходимо отметить, что на хроматограммах ОКЛ-1 на рисунке 4.9 отчетливо видно размытие пика справа при переходе от сернокислого раствора к растворам фтороводородной кислоты, о чем упоминалось выше. В случае с ЦГН на хроматограммах проявляются дополнительные пики (рисунок 4.10) от различных производных ЦГН и продуктов его разрушения. Метод хромато-масс-спектрометрии позволил идентифицировать продукты разрушения ЦГН, образовавшиеся в растворах. Названия и формулы приведены в таблице 4.1.

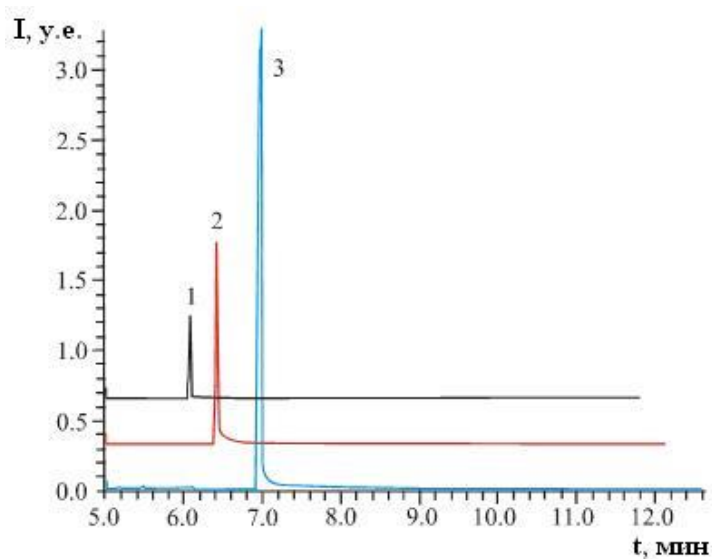


Рисунок 4.9 – Хроматограммы ОКЛ-1 (1 – в растворе серной кислоты 100 г/л, время расслаивания 1ч; 2 – в растворе фтороводородной кислоты 40 г/л, время расслаивания – 24ч; в растворе фтороводородной кислоты 100 г/л, время расслаивания – 24ч).

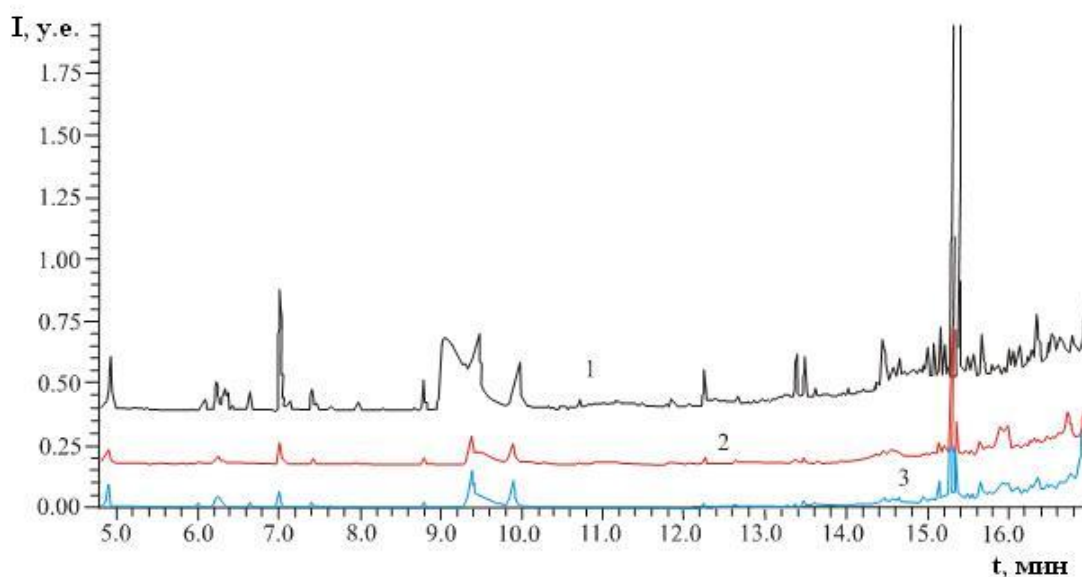
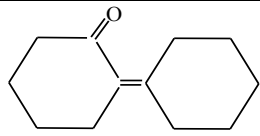
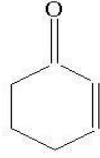
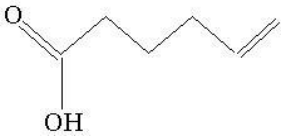
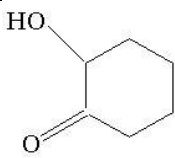
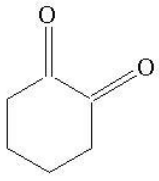
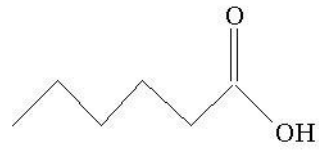
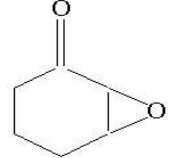
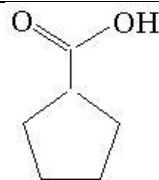
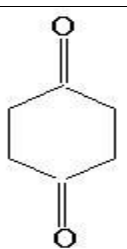


Рисунок 4.10– Хроматограммы ЦГН в воде (1 – время расслаивания 1ч; 2 – 6ч; 3 – 24ч).

Таблица 4.1 –Продукты разрушения ЦГН в растворах.

Название	Формула
Cyclohexanone, 2-cyclohexylidene- (циклогексилиденциклогексанон)	
2-Cyclohexen-1-one (2-циклогексен-1-он)	
5-Нexenoic acid (гексеновая кислота)	
Cyclohexanone, 2-hydroxy- (2-гидроксициклогексанон)	
1,2-Cyclohexanedione (1,2-циклогександион)	
Нexanoic acid (гексановая кислота)	
Cyclohexanone, 2,3-epoxy- (2,3-эпоксициклогексанон)	
Cyclopentylcarboxylic acid (циклопентилкарбоксиловая кислота)	
1,4-Cyclohexanedione (1,4-циклогександион)	

В кислых растворах наиболее сильно проявляется хроматографический пик, указывающий на продукт автоконденсации ЦГН – циклогексилиденциклогексанон. Так, содержание данного компонента при времени расслаивания фаз 24ч возрастает почти в 3,5 раза по сравнению с содержанием, полученным при времени расслаивания 1ч.

В целом во всех случаях прослеживается тенденция к уменьшению содержания органических соединений при увеличении времени расслаивания фаз, что объясняется постепенным разрушением микроэмульсий, образовавшихся в водном растворе [119]. При времени расслаивания 5ч и более концентрации экстрагентов в различных растворах достигают минимума, близкого к истинной растворимости данного вещества. Полученные результаты свидетельствуют, что в кислых растворах ЦГН наименее устойчив и быстро разрушается [119]. Естественно, при выборе экстрагента предпочтительнее является тот, который обладает меньшей реакционной способностью в используемых условиях. Сравнивая особенности поведения в кислых средах ТБФ (гл.1), ЦГН и ОКЛ-1, исходя из данных по устойчивости и реакционной способности данных экстрагентов, можно утверждать, что ОКЛ-1 является более подходящим экстрагентом по сравнению с другими двумя, т.е. при использовании ОКЛ-1 можно ожидать сокращения расхода экстрагента.

4.2. Экстракция сурьмы из фторидных растворов

Вследствие малочисленных литературных данных об экстракции сурьмы из фторидных растворов первые поисковые опыты служили определению возможности и степени извлечения Sb из фторидных растворов. Экстракцию Sb проводили ТБФ без аналитической реэкстракции, анализировали только исходные растворы и рафинаты. Целью было выяснение способности ТБФ экстрагировать сурьму из фторидных растворов. Далее с учетом полученных положительных результатов производили экстракцию с последующей аналитической реэкстракцией. Первоначально варьировали лишь составы растворов, идущих на экстракцию – проводили экстракцию из раствора с низким содержанием $\text{HF}_{\text{своб.}}$ ($\sim 0.3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$), экстракцию из раствора, содержащего ту же концентрацию $\text{HF}_{\text{своб.}}$ ($\sim 0.3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) с добавлением H_2SO_4 ($4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$), и экстракцию из раствора с высоким содержанием HF ($6 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$), соотношение $V_o:V_v$ во всех поисковых опытах было равно 1:1. Реэкстракцию проводили водой в две стадии.

Уже первые опыты (таблица 4.2) показали, что экстракция сурьмы из фторидных растворов в приведенных условиях составила 52 и 62%, в присутствии $4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ достигает 93.5% [120]. Это позволяет опровергнуть некоторые существующие сведения о плохой экстракции сурьмы [55], но подтверждает данные в работах, приведенных в

монографии [19]. В этих работах экстракцию сурьмы проводили ТБФ из растворов состава: $7.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ HF}$, $3.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, $0.75 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и при соотношении объемов фаз $V_o:V_v = 0.75:1$. Коэффициент распределения сурьмы при экстракции из раствора без ниобия составил 3.8, в растворе, содержащем $0.75 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ Nb}$ – 1.9. Во втором случае экстракцию проводили ТБФ из раствора состава: $7.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ HF}$, $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, $0.75 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и при соотношении $V_o:V_v = 1:1$. Коэффициенты распределения для сурьмы из растворов без тантала и в присутствии $0.45 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ Ta}$ составили соответственно 1.4 и 0.1.

Таблица 4.2 – Влияние HF и H₂SO₄ на экстракцию сурьмы(V) ТБФ при $V_o:V_v=1:1$.

№	Состав исходного раствора, моль·л ⁻¹				V _о :V _в , мл				Извлечение Sb при экстракции, %	Извлечение Sb после первой реэкстракции, %	Извлечение Sb после второй реэкстракции, %	Баланс, %
					до экстрак- ции		после экстракции					
	HF _{своб}	HF _{общ}	H ₂ SO ₄	Sb	V _о	V _в	V _о	V _в				
1	0.274	2.158	0	0.314	15	15	16.5	13.5	62.4	70.9	61.9	92.8
2	0.274	2.158	4	0.314	15	15	16.4	13.6	93.5	79.6	54.6	89.4
3	4.5	6.384	0	0.314	15	15	18	12.1	51.7	52.9	-	62.9

Более реальными на практике представляются растворы, содержащие, помимо фтороводородной кислоты, еще и серную. Извлечение сурьмы из подобных растворов значительно превышает извлечения из чисто фторидных растворов (таблица 4.2).

Первоначальные опыты с проведением аналитической реэкстракции позволили сделать предположение, что реэкстракцию сурьмы удобнее проводить не водой, а раствором фторида аммония, как и в случаях для ниобия и тантала[120]. Фторид аммония сдвигает равновесие при реэкстракции в сторону образования неэкстрагируемых высокозарядных фтороксидных комплексов металлов.

Исходя из результатов первичных опытов для построения изотермы экстракции сурьмы были выбраны растворы, содержащие как свободную фтороводородную ($\sim 0.3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$), так и серную кислоту ($4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$). Изотерма экстракции позволяет проследить изменение степени извлечения сурьмы ТБФ в процессе экстракции при $V_o:V_v=1:1$ в зависимости от концентрации ее в растворе. Результаты химического анализа и извлечение металлов приведены в таблице 4.3. На рисунке 4.11 представлена изотерма экстракции сурьмы.

Таблица 4.3 – Экстракция сурьмы ТБФ из фторидных растворов, содержащих $0.274 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ HF}_{\text{своб.}}$ и $4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

№ опыта	Концентрация Sb до экстракции, г/л	Концентрация Sb после экстракции, г/л		Извлечение в орг. фазу y , %
		$C_{\text{в}}$	$C_{\text{о}}$	
1	18.82	2.25	16.57	88.04
2	11.29	2.31	8.98	79.58
3	3.76	0.88	2.88	76.60
4	0.75	0.21	0.54	72.00
5	0.38	0.13	0.25	65.79
6	0.075	0.029	0.046	61.13
7	0.008	0.003	0.005	59.50
8	0.004	0.002	0.002	56.33

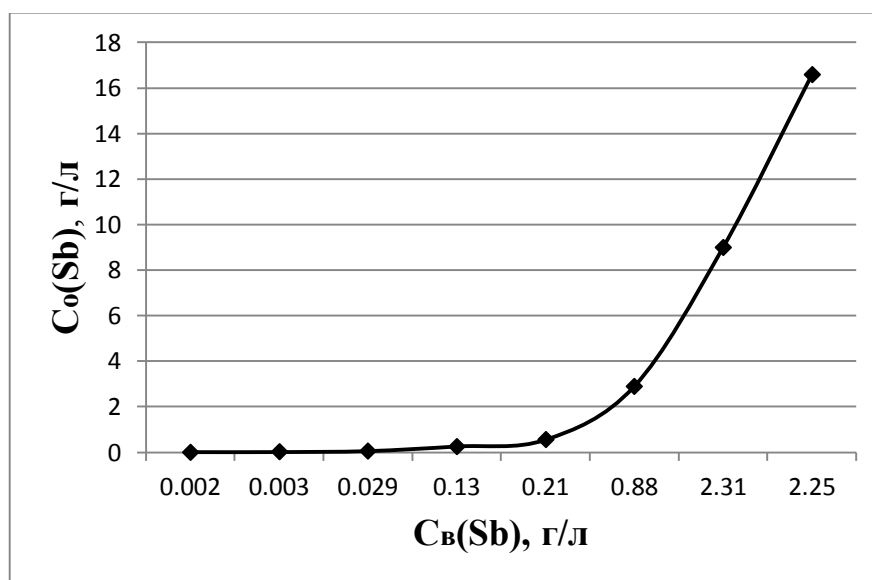


Рисунок 4.11 – Изотерма экстракции Sb.

Получены экспериментальные данные о достаточно высоком извлечении Sb из фторидных растворов в присутствии серной кислоты, что подтверждает ранее полученные нами результаты [120, 121]. Наблюдается рост извлечения Sb в органическую фазу при увеличении ее концентрации в исходном растворе. Полученная изотерма экстракции говорит о высоких коэффициентах распределения, что свидетельствует о возможности эффективной экстракции Sb из фторидных растворов в присутствии серной кислоты. Результаты опытов по определению возможности экстракции Sb и степени ее извлечения из фторидных растворов позволили определить примерный состав растворов, содержащих кроме Sb также Ta и Nb, для дальнейших исследований по отделению Ta и Nb от Sb.

4.3. Регулирование содержания свободной фтороводородной кислоты в растворах

Как было отмечено в гл.1, извлечение тантала и ниобия из фторидных растворов возможно в двух вариантах – коллективной и селективной экстракции. При проведении селективной экстракции тантал извлекается легче, чем ниобий, и при меньшей концентрации свободной кислоты. Технологические растворы характеризуются обычно повышенной избыточной концентрацией $\text{HF}_{\text{своб.}}$, что не позволяет селективно извлекать тантал экстракцией, поэтому необходимо регулирование состава раствора перед экстракцией. Это достигается за счет уменьшения концентрации свободной фтороводородной кислоты (сверх образования комплексов с металлами – H_2TiOF_4 , HNbF_6 , HTaF_6).

Существует несколько методов снижения концентрации свободной HF : упаривание раствора с отгонкой части $\text{HF}_{\text{своб.}}$ из водного раствора или разбавление раствора, связывание фторид-иона в труднорастворимые соединения. Упаривание требует дополнительных энергозатрат, разбавление приводит к снижению концентраций ценных компонентов и увеличению потоков растворов.

Предварительные исследования показали, что добавление хлорида лантана(III) к фторидным растворам ниобия и тантала с большим содержанием свободной HF приводит к выпадению осадка LaF_3 . Известно, что фториды РЗЭ являются товарным продуктом, например, материалом для полирования, прекурсором для синтеза монокристаллов и нанопорошков и др. целей, поэтому процесс их получения с одновременным уменьшением концентрации свободной HF в растворах может иметь практическое значение с учетом того, что карбонаты РЗМ являются одним из основных продуктов комплексной переработки лопаритового концентрата.

Наряду с простыми фторидами РЗЭ теоретически возможно образования двойных фторидных солей редкоземельных и щелочных элементов типа MLn_2F_7 (где М – катион щелочного металла), т.к. сложный состав сырья делает это вероятным (в лопарите содержится около 8% Na_2O и до 35% Ln_2O_3). О возможности образования подобных соединений свидетельствуют литературные данные (подробнее см. в гл.1). Присутствие в твердой фазе доли двойных фторидов РЗЭ нежелательно, т.к. это снижает качество продукта.

В связи с перечисленными фактами представлялось актуальным проведение исследований по корректировке содержания свободной фтороводородной кислоты в растворах путем связывания фторид ионов в труднорастворимые соединения РЗМ, а также исследование состава полученных осадков.

4.3.1. Исследование состава твердых фаз, выпадающих при корректировке содержания свободной фтороводородной кислоты

Состав исходных фторидных растворов ниобия, тантала и титана, а также состав используемых хлоридных растворов РЗМ приведен в гл.2 в таблице 2.2.

Для исследования был выбран лантан(III), как один из основных элементов в сумме РЗМ редкоземельных титано-ниобатов, и для сравнения самарий и церий, как элементы, присутствующие в достаточном (по сравнению с содержанием других РЗМ) количестве в сырье (см. гл.1). Исследования состава осадков, выпадающих из растворов, содержащих иттербий, были проведены для сравнения поведения легких и тяжелых РЗМ. При необходимости дополнительное количество фторид-ионов вводили в растворы в виде фтороводородной кислоты $23,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Для исследования готовили рабочие растворы с требуемыми концентрациями компонентов. При проведении опытов была выбрана следующая последовательность смешения растворов: вначале приливали расчетное количество воды, потом фторидный раствор тантала и ниобия, HF, MeCl и LnCl_3 .

В ходе экспериментов с лантаном варьировали содержания основных компонентов, продолжительность опытов (от 1ч до 20ч), температуру смеси (от комнатной до 140°C). Растворы после смешивания оставляли выстаиваться несколько суток. Выпавшие осадки отделяли фильтрованием через бумажный фильтр, промывали на фильтре водой и высушивали ($t \sim 50^\circ\text{C}$). Осадки хранили в закрытой фторопластовой посуде. Осадки, сформировавшиеся при гидротермальном взаимодействии фторидных растворов La и K, представляют собой белые тонкодисперсные порошки с размером кристаллитов до 200 мкм. Результаты их рентгенофазового и микрозондового анализа говорят о том, что при всех соотношениях исходных компонентов образуется фторид лантана LaF_3 . Рентгенограммы осадков, полученных из растворов, содержащих Nb, Ta и Ti, с различными мольными отношениями калия, лантана и фтора, представлены на рисунке 4.12.

Осадки, полученные при добавлении к фторидным растворам Ta и Nb хлоридных растворов K и La, представляют собой белые полифазные порошки, в основном (более 90 об. %), состоящие из остроугольных частиц LaF_3 размером около 100 мкм (рисунок 4.13). Наряду с зернами фторида лантана, здесь присутствуют пористые агрегаты K_2TiF_6 (до 200 мкм в диаметре), состоящие из его незакономерно ориентированных тонких пластинок (рисунок 4.13 б).

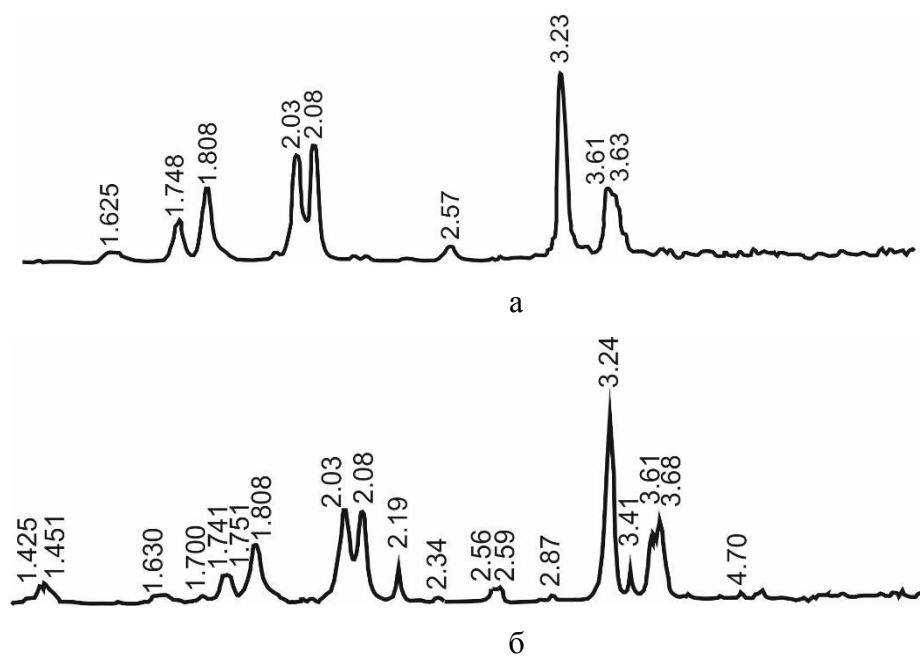


Рисунок 4.12– Рентгенограммы осадка, полученного в автоклаве из растворов калия и лантана при различных мольных отношениях $M:R_3E:F^-$ (1:4:10 (а); 1:2:15 (б)).

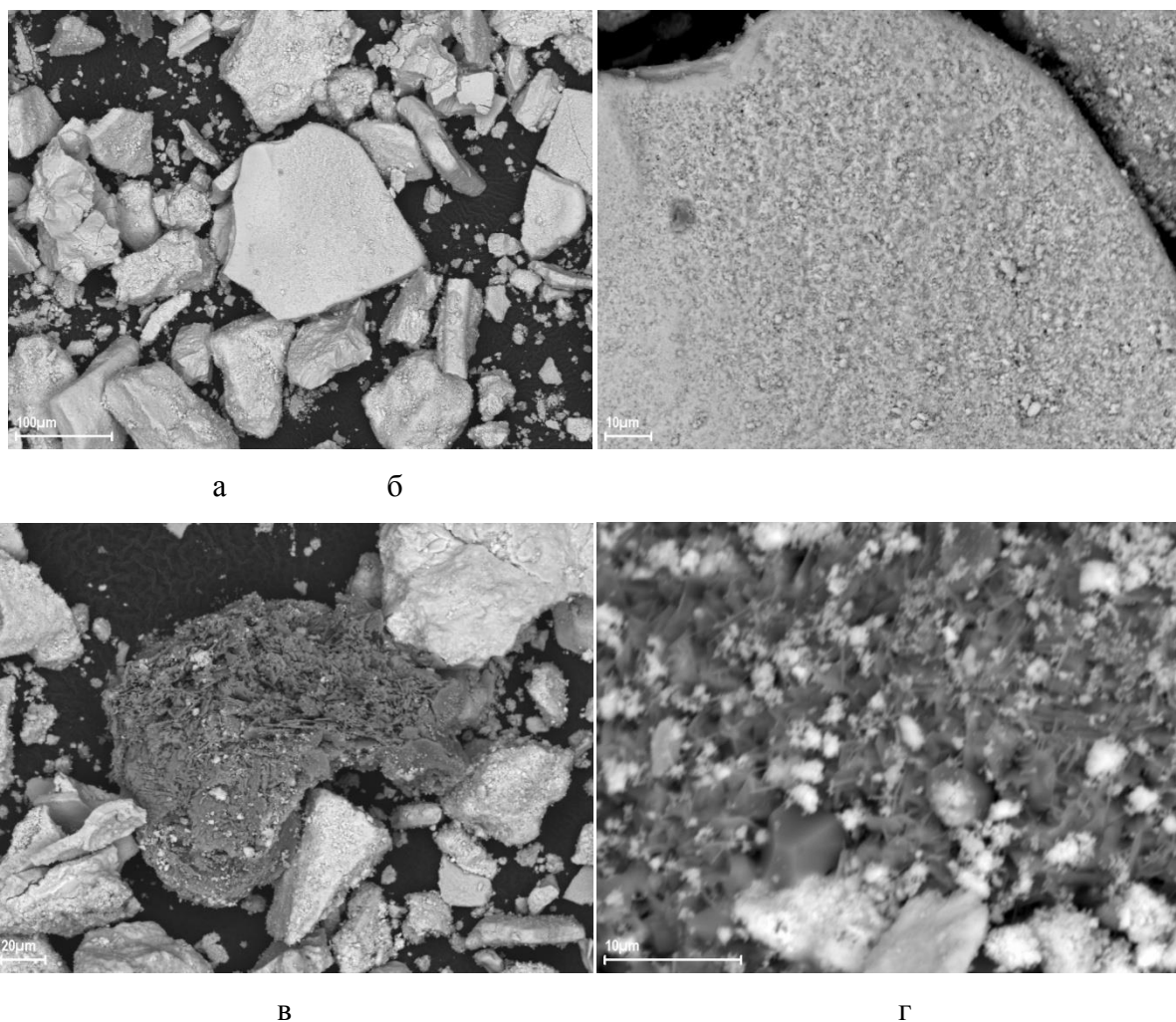


Рисунок 4.13–РЭМ-изображения зерен LaF_3 (а, б) и K_2TiF_6 (в, г), полученные из фторидного раствора титана при добавлении хлоридов калия и лантана.

Опыты с самарием, церием и иттербием проводили по аналогии с вышеописанными для лантана при обычных условиях. Осадок, полученный при взаимодействии растворов CeCl_3 и NaCl , представлял собой крупнозернистый порошок розоватого цвета, состоящий из прозрачных зёрен до 400 мкм в диаметре. В аналогичном опыте с SmCl_3 образовался желтоватый порошок с размером частиц от 10 до 300 мкм, а с YbCl_3 – белый мелкодисперсный порошок с размером частиц до 100 мкм (рисунок 4.14).

Результаты кристаллооптического, рентгенофазового (рисунок 4.15), микрозондового, ДТГ-анализа и ИК-спектроскопии выделенных осадков показали, что в эксперименте с Ce и Sm образовались, соответственно, гидратированные фториды $\text{CeF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SmF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, составляющие 96-99% объема осадка, тогда как в опыте с Yb образовалась смесь двух комплексных солей: NaYb_2F_7 и $\text{Na}_3\text{Yb}_5\text{F}_{18}$.



Рисунок 4.14– Осадки, полученные при проведении опытов с самарием (а), церием (б) и иттербием (в).

Присутствие воды в гидратированных фторидах Ln подтверждено ИК-спектрометрией (рисунок 4.16) по появлению характерной полосы деформационных колебаний связей О-Н в области 3400 см^{-1} .

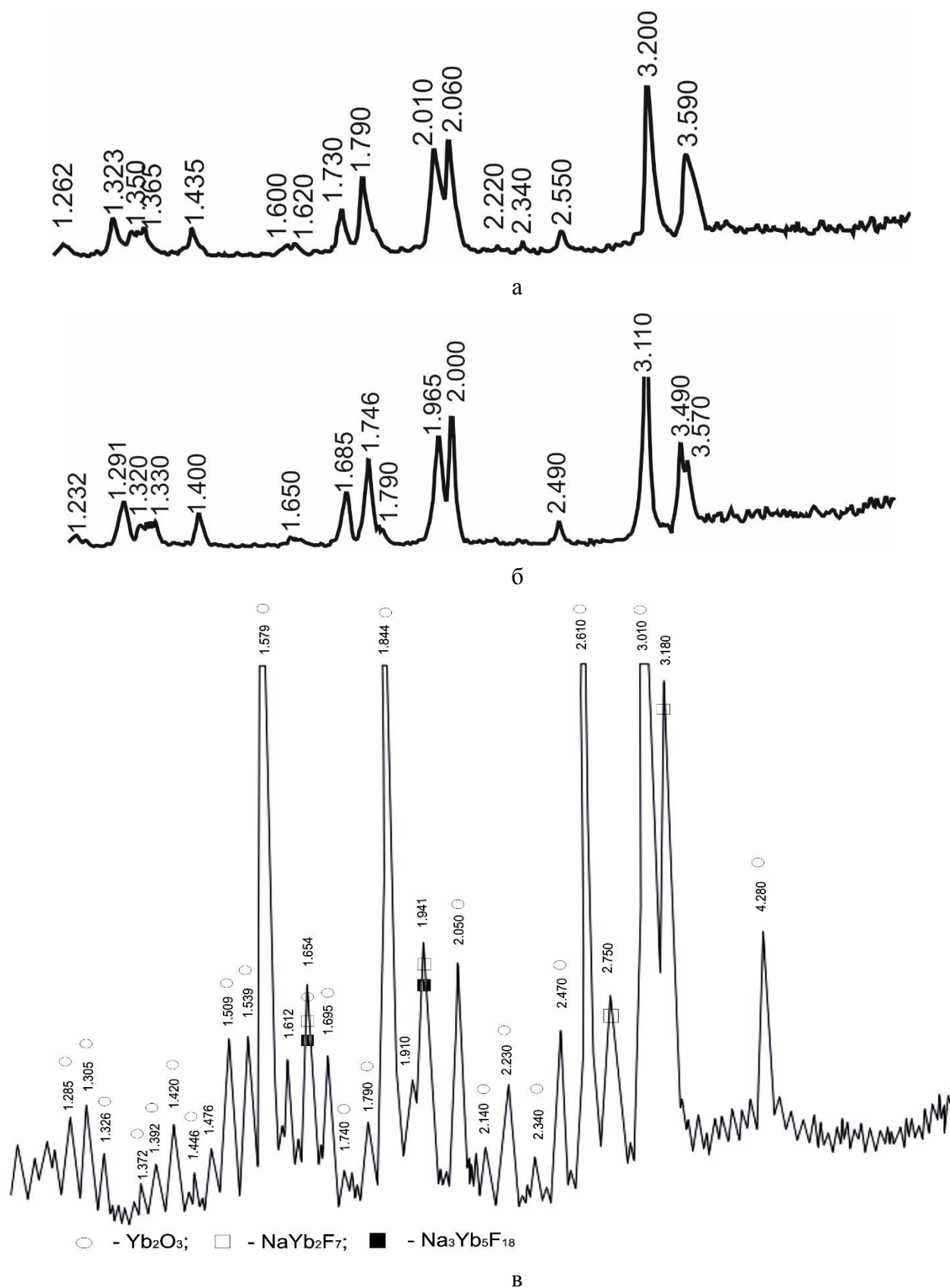


Рисунок 4.15– Рентгенограммы осадков, полученных из фторидных растворов калия и хлоридов церия (а), самария (б) и иттербия (в).

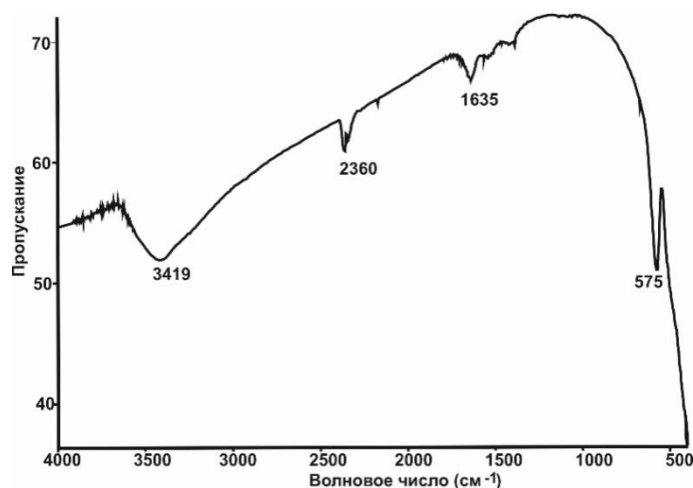


Рисунок 4.16– ИК-спектр осадка из фторидного раствора, содержащего Na и Yb.

По данным микрозондового анализа, основную массу осадков, выпавших из фторидных растворов Nb и Ti при их смешении с растворами KCl и CeCl₃, составляют остроугольные зерна CeF₃·nH₂O. При добавлении хлоридных растворов K и Ce к фторидному раствору Ta, образуется похожий осадок, в котором помимо CeF₃·nH₂O присутствует небольшое (менее 3%) количество K₂TaF₇ (рисунок 4.17).

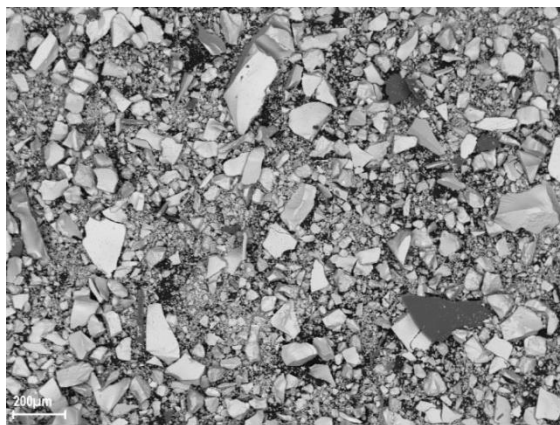
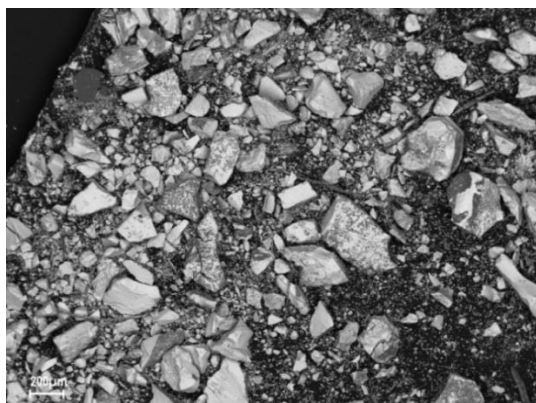
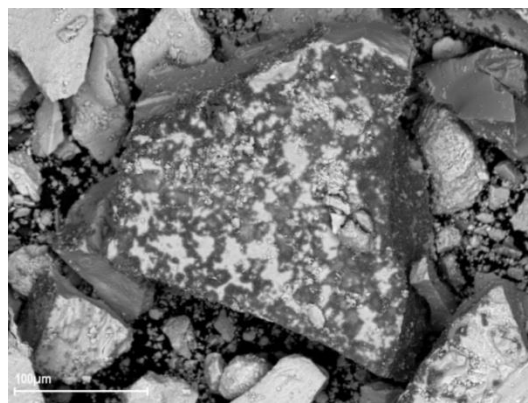


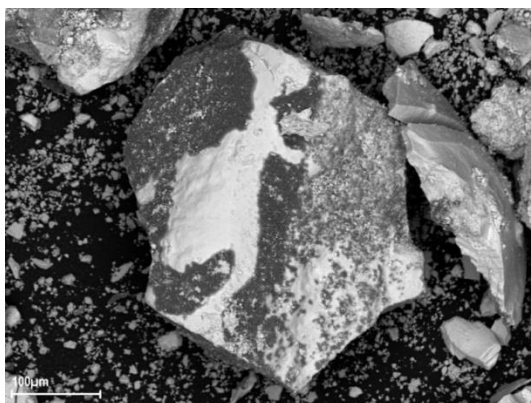
Рисунок 4.17– Осадок, полученный из фторидного раствора Ta при добавлении хлоридов K и Ce (белые остроугольные зерна – CeF₃·nH₂O; темно-серые – K₂TaF₇).



а



б



в

Рисунок 4.18– Осадок, полученный из фторидного раствора Na и Sm (общий вид – а, отдельные участки – б, в).

Состав осадков, полученных из фторидных растворов Na и Sm, не меняется в присутствии фторидов Ta и Nb. Его основу составляют остроугольные частицы $\text{SmF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (рисунок 4.18) иногда покрытые налетом кремнезема, присутствующего в составе технического продукта.

В осадках, полученных из фторидных растворов, содержащих Yb, Ti, Ta и Nb, по данным микрозондового анализа постоянно присутствуют две фазы: ромбический $\text{NaYb}_2\text{F}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и тетрагональный $\text{Na}_3\text{Yb}_5\text{F}_{18}$, хорошо различимые на электронно-микроскопических изображениях по своей морфологии (рисунок 4.19).

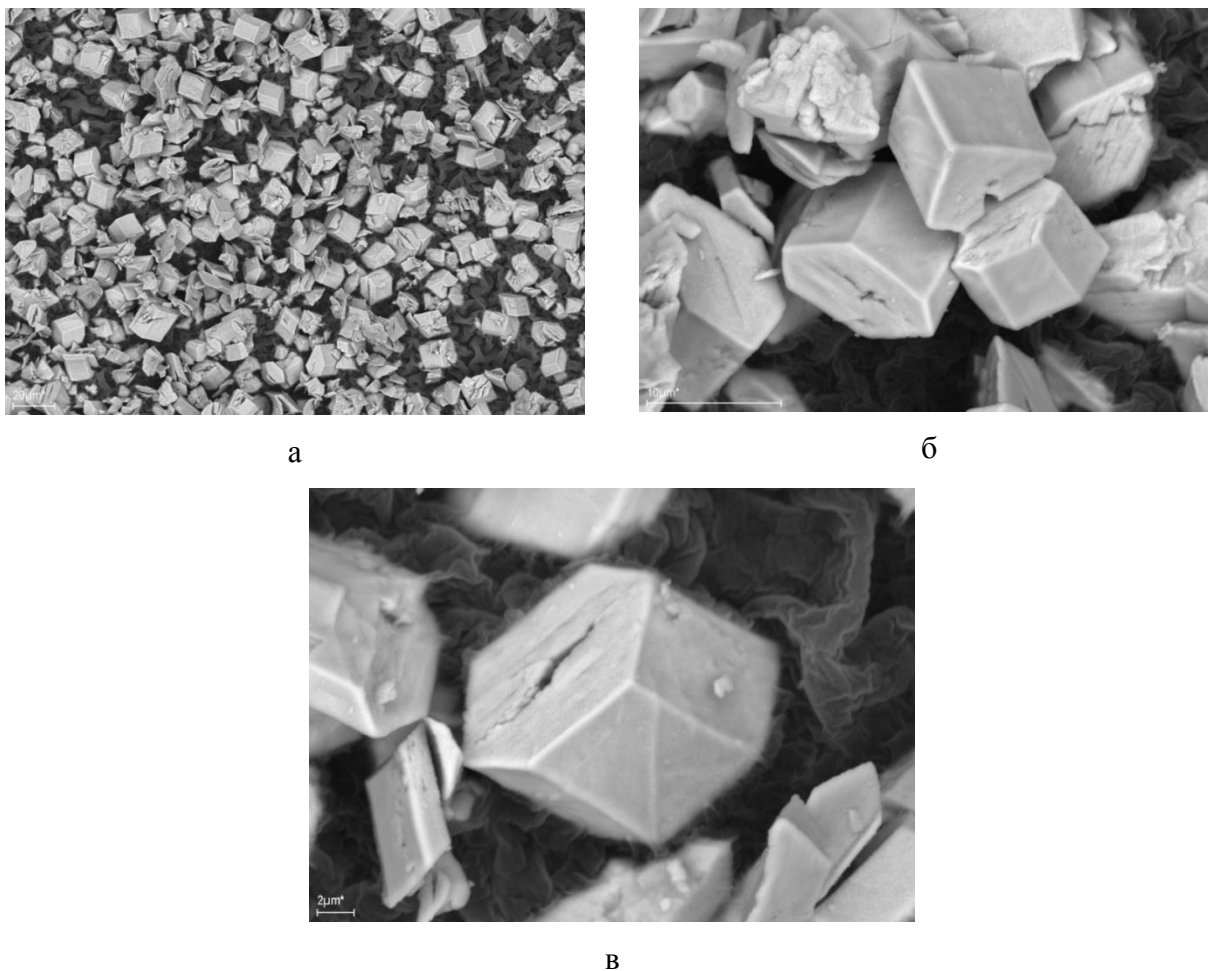


Рисунок 4.19– Осадок из фторидного раствора, содержащего Na и Yb: а – общий вид, б, в – увеличенные изображения кристаллов $\text{NaYb}_2\text{F}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Таким образом, показано, что при регулировании концентрации $\text{HF}_{\text{своб.}}$ путем связывания свободных фторид ионов в труднорастворимые соединения лантана и церия образуются простые фториды и не образуются комплексных двойных солей типа MLn_2F_7 [122]. Это позволяет рекомендовать такой способ регулирования концентрации $\text{HF}_{\text{своб.}}$ в растворах для технологии с одновременным выведением избыточного фтора в виде потенциального товарного продукта – фторидов РЗМ.

4.3.2. Регулирование содержания свободной фтороводородной кислоты в растворах, содержащих ниобий, тантал и сурьму

Приготовление рабочих растворов, моделирующих технологические от переработки лопаритового и колумбитового концентратов, проводили из исходных растворов, составы которых даны в таблице 2.2. Содержания компонентов в растворах приведены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Концентрации оксидов тантала, ниобия и сурьмы, а также $\text{HF}_{\text{общ.}}$ и $\text{HF}_{\text{своб.}}$ в модельных растворах перед регулированием концентрации свободной HF.

№ опыта	Концентрация в растворе, моль·л ⁻¹				
	$\text{HF}_{\text{общ.}}$	H_2SO_4	Ta_2O_5	Nb_2O_5	Sb_2O_5
1	8	1.5	0.008	0.16	$2 \cdot 10^{-5}$
2	8	1.5	0.012	0.26	$2 \cdot 10^{-5}$
3	8	1.5	0.02	0.32	$6 \cdot 10^{-5}$
4	10	1.5	0.11	0.19	$2 \cdot 10^{-5}$
5	20	1.5	0.35	0.95	$6 \cdot 10^{-5}$
6	10	2	0.012	0.26	$2 \cdot 10^{-5}$
7	10	2	0.18	0.3	$2 \cdot 10^{-5}$
8	20	2	0.35	0.95	$6 \cdot 10^{-5}$

Для селективной экстракции ниобия и тантала необходимо содержание свободной фтороводородной кислоты в интервале $1,5 \div 3$ моль·л⁻¹, поэтому целью эксперимента было снизить концентрацию $\text{HF}_{\text{своб.}}$ ~ 2 моль·л⁻¹. Были проведены несколько параллельных опытов по связыванию свободного фтора из данного раствора в LaF_3 . К 10 мл рабочего раствора добавляли рассчитанный объем раствора LaCl_3 концентрацией 3 моль·л⁻¹. Перемешивание раствора проводили 30 мин, после чего выпавший осадок фильтровали и выполняли химический анализ фильтрата. Содержание компонентов в фильтрате приведено в таблице 4.5.

Было установлено, что при осаждении фторидов лантана происходит небольшая потеря целевых компонентов. Степень осаждения компонентов и массы высушенных осадков фторидов лантана приведены в таблице 4.6.

Таблица 4.5 – Концентрации оксидов тантала, ниобия и сурьмы, а также $\text{HF}_{\text{общ.}}$ и $\text{HF}_{\text{своб.}}$ в модельных растворах после отделения осадка LaF_3 .

№ опыта	Концентрация в растворе, моль л^{-1}				
	Ta_2O_5	Nb_2O_5	Sb_2O_5	$\text{HF}_{\text{общ.}}$	$\text{HF}_{\text{своб.}}$
1	0.007	0.12	$2 \cdot 10^{-5}$	3.4	1.2
2	0.01	0.25	$2 \cdot 10^{-5}$	5.4	2.1
3	0.019	0.3	$6 \cdot 10^{-5}$	6.2	2.0
4	0.1	0.17	$2 \cdot 10^{-5}$	3.8	1.5
5	0.3	0.87	$6 \cdot 10^{-5}$	16.8	1.2
6	0.011	0.2	$2 \cdot 10^{-5}$	5.1	1.8
7	0.16	0.28	$2 \cdot 10^{-5}$	7.8	2.0
8	0.33	0.92	$6 \cdot 10^{-5}$	17.7	2.1

Таблица 4.6 – Массы полученных осадков LaF_3 и степень осаждения тантала и ниобия.

№ опыта	Масса осадка LaF_3 , г	Степень осаждения компонента, %	
		Ta	Nb
1	4.1	12.5	33.3
2	3.2	16.7	4.0
3	2.1	5.0	6.7
4	7.6	9.1	11.8
5	4.2	14.3	9.2
6	6.1	8.3	30
7	2.5	11.1	7.1
8	2.5	5.7	3.3

Концентрация $\text{HF}_{\text{своб}}$ снизилась до 1.2-2.0 моль л^{-1} . Таким образом, представляется возможным регулирование концентрации свободной фтороводородной кислоты путем добавления к технологическому раствору ниобия и тантала LaCl_3 . Результаты эксперимента с модельными растворами показывают, что при этом в большинстве случаев не происходит значительной потери ценных ниобия и тантала.

4.3.3. Экстракция из растворов после корректировки содержания свободной фтороводородной кислоты

Экстракцию проводили ТБФ из растворов после осаждения фторидов редкоземельных элементов, содержания оксидов элементов в растворах приведены в таблице 4.6. Содержания элементов в растворах до и после экстракции приведены в таблице 4.7. На рисунке 4.20 приведена диаграмма, иллюстрирующая степени извлечения элементов из растворов 1-8.

Таблица 4.7 – Концентрации Nb, Ta и Sb в модельных растворах до и после экстракции ТБФ.

№ опыта	Концентрация в растворе до экстракции, моль л ⁻¹			Концентрация в растворе после экстракции, моль л ⁻¹		
	Ta	Nb	Sb	Ta	Nb	Sb
1	0.009	0.172	$2.64 \cdot 10^{-5}$	0.0001	0.0814	$1.94 \cdot 10^{-5}$
2	0.012	0.358	$2.64 \cdot 10^{-5}$	0.0002	0.1783	$2.05 \cdot 10^{-5}$
3	0.023	0.429	$7.92 \cdot 10^{-5}$	0.0003	0.205	$5.9 \cdot 10^{-5}$
4	0.122	0.243	$2.64 \cdot 10^{-5}$	0.004	0.1213	$1.98 \cdot 10^{-5}$
5	0.366	1.244	$7.92 \cdot 10^{-5}$	0.0102	0.5834	$6.03 \cdot 10^{-5}$
6	0.013	0.286	$2.64 \cdot 10^{-5}$	0.0004	0.141	$2.01 \cdot 10^{-5}$
7	0.195	0.400	$2.64 \cdot 10^{-5}$	0.0035	0.1968	$1.99 \cdot 10^{-5}$
8	0.403	1.316	$7.92 \cdot 10^{-5}$	0.0056	0.6027	$6.07 \cdot 10^{-5}$

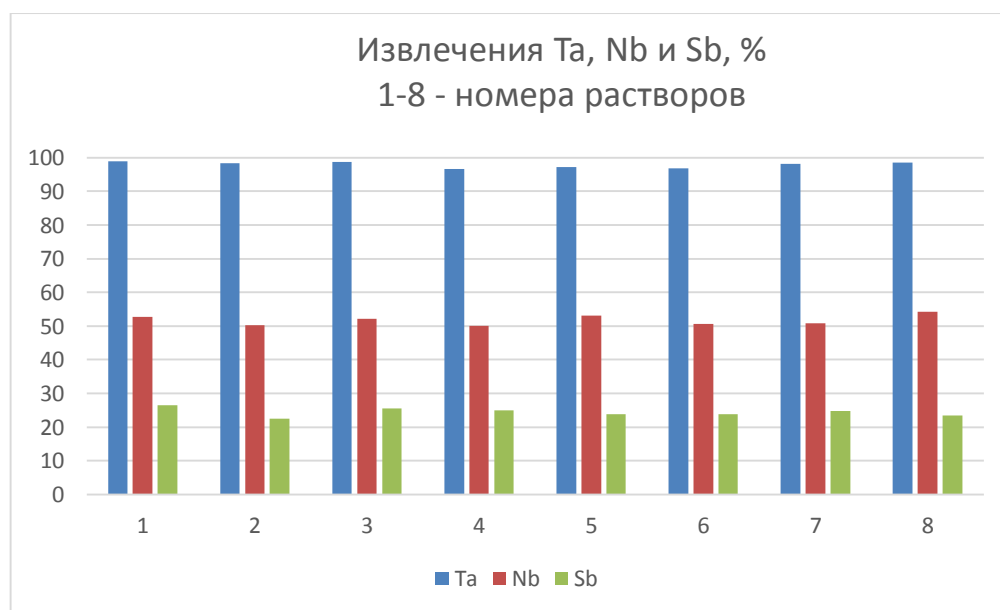


Рисунок 4.20 – Степени извлечения Ta, Nb и Sb из растворов №1-8 (после регулирования концентрации $\text{HF}_{\text{своб}}$).

Экспериментально показана возможность регулирования концентрации $\text{HF}_{\text{своб.}}$ путем добавления к технологическим растворам соединений РЗМ в виде растворов их хлоридов или твердых карбонатов, с получением растворов, пригодных для селективной экстракции тантала. При этом одновременно можно получать фториды РЗЭ, являющиеся товарными продуктами. По результатам исследований можно сделать вывод, что образование двойных комплексных фторидных солей щелочного элемента и РЗМ типа MLn_2F_7 , описанных в литературе (гл.1), характерно только для элементов второй половины ряда лантаноидов.

4.4. Селективное отделение тантала от ниобия и сурьмы в процессе экстракции

Уже в ходе предварительных опытов было определено, что извлечение Та из растворов, содержащих фтороводородную и серную кислоты, значительно превышает извлечения Nb и Sb из этих растворов. Поэтому целесообразнее проводить вначале селективную экстракцию тантала с последующим разделением Nb и Sb, показатели извлечений которых близки.

4.4.1. Условия экстракции Та, Nb и Sb из фторидных растворов

Равновесие при экстракции достигается за 1-2 мин перемешивания (рисунок 4.21).

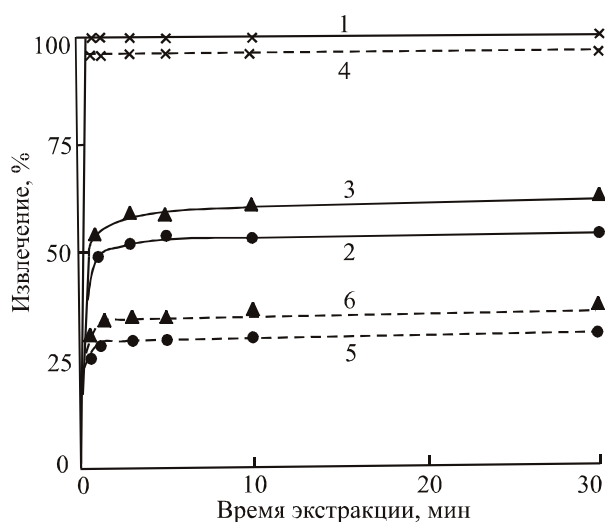


Рисунок 4.21 – Влияние времени перемешивания на извлечения Та (1,4), Nb (2,5) и Sb (3,6) при экстракции ТБФ (1-3) ($V_o:V_v = 0.8:1$) и ОКЛ-1 (4-6) ($V_o:V_v = 1.5:1$). Содержание $\text{HF}_{\text{своб.}}$ 0 г/л, H_2SO_4 300г/л.

Введение H_2SO_4 в исходные растворы, как и следовало ожидать, улучшает экстракцию всех элементов (рисунки 4.22, 4.23). В системе с ТБФ лучшие условия отделения Та от Nb и Sb реализуются для фторидных растворов, не содержащих H_2SO_4 .

Добавка H_2SO_4 ведет к быстрому росту извлечения Nb и Sb, что отрицательно влияет на очистку Ta от этих элементов. В системе с ОКЛ степень экстракции Ta ~75%, достаточная для практически количественного извлечения на противоточном экстракционном каскаде с использованием относительно небольшого числа ступеней, достигается при концентрации H_2SO_4 не менее 100 и 150 г/л для $V_o:V_v = 1.5:1$ и $1:1$ соответственно.

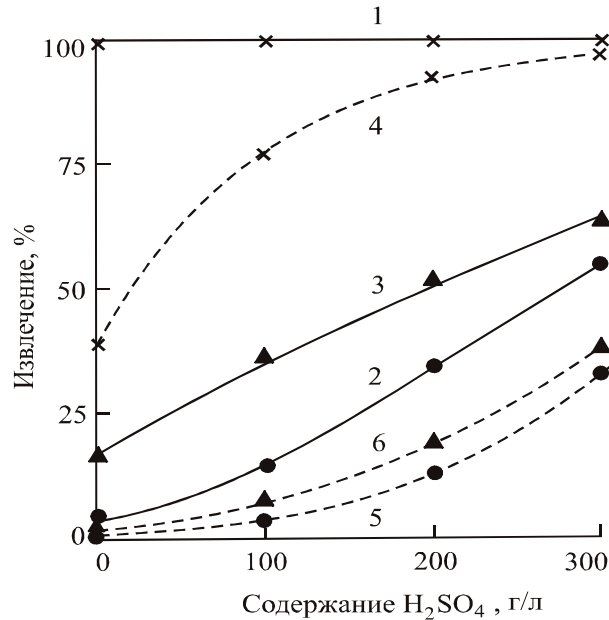


Рисунок 4.22– Влияние $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ на извлечения Ta (1,4), Nb (2,5) и Sb (3,6) при экстракции ТБФ (1-3) ($V_o:V_v = 0.8:1$) и ОКЛ (4-6) ($V_o:V_v = 1.5:1$). Содержание $\text{HF}_{\text{своб.}}$ 0 г/л.

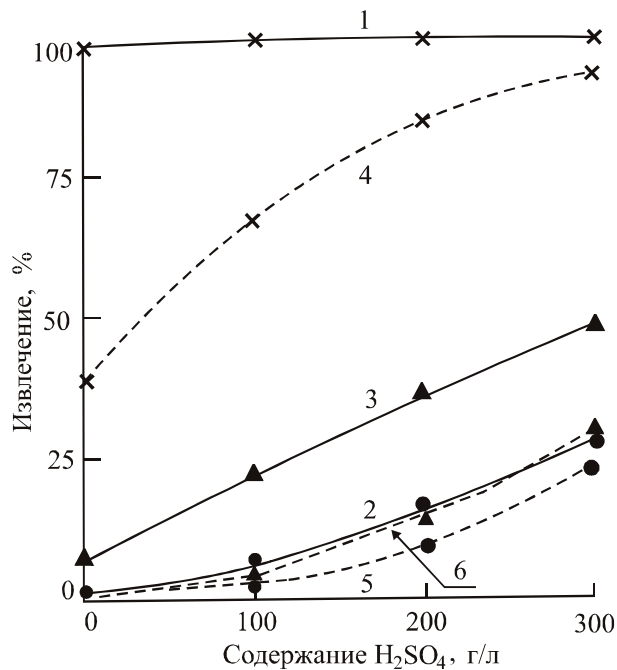


Рисунок 4.23 – Влияние $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ на извлечения Ta (1,4), Nb (2,5) и Sb (3,6) при экстракции ТБФ (1-3) ($V_o:V_v = 0.5:1$) и ОКЛ (4-6) ($V_o:V_v = 1:1$). Содержание $\text{HF}_{\text{своб.}}$ 0 г/л.

Практический опыт свидетельствует о том, что во фторидной системе значение количества ступеней экстракции, рассчитанное по данным лабораторных исследований с

использованием формулы Кремсера (гл. 1), хорошо совпадает с числом ступеней равновесия, реализуемым в ходе промышленных испытаний. Расчет показывает, что при степени экстракции 75% достаточно 8 ступеней, чтобы получить извлечение Ta на каскаде более 99.99%.

В промышленности вскрытие танталитокolumбитовых концентратов фтороводородной кислотой осуществляют с добавлением H_2SO_4 для повышения показателей по извлечению Ta и Nb, вследствие чего исходные растворы, поступающие на экстракционный каскад, содержат как H_2SO_4 , так и избыток HF ($HF_{своб.}$) сверх образования фторидных комплексов элементов. Поэтому изучение влияния HF на экстракцию Ta, Nb и Sb (рисунки 4.24, 4.25) проводили в присутствии H_2SO_4 ; содержание H_2SO_4 было принято равным 100 г/л.

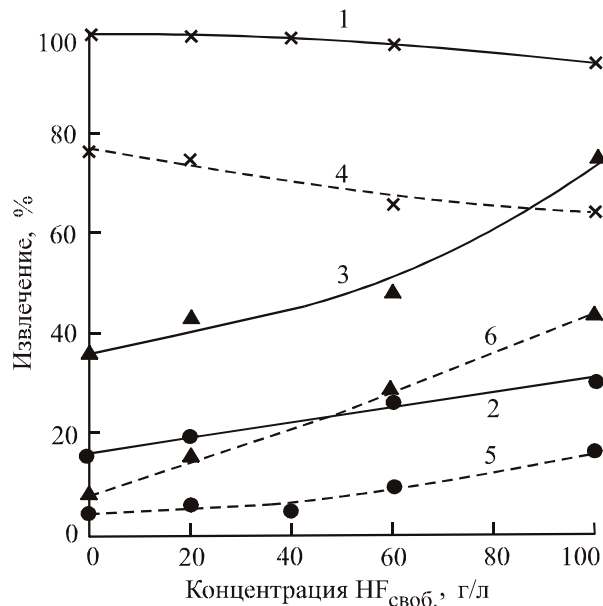


Рисунок 4.24– Влияние [HF] на извлечения Ta (1,4), Nb (2,5) и Sb (3,6) при экстракции ТБФ (1-3) ($V_o:V_v=0.8:1$) и ОКЛ (4-6) ($V_o:V_v=1.5:1$). Содержание H_2SO_4 100 г/л.

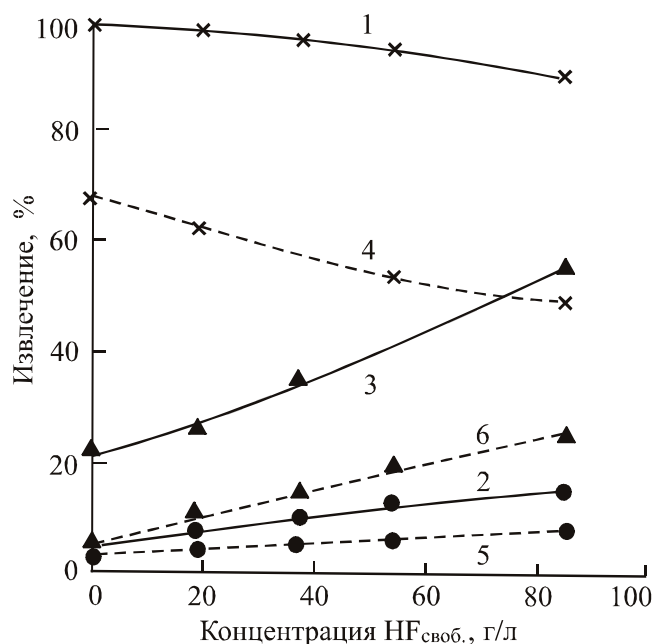


Рисунок 4.25– Влияние $[HF]$ на извлечения Ta (1,4),Nb (2,5) и Sb (3,6) при экстракции ТБФ (1-3) ($V_o:V_v = 0.5:1$) и ОКЛ (4-6) ($V_o:V_v = 1:1$). Содержание H_2SO_4 100 г/л.

Добавление HF (рисунки 4.24, 4.25) способствует росту экстракции Nb и особенно Sb; извлечение Ta несколько уменьшается вследствие конкуренции со стороны экстрагирующей HF [123]. Можно сделать вывод, что введение HF ухудшает отделение Ta от Nb и Sb, однако избыток HF необходим для полноты растворения танталитокolumбитов.

Уменьшение $V_o:V_v$ (рисунки 4.22-4.25), естественно, снижает экстракцию всех элементов вследствие конкуренции экстрагирующихся компонентов за место в органической фазе. В изученном интервале значений $V_o:V_v$ влияние этого параметра на извлечения Ta, Nb и Sb оказалось менее значительным, чем ожидалось [123].

В целом, в изученных условиях, как и предполагалось, экстракция элементов уменьшается в ряду $Ta \gg Sb \geq Nb$ (рисунки 4.22-4.25). Если Ta легко отделяется от Sb, то для Nb очистка от этой примеси является более сложной задачей. Обычно при очистке Nb его переводят в органическую фазу, а примеси концентрируются в рафинате. В случае с Sb, исходя из имеющихся данных, целесообразно осуществить разделение путем извлечения Sb в экстракт, а Nb оставить в водной фазе. Из экспериментальных данных можно сделать вывод, что отделение Sb от Nb улучшается с ростом концентрации HF и снижения значений $V_o:V_v$ (извлечение Sb, в отличие от Nb, слабо зависит от изменения отношения $V_o:V_v$).

4.4.2. Условия отделения тантала от ниобия и сурьмы в процессе экстракции

По результатам проведенных исследований отделение Ta от Nb и Sb экстракцией ОКЛ из растворов, содержащих 50 г/л $\text{HF}_{\text{своб.}}$ и 100 г/л H_2SO_4 , следует проводить при $V_o:V_v = 1.5:1$. В этих условиях извлечение Ta, Nb и Sb соответственно 69 (для этого значения число ступеней количественной экстракции Ta на каскаде $n = 10$), 7.5 и 24% (рисунок 4.26) [123].

Для ТБФ дополнительное изучение влияния $V_o:V_v$ на извлечения элементов показало, что экстракцию этим более основным, чем ОКЛ, органическим растворителем можно проводить при более низком отношении $V_o:V_v = 0.3:1$ (рисунок 4.26). В этом режиме извлечение Ta, Nb и Sb соответственно 81 ($n=6$), 3.5 и 36%; содержание Ta_2O_5 в органической фазе ~ 135 г/л. Снижение $V_o:V_v$ на операции экстракции Ta позволяет значительно уменьшать как потоки технологических растворов, так и соизвлечение Nb и Sb с Ta.

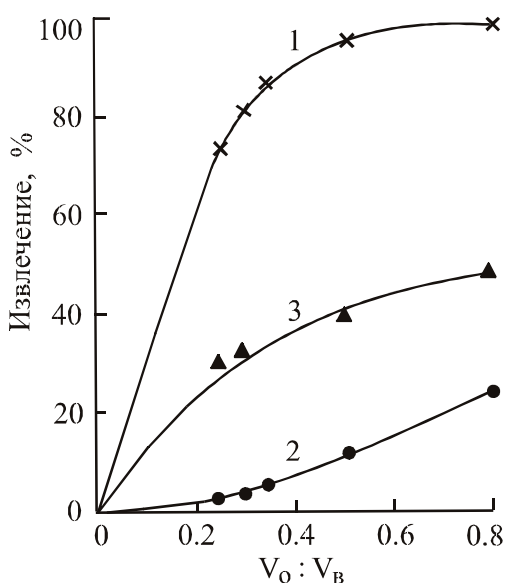


Рисунок 4.26 – Влияние $V_o:V_v$ на извлечения Ta (1), Nb (2) и Sb (3) при экстракции ТБФ из раствора (г/л) 50 $\text{HF}_{\text{своб.}}$, 100 H_2SO_4 .

С учетом данных, полученных в главе 4, была разработана часть технологической схемы (рисунок 4.27) получения высокочистых соединений тантала с лимитированной примесью сурьмы.

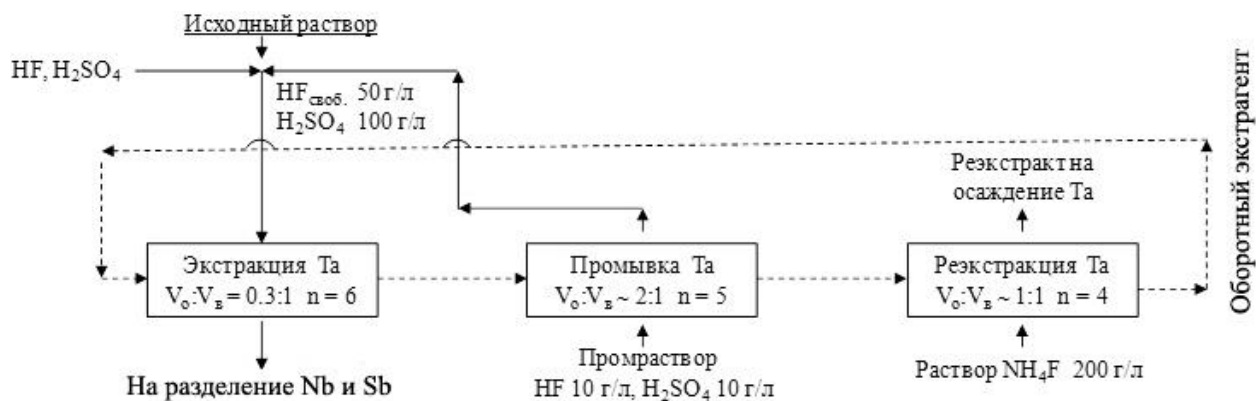


Рисунок 4.27 – Часть принципиальной технологической схемы по получению высокочистых соединений Ta и Nb с лимитированной примесью Sb.

В 2013-2014 гг. были проведены испытания по выделению высокочистых ниобиевых и танталовых продуктов экстракцией ТБФ из растворов переработки колумбито-танталитовых концентратов, содержащих трудноотделимые примеси сурьмы и др. элементов по дополненной схеме (см. гл. 5).

Заключение

Полученные данные по экстракции Sb из фторидных растворов НКСЭ – ТБФ, ОКЛ, ЦГН опровергают часть литературных данных о ее низком извлечении. Результаты опытов по определению возможности экстракции Sb и степени ее извлечения из фторидных растворов позволили определить примерный состав растворов для дальнейших исследований по отделению Ta и Nb от Sb [120, 121]. Для селективной экстракции тантала необходимо снижать содержание $\text{HF}_{\text{своб.}}$. Установлено, что введение в технологические растворы соединений РЗМ в виде растворов их хлоридов или твердых карбонатов приводит к связыванию свободных фторид ионов в труднорастворимые простые фториды РЗМ, получению растворов, пригодных для селективной экстракции тантала и отделения его от Sb и Nb [122]. Это позволяет рекомендовать такой способ регулирования концентрации $\text{HF}_{\text{своб.}}$ в растворах для технологии с одновременным выведением избыточного фтора в виде потенциального товарного продукта – фторидов РЗМ.

В ходе первоначальных опытов было определено, что извлечение Ta из растворов, содержащих серную и фтороводородную кислоты, значительно превышает извлечения Nb и Sb из этих растворов [123]. Поэтому целесообразнее проводить вначале селективную экстракцию тантала с последующим разделением Nb и Sb, показатели извлечений которых близки.

В системе с ТБФ лучшие условия отделения Ta от Nb и Sb реализуются для фторидных растворов, не содержащих H_2SO_4 . Добавка кислоты ведет к быстрому росту

извлечения Nb и Sb, что отрицательно влияет на очистку Ta от этих элементов. В системе с ОКЛ-1 высокая степень экстракции Ta достигается при концентрации H_2SO_4 не менее 100 г/л [123].

Проведенные эксперименты позволили изучить экстракцию Ta, Nb и Sb из модельных и технологических растворов, найти условия эффективного отделения Ta от Nb и Sbс получением высокочистого Ta_2O_5 и наметить пути дальнейших исследований с целью разделения Nb и Sb [123].

Сравнительное изучение растворимости и устойчивости ОКЛ и ЦГН в условиях экстракции Ta, Nb и Sb позволило установить, что уменьшение содержания экстрагентов в рафинатах во времени связано с разрушением их микроэмульсий [119]. Наиболее устойчивым экстрагентом является ОКЛ, разрушение ЦГН связано с образованием различных его производных, а ТБФ, как известно из литературных данных, подвержен процессам гидролиза.

5. РАЗДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ И СУРЬМЫ В ПРОЦЕССЕ ЭКСТРАКЦИИ

Данные по извлечениям Nb и Sb, полученные в предшествующих главах, близки, и задача разделения данных элементов представляется очень трудной и затратной для производства. Некоторые различия в извлечениях Nb и Sb от времени экстракции (рисунки 5.1 и 5.2) позволяют предположить возможность их разделения в процессе экстракции, но условия разделения представляются трудно реализуемыми на практике. Данная глава посвящена поиску условий эффективного разделения Nb и Sb в рамках разрабатываемой усовершенствованной схемы селективной экстракции Ta и Nb, включающей в себя необходимые операции по очистке данных элементов от примеси Sb.

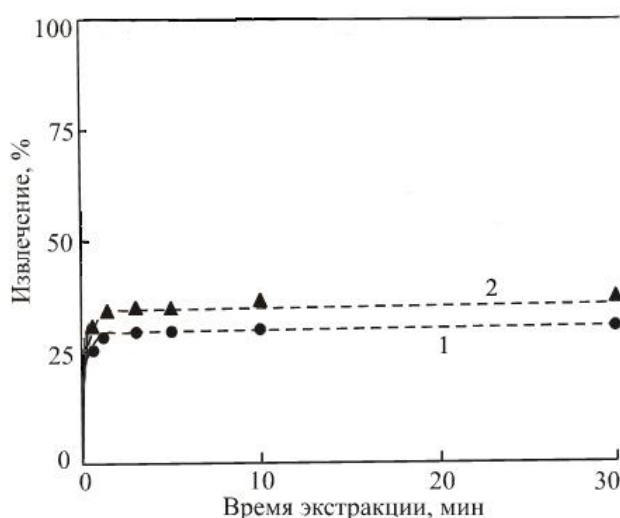


Рисунок 5.1 – Влияние времени перемешивания на извлечения Nb (1) и Sb (2) при экстракции ОКЛ-1 ($V_o:V_v = 1.5:1$).

Содержание $\text{HF}_{\text{своб.}}$ 0 г/л, H_2SO_4 300 г/л.

5.1. Условия разделения ниобия и сурьмы из фторидных растворов

Для достижения необходимых различий условий разделения Nb и Sb было исследовано влияние основных независимых переменных (концентрации H_2SO_4 , $\text{HF}_{\text{своб.}}$, NH_4F , $V_o:V_v$, и времени перемешивания фаз) на экстракцию данных элементов ОКЛ-1 и ТБФ из фторидных и фторидно-серноокислых растворов.

На рисунке 5.1 приведены зависимости извлечений Nb и Sb от времени экстракции ОКЛ-1. При соотношении $V_o:V_v = 1.5:1$ извлечения ниобия и сурьмы очень близки и не позволяют провести разделение этих элементов.

Полученные данные свидетельствуют о необходимости проверки влияния других параметров, влияющих на разделение элементов в процессе экстракции, для нахождения рациональных условия разделения Nb и Sb приемлемых для производства.

Из полученных ранее (гл. 4) данных был сделан вывод, что извлечения Sb и Nb увеличиваются с ростом концентрации H_2SO_4 и снижением значений $V_o:V_v$ (извлечение Sb, в отличие от Nb, слабо зависит от снижения соотношения $V_o:V_v$). На рисунках 5.2 и 5.3 показаны влияние концентрации серной кислоты на экстракцию Nb и Sb при различных соотношениях объемов фаз и влияние выбранного соотношения объемов $V_o:V_v$ на извлечения элементов в интервале концентраций серной кислоты от 50 до 150 г/л, а также при постоянном содержании $HF_{своб.} - 150$ г/л [124].

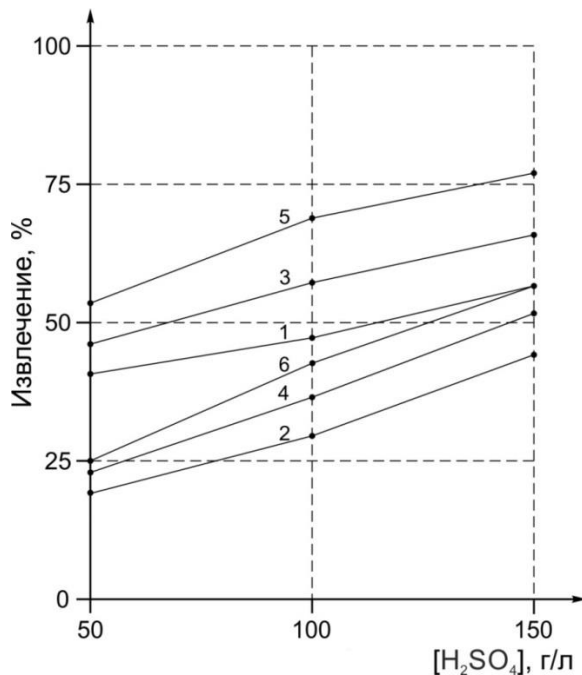


Рисунок 5.2 – Влияние $[H_2SO_4]$ на извлечения Sb (1, 3, 5) и Nb (2, 4, 6) при экстракции ОКЛ-1. $V_o:V_v = 1:1$ (1, 2); 1,5:1 (3, 4); 2:1 (5, 6) ($[HF_{своб.}] - 150$ г/л).

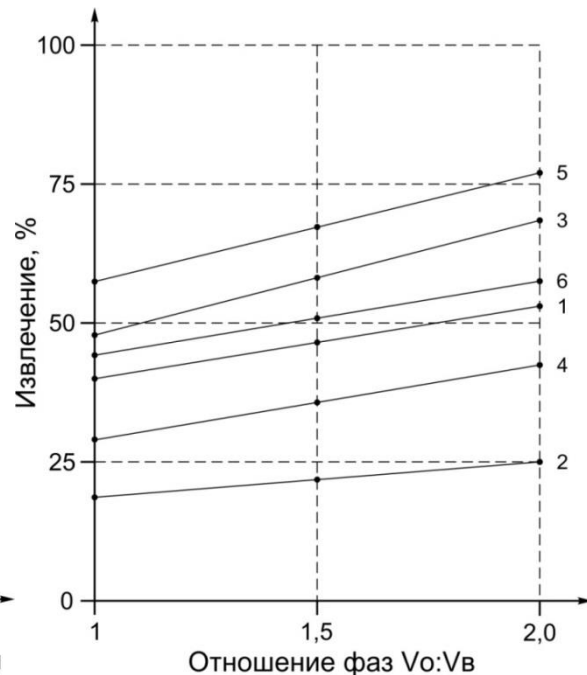


Рисунок 5.3 – Влияние $V_o:V_v$ на извлечения Sb (1, 3, 5) и Nb (2, 4, 6) при экстракции ОКЛ-1 и содержаниях $H_2SO_4 - 50$ (1, 2); 100 (3, 4); 150 (5, 6) г/л ($[HF_{своб.}] - 150$ г/л).

При увеличении концентрации H_2SO_4 в интервале от 50 до 150 г/л извлечения данных элементов при прочих равных условиях увеличиваются практически синхронно, что не позволяет выбрать эффективные условия для их разделения.

По аналогии с сериями экспериментов с использованием ОКЛ-1 провели исследование влияния концентрации H_2SO_4 и соотношения объемов фаз $V_o:V_v$ на извлечения элементов ТБФ при постоянной концентрации $HF_{своб.} - 150$ г/л. Результаты данных опытов приведены на рисунках 5.4 и 5.5.

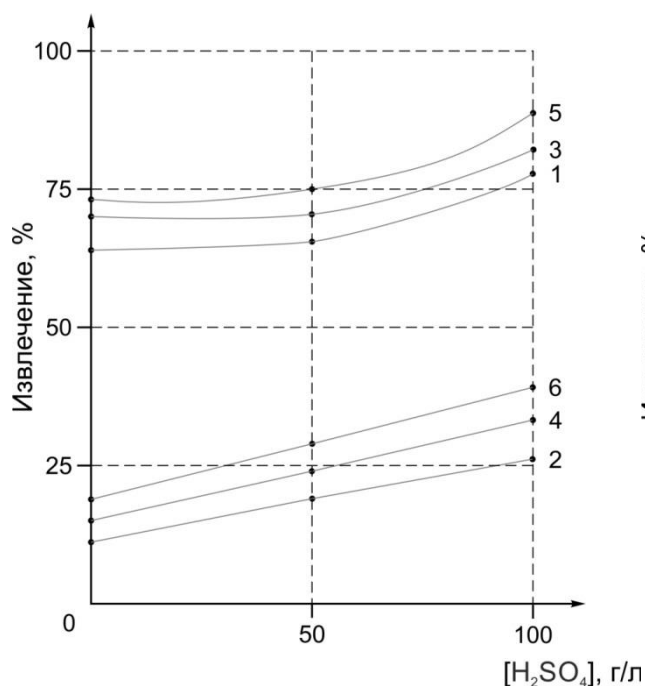


Рисунок 5.4 – Влияние $[H_2SO_4]$ на извлечения Sb (1, 3, 5) и Nb (2, 4, 6) при экстракции ТБФ. $V_o:V_v = 0,3:1$ (1, 2); $0,4:1$ (3, 4); $0,5:1$ (5, 6) ($[HF_{своб.}] = 150$ г/л).

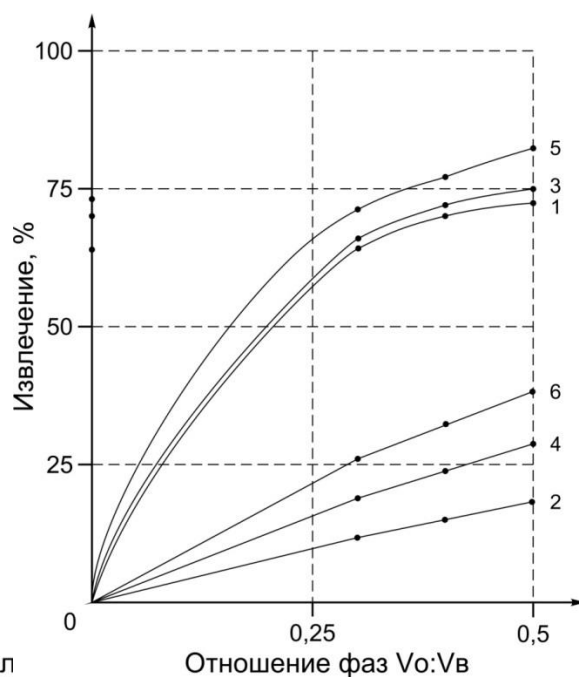


Рисунок 5.5 – Влияние $V_o:V_v$ на извлечения Sb (1, 3, 5) и Nb (2, 4, 6) при экстракции ТБФ при $[H_2SO_4] = 0$ (1, 2); 50 (3, 4); 100 (5, 6) г/л ($[HF_{своб.}] = 150$ г/л).

Было установлено, что при росте концентрации серной кислоты извлечения обоих элементов синхронно возрастают, что не позволяет сделать предположение о разделении Sb и Nb при варьировании значений концентрации H_2SO_4 . Увеличение соотношения $V_o:V_v$ приводит к росту извлечений Sb.

Далее в качестве дополнительного варьируемого параметра было выбрано содержание $HF_{своб.}$ в исследуемых растворах для нахождения более приемлемых условий разделения Nb и Sb (увеличения разницы между разделениями элементов). Экстракция Nb и Sb ТБФ была исследована в широкой области значений технологических параметров $HF_{своб.} = 80-200$ г/л, $H_2SO_4 = 0-250$ г/л, $V_o:V_v = (0,3-0,6):1$ (рисунки 5.6-5.9). Разделение Nb и Sb улучшается с уменьшением концентрации H_2SO_4 (рисунок 5.6) и ростом содержания $HF_{своб.}$ (рисунок 5.7).

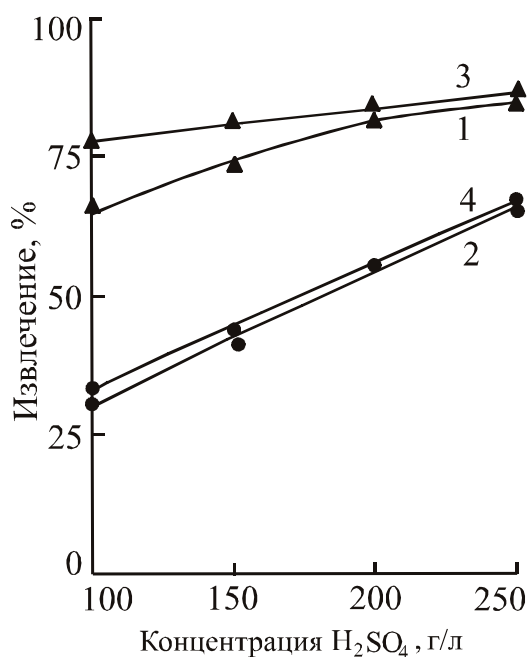


Рисунок 5.6 – Влияние $[H_2SO_4]$ на экстракцию ТБФ Sb (1, 3) и Nb (2, 4) из раствора $HF_{своб.}$ 100 г/л ($V_o:V_v = 0.5:1$) (1, 2) и 150 г/л ($V_o:V_v = 0.4:1$) (3, 4).

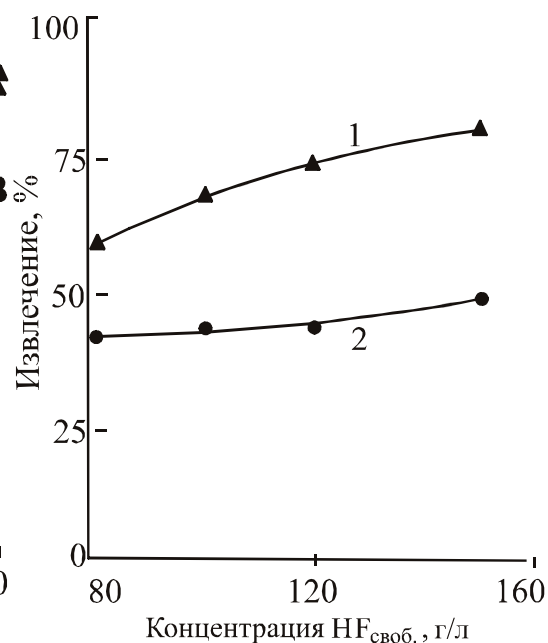


Рисунок 5.7 – Влияние $[HF]$ на экстракцию ТБФ Sb (1) и Nb (2) из раствора 100 г/л H_2SO_4 ($V_o:V_v = 0.5:1$).

Полученные данные использованы при изучении влияния отношения фаз $V_o:V_v$ на экстракцию изучаемых компонентов (рисунки 5.8, 5.9). При одной и той же степени соэкстракции Nb, равной 20%, извлечение Sb за одну ступень составляет 70-73% ($HF_{своб.}$ 150 г/л, H_2SO_4 0-25 г/л, $V_o:V_v = (0.4-0.5):1$) (рисунок 5.9) и 72-74% ($HF_{своб.}$ 150-200 г/л, H_2SO_4 0 г/л, $V_o:V_v = (0.4-0.6):1$) (рисунок 5.9) [124].

Установлено, что при проведении экстракции в противоточном многоступенчатом экстракционном каскаде оба экстрагента – ОКЛ-1 и ТБФ могут быть использованы для отделения Sb от Nb. Степень экстракции $Sb > 70\%$ достаточна для практически количественного извлечения этого элемента на противоточном экстракционном каскаде с использованием относительно небольшого числа ступеней равновесия. Из органической фазы соэкстрагированный Nb отмывается раствором, близким по составу к исходному, поступающему на экстракцию Sb.

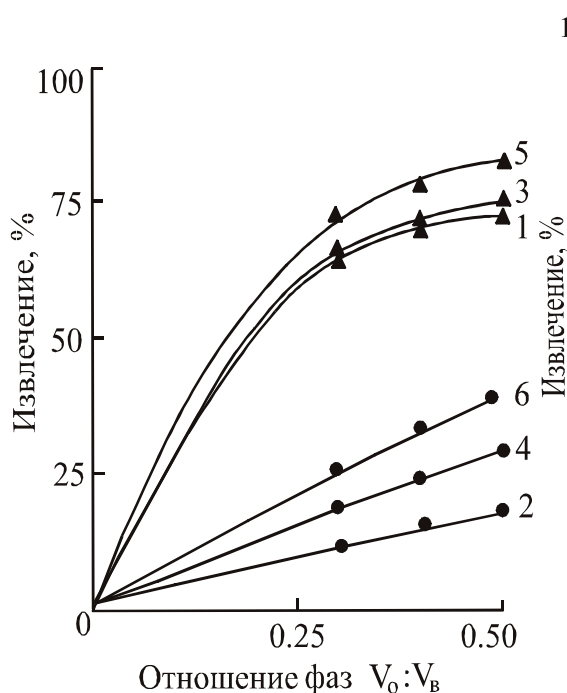


Рисунок 5.8 – Влияние $V_o:V_v$ на экстракцию ТБФ Sb (1, 3, 5) и Nb (2, 4, 6) при $[H_2SO_4]$ 0 (1, 2), 50 (3, 4) и 100 (5, 6) г/л и $[HF_{своб.}]$ 150 г/л.

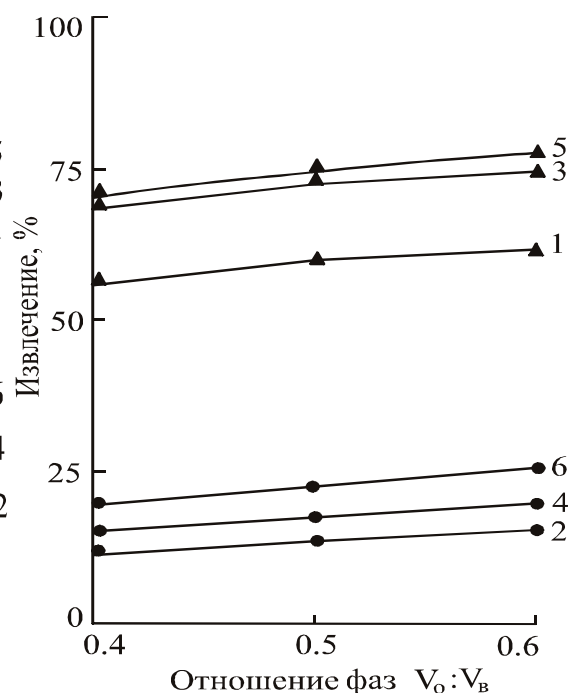


Рисунок 5.9 – Влияние $V_o:V_v$ на экстракцию ТБФ Sb (1, 3, 5) и Nb (2, 4, 6) при $[HF_{своб.}]$ 100 (1, 2), 150 (3, 4) и 200 (5, 6) г/л и $[H_2SO_4]$ 0 г/л.

В технологии с целью уменьшения потока растворов более предпочтительным является извлечение Sb при меньшем значении $V_o:V_v$, равном 0.3:1. При использовании ТБФ извлечение Sb составляет 72% при соэкстракции Nb 25% для отношения $V_o:V_v = 0.3:1$ (содержание в исходном растворе $HF_{своб.}$ 150 г/л, H_2SO_4 100 г/л) (рисунок 5.8). При использовании ОКЛ-1 в качестве экстрагента извлечение Sb составляет 82% при соэкстракции Nb 37% для отношения $V_o:V_v = 0.5:1$ (содержание в исходном растворе $HF_{своб.}$ 150 г/л, H_2SO_4 100 г/л) (рисунок 5.5) [124].

В 2013-2014 гг. были проведены испытания по выделению высокочистых, ниобиевых и танталовых продуктов экстракцией ТБФ из растворов переработки колумбито-танталитовых концентратов, содержащих трудноотделимые примеси сурьмы и других элементов по схеме – рисунок 5.10.

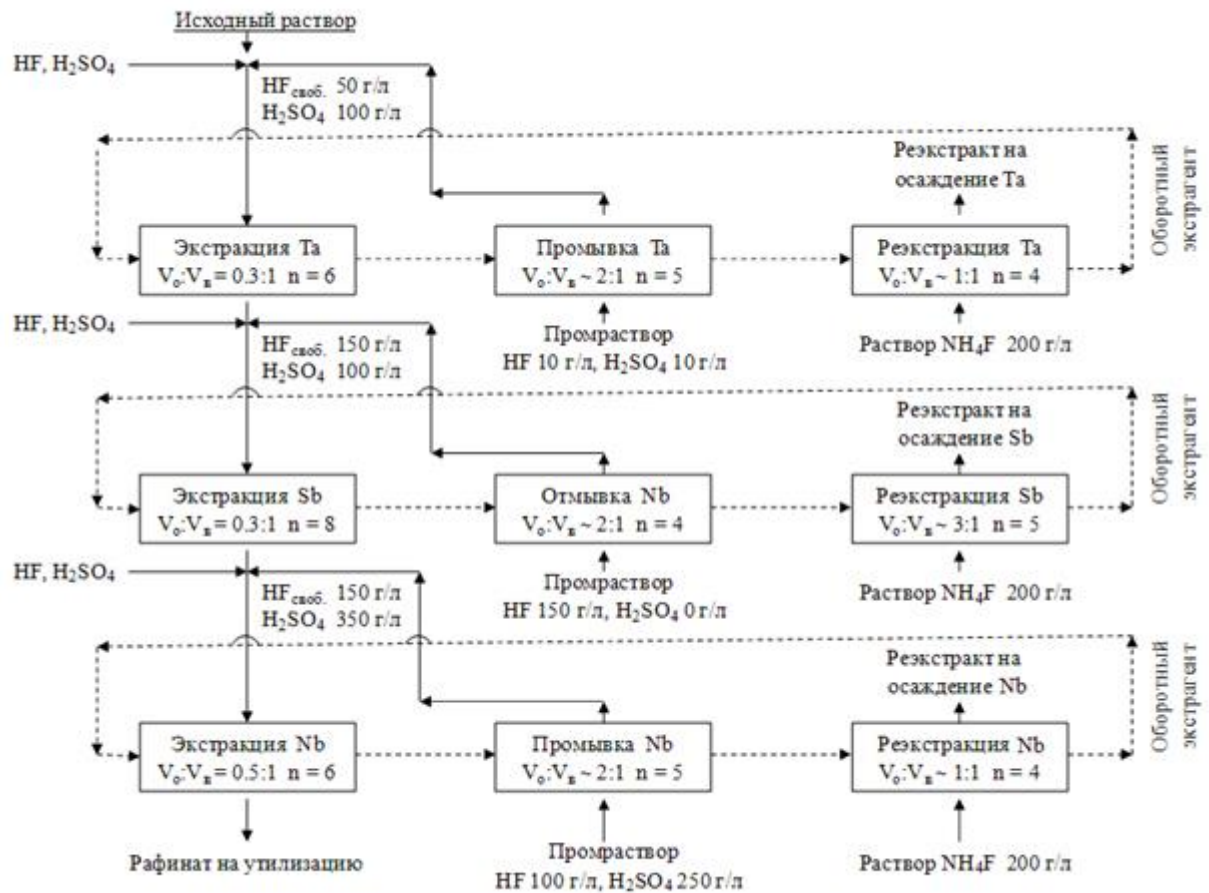


Рисунок 5.10 – Принципиальная технологическая схема по получению высокочистых соединений Ta и Nb с очисткой от примеси Sb (экстрагент – ТБФ).

Испытания проведены на пилотной установке ООО ИХТЦ «Русские редкие металлы» (Санкт-Петербург) на 40-ка ступенчатом экстракторе смесительно-отстойного типа производительностью 3 л/час. Всего было переработано более 400 л водных растворов с составами: 1) 30-32 г/л Ta₂O₅, 55-65 г/л Nb₂O₅, 1-3 г/л Sb₂O₅ и 2) 25-30 г/л Ta₂O₅, 50-60 г/л Nb₂O₅, 1-5 г/л Sb₂O₅. Экстракцию проводили ТБФ. С учетом полученных результатов исследований по экстракции сурьмы и разделению тантала, ниобия и сурьмы на втором этапе были выбраны условия выделения и очистки соединений ниобия и тантала. Вначале извлекали тантал и проводили промывку его экстракта смесью фтороводородной и серной кислот. Для получения чистых соединений ниобия предварительно экстрагировали сурьму, а затем ниобий и на обеих стадиях проводили аналогичную промывку полученных экстрактов смесью серной и фтороводородной кислот. Необходимое число ступеней равновесия на стадиях экстракции (n) составило 6 для Ta, 8 для Sb и 6 для Nb, на стадиях промывки – 5 для Ta, 4 для Sb и 5 для Nb. По данной схеме были получены чистые фторидные растворы ниобия и тантала, из которых осаждением аммиачной водой выделяли гидроксиды ниобия и тантала. По содержанию

примесных элементов полученные оксиды ниобия и тантала соответствуют требованиям на высокочистые продукты. Таким образом, показана перспективность рекомендуемого передела для эффективной очистки ниобия и тантала от трудноотделимой примеси сурьмы. По результатам испытаний получен технический акт (см. Приложение 1). Содержание примесей в оксидах ниобия и тантала приведено в приложении к акту испытаний (см. Приложение 2).

5.2. Оптимизация условий разделения ниобия и сурьмы

При понижении содержания фторид-иона в растворе уменьшается и извлечение Nb, что может быть объяснено протеканием гидролиза HNbF_6 , в форме которого ниобий экстрагируется из фторидных растворов с достаточно высоким содержанием HF. Именно на этом и основана возможность селективного выделения Nb после экстракции Ta. Ранее нами было установлено, что извлечение сурьмы снижается незаметно с уменьшением концентрации HF в растворе. На основании этого далее была изучена очистка Nb от примеси Sb экстракцией ТБФ из растворов смеси $\text{HF}+\text{NH}_4\text{F}$, содержащих 0.84 г/л Sb и 50 г/л Nb_2O_5 , близких по составу к получаемым при переработке танталитокolumбитов. Было установлено, что при концентрации $\text{HF}+\text{NH}_4\text{F}$, равной $7.5 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, отношении объемов органической и водной фаз $V_o:V_v = 0.6:1$ рост содержания NH_4F в системе до 50% ($3.75 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$) несколько снижает извлечение Sb с 72.5 до 54.5% и резко уменьшает соэкстракцию Nb с 20 до 0.03%. Было исследовано влияние таких параметров, как концентрации $\text{HF}+\text{NH}_4\text{F}$, содержание NH_4F в смеси и отношения $V_o:V_v$ на извлечения Sb и Nb. Установлено, что при концентрации $\text{HF}+\text{NH}_4\text{F}$, в интервале $7\text{-}16 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ и содержании NH_4F в этой сумме 30% и отношении $V_o:V_v = 1.2:1$ извлечение Sb практически не изменяется (70-80% за одну ступень), а соэкстракция Nb составляет менее 0.5%. В лучших условиях при реализации непрерывного противоточного процесса достаточно четырех-пяти ступеней экстракции для снижения примеси Sb в Nb_2O_5 до значений менее 0.001%.

На рис. 5.11 представлены данные, характеризующие влияние добавки NH_4F на экстракцию Sb и Nb. Начальная точка (содержание NH_4F 0%) соответствует лучшим условиям очистки Nb от Sb, найденным в работе [124]. Введение всего 10% NH_4F ведет к резкому падению соэкстракции Nb. Дальнейшее увеличение содержания NH_4F слабо влияет на извлечение Sb, а соэкстракция Nb при добавке NH_4F 30, 40 и 50% снижается соответственно до 0.38, 0.10 и 0.03% (эти значения не заметны на рис. 5.12 при принятом масштабе). Полученные результаты свидетельствуют о высокой эффективности

обнаруженного нами приема – экстракции из раствора смеси HF + NH₄F – для разделения Sb и Nb [125].

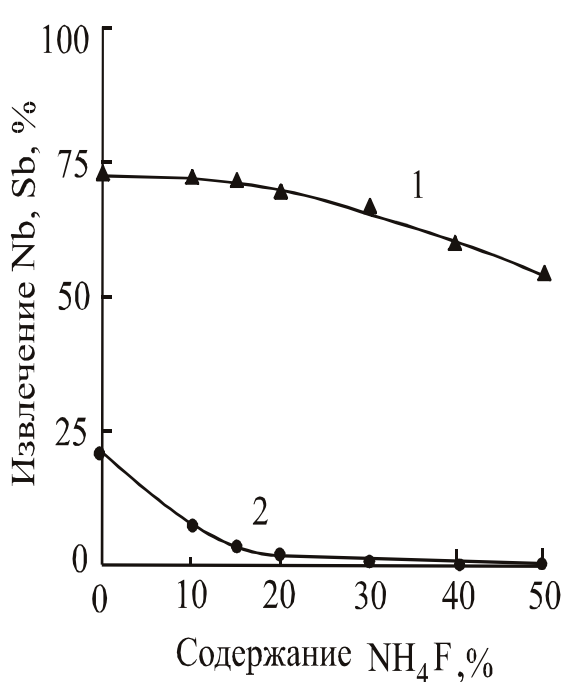


Рисунок 5.11 – Влияние [NH₄F] в растворе HF+NH₄F на экстракцию Sb (1) и Nb (2). Концентрация HF+NH₄F равна 7.5 моль·л⁻¹; V_о:V_в = 0.6:1.

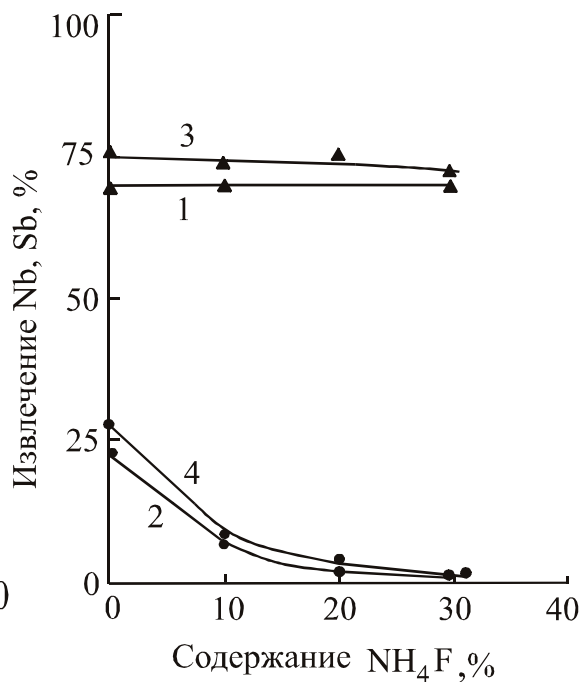


Рисунок 5.12 – Влияние [NH₄F] в растворе HF+NH₄F на экстракцию Sb (1, 3) и Nb (2, 4). Концентрация HF+NH₄F равна 7.5 моль·л⁻¹ (1, 2); 10 моль·л⁻¹ (3, 4); V_о:V_в = 0.8:1.

Как уже упоминалось выше, Ta, Nb и Sb экстрагируются из фторидных растворов преимущественно в виде кислот HMeF₆. Однако HNbF₆, в отличие от аналогичных соединений Ta и Sb, легко подвергается гидролизу с образованием практически не экстрагирующихся комплексов типа NH₄NbOF₄. По-видимому, это явление имеет место в изучаемой нами экстракционной системе при введении NH₄F в раствор HF. Добавление NH₄F ведет к снижению концентрации HF как за счет просто разбавления, так и, в основном, вследствие связывания HF в бифторид-фторид аммония HF·NH₄F (при содержании NH₄F 50% в смеси практически находится только HF·NH₄F), что и приводит к гидролизу HNbF₆ и падению извлечения Nb. При высоком содержании NH₄F по той же причине снижается и экстракция Sb. Собственно, при полной замене HF на NH₄F получаем раствор NH₄F, который широко используется в технологии для реэкстракции Ta и Nb, а в наших работах по очистке Ta и Nb от Sb – и для реэкстракции Sb. Естественно, в технологии для создания необходимого содержания NH₄F проще добавлять в HF раствор рассчитанное количество аммиака или аммиачной воды.

Дальнейшие исследования (рис. 5.12-5.14) были направлены преимущественно на повышение степени экстракции Sb при сохранении низких значений соэкстракции Nb менее 0.5%.

Было опробовано влияние более высоких значений концентрации $\text{HF}+\text{NH}_4\text{F}$ (10 $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$) и отношения $V_o:V_v = (0.8:1)$ на зависимость извлечений Sb и Nb от содержания NH_4F в фторидно-аммонийном растворе (рисунок 5.12), однако в изученной технологической области не отмечено существенных отличий от данных, представленных на рисунке 5.11.

На рисунках 5.13, 5.14 приведены результаты экспериментов, характеризующих влияние концентрации $\text{HF}+\text{NH}_4\text{F}$ и отношения $V_o:V_v$ в широкой области значений этих параметров. Опыты проводили при постоянном содержании NH_4F в смеси 30%, т.к. при этом значении (см. рисунки 5.11, 5.12) сохраняется достаточно высокое извлечение Sb при низкой соэкстракции Nb [125].

Легко заметить, что с ростом концентрации $\text{HF}+\text{NH}_4\text{F}$ наблюдается рост извлечения Sb и одновременно некоторое снижение соэкстракции Nb. При содержании $\text{HF}+\text{NH}_4\text{F}$, равном 16 $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$ (рисунок 5.13), и $V_o:V_v = 1.5:1$ степень перехода Sb в органическую фазу равна 85%. В условиях непрерывного противоточного процесса достаточно пяти ступеней экстракции, чтобы снизить примесь Sb в Nb_2O_5 до значений менее 0.0001% при переработке исходного раствора указанного выше состава (изначально доля примеси Sb в Nb_2O_5 1.68%). После реэкстракции Sb из органической фазы раствором 200 г/л NH_4F экстрагент возвращается на обработку исходного водного раствора.

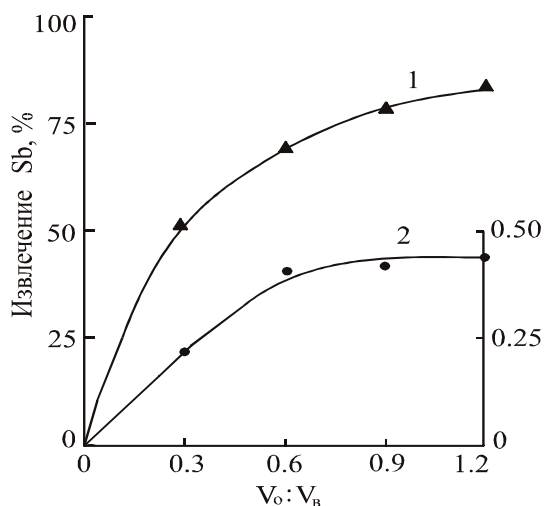


Рисунок 5.13 – Влияние $V_o:V_v$ на экстракцию Sb (1) и Nb (2) ($[\text{HF}+\text{NH}_4\text{F}]$ 16 $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$; $[\text{NH}_4\text{F}]$ в смеси 30%).

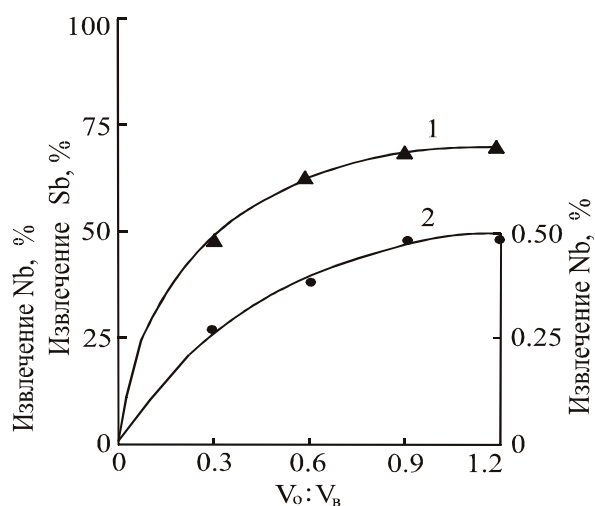


Рисунок 5.14 – Влияние $V_o:V_v$ на экстракцию Sb (1) и Nb (2) ($[\text{HF}+\text{NH}_4\text{F}]$ 7 $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$; $[\text{NH}_4\text{F}]$ в смеси 30%).

Введение фторида аммония (из расчета до 25-30% NH_4F в смеси $\text{HF}+\text{NH}_4\text{F}$) во фторидный раствор перед экстракционной обработкой, по-видимому, способствует гидролизу фторометаллатной кислоты HNbF_6 с образованием комплексов NH_4NbOF_4 . Такие комплексы практически не экстрагируются ТБФ и ОКЛ-1, в результате чего существенно (до 0,07%) снижается соэкстракция ниобия с сурьмой в органическую фазу. Экстракционную обработку предпочтительно проводить при числе ступеней 5-8, что повышает извлечение сурьмы из исходного раствора в органическую фазу. При числе ступеней менее 5 снижается извлечение сурьмы в органическую фазу, а увеличение числа ступеней более 8 не дает существенного увеличения извлечения сурьмы [125].

Проведенные эксперименты показали высокую эффективность экстракции Sb из фторидно-аммонийных растворов для разделения Nb и Sb. Проведенные эксперименты позволили найти оптимальные условия для экстракционного разделения сурьмы и ниобия, и впервые добиться степени очистки Nb от примеси Sb до значений менее 0.001% [126]. Необходимо отметить, что использованный прием может найти применение и на других операциях технологии Ta и Nb, например, для их разделения экстракцией из растворов HF без добавок других минеральных кислот.

5.3. Сопоставление показателей схем селективной экстракции тантала и ниобия с очисткой и без очистки от сурьмы.

Известна схема селективной экстракции тантала и ниобия [7] (рисунок 5.15), рекомендованная для растворов с низким содержанием $\text{HF}_{\text{своб}}$. По данной схеме экстракцию Ta и Nb проводили ОКЛ-1 из растворов с высоким содержанием Ti, что позволило отказаться от использования серной кислоты [65]. Реэкстракцию Ta и Nb в данном варианте схемы проводили водой. В настоящей работе было выполнено сравнение ряда экономических показателей схем, приведенной на рисунке 5.15 и разработанной нами с учетом оптимизации стадии очистки растворов ниобия от примеси сурьмы. Последняя впервые решает задачу выделения высокочистые соединения Ta и Nb из растворов, содержащих сурьму.

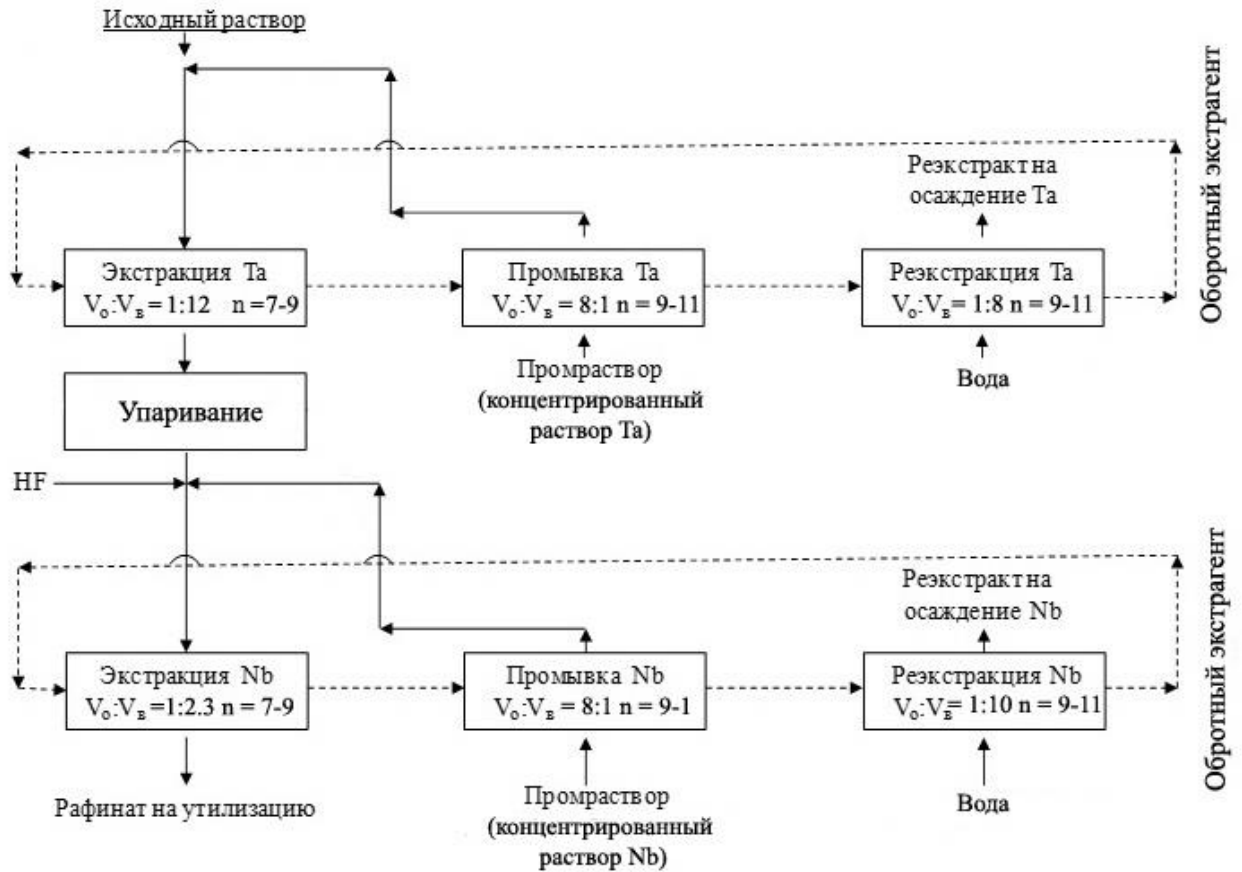


Рисунок 5.15 – Известная схема разделения тантала и ниобия в процессе селективной экстракции (экстрагент – ОКЛ-1).

По результатам проведенных исследований в гл. 4-5 на рисунке 5.16 представлена принципиальная схема разделения и очистки Ta и Nb экстракцией ТБФ из растворов переработки тантало-ниобиевого сырья, содержащих примесь Sb. Из экстрактов соответственно Ta, Sb и Nb соэкстрагированные компоненты, а также Ti, Fe, Si и другие примеси отмываются растворами HF + H₂SO₄ (составы приведены на рисунке 5.16). Отработанные промрастворы подсоединяются к технологическому раствору, идущему на экстракцию Ta, Sb или Nb. Реэкстракцию целевых компонентов осуществляют раствором NH₄F 200 г/л. При небольших содержаниях примеси сурьмы (<1г/л) после стадии извлечения Sb в органическую фазу не требуется отмывки соэкстрагированного Nb, т.к. его соизвлечение из фторидно-аммонийного раствора очень низкое. При содержаниях сурьмы более 1 г/л после извлечения Sb в органическую фазу целесообразно ввести операцию отмывки соэкстрагированного Nb. Это позволит максимально минимизировать потери ценного компонента. После реэкстракции примеси сурьмы экстрагент направляется на регенерацию и в оборот, а реэкстракт сурьмы на осаждение примесей для очистки раствора-реэкстрагента NH₄F.

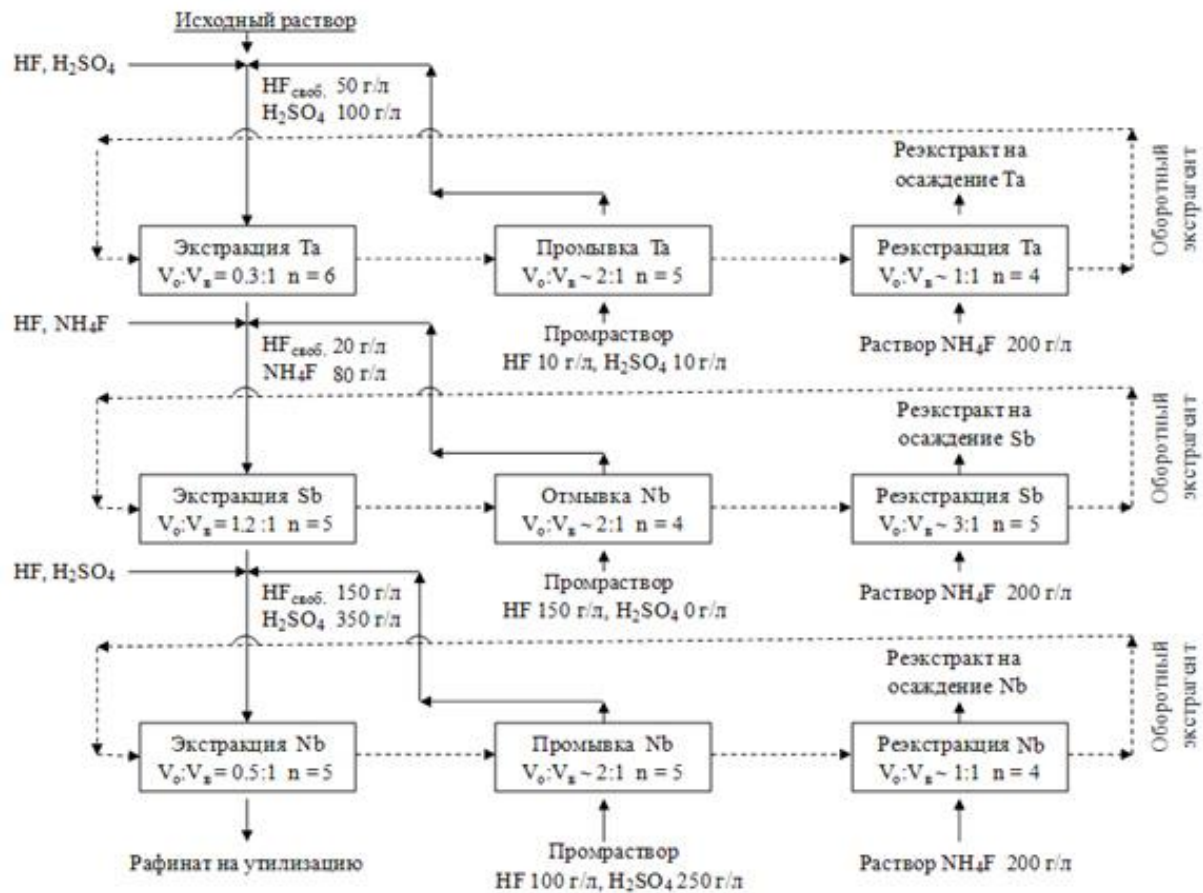


Рисунок 5.16 – Принципиальная схема разделения Ta и Nb экстракцией ТБФ с очисткой от Sb.

Разработанный новый вариант экстракционной переработки Nb-Ta-растворов с добавлением дополнительного технологического передела по очистке от примеси сурьмы не позволяют корректно рассчитать их экономическую эффективность, т.к. схема начинается от растворов вскрытия кеков после разложения концентратов, и заканчивается промежуточными высокочистыми растворами Ta и Nb, которые, в свою очередь, направляются на получение соединений данных элементов. В настоящей работе не рассматриваются также схемы утилизации сбросных растворов. Они аналогичны известным. Выполненное нами сравнение расхода реагентов в процессе, а также качества и выхода полученной продукции по известному (рисунок 5.15) и предложенному нами (рисунок 5.16) вариантам дает возможность провести предварительное сравнение эффективности схем. Расход реагентов на переработку 1 м³ исходного раствора (состава, г/л: 60 Nb₂O₅, 40 Ta₂O₅, 0,9 Sb₂O₅) приведен в таблице 5.1. Выход и характеристика продукта – в таблице 5.2. В таблице 5.3. приведено сравнение содержаний примесей для известных ТУ на высокочистые оксиды тантала и ниобия и содержания примесей в полученных по разработанной схеме пентаоксидах. Перечень известных ТУ и ГОСТ на

пентаоксиды тантала и ниобия приведен в Приложении 4. Максимальный экономический эффект достигается за счет повышения качества продукта, его степени очистки, и, как следствие, повышение цены на подобные соединения.

Таблица 5.1 – Объемы реагентов, необходимых для переработки 1 м³ исходного раствора.

Реагент/раствор	Концентрация	Объем раствора, пошедший на переработку 1 м ³ исходного раствора, кг	
		Известная схема (рисунок 5.15)	Разработанная схема (рисунок 5.16)
Фтороводородная кислота «техн»	32% HF	800	1350
Серная кислота «техн»	92.5% H ₂ SO ₄	-	1750
Фторид аммония «техн»	-	-	2700

Таблица 5.2 – Выход полученных продуктов при переработке 1 м³ исходного раствора.

Продукт	Характеристика	Количество, кг	
		Известная схема (рисунок 5.15)	Разработанная схема (рисунок 5.16)
Пентаоксид ниобия	в.ч. (с содержанием примеси Sb< 0,0003%)	-	59.3
	в.ч.	59.5	-
Пентаоксид тантала	в.ч. (с содержанием примеси Sb< 0,0003%)	-	39.5
	в.ч.	39.8	-

Таблица 5.3 – Содержание примесей в полученных пентаоксидах и ТУ на высокочистые оксиды тантала и ниобия, ppm (1ppm = 0,0001%).

Примесь	1*	2*	3*	4*
Ta	основа	<10	основа	<1
Ti	<1	<5	0.5	<0.5
Nb	—	основа	10	основа
Cu	—	—	0.5	<0.4
Mg	—	—	0.3	0.2
Ca	—	—	4	<1
Si	<10	<30	10	<0.1
Mn	—	—	<0.08	<0.08
Fe	<5	—	3	<0.5
Al	<5	<1	1	<0.4
Ni	—	—	0.4	0.1
Co	—	—	<0.05	<0.4
Zr	—	—	<0.2	<0.1
Sn	—	—	<0.7	<0.4
Cr	—	—	0.5	<0.4
Mo	—	—	<0.6	<0.5
Pb	—	—	<2	0.5
V	—	—	0.1	<0.4
As	—	—	<0.07	<1
Sb	—	—	<3	<3
Bi	—	—	<0.7	<0.3

* - 1 – ТУ 48-4-408-78, в.ч. пентаоксид тантала, 2 – ТУ 48-1301-164-78, в.ч. пентаоксид ниобия, 3 – полученный пентаоксид тантала, 4 – полученный пентаоксид ниобия.

Для получения по известной схеме высокочистых соединений тантала и ниобия необходимы дополнительные операции, описанные в работе [7]. Разработанная нами схема последовательного извлечения тантала и ниобия с дополнительной операцией по очистке позволяет получить высокочистые оксиды данных элементов с лимитированным содержанием сурьмы(V). С учетом более высоких цен на высокочистые соединения,

стоимость конечных продуктов по новому варианту может увеличиться на порядок, что, без сомнения, покрывает увеличение расхода серной кислоты и фторида аммония. Разработанный технологический передел, как и использованный для сопоставления, базируются на применении стандартного оборудования для экстракционных процессов.

Заключение

Близость условий экстракции Nb и Sb затрудняет задачу их разделения из фторидных и фторидно-сернокислых растворов. Поэтому были выполнены исследования влияния основных факторов (концентрации H_2SO_4 , $\text{HF}_{\text{своб.}}$, NH_4F , $V_o:V_v$ и времени перемешивания фаз) на экстракцию данных элементов ОКЛ-1 и ТБФ. Подтверждено, что Nb экстрагируются из фторидных растворов преимущественно в виде кислоты HNbF_6 . Подобный комплекс HSbF_6 впервые установлен и для Sb. Однако HNbF_6 , в отличие от аналогичных соединений Ta и Sb, легче подвергается гидролизу с образованием практически не экстрагирующихся оксо- и гидроксофторидных анионных комплексов типа NbOF_4^- . Добавление NH_4F в раствор перед экстракцией приводит к снижению концентрации HF , в основном, за счет связывания HF в бифторид-фторид аммония $\text{HF}\cdot\text{NH}_4\text{F}$, и гидролиза HNbF_6 , и вследствие этого к падению извлечения Nb. При высоком содержании NH_4F по той же причине снижается и экстракция Sb, но в меньшей степени, чем Nb [125].

Установлено, что введение фторида аммония (из расчета до 25-30% NH_4F в смеси $\text{HF}+\text{NH}_4\text{F}$) во фторидный раствор перед экстракционной обработкой способствует гидролизу фторометаллатной кислоты HNbF_6 с образованием комплексов NH_4NbOF_4 . Такие комплексы практически не экстрагируются ТБФ, в результате чего существенно (до 0,07%) снижается соэкстракция ниобия в органическую фазу и, соответственно, повышается его извлечение в водную фазу.

Проведенные исследования позволили найти условия экстракционной очистки Nb от примеси Sb и предложить схему переработки различных ниоботанталовых растворов, содержащих Sb, основанную на последовательной экстракции Ta, Sb и Nb.

Установлено, что при концентрации $\text{HF}+\text{NH}_4\text{F}$ в диапазоне 7-16 моль·л⁻¹ и содержании NH_4F в этой сумме 30% и отношении $V_o:V_v = 1.2:1$ извлечение Sb практически не изменяется (70-80% за одну ступень), а соэкстракция Nb составляет менее 0.5%. В найденных условиях при реализации непрерывного противоточного процесса достаточно четырех-пяти ступеней экстракции для снижения примеси Sb в Nb_2O_5 до

значений менее 0.001%. Эффективность очистки Ta и Nb от Sb подтверждена пилотными испытаниями в ООО «Русредмет» (см. Приложение 2).

Полученные результаты свидетельствуют о высокой эффективности обнаруженного приема – экстракции из раствора смеси HF + NH₄F – для разделения Sb и Nb. На основании проведенных исследований получен Патент на изобретение РФ [126] (см. Приложение 3), а также предложена схема получения соединений тантала и ниобия с глубокой очисткой от примеси сурьмы в процессе жидкостной экстракции.

Общие выводы

1. Рассмотрен выбор доступных отечественных экстрагентов для разделения Ta, Nb и Sb. Изучены основные закономерности экстракции металлов ОКЛ-1 и ТБФ, их преимущества и условия рационального применения. Установлена более высокая устойчивость ОКЛ-1, по сравнению с ТБФ и ЦГН, во времени в условиях экстракции металлов.
2. Изучены условия растворения соединений и минеральных концентратов Ta, Nb, Ti и Sb во фтороводородной кислоте. Оксиды металлов после прокаливания выше 1100°C мало пригодны для приготовления фторидных растворов из-за низкой скорости растворения. Фторидное вскрытие редкометалльного сырья проводят при заметном избытке HF, что необходимо для полноты его разложения. Полученные данные имеют практический интерес при получении фторидных растворов для экстракции.
3. В присутствии в растворах катионов NH₄, Na, K и Ca выпадают комплексные фторидные соли Nb, Ta и Ti различного состава. Промывка экстрактов металлов водными растворами солей NH₄, Na, K также приводит к выделению различных по составу комплексных фторметаллатов. Полученные результаты развивают исследования, посвященные вопросам устойчивости фторидных растворов Nb, Ta и Ti.
4. С использованием метода ЯМР получены данные об образовании в водном растворе комплексов SbF₆⁻, а также впервые обнаружены комплексы с отношением Sb:F ≤ 4. Уменьшение кислотности раствора приводит к смещению равновесия в сторону образования данных комплексов.
5. Для селективной экстракции Ta необходимо снижать содержание HF_{своб.} Впервые установлено, что это достигается введением соединений РЗМ в технологические

растворы Ta, Nb и Sb. Разработан способ регулирования концентрации $\text{HF}_{\text{своб.}}$ и выведения избыточного фтора в виде потенциального товарного продукта – LnF_3 .

6. Изучены основные закономерности экстракции Sb(V) из фторидных растворов ТБФ и ОКЛ. Впервые установлено, что Sb, подобно Nb и Ta, экстрагируется в виде кислоты HMeF_6 . Показано, что введением NH_4F в раствор перед экстракцией достигаются условия разделения Ta, Nb и Sb путем последовательной экстракции Ta, Sb и Nb.
7. Предложена схема выделения высокочистых соединений Ta и Nb. Впервые из технологических растворов, содержащих примесь Sb, на экстракционном каскаде в пилотных испытаниях получены высокочистые оксиды Ta и Nb с содержанием $\text{Sb} < 3 \cdot 10^{-4}\%$. Разработанный вариант схемы решает проблему переработки технологических растворов, содержащих примесь Sb, с получением высокочистых соединений Ta и Nb.

Список литературы:

1. Наумов А.В., Наумова М.А. Обзор мирового рынка тантала // Цветная металлургия. 2009. №10. – С.38-47.
2. Кренев В.А., Дергачева Н.П., Фомичев С.В. Сурьма: ресурсы, области применения и мировой рынок // Химическая технология. 2014. №11. Т.15. – С. 670-674.
3. Гулевский В.А., Антипов В.И., Виноградов Л.В., Колмаков А.Г., Лазарев Э.М., Самарина А.М., Мухина Ю.Э. Формирование свойств матричных сплавов сурьмы для композитов каркасного типа // Металлы. 2009. №6. – С. 92-97.
4. Калинин В.Т., Николаев А.И., Захаров В.И. Гидрометаллургическая комплексная переработка нетрадиционного титано-редкометалльного и алюмосиликатного сырья. Апатиты: Изд. КНЦ РАН. 1999. 225с.
5. Николаев А.И., Герасимова Л.Г., Петров В.Б., Майоров В.Г. Перовскитовый концентрат – перспективное нетрадиционное сырье для производства титановой и редкометалльной продукции // Комплексное использование минерального сырья. 2015. №2. – С. 26-33.
6. Касикова Н.И., Касиков А.Г., Короткова Г.В. Селективная экстракция ниобия из растворов солянокислотного выщелачивания лопаритового концентрата // Цветные металлы. 2010. №10. – С.53-57.
7. Бакланова И.В. Экстракция ниобия и тантала октанолом в технологии редкометалльного сырья: Автореф. диссертации канд. техн. наук. – Апатиты. 2004. 22с.
8. Касикова Н.И., Касиков А.Г., Короткова Г.В. Экстракция ниобия из солянокислых растворов третичными аминами в апротонных разбавителях // Журнал прикладной химии. 2010. Т.83. Вып.3. – С. 425-430.
9. Readett D.L. // ISEC 96. – Melbourne, 1996. V.1. – P. 819-824.
10. Федоров П.П., Ашуrow М.Х., Бобоярова Ш.Г., Бойбобева С., Нуритдинов И., Гарбин Е.А., Кузнецов С.В., Смирнов А.Н. Спектрально-люминисцентные характеристики монокристаллов и нанокерамик на основе BaF₂, легированного CeF₃ // Неорганические материалы. 2016. Т.52. №2. – С. 252-256.
11. Basiev T. T., Doroshenko M. E., Fedorov P. P., Konyushkin V. A., Kuznetsov S. V., Osiko V. V., Akchurin M. Sh. Efficient Laser Based on CaF₂-SrF₂-YbF₃ Nanoceramics // Opt. Lett. 2008. V.33. №5. – P. 521-523.
12. Маслбоева С.М., Калинин В.Т., Залкинд О.Г., Кадырова Г.И., Кузнецов В.Я. Получение пентаоксида ниобия с примесью ионов Zn²⁺ для выращивания монокристаллов ниобата лития // Цветные металлы. 2012. №5. – С.89-92.

13. Маслобоева С.М., Дубошин Г.Н., Арутюнян Л.Г. Получение гептафтортанталата калия K_2TaF_7 при переработке металлических танталовых отходов // Цветные металлы. 2008. №9. – С. 57-60.
14. Палант А.А. Химическое обогащение танталовых концентратов, получаемых при переработке карбидных отходов твердых сплавов // Металлы. 2008. №4. – С. 43-45.
15. Парецкий В.М. Техногенное сырье – реальный источник пополнения материальных ресурсов // Тяжелые цветные металлы. №9. 2002. – С. 28-31.
16. Зеликман А.Н., Меерсон Г.А., Металлургия редких металлов (учебное пособие для вузов), М., «Металлургия». 1973. 608с.
17. Николаев А.И., Майоров В.Г. Экстракция ниобия и тантала. Апатиты: Кольский научный центр РАН. 1995. 210с.
18. Титов А.А. Производство редких металлов и полупроводниковых материалов // Обзорная информация. Вып 3. Основы процессов получения пентахлорида и оксида ниобия(V) особой чистоты. – М., 1986. 48с.
19. Бабкин А.Г., Майоров В.Г., Николаев А.И. Экстракция ниобия и тантала и других элементов из фторидных растворов. Л.: Наука. 1988. 204с.
20. Минеральное сырье. Ниобий и тантал / В.С. Кудрин, Ю.С. Кушпаренко, Н.В. Петрова и др. // Справочник. М.: ЗАО «Геоинформмарк». 1998. 82с.
21. Усова Е.Ю. Редкие металлы и их месторождения. // Соросовский образовательный журнал. – 2001. Т 7. №11. – С. 79-85.
22. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Технология редких и рассеянных элементов. Под.ред. Большакова К.А. – М.: Высшая школа, 1969. Т. 2. 640с.
23. Николаев А.И. Переработка нетрадиционного титанового сырья Кольского полуострова. Апатиты: Изд. КНЦ РАН. 1991. 118с.
24. Ларичкин Ф.Д., Каменев Е.А., Новосельцева В.Д. Состояние, тенденции развития сырьевых ресурсов и рынка редких и редкоземельных металлов // Развитие редкометалльной промышленности в России на базе лопарита: Тез.докл. IV науч.конф. – С.-Пб. 2001. – С.168-169.
25. Атлас минералов и руд редких элементов. Под ред. А.И.Гинзбурга. М.: Недра, 1977. 264с.
26. Виноградов А.Н. Природные ресурсы Баренцрегиона // Новые технологии для комплексного использования природных ресурсов Севера. – Апатиты: Кольский научный центр РАН, 1994. – С. 6-13.

27. Калинин В.Т., Николаев А.И. Особенности сырьевой базы Кольского полуострова для производства титановой и редкометалльной продукции // Стратегия использования и развития минерально-сырьевой базы редких металлов России в XXI веке. Т.1. – М.: ВИМС – 2000. – С. 77-85.
28. Быховский Л.З., Кудрин В.С., Усова Т.Ю. Значение лопаритовых руд в минерально-сырьевой базе и производстве редких металлов // Развитие редкометалльной промышленности в России на базе лопарита: Тез.докл. IV науч.конф., 22-24 мая 2001г., Санкт-Петербург. – С.-Пб., 2001. – С.69-75.
29. Калинин В.Т. Гидрометаллургические методы переработки лопаритового концентрата // Развитие редкометалльной промышленности в России на базе лопарита: Тез.докл. IV науч.конф., 22-24 мая 2001 г., Санкт-Петербург. – С.-Пб., 2001. – С.108-112.
30. Технология переработки колумбитового концентрата Малышевского рудоуправления / В.Г. Майоров, В.К. Копков, И.В. Бакланова, В.И. Балцат, А.В. Мимонов, А.И. Николаев // Химическая технология. 2000. №7. – С. 23-27.
31. Сонгина О.А. Редкие металлы. – М.: Металлургия. – 1964. – 568 с.; Ягодин Г.А., Синегрибова О.А., Чекмарев А.М. Технология редких металлов в атомной технике. – М.: Атомиздат. 1974. 344с.
32. Тютюнник Н.А. Магнитная сепарация как эффективный процесс первичного обогащения редкометалльных руд. – www.minproc.ru/thes/2001/volume2/13thes.doc.
33. Копкова Е.К., Муждабаева М.А., Громов П.Б. Неводное разложение лопаритового концентрата октанольными экстрактами фтороводородной кислоты // Химическая технология. 2012. №2. – С. 101-108.
34. Николаев А.И., Склокин Л.И., Герасимова Л.Г., Калинин В.Т. Сернокислотная технология лопарита – основные пути развития, неиспользованные возможности, перспективы // Развитие редкометалльной промышленности в России на базе лопарита: Тез.докл. IV науч.конф., 22-24 мая 2001г., Санкт-Петербург. – С.-Пб., 2001. – С.205-208.
35. Пирковский С.А., Смирнов К.М. О концепции технологической схемы комплексной переработки лопаритового концентрата // Развитие редкометалльной промышленности в России на базе лопарита: Тез.докл. IV науч.конф. – С.-Пб. 2001. – С.224-229.
36. Михайличенко А.И., Михлин Е.Б., Патрикеев Ю.Б. // Редкоземельные металлы. – М.: Металлургия. 1987. 232с.
37. Детков П.Г., Дробот Д.В., Чуб А.В. // Развитие редкометалльной промышленности в России на базе лопарита: IV науч. конф. – С.-Пб., 2001. – С. 94-101.

38. Горощенко Я.Г., Андреева М.И., Бабкин А.Г. Экстракция тантала и ниобия циклогексаноном из сернокислых растворов // Журн. прикл. химии. – 1959. Т.32. №9. – С.1904-1913.
39. Горощенко Я.Г. Химия ниобия и тантала – Киев, Изд.: «Наукова думка». 1965. 486с.
40. Гидрометаллургические технологии нетрадиционного титано-редкометалльного сырья / В.Т. Калинин, Н.В. Зоц, А.И. Николаев и др. // Metallurgy цветных и редких металлов: сб. ст. Российско-индийского симпозиума. – М., 2002. –С. 199-203.
41. Склокин Л.И. Гидрофторидная технология лопаритового концентрата // Химия и технология переработки комплексного сырья Кольского полуострова. – Апатиты: Кольский научный центр РАН, 1996. – С. 12-15.
42. Ануфриев И.И., Свиридова А.Н., Панин В.В. и др. // Химическая технология лопаритового концентрата. – Апатиты: Кольский научный центр РАН, 1992.– С. 28-31.
43. Петров В.Б., Быченок Ю.Г., Николаев А.И., Лейф В.Э., Склокин Л.И. Получение гидроксидного титанониоботанталового продукта при солянокислотном разложении лопарита // Развитие редкометалльной промышленности в России на базе лопарита: Тез.докл. IV науч. конф., 22-24 мая 2001г., Санкт-Петербург. – С.-Пб., 2001. – С. 220-223.
44. Солянокислотное разложение лопарита / Г.С. Скиба, Н.Б. Воскобойников, В.И. Захаров и др. // Химия и химическая технология в освоении природных ресурсов Кольского полуострова. Тезисы докладов. – Апатиты: Кольский научный центр РАН, 1998. – С. 69-70.
45. Разложение перовскита соляной кислотой / Г.С. Скиба, Н.Б. Воскобойников, В.И. Захаров и др. // Химия и химическая технология в освоении природных ресурсов Кольского полуострова. Тезисы докладов. – Апатиты: Кольский научный центр РАН, 1998. – С. 67-69.
46. Концепция создания производства титана и продуктов на его основе как фактор устойчивого развития Севера и основной сырьевой базы титана России / В.Т. Калинин, Г.П. Лузин, А.И. Николаев, В.А. Цукерман // Химия в интересах устойчивого развития. – 1997. – Т. 5, № 2. – С. 163-168.
47. Николаев А.И., Мотов Д.Л. Состояние и перспективы переработки титанониобатов Кольского полуострова // Химия и технология переработки комплексного сырья Кольского полуострова. Тезисы докладов. – Апатиты: Кольский научный центр РАН, 1996. – С. 8-11.

48. Получение высокочистых оксидов тантала и ниобия из нетрадиционного сырья / С.М. Маслобоева, Ю.И. Балабанов, В.А. Маслобоев, Л.Г. Арутюнян // Цветные металлы. – 2004. №3. – С. 24-27.
49. Ниобий России: состояние, перспективы освоения и развития минерально-сырьевой базы / Е.М.Эпштейн, Т.Ю.Усова, Н.А.Данильченко и др. // Минеральное сырье. Серия геолого-экономическая. - №8 – М.: ВИМС. 2000. 103с.
50. Ильин Е.Г., Зозулин А.Н., Буслаев Ю.А. // Докл. АН СССР – 1987.Т.296, №4. – с.907-909.
51. Зеликман А.Н. Металлургия тугоплавких редких металлов. – Учеб.для вузов. – М.: Металлургия. 1986. 440с.
52. Зозулин А.Н., Майфат М.А., Ильин Е.Г. Процессы экстракции и рекстракции фторидных комплексов мышьяка(V) и сурьмы(V). Тезисы докладов IXВсесоюзного симпозиума по химии неорганических фторидов, М.: 1990. – С.144.
53. Ilyin E.G., Zozulin A.N., Buslaev J.A., Kurnakov N.S. Journal of Fluorine Chemistry. 1989. T. 45. –P. 41.
54. Зозулин А.Н., Майфат М.А., Ильин Е.Г. // Тезисы докладов IX Всесоюзного симпозиума по химии неорганических фторидов, М.: Наука, 1990. –С.144.
55. Золотов Ю.А., Иофа Б.З., Чучалин Л.К. Экстракция галогенидных комплексов металлов. – М.: Наука, 1973. 379 с.
56. Экстракционная технология получения тантала / В.Ф. Травкин, А.И. Агулянский, Ю.М. Глубоков и др. // Цветная металлургия. 1998. № 8-9. – С. 18-22.
57. Майоров В.Г., Николаев А.И., Копков В.К. Экстракция тантала(V) и ниобия(V) октанолом из фторидных и фторидно-серноокислых растворов// Журнал прикладной химии. 2001. Т.74. Вып.3. –С.357-360.
58. Майоров В.Г., Николаев А.И., Копков В.К. и др. Разработка технологии высокочистых соединений тантала и ниобия с использованием октанола// Химия и технология экстракции, т.2: Сб.научн.трудов/ РХТУ им.Д.И.Менделеева. М., 2001. –С.19-26.
59. Бацанова Л.Р., Янковская Л.М., Лукина Л.В. Изучение двойных фторидов р.з.э. натрия (калия). // ЖНХ. 1972. Т. 17. №5. –С.1258-1262.
60. Иванов-Эмин Б.Н., Зайцева В.А., Ежов А.И. Взаимодействие хлоридов тяжелых лантанидов с фторидами щелочных металлов в водном растворе. // ЖНХ. 1967. Т. 12. №5. –С.1343-1348.

61. You Fangtian et all. Hydrothermal synthesis of RbLn_2F_7 and VUV spectroscopy of $\text{RbLn}_2\text{F}_7:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Y}$). // Journal of rare earths. 2006. 24. –P.396-399.
62. Николаев А.И., Майоров В.Г. Новые подходы в технологии экстракции ниобия и тантала // Доклады академии наук. 2007. Т. 415. №1. – С. 1-3.
63. Майоров В.Г., Николаев А.И. Экстракция тантала и ниобия октанолом с получением пентаоксидов высокой чистоты // Цветные металлы. 2002. №7 – С. 62-65.
64. Mayorov V.G., Nikolaev A.I. Solvent extraction of niobium(V) and tantalum(V) from fluorometallate acid solutions // Hydrometallurgy. 1996. №41. – P.71-78.
65. 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) Журнал прикладной химии. 2001. Т. 74. № 6. –С. 920-923.
66. Основы жидкостной экстракции/ Г.А.Ягодин, С.З.Каган, В.В.Тарасов и др. – М.: Химия. 1981. 400с.
67. Зеликман А.Н. Металлургия тугоплавких редких металлов. – Учеб.для вузов. – М.: Металлургия. 1986. 440с.
68. Глубоков Ю.М., Травкин В.Ф., Ильин Е.Г., Карамушко Е.В., Ковалев В.В. Экстракция тантала и ниобия алифатическими спиртами // Цв. металлургия. 2001. N 10. – С. 23-27.
69. Октанолы как экстрагенты ниобия и тантала из фторидных растворов /И.В.Бакланова, А.И.Николаев, Е.Г.Ильин, О.А.Залкинд// Химия и технология экстракции. Т.1: Сб.научных трудов / РХТУ им.Д.И.Менделеева. М., 2001. – С.78-85.
70. Mayorov V.G., Nikolaev A.I. Tantalum(V) and niobium(V) extraction by octanol // Hydrometallurgy. 2002. №66. – P.77-83.
71. Николаев А.И., Майоров В.Г., Бакланова И.В. Методы жидкостной экстракции в технологии тантала и ниобия (по работам ИХТРЭМС КНЦ РАН) // 50 лет Российской экстракции. Сборник материалов конференции. Неделя хим. технологий в С.-Пб. – С.-Пб. 2002. –С.86-93.
72. Ягодин, Каган, Тарасов, Очкин, Синегрибова, Выгон. Основы жидкостной экстракции. – М.: Химия. 1981. 400с.
73. Навтанович М.Л., Черняк А.С. Органические растворители в процессах переработки руд – М.: Недра. 1969. 151с.
74. Куликов И.А., Керманова Н.В., Владимирова М.В. – Радиохимия. 1983.Т.25. Вып. 3. 330с.

75. Превращения трибутилфосфата при контакте с кислыми водными растворами /А.И.Николаев, М.Е.Игнатов, Е.В.Шевырева и др.// Ж. общей химии. 1986. Т.56. №6. – С.1273-1276.
76. Селективность экстрагентов для выделения ниобия и тантала из фторидно-сернокислых растворов /А.И. Николаев, Л.М. Залкинд, Е.В. Шевырева, Н.И. Касикова // Химическая технология редких элементов и минерального сырья. Апатиты. 1986. – С.35-38.
77. Палант А.А., Брюквин В.А. Очистка гидрометаллургических растворов от органических примесей // Цветные металлы. 2001. №1. – С. 87-89.
78. Вигдорович В.И., Щель Н.В, Зарапина И.В. Теоретические основы, техника и технология обезвреживания, переработки и утилизации отходов // Энциклопедия инженера-химика. 2010. №7. – С. 35-40.
79. Крылов И.О., Ануфриев С.И., Исаев В.И. // ЭКиП.2002. Июнь. – С. 17-20.
80. Лебедев И.А., Кондратюк Е.В., Комарова Л.Ф. Минеральные сорбенты для очистки сточных вод от нефтепродуктов // Журнал прикладной химии. 2010. Т.83. Вып.10. – С. 1737-1739.
81. Бузаева М.В., Калюкова Е.Н., Климов Е.С. Сорбционные свойства активированного угля АГ-3 по отношению к нефтепродуктам // Журнал прикладной химии. 2010. Т.83. Вып.10. – С. 1743-1745.
82. Readett D.L. // ISEC 96. – Melbourne, 1996. V.1. – P. 819-824.
83. Тарасов В.В., Коваленко Н.Ф., Ястребова М.В. Гетероадагуляция для очистки воды от микрокапель три-н-бутилфосфата // Химическая технология. 2009. №5. Т.10. – С. 315-319.
84. Тарасов В.В., Коваленко Н.Ф., Чжан Дун Сян. Особенности гетероадагуляции микрокапель компрессорного масла и очистка от них воды на углеродной ткани // Химическая технология. 2010. №1. Т.11. – С.48-55.
85. Трушин А.М., Каграманов Г.Г., Судиловский П.С. Исследование флотационной очистки при мембранном диспергировании воздуха // Химическая технология. 2005. №2. – С. 39-43.
86. Тарасов В.В., Олейник А.Ю., Коваленко Н.Ф. Очистка воды от микрокапель жидких пищевых масел в аппаратах с волокнистой тканью // Химическая технология. 2008. №1. Т.9. – С. 45-48.

87. Кереметин П.П., Парилов П.С., Муллакаев М.С., Векслер Г.Б., Кручинина Н.Е., Абрамов В.О. Определение технологических параметров сонохимической очистки нефтезагрязненных вод // Химическая технология. 2010. №1. Т.10. – С. 56-62.
88. Ильин В.И. Повышение эффективности обезвреживания сточных вод химических производств // Химическая промышленность сегодня. 2008. №5. – С. 45-47.
89. Экстракционная технология извлечения ниобия / В.Ф. Травкин, А.И. Агулянский, Ю.М. Глубоков, Е.В. Карамушко // Цветная металлургия. 1999. №4. – С.19-22.
90. Экстракционная технология получения тантала / В.Ф. Травкин, А.И. Агулянский, Ю.М. Глубоков и др. // Цветная металлургия. 1998. № 8-9. – С. 18-22.
91. Николаев А.И., Майоров В.Г., Бакланова И.В. Регулирование концентрации HF в технологических растворах при экстракционном разделении тантала(V) и ниобия(V) // Журнал прикладной химии. 2002. Т.75. Вып. 11. – С. 1784-1788.
92. Разделение и очистка ниобия и тантала экстракцией октанолом из растворов переработки отечественного колумбитового концентрата / И.В. Бакланова, В.Г.Майоров, В.К. Копков, В.И. Балцат, А.В. Мимонов, А.И. Николаев // Химическая технология. 2001. №2. – С. 28-32.
93. Агулянская Л.А., Белов В.В., Шапиро З.И., Агулянский А.И. Синтез метаниобата метатанталата лития особой чистоты // Высокочистые вещества. 1989. №5. – С. 153-156.
94. Разработка технологии высокочистых соединений тантала и ниобия с использованием октанола / В.Г. Майоров, А.И. Николаев, В.К. Копков, И.В. Бакланова, Л.А. Сафонова // Химия и технология экстракции. – М., 2001. Т.2. – С. 78-85.
95. Майоров В.Г., Бакланова И.В., Николаев А.И., Сафонова Л.А. Извлечение фтороводородной и серной кислот октанолом и другими нейтральными кислородсодержащими экстрагентами // Журнал прикладной химии. 2000. Т.73. Вып.10. – С.1636-1640.
96. Разработка технологии высокочистых соединений тантала и ниобия с использованием октанола /В.Г.Майоров, В.ККопков, И.В.Бакланова, Л.А.Сафонова// Химия и технология экстракции, Т.2: Сб.научных трудов / РХТУ им.Д.И.Менделеева. М., 2001. – С. 19-26.
97. Николаев А.И., Кузнецов В.Я., Бабкин А.Г. Исследование состава фтортанталатов и оксофтортанталатов, выделяемых при экстракции // Журнал неорганической химии. 1977. Т.22. Вып.9. – С. 2380-2383.
98. Альдерс Л. Жидкостная экстракция. – М: Изд. иностр. лит. 1962. 258с.

99. Майоров В.Г., Николаев А.И. Экстракционное выделение тантала и ниобия из растворов с высоким содержанием примесей // Цветная металлургия. №11. 2002. – С. 24-28.
100. Kitahara S. Bull. Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo), 1949. – 165 p.; Bok R., Herrmann V. // Z. anorg. Chem., 1956. 288p.
101. Майоров В.Г., Бабкин А.Г., Балабанов Ю.И. // Исследование соединений редких элементов и их систем. Апатиты, 1976.–С. 8–11.
102. Майоров В.Г., Балабанов Ю.И., Бабкин А.Г. и др. // Химическая технология переработки редкометалльного сырья Кольского п-ва. Л., 1972.–С. 28–35.
103. Майоров В.Г., Балабанов Ю.И., Бабкин А.Г., Копков В.К. // Химия и хим. технология минерального сырья. Апатиты, 1975.–С. 51–54.
104. Майоров В.Г., Балабанов Ю.И., Копков В.К. // Химия и технология редких элементов. Апатиты, 1976.–С. 3–7.
105. Майоров В.Г., Балабанов Ю.И., Бабкин А.Г. и др. // Физ.-хим. основы редкометалльного сырья. Апатиты, 1983. –С. 108–111.
106. Пат. 4518570 США, МПК⁴C22B3/0021, C22B3/0018, C22B3/0009. Process for separating antimony from columbium solutions / Harvey Stewart, C.Edward Mosheim; Cabot Corporation, The United States Of America As Represented By Secretary Of Interior. – №06/549285, заявл. 07.11.1983; опубл. 21.05.1985.
107. Пат. 5908489 США, МПК⁶C21B 15/00, 75/724. Process for removing antimony from hydrofluoric acid solutions which contain Ta/Nb / Walter Bludssus, Karlheinz Reichert, Uwe Böhmke; H.C. Starck GmbH & Co KG, Goslar, Germany. – №08/846335, заявл. 30.04.1997; опубл. 01.06.1999.
108. Калинин В.Т., Палатников М.Н., Сидоров Н.В. Ниобат и танталат лития: фундаментальные аспекты технологии / ИХТРЭМС им. И.В. Тананаева КНЦ РАН. Апатиты, 2005. 108с.
109. Nishimura I., Matsumara S. // In. Proc. Inter. Symp. Tantalum and Niobium. Goslar (Germany), 1995. – P. 355-369.
110. Экстракция фторидов тантала, ниобия и сурьмы. Кириченко Н.В., Николаев А.И., Майоров В.Г., Елизарова И.Р., Сафонова Л.А. Химическая технология. Том 13. №6. 2012.– С. 358-362.
111. Методы анализа продуктов и полупродуктов переработки лопаритового концентрата. Под ред. Андреевой М.И. Апатиты: КФ АН СССР. 1968. 75с.
112. ICDD – The International Centre for Diffraction Data. 1989.

113. Федотов М.А. Ядерный магнитный резонанс в растворах неорганических веществ. Новосибирск: Наука. Сиб. отделение АН СССР. 1986. 196с.
114. Магнитный резонанс тяжелых ядер в исследовании координационных соединений. Итоги науки и техники. Строение молекул и химическая связь Т.13. / АН СССР. ВИНТИ. 1989. 134с.
115. Николаев А.И., Кириченко Н.В., Майоров В.Г. Фторидные растворы ниобия, тантала и титана // Журнал неорганической химии. 2009. Т. 54. № 4. –С. 558-564.
116. Кириченко Н.В., Николаев А.И., Майоров В.Г., Тюремнов А.В., Ильин Е.Г. Экстракция сурьмы и тантала из фторидных водных растворов н-октанолом и трибутилфосфатом // Журнал неорганической химии. 2013. Т. 58. № 4. –С. 541-548.
117. Ильин Е.Г., Тюремнов А.В., Кириченко Н.В., Майоров В.Г., Николаев А.И. Экстракция Sb(V) из фторидных растворов н-октанолом. Новые аквагидроксифторокомплексы Sb(V) // Доклады Академии наук. 2011. Т. 439. № 5. –С. 625-629.
118. Николаев А.И., Кириченко Н.В., Рыськина М.П. Выделение комплексных фторсолей ниобия, тантала и титана с катионами щелочных металлов // Журнал неорганической химии. 2009. Т. 54. № 7. –С. 1131-1136.
119. Кириченко Н.В., Николаев А.И., Короткова Г.В. Растворимость, эмульсионный унос и устойчивость октанола-1 и циклогексанона в водных растворах // III Международный симпозиум по сорбции и экстракции: материалы / под общей ред. чл.-корр. РАН Авраменко В.А., - Владивосток: ДВГТУ. 2010. – С. 380-385.
120. Maiorov V.G., Kirichenko N.V., Elizarova I.R., Safonova L.A., Nikolaev A.I. Extraction of tantalum, niobium, and antimony fluorides // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2013. Т. 47. № 4. – С. 480-483.
121. Майоров В.Г., Кириченко Н.В., Елизарова И.Р., Сафонова Л.А., Николаев А.И. Экстракция фторидов тантала, ниобия и сурьмы // Химическая технология. 2012. Т. 13. № 6. –С. 358-362.
122. Мудрук Н.В., Савченко Е.Э., Николаев А.И., Яковенчук В.Н. Изучение состава осадков, выделяемых из фторидных растворов титана, тантала и ниобия в присутствии катионов калия, натрия и РЗЭ // В сборнике: Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции Материалы 2-ой российской конференции с международным участием. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья

- им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук. 2013. –С. 139-141.
123. Мудрук Н.В., Майоров В.Г., Ильин Е.Г., Тюремнов А.В., Николаев А.И. Закономерности экстракции и разделения тантала, ниобия и сурьмы из фторидных растворов // Труды Кольского научного центра РАН. 2015. № 31. –С. 171-176.
124. Майоров В.Г., Кириченко Н.В., Елизарова И.Р., Николаев А.И., Сафонова Л.А. Очистка ниобия от сурьмы экстракцией трибутилфосфатом. // Хим. технология. 2014. № 6. –С. 300-304.
125. Майоров В.Г., Мудрук Н.В., Николаев А.И., Елизарова И.Р., Сафонова Л.А. Экстракция сурьмы и ниобия трибутилфосфатом из фторидно-аммонийных растворов // Химическая технология. 2015. Т. 16. № 8. –С. 452-456.
126. Способ переработки ниобийсодержащего фторидного раствора с примесью сурьмы. Майоров В.Г., Мудрук Н.В., Николаев А.И., Елизарова И.Р., Сафонова Л.А. Патент на изобретение RUS 2599463 02.06.2015.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

УТВЕРЖДАЮ

Директор
ИХТРЭМС КНЦ РАН

Калиников В.Т.

« 28 » ноября 2014 г.



УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор ООО
«Русредмет технологии и
оборудование»

Белов Д.И.

« 20 » октября 2014 г.



ТЕХНИЧЕСКИЙ АКТ

испытаний по экстракционной переработке редкометалльных концентратов,
содержащих трудноотделимые примеси сурьмы и др.

В 2013-2014 гг. проведены испытания по выделению высокочистых, ниобиевых и танталовых продуктов экстракцией трибутилфосфатом и октанолом из растворов переработки колумбито-танталитовых концентратов, содержащих трудноотделимые примеси сурьмы и др. элементов. Испытания проведены на пилотной установке ООО «Русредмет технологии и оборудование» (Санкт-Петербург) на 40-ка ступенчатом экстракторе смесительно-отстойного типа производительностью 3 л/час. Всего было переработано более 400 л водных растворов. С учетом полученных результатов исследований по экстракции сурьмы и разделению тантала, ниобия и сурьмы на втором этапе были выбраны условия выделения и очистки соединений ниобия и тантала. Вначале извлекали тантал и проводили промывку его экстракта смесью фтороводородной и серной кислот. Для получения чистых соединений ниобия предварительно экстрагировали сурьму, а затем ниобий и на обеих стадиях проводили аналогичную промывку полученных экстрактов смесью серной и фтороводородной кислот. Необходимое число ступеней равновесия на стадиях экстракции (n) составило 6 для Ta, 8 для Sb и 6 для Nb, на стадиях промывки – 5 для Ta, 4 для Sb и 5 для Nb. По данной схеме были получены чистые фторидные растворы ниобия и тантала, из которых осаждением аммиачной водой выделяли гидроксиды ниобия и тантала. По содержанию примесных элементов полученные оксиды ниобия и тантала соответствуют требованиям на высокочистые продукты. Таким образом, показана перспективность рекомендуемого передела для эффективной очистки ниобия и тантала от трудноотделимой примеси сурьмы. Содержание примесей в оксидах ниобия и тантала приведено в приложении.

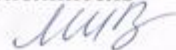
От ИХТРЭМС КНЦ РАН

Зам. директора, руководитель работы



А.И. Николаев

Отв. исполнитель



Н.В. Мудрук

От ООО «Русредмет технологии и
оборудование»

Технический директор



А.В. Нечаев

Руководитель группы



А.В. Смирнов



Приложение 2



ПРИЛОЖЕНИЕ

к техническому акту испытаний по экстракционной переработке редкометалльных концентратов, содержащих трудноотделимые примеси сурьмы и др.

Партии высокочистых оксидов ниобия и тантала наработаны на установке ООО ИХТЦ «Русредмет» в непрерывном режиме. Определение примесного состава продуктов выполнено в аналитическом отделе ИХТЦ «Русредмет» методом масс-спектрометрии на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой ISPS – 9500 SHIMADZU (Япония).

Содержание примесей в пентаоксидах тантала и ниобия в массовых частях на миллион (1ppm = 0,0001%).

Примесь	Пентаоксид тантала (Ta ₂ O ₅)	Пентаоксид ниобия (Nb ₂ O ₅)	Примесь	Пентаоксид тантала (Ta ₂ O ₅)	Пентаоксид ниобия (Nb ₂ O ₅)
Ta	основа	<1	Co	<0.05	<0.4
Ti	0.5	<0.5	Zr	<0.2	<0.1
Nb	10	основа	Sn	<0.7	<0.4
Cu	0.5	<0.4	Cr	0.5	<0.4
Mg	0.3	0.2	Mo	<0.6	<0.5
Ca	4	<1	Pb	<2	0.5
Si	10	<0.1	V	0.1	<0.4
Mn	<0.08	<0.08	As	<0.07	<1
Fe	3	<0.5	Sb	<3	<3
Al	1	<0.4	Bi	<0.7	<0.3
Ni	0.4	0.1	—		

Начальник аналитической
лаборатории

Шатов В.В.
« 20 » октября 2014г.

Приложение 3



Приложение 4

ТУ на Nb₂O₅ (№№ 1-5) и Ta₂O₅ (№№ 6-8)

№ п/п	ТУ	Сорт, марка	Содержание примеси, % не более										
			Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P	S	C	F	n.n.n.
1	ТУ 48-05-28-71, на феррониобий	НБОФ - 0	≥ 95	0.2	0.5	1.5		0.2	0.10	0.02	0.04		0.5
		//-1	≥ 90	0.3	0.8	3.0		0.4	0.15	0.05	0.05		1.5
		//-2	≥ 85	0.3	1.0	3.0		1.0	0.3	0.1	0.1		2.0
2	ТУ 48-4-273-73, на карботермию	//-Пт		0.1	0.1	0.1		0.1		0.1	0.05	0.2	0.3
		//-М		0.5	0.5	0.4		0.3		0.5	0.10	0.3	0.3
3	ГОСТ 23-620-79, на пьезотехнику			0.07	0.05	0.05	0.1	0.1	0.02			< 0.2	< 0.2
4	ТУ 01-6685-70, на экспорт				0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.05	0.05		
5*	ТУ 48-1301-164-78,вч			1·10 ⁻³	5·10 ⁻⁴		1·10 ⁻⁴	3·10 ⁻³					
6	ТУ 95-02.4-73 с изменениями		2.0	≥ 96.6	0.25	0.3		0.4					
7	ТУ 95-1210-84, ЛУ	1 сорт	0.5		0.15	0.3		0.15					
8*	ТУ 48-4-408-78, вч				1·10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁴	1·10 ⁻³					

*) Содержание примеси в пересчете на элемент.

