

На правах рукописи

МЕДВЕДЕВ Игорь Александрович

**ЦИНКОТЕРМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПЕНТАХЛОРИДА
ТАНТАЛА**

Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких
металлов

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2006

Работа выполнена в ГНЦ РФ ФГУП государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «ГИРЕДМЕТ»

Научный руководитель:
доктор технических наук,
академик РАН, профессор

Елютин
Александр Вячеславович

Официальные оппоненты:

Доктор технических наук

Патрикеев Юрий Борисович

Кандидат технических наук, доцент

Ракова Наталья Николаевна

Ведущая организация

Институт металлургии и металловедения им.
А.А. Байкова РАН

Защита диссертации состоится « 14 » июня 2006г. в 14³⁰ часов в аудитории К-214 на заседании диссертационного совета Д 212.132.05 при ГОУВПО «Московский государственный институт стали и сплавов» по адресу: 119991, Москва, , Крымский вал, д. 3.

С диссертационной работой можно ознакомиться в библиотеке МИСиС.

Автореферат разослан « »

2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Лобова Т.А.

Актуальность работы.

Развитие современной техники невозможно без широкого использования редких тугоплавких металлов, а в частности тантала. Благодаря ряду уникальных свойств он нашел широкое применение в промышленности. В настоящее время в России отсутствует производство металлического тантала. Растущие потребности страны в металлическом тантале удовлетворяются в основном за счет вторичного сырья (преимущественно – отработанные танталовые конденсаторы), накопившегося в последние десятилетия существования СССР, а также ограниченного экспорта из Казахстана - единственного производителя этого материала в пределах бывшего Союза. Запасы вторичного сырья в стране практически исчерпаны, а поставки из Казахстана не отвечают современным требованиям по качественным показателям. В связи с этим, альтернативными источниками тантала становятся дорогостоящий экспорт высококачественного материала из развитых стран и создание отечественного его производства на базе промпродуктов переработки отечественного сырья.

Цель работы. Разработать новый метод получения металлического тантала непосредственно из пентахлорида тантала, который органично вписывался бы в отечественную хлорную схему переработки танталсодержащего сырья. Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

1. Обоснованно выбрать металл-восстановитель для получения металлического тантала восстановлением из его пентахлорида;

2. Выбрать исходное соединение для металлотермического восстановления и предложить способ его очистки для получения качественного конечного продукта;

3. Провести комплекс исследований по цинкотермическому восстановлению тантала из выбранной соли, разработать основные технологические параметры процесса;

4. Провести опытно-промышленное опробование метода цинкотермического восстановления и определить его основные технико-экономические показатели.

5. Оценить качество получаемого танталового порошка и проверить возможность изготовления из него кондиционных танталовых изделий и полуфабрикатов.

Научная новизна:

1. Выполнены расчеты термодинамических величин (ΔG , ΔH , $T_{\text{adiaб}}$) реакций металлотермического восстановления пентахлорида тантала Mg , Na , K , Ca , Zn и проведен анализ диаграмм состояния двойных хлоридных $\text{MeCl}_x - \text{TaCl}_5$ и металлических $\text{Me} - \text{Ta}$ систем. На основании проведенных исследований обоснован выбор в качестве металл-восстановителя цинка.

2. Предложен ступенчатый механизм восстановления хлоридов тантала до металла цинком. Проведен термодинамический анализ данных реакций ступенчатого восстановления, который показал необходимость использования газообразного цинка на заключительной стадии процесса для повышения полноты восстановления TaCl_2 до металла.

3. Проведен анализ диаграмм состояния систем $\text{KCl} - \text{TaCl}_5$, $\text{KCl} - \text{NbCl}_5$, $\text{KCl} - \text{TaCl}_5 - \text{NbCl}_5$. Впервые выполнено определение коэффициента относительной летучести пентахлоридов ниобия и тантала в системе $\text{KTaCl}_6 - \text{KNbCl}_6$ методом простой равновесной перегонки.

Практическая значимость

- В лабораторных условиях и на опытно-промышленной установке определены оптимальные параметры процесса цинкотермического восстановления, значимость которых подтверждена испытаниями.

- Разработана технологическая схема получения высокочистой двойной соли KTaCl_6 , обеспечивающая глубокую очистку исходного для цинкотермического восстановления комплексного соединения тантала от ниобия, вольфрама, молибдена, железа, алюминия до их остаточного содержания не более 10 ppm.

- Разработана принципиальная аппаратурно-технологическая схема получения металлического тантала цинкотермическим восстановлением из двойной соли KTaCl_6 .

- Освоение разработанной технологии позволяет создать отечественное производство металлического тантала и исключить его дорогостоящий импорт. Практическая значимость работы подтверждена патентом РФ №2219269, МПК С22В 34/24 20.05.2002.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Новый способ получения тантала восстановлением из его хлористых соединений цинком;
2. Способ получения двойной соли KTaCl_6 и процесс ее очистки;
3. Аппаратурное оформление и режимы проведения процесса восстановления;
4. Необходимость использования газообразного цинка для достижения высокой степени восстановления и получения качественной продукции;
5. Зависимость морфологии и качества получаемого танталового порошка от режима процесса и способа подачи восстановителя.

Апробация работы

Испытана разработанная в настоящих исследованиях технологическая схема в опытно-промышленном масштабе на опытной базе ГНЦ РФ "ГИРЕДМЕТ". Определены основные технические показатели процесса, подтверждены установленные в лабораторных исследованиях кондиции полученного металлического тантала.

Установлено, что полученный на установке цинкотермического восстановления тантал пригоден для изготовления полуфабрикатов и готовых изделий. Работа проведена в рамках гранта Президента РФ для поддержки молодых ученых и ведущих научных школ РФ № НШ–286.2006.3.

Публикации. Содержание диссертации отражено в 2 статьях периодической печати, патенте РФ № 2219269, 2002 г. на новый метод получения металлического тантала, 2 отчетах ФГУП ГНЦ «ГИРЕДМЕТ»

Структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, выводов, списка литературы и приложений.

Работа изложена на 122 страницах машинописного текста, содержит 22 рисунка, 23 таблицы и 2 приложения. Список литературы включает 65 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе приведены основные промышленные способы переработки танталсодержащих руд, способы разделения тантала и ниобия из смешанных продуктов, полученных из рудных концентратов. Особое внимание обращено на способы переработки отечественного сырья (лопаритовых концентратов) и разделению ниобия и тантала методом ректификации. В обзоре особое внимание уделено методам получения тантала восстановлением из его пентахлорида – полупродукта принятой в России хлорной технологии переработки танталсодержащего сырья. Анализ особенностей данных способов получения тантала восстановлением водородом и традиционными восстановителями: магний, натрий, кальций (низкая скорость восстановления, чистота получаемого металла, сложность аппаратного оформления процесса восстановления) позволил установить

необходимость разработки принципиально нового высокоэффективного метода получения металлического тантала высокой чистоты, сформулировать цель и определить задачи настоящего исследования.

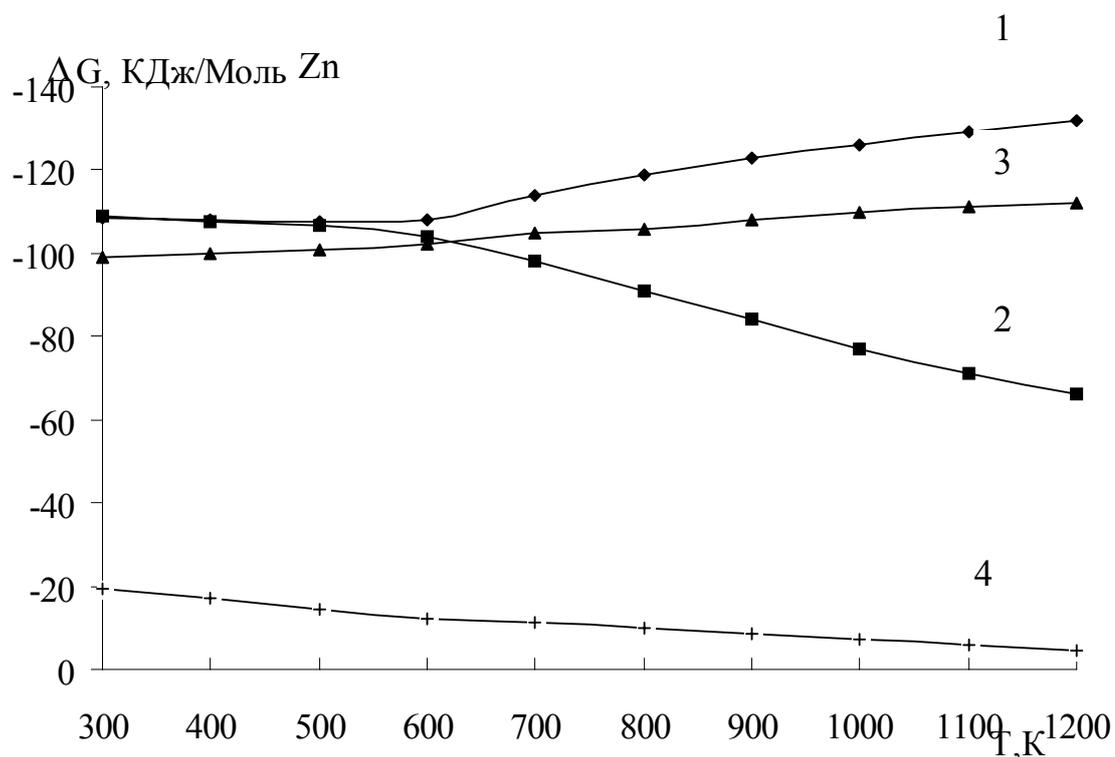
Во второй главе, были проведены расчеты термодинамических величин для процессов металлотермического восстановления пентахлорида тантала. Особое внимание уделено реакциям ступенчатого восстановления хлоридов тантала цинком.

Проведенный анализ реакций восстановления разными металл-восстановителями показал, что расчетное значение адиабатической температуры для восстановления пентахлорида тантала цинком существенно ниже, чем адиабатические температуры для процессов восстановления такими металлами, как магний, калий, натрий.

В связи с тем, что тантал образует с хлором ряд хлоридов различной валентности, можно предположить, что восстановление в конденсированной фазе протекает ступенчато по схеме $TaCl_5 \rightarrow TaCl_4 \rightarrow TaCl_3 \rightarrow TaCl_2 \rightarrow Ta$ (принцип последовательного превращения академика А.А. Байкова).

Зависимость энергии Гиббса реакций последовательного превращения от температуры представлены на рисунке 1. Расчеты проведены на основе данных базы термодинамических величин, созданной Беловым Г.В. и Трусовым Б.Г. (МВТУ) и являются базой данных для программ АСТРА и ряда других.

Проведенный термодинамический анализ реакций последовательного превращения в диапазоне температур 300 – 1200 К показал, что в случае протекания реакции восстановления хлоридов конденсированным цинком лимитирующей, с точки зрения термодинамики, является реакция (4), для которой отрицательное значение энергии Гиббса близко к нулю .



1. $2\text{TaCl}_5 + \text{Zn} = 2\text{TaCl}_4 + \text{ZnCl}_2$; 2. $2\text{TaCl}_4 + \text{Zn} = 2\text{TaCl}_3 + \text{ZnCl}_2$;
 3. $2\text{TaCl}_3 + \text{Zn} = 2\text{TaCl}_2 + \text{ZnCl}_2$; 4. $\text{TaCl}_2 + \text{Zn} \rightarrow \text{Ta} + \text{ZnCl}_2$

Рисунок 1 – Зависимость энергии Гиббса реакций восстановления хлоридов тантала цинком:

Выходом из положения является проведение на последней стадии восстановления реакции с использованием газообразного цинка,



для которой энергия Гиббса существенно более отрицательна, чем для реакции (4).

Таким образом, из термодинамического анализа реакций ступенчатого восстановления хлоридов тантала следует, что на завершающей стадии должен быть реализован процесс обработки дихлорида тантала газообразным цинком.

Однако согласно проведенным термодинамическим исследованием, даже использование более “мягко” работающего восстановителя, каким является цинк, не позволяет проводить реакцию восстановления в режиме, предотвращающем испарение $TaCl_5$ и его унос из зоны реакции.

С этой целью снижения равновесного давления пара пентахлорида тантала предложено его предварительно связывать в химическое соединение, равновесное давление пара над которым было бы значительно ниже, чем над чистым пентахлоридом. В качестве такого было выбрано соединение $KTaCl_6$ ($T^{пл} = 696$ К), температура термического разложения которого превышает 900 К. Хлориды тантала низших валентностей также образуют с хлоридом калия соединения типа $KTaCl_5$ и K_2TaCl_5 , температуры плавления которых равны, соответственно, 833 К и 1003 К.

Таким образом, проведенные исследования позволили выявить основные условия для цинкотермического метода получения тантала: необходимость связывания пентахлорида тантала в соль $KTaCl_6$ и использование на конечной стадии процесса восстановления газообразного цинка.

В третьей главе приводится описание нового способа получения соли $KTaCl_6$ высокой чистоты, основанного на различии давления паров хлоридов над двойными солями данных металлов с хлоридом калия.

Предварительно была определена величина относительной летучести пентахлоридов ниобия и тантала в системе $KNbCl_6 - KTaCl_6$ по уравнению:

$$\alpha_{1-2}^{ид} = (P_2^0 / P_1^0)_T,$$

где P_i^0 – давление насыщенного пара чистого компонента.

Давления насыщенных паров хлоридов тантала и ниобия над гексахлорниобатом и гексахлортанталатом калия вычисляли из уравнений:

$$\lg P_{NbCl_5} \text{ мм рт. ст.} = - 4400/T + 8,15;$$

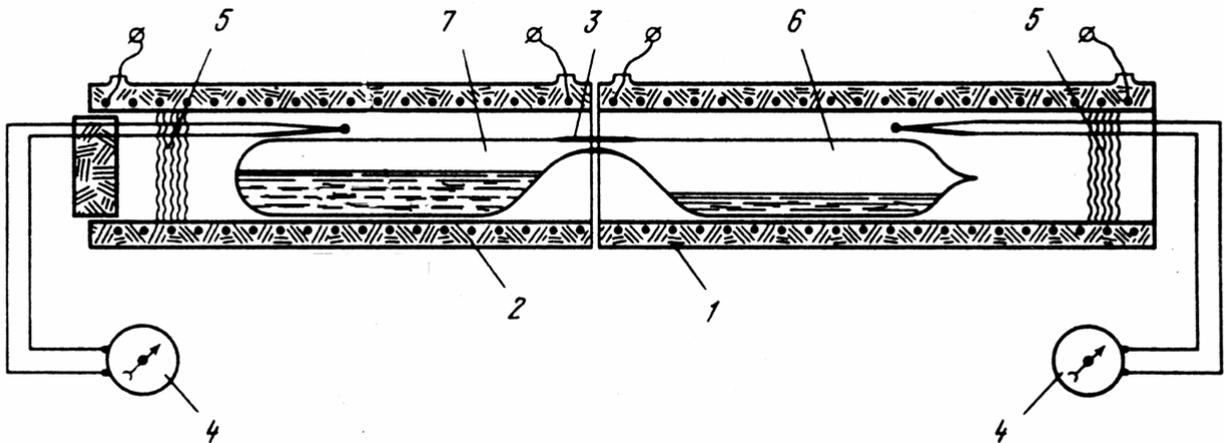
$$\lg P_{TaCl_5} \text{ мм рт. ст.} = - 5000/T + 8,65.$$

Величина относительной летучести NbCl_5 и TaCl_5 в системе KNbCl_6 - KTaCl_6 , при нормальной температуре кипения пентахлорида ниобия над соединениями составляет:

$$\alpha^{\text{ид}}_{\text{KNbCl}_6/\text{KTaCl}_6} = (P_{\text{NbCl}_5} / P_{\text{TaCl}_5})_{562^\circ\text{C}} = 760 / 457 = 1,66.$$

Рассчитанная величина $\alpha^{\text{ид}}_{\text{KNbCl}_6/\text{KTaCl}_6}$ может рассматриваться лишь как ориентировочное значение, поскольку наличие хлористого калия нарушает идеальность системы NbCl_5 - TaCl_5 . Поэтому нами было выполнено опытное определение относительной летучести пентахлоридов ниобия и тантала в системе KNbCl_6 - KTaCl_6 .

Определение проводилось экспериментально методом простой равновесной перегонки (рэлеевская дистилляция). В качестве аппаратной схемы исполнения нами выбран ампульный вариант, так как такая конструкция удобна при работе с твердыми веществами в нормальных условиях. В работе использовали ампулы из кварцевого стекла рисунок 2.



1 – трубчатая электропечь секции конденсатора; 2 – трубчатая электропечь секции куба; 3 – соединительный капилляр; 4 – потенциометры; 5 – теплоизоляция; 6 – секция дистиллята; 7 – секция куба-испарителя.

Рисунок 2 – Установка для определения относительной летучести

$$\alpha^{\text{оп}}_{\text{NbCl}_5/\text{TaCl}_5} \text{ в системе } \text{KNbCl}_6 - \text{KTaCl}_6$$

Важным достоинством определения относительной летучести методом равновесной рэлеевской перегонки является возможность "раздвинуть" составы анализируемых фаз. В основе указанной возможности лежит уравнение Рэлея, которое является простым следствием материального баланса системы при перегонке. Для бинарной системы уравнение имеет вид:

$$W_{x_w} = (W - dW)(x_w - dx) + x_D dW \quad ,$$

где W – начальная (исходная) загрузка, x_w и x_D – доли легколетучего компонента в исходной загрузке и дистиллате соответственно.

Выражениями для расчета относительной летучести (α) в области малых концентраций примесных компонентов являются уравнения расчетов по кубовому остатку и по дистиллату. Для расчета по кубовому остатку выражение имеет вид:

$$\alpha = 1 + \lg(x^K / x^H) / \lg(W^K / W^H) \quad , \quad (6)$$

для расчета по дистиллату:

$$\alpha = \lg(1 - x_D D / x^H W^H) / \lg(1 - D / W^H) \quad , \quad (7)$$

где x^H и x^K – доли легколетучего компонента в начальной загрузке и кубовом остатке соответственно,

D – количество дистиллата.

Эксперименты проводили в два этапа: на первом синтезировали расплав KNbCl_6 и KTaCl_6 , а на втором определяли коэффициент относительной летучести NbCl_5 и TaCl_5 в системе KNbCl_6 - KTaCl_6 .

Среднее значение относительной летучести NbCl_5 и TaCl_5 в системе KNbCl_6 - KTaCl_6 , полученное из нескольких измерений по кубовому остатку и по дистиллату для серии экспериментов составляет $6,5 \pm 0,2$. Полученное значение $\alpha^{\text{оп}}_{\text{NbCl}_5/\text{TaCl}_5}$ в системе KNbCl_6 - KTaCl_6 превосходит более чем в 4,8 раза значение относительной летучести для чистых пентахлоридов тантала и ниобия ($\alpha_{\text{NbCl}_5/\text{TaCl}_5} = 1,34$).

Результаты определения относительной летучести $\alpha_{\text{NbCl}_5/\text{TaCl}_5}^{\text{оп}}$ в системе KNbCl_6 - KTaCl_6 для области стехиометрии соединений KNbCl_6 и KTaCl_6 подтверждают, что возможна глубокая очистка TaCl_5 от NbCl_5 в диапазоне температуры 838 – 863 К.

Этапы получения двойнойсоли высокой чистоты:

- предварительная ректификация пентахлорида тантала;
- синтез двойной соли и ее очистка.

Очистка исходного пентахлорида тантала от ряда примесей осуществлялась на ректификационной установке, состоящей из ректификационного куба, кварцевой колоны с 20 реальными тарелками диаметром 40 мм, паропровода-конденсатора, кварцевого приемника. Все части установки соединены между собой с помощью кварцевых вакуумных шлифов.

Содержание ниобия и сопутствующих примесей в хлориде тантала в результате проведения очистки пентахлорида тантала по предложенной схеме после каждого этапа двойной очистки представлено в таблице 4.

Таблица 4

Результаты поэтапной очистки хлорида тантала (чистота 99,95%).

Этапы селективного разделения	Содержание основных примесных элементов в хлориде тантала, ppm					
	Nb	Mo	W	Fe	Ti	Re
Исходный хлорид	Более 200	50	50	20	30	30
I этап	100	20	25	6	30	10
II этап	5	4	6	6	3	4

Таким образом, выполненные исследования показали перспективность селективного разделения хлоридов тантала и ниобия при использовании их двойных солей с хлоридом калия, как этапа

технологической схемы получения металлического тантала из хлоридов. Реализация данного способа позволяет получить комплексный хлорид KTaCl_6 высокой чистоты – исходное соединение для получения тантала методом цинкотермического восстановления.

Четвертая глава посвящена созданию технологических основ производства тантала и разработке аппаратного оформления процесса цинкотермического восстановления двойной соли KTaCl_6 .

Предварительно проведенные исследования зависимости потерь пентахлорида тантала при нагреве шихты и на начальной стадии восстановления выявили, что их величина существенно зависит от равномерности распределения компонентов шихты и может достигать 15% (таблица 5).

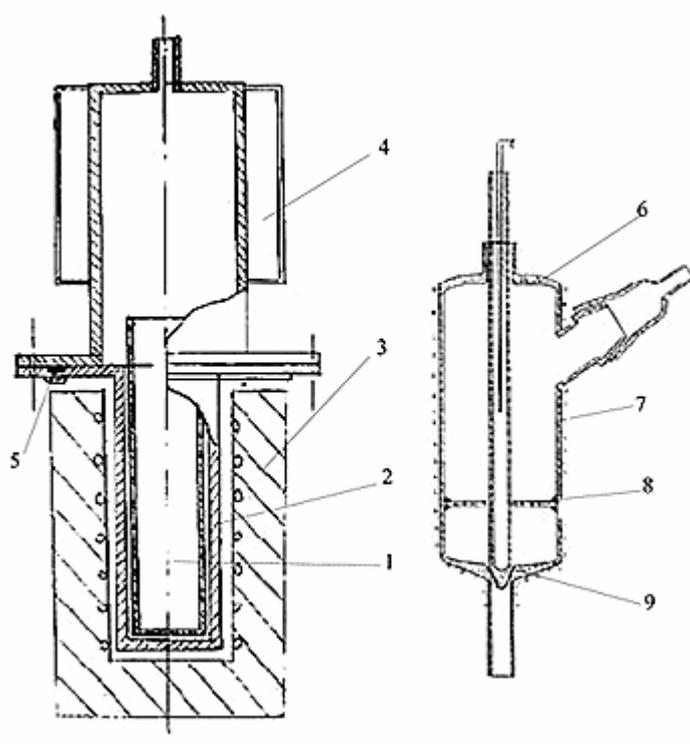
Таблица 5

Величина потерь пентахлорида тантала в зависимости от способа загрузки шихты и ее компонентов

Компоненты исходной шихты	Способ загрузки	Величина потерь TaCl_5 , %
TaCl_5 и KCl	Равномерная смесь	10 – 15
KTaCl_6 и KCl	Послойно	8 – 12
KTaCl_6 и KCl	Смесь крупных кусков плава двойной соли (более 10 мм) и порошка хлорида калия	7 – 10
KTaCl_6 и KCl	Смесь (размер частиц не более 2мм)	2 – 5

Таким образом, согласно приведенным результатам экспериментально доказана эффективность использования для процесса цинкотермического восстановления в качестве компонента шихты двойной соли KTaCl_6 и установлен оптимальный размер частиц шихты от 250 до 1000 мкм.

Схема установки цинкотермического восстановления двойной соли KTaCl_6 изображена на рисунке 6.



- 1 –реактор;
- 2 – реторта;
- 3 – электропечь;
- 4 –водоохлаждаемый конденсатор;
- 5 – резиновое уплотнение;
- 6 – корпус питателя;
- 7 – нагреватель;
- 8 – кварцевые сита;
- 9 – игольчатый затвор.

Рисунок 3 – Установка цинкотермического восстановления тантала

В качестве восстановителя для экспериментов использовали гранулированный (твердофазное восстановление) и жидкий цинк (жидкофазное восстановление). Во всех экспериментах исходная шихта состояла из смеси двойной соли с хлоридом калия. Проводимые исследования включали нагрев исходной шихты до температуры начала ввода восстановителя (в экспериментах с гранулированным цинком до 673 К, а с жидким до 623 К) и последующее восстановление с порционной подачей цинка при нагреве реакционной массы до 923 – 973 К с выдержкой при конечной температуре в течение 30 минут. Структура танталовых порошков, полученных при твердофазном и жидкофазном восстановлении представлены на рисунках 4 и 5.

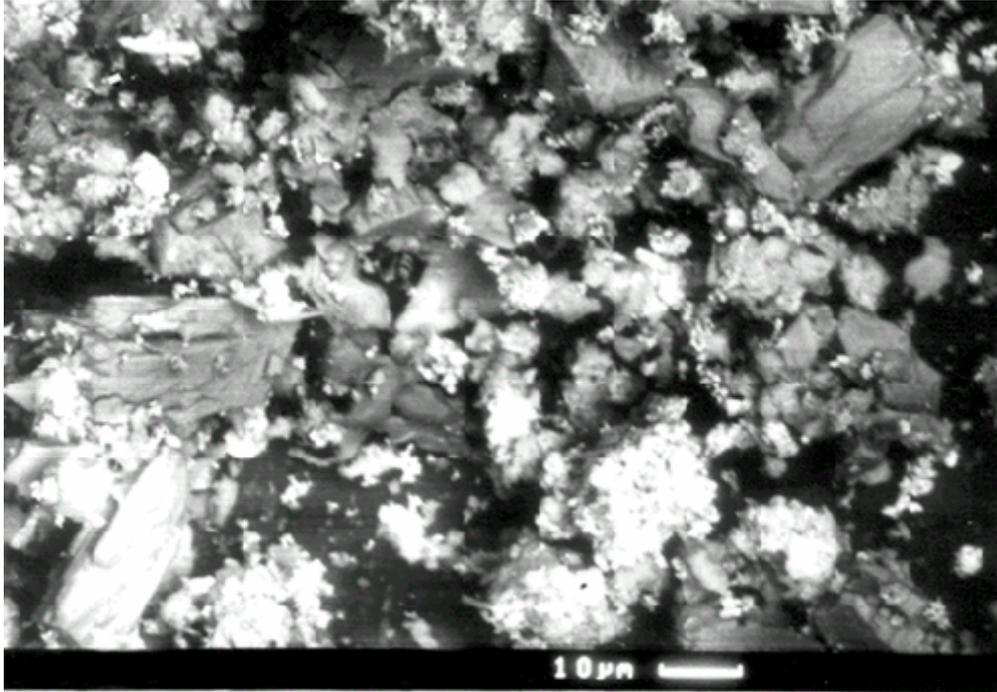


Рисунок 4 – SEM структура танталового порошка, полученного твердофазным восстановлением

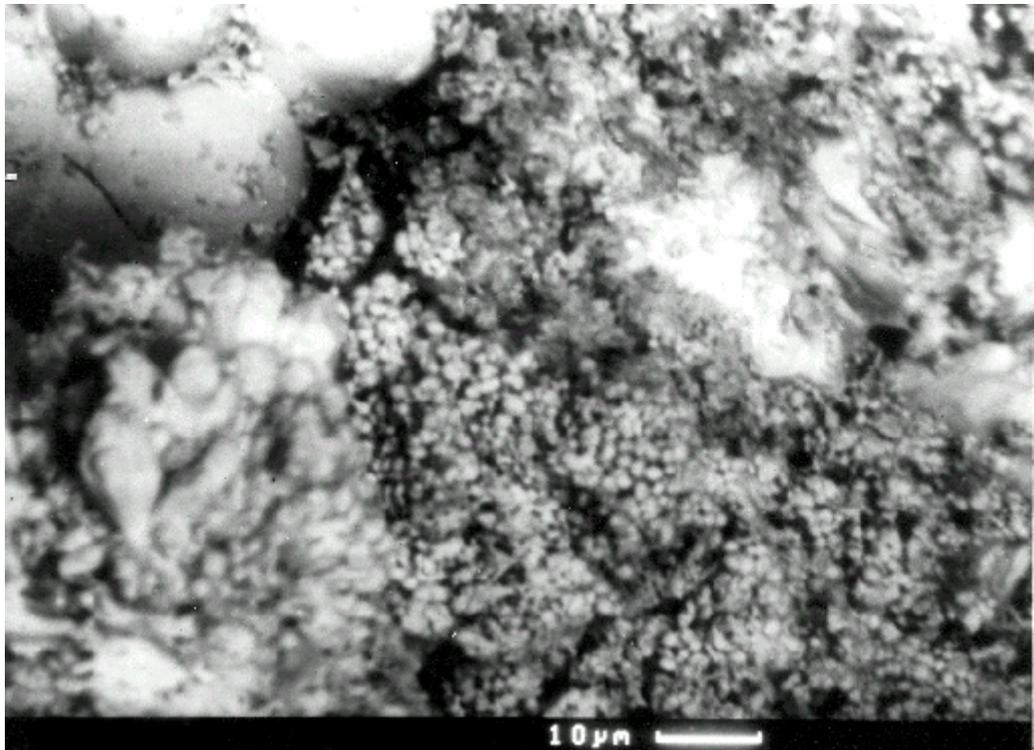


Рисунок 5 – SEM структура порошка тантала, полученного жидкофазным восстановлением

Следует отметить, что солевой расплав, полученный после проведения восстановления был темного цвета, что является признаком наличия в нем низших хлоридов тантала.

Результаты исследований по определению содержания растворенного тантала в солевых продуктах после цинкотермического восстановления при температуре 923 К показали, что непосредственно после проведения восстановления в солевой части остается до 5,3 % тантала (в пересчете на $TaCl_2$ – 7,6 %) находящегося в виде растворенных низших хлоридов.

На рисунке 7 представлена зависимость содержания остаточного количества растворенных солей тантала в солевой части.

Несмотря на значительную по времени длительность выдержки при 923 – 973 К (более 1,5 часа), при завершении процесса в расплаве солевых продуктов восстановления после отделения металлической части остается 2,0 – 2,5 % тантала в виде его растворенных низших хлоридов.

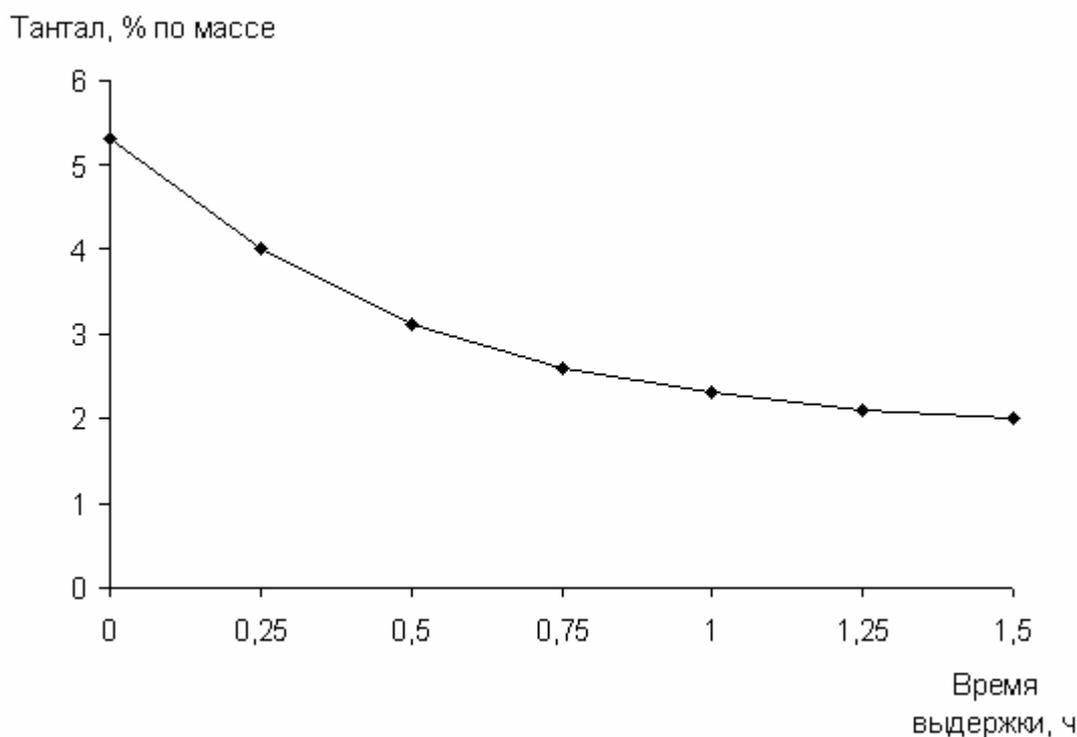


Рисунок 6 – Содержания остаточного растворенного тантала в солевых продуктах в зависимости от длительности выдержки при 973 К.

Таким образом, степень восстановления тантала до металла составляет 95,7 %, оставшаяся часть тантала 4,3 % остается в виде растворенного дихлорида в солевой части.

Исходя из результатов термодинамического анализа и результатов проведенных экспериментов, еще раз доказана необходимость использования газообразного цинка для полного восстановления хлоридов тантала до металла.

Для этого установку охлаждали до температуры 723 – 773 К и присоединяли через патрубок к вакуумной системе. После герметизации проводили откачку реторты до остаточного давления $1 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. и постепенный нагрев реактора до температуры 923 – 973 К с последующей часовой выдержкой при данной температуре.

Дальнейший подъем температуры в реакторе до 1073 – 1123 К вызывает повышение давления цинка в донной части реактора и барботаж пузырьков газообразного цинка через солевой расплав, обеспечивая тем самым протекание реакции восстановления газообразным цинком низших хлоридов тантала, растворенных в расплаве KCl, свободного от $ZnCl_2$. В результате расплав полностью обесцвечивается и становится прозрачным, а частицы тантала осаждаются на дно реактора ($\rho_{Ta} = 16,6 \text{ г/см}^3$). С целью отгонки KCl осуществляли дальнейший нагрев реактора до 1223 – 1273 К. Окончание вакуумной сепарации фиксировали по снижению давления остаточных газов в реторте до $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст., после чего установку охлаждали, выгружали порошок тантала из реактора и возгоны со стен конденсатора.

Результаты некоторых лабораторных экспериментов по содержанию основных примесей в порошке тантала, полученного цинкотермическим восстановлением $KTaCl_6$, а также ряд его физических свойств приведены в таблице 6.

Таблица 6

Некоторые физико-химические характеристики порошков тантала, полученных цинкотермическим восстановлением.

№ экспер.	Содержание элемента, ppm									Нас. вес, г/см ³	Поверх- ность, см ² /г
	Nb	Fe	Zn	Si	K	Ni	C	H ₂	O ₂		
1	10	10	7	5	7	5	30	1500	1600	1,5	12000
2	4	15	5	7	10	5	25	1000	2000	1,3	10000
3	5	8	5	7	15	100	20	1300	1500	1,6	9500
4	5	6	6	6	9	4	20	1800	1300	1,8	15000
5	7	8	5	5	11	5	25	1500	1500	1,4	9100

Согласно приведенным данным, вакуумная сепарация продуктов цинкотермического восстановления позволяет получать высококачественные порошки тантала с низким содержанием таких примесей как кислород, цинк и калий

Для изучения влияния на морфологию танталового порошка режима ввода восстановителя была проведена серия экспериментов на установке (рисунок 3).

Основным варьирующим параметром являлась скорость ввода восстановителя. В качестве основных рассмотрены три варианта. Вариант 1 представляет собой равнопорционную подачу в реакционный объем жидкого цинка. В случае варианта 2 основное количество восстановителя (до 80%) подается вводится в интервале температуры 723 – 773 К, когда вязкость солевого расплава достаточно велика. При проведении эксперимента по варианту 3 основное количество цинка (около 75 %) было введено при начальной температуре подачи восстановителя (623 К), оставшийся цинк подавали порционно при нагреве реакционной массы с 723 до 923 К. На рисунке 7 представлены все три варианта введения восстановителя в зону реакции.

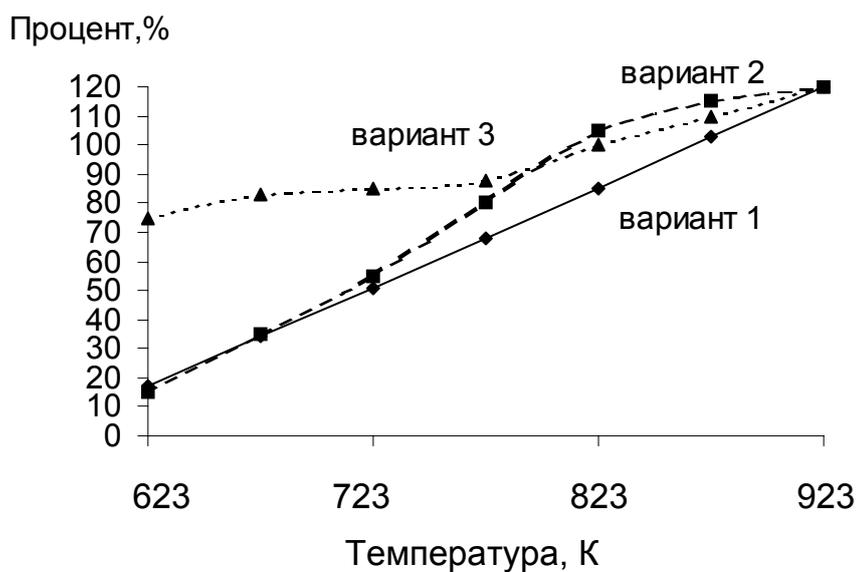


Рисунок 7 – Режимы ввода цинка для процесса жидкофазного восстановления двойной соли KTaCl_6

Полученные в экспериментах по вариантам 1 и 2 порошки тантала похожи и состоят из округлых частиц и агломератов (рисунок 8, 9).

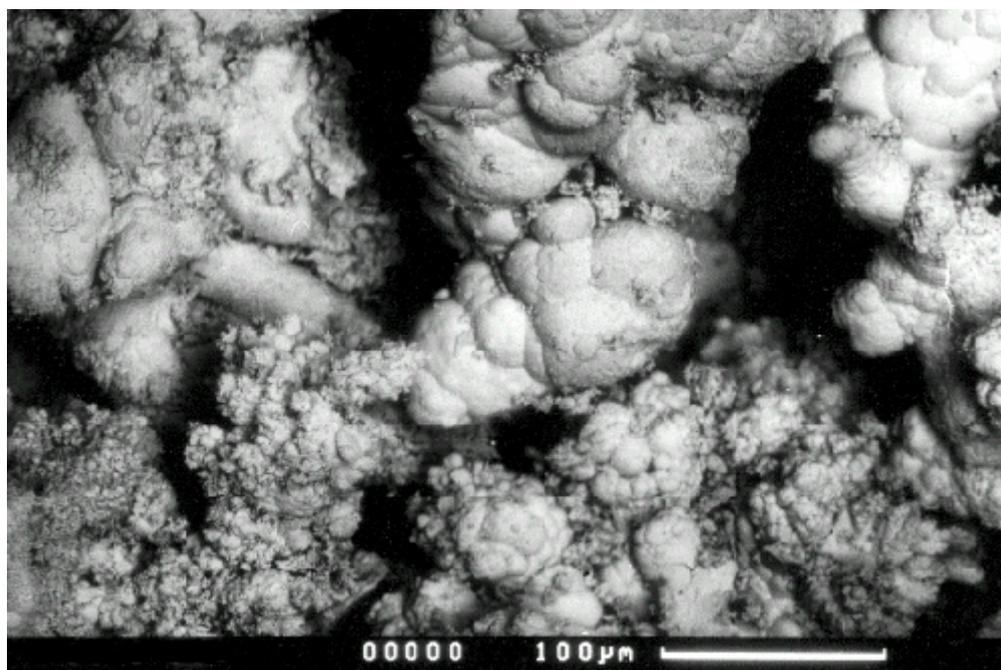


Рисунок 8 – SEM структура танталового порошка, полученного по варианту 1

Однако, в варианте 1 доля округлых частиц значительно больше, чем в варианте 2, и составляет более 50 % от всего количества полученного в

эксперименте танталового порошка. Содержание в порошке эксперимента 2 округлых частиц составляет менее 20 %.

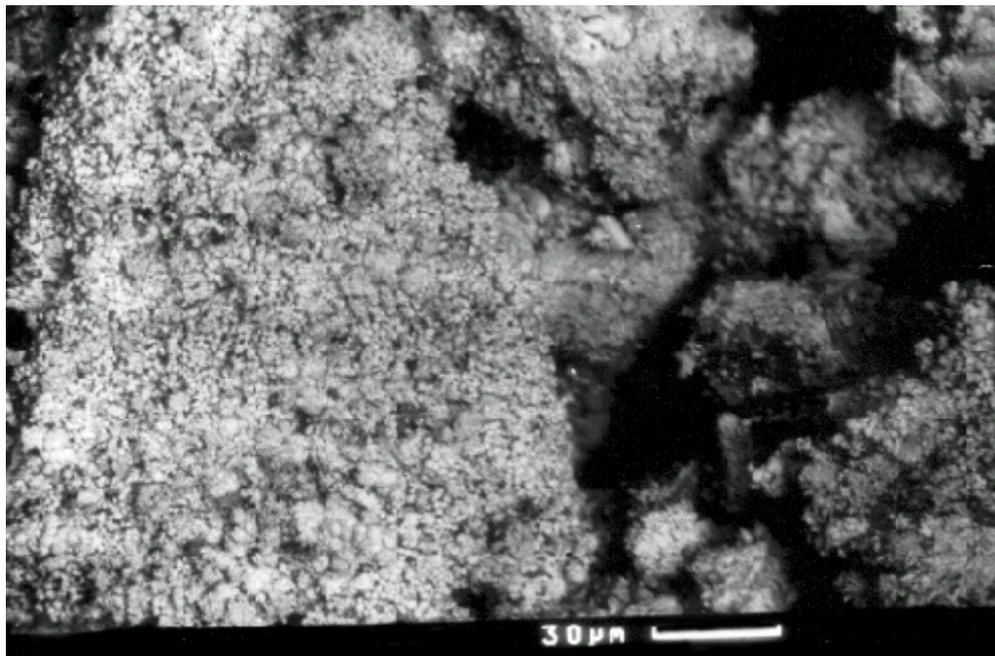


Рисунок 9 – SEM структура танталового порошка, полученного по варианту 2

Форма частиц порошка полученного в варианте 3 (рисунок 10) существенно отличается от формы частиц порошков вариантов 1 и 2. Основными составляющими порошка являются агломераты, состоящие из полых игл, частиц шестиугольной формы и танталовой губки.

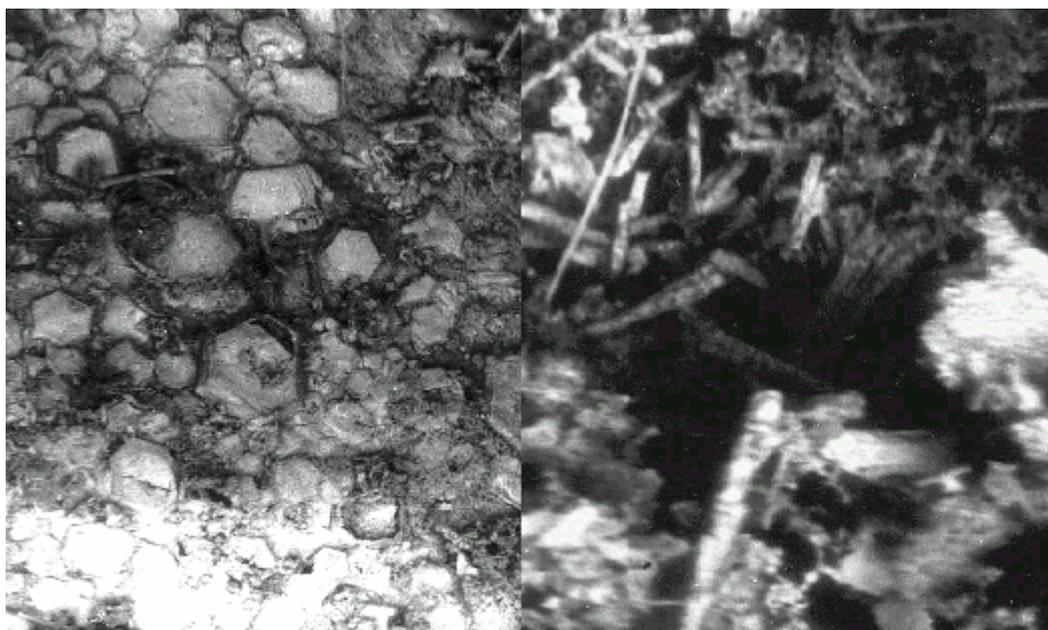
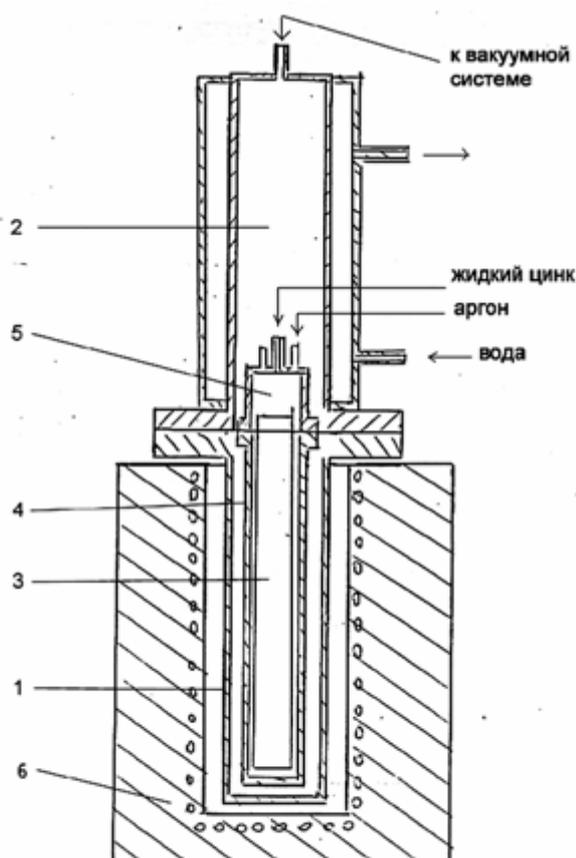


Рисунок 10 – SEM структура танталового порошка, полученного по варианту 3

Проведенные исследования выявили, что скорость и режим подачи восстановителя влияют на морфологию получаемого порошка. Данная проблема требует дальнейших углубленных исследований, поскольку морфология порошка во многом определяет сферу эффективного его использования. Выявленная нами связь структуры порошка и параметров процесса восстановления открывает возможность управления формой частиц и получения порошков заданной морфологии.

Укрупненную проверку способа цинкотермического восстановления тантала из его пентахлорида, оптимизацию режимов и получение опытных партий порошков проводили на установке, схема которой приведена на рисунке 11.

В процессе укрупненных испытаний технологии получения танталового порошка цинкотермическим восстановлением было проведено более 10 циклов восстановления и получено свыше 35 кг



- 1 – реторта; 2 – водоохлаждаемый конденсатор; 3 – реактор;
4 – стакан; 5 – крышка стакана;
6 – печь электросопротивления

Рисунок 11 – Схема установки цинкотермического восстановления тантала из двойной соли KTaCl_6

В таблице 11 приведен примесный состав полученного порошка, масса каждой партии не превышала 3,5 кг.

Таблица 7

Содержание примесей в опытных партиях танталового порошка

№	Содержание примесей, ppm.											
	O ₂	N ₂	C	Al	Fe	Ca	Nb	Si	Zn	Mg	K	W
1	1800	20	10	3	10	5	20	40	36	5	37	7
2	2000	10	10	5	8	5	20	48	50	5	40	9
3	1500	10	10	2	6	5	30	50	40	5	35	10

Приведенные в таблице данные свидетельствуют о стабильном химическом составе полученного порошка.

В таблице 12 представлен фракционный состав тех же партий полученного порошка.

Таблица 8

Фракционный состав цинкотермических танталовых порошков

№	Фракция, мкм	Выход фракции по партиям, %		
		1	2	3
1	Менее 0,5	1,2	0,8	0,9
2	-0,5 + 3,0	19,9	21,3	20,7
3	-3,0 + 10	35,5	37,0	40,1
4	- 10 + 30	27,0	30,9	27,2
5	- 30 + 70	10,5	6,3	6,9
6	- 70 + 100	5,9	3,7	4,2
	ВСЕГО	100,0	100,0	100,0

Основная масса порошка, как следует из приведенных в таблице данных, представлена фракцией – 5 + 30 мкм (около 85%).

Основная часть порошка опытных партий подвергнута прессованию, спеканию и электронно-лучевой плавке на промышленном оборудовании ОХМЗ ГИРЕДМЕТА. Из слитков получен прокат, проволока, трубы малого диаметра. Все полученные танталовые полуфабрикаты и изделия соответствуют предъявляемым к ним требованиям ТУ 95.250-82.

На основании выполненных исследований предложена технологическая схема получения танталового порошка (рисунок 12).

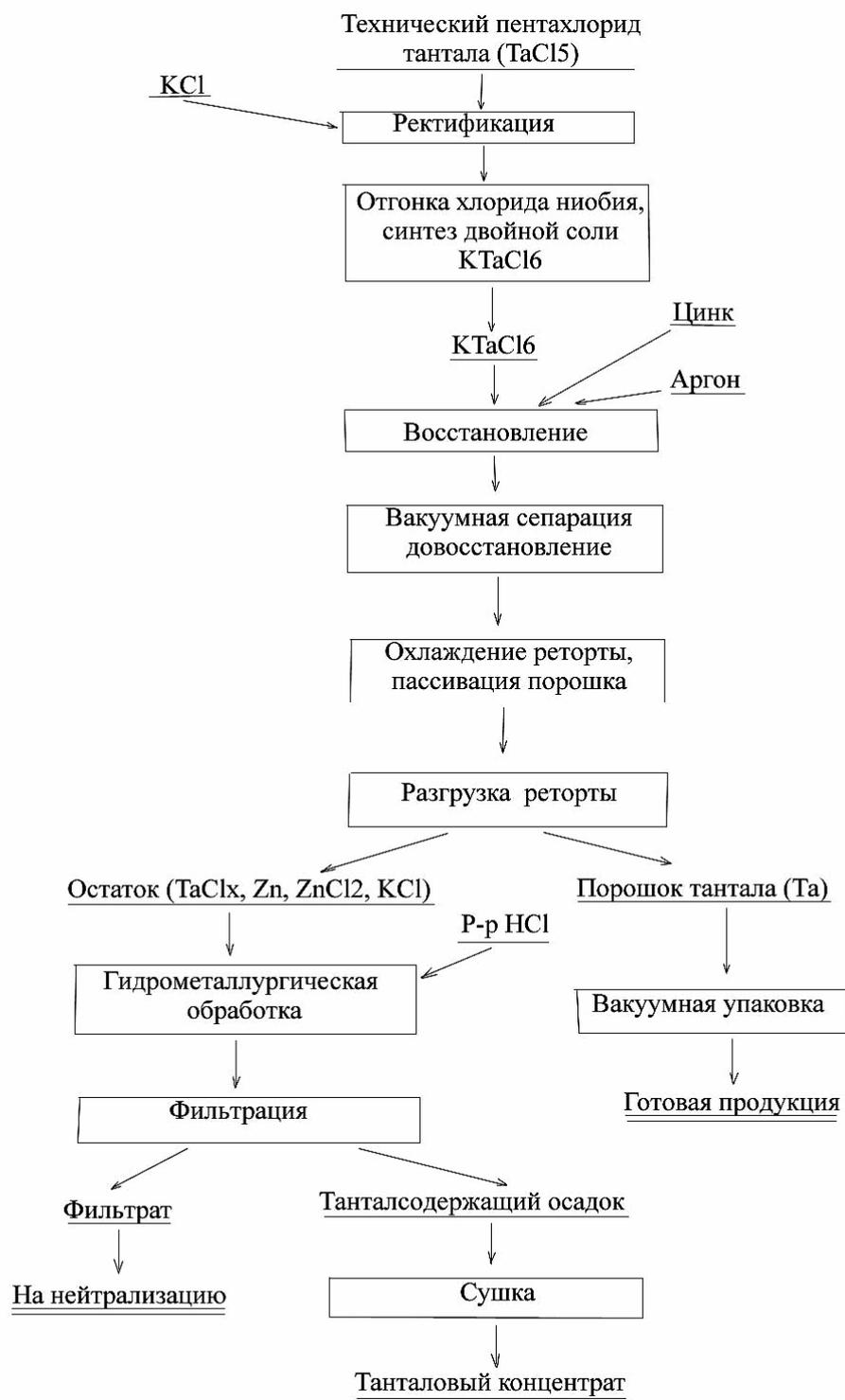


Рисунок 12 – Технологическая схема получения тантала цинкотермическим восстановлением

Основные технологические операции этой схемы были опробованы на “ОХМЗ Гиредмет”. Получены партии танталового порошка общим весом около 35 кг. Удельные нормы расхода сырья и вспомогательных материалов на 1 кг тантала в порошке составили: $TaCl_5$ – 2,14 кг; KCl – 1,72 кг; Zn – 1,29 кг.

Расход аргона при получении балансовой партии 35 кг составил 70 м^3 (или $2 \text{ м}^3/\text{кг Ta}$), удельный расход электроэнергии – 85 кВт час/кг Ta, удельный расход воды (в том числе оборотной) – 7,2 (6,3) $\text{м}^3/\text{кг Ta}$.

Прямое извлечение тантала в порошок составляет 94,5 %, а общее извлечение с учетом переработки получаемого из конденсата осадка хлорированием не менее 98,5.

Сравнение химических составов танталового порошка, полученного в настоящей работе, с натриетермическими порошками ведущих зарубежных фирм: V TECH – Япония-Германия, Showa Cabot Corp. – Япония-США, BAOSHAN – Китай, приведенных в таблице 9, позволяет утверждать, что полученные порошки не уступают по химическому составу западным.

Таблица 9

Сравнительные характеристики цинкотермического и натриетермических танталовых порошков

Примеси, ppm	Цинкотермический порошок	SHOWA CABOT	V TECH	BAOSHAN
		DCUN-7	VFI – 12K	FTJ - 120
O	2000	2800	<2700	2600
N	20	120	<100	100
C	10	50	<40	100
Na	-	10	<3	85
K	40	10	<5	90
Fe	10	50	<20	55
Ni	10	30	<20	40
Cr	10	20	-	40
Nb	40	10	-	50
Si	50	50	<20	50

Выводы

1. Выполнен критический обзор научно-технической литературы, посвященной технологии переработки танталсодержащего сырья и получения металлического порошкообразного тантала. Анализ научной и патентной позволил сформулировать основные задачи исследований процесса цинкотермического получения порошков тантала, а также указали на его перспективность и новизну.

2. По результатам термодинамического анализа реакций восстановления хлоридов тантала конденсированным цинком установлено, что наименьшей отрицательной величиной энергии Гиббса характеризуется реакция восстановления дихлорида тантала $TaCl_2$ до металла, поэтому на последней стадии восстановления необходимо использовать газообразный цинк.

3. На основе проведенных расчетов адиабатической температуры экзотермической реакции восстановления $TaCl_5$ цинком установлено, что в ходе процесса может происходить значительное испарение пентахлорида и удаление его из зоны реакции; для предотвращения этого предложено связать $TaCl_5$ в двойную комплексную соль с хлоридом калия $KTaCl_6$.

4. С использованием ампульного варианта метода простой Релевской перегонки найдено, что коэффициент относительной летучести пентахлоридов ниобия и тантала в системе $KNbCl_6 - KTaCl_6$ составляет 6,46. Предложен метод очистки тантала от ниобия до величины менее 10 ppm.

5. Разработана технология и запатентован процесс цинкотермического получения тантала из его пентахлорида с барботированием паров цинка через танталсодержащий солевой расплав и вакуумной сепарацией продуктов восстановления; по содержанию примесей полученный металлический тантал не уступает продукции ведущих фирм “Кэбот” и “Герман Штарк”.

6. Установлено влияние способа и режима подачи восстановителя в зону реакции на размеры и морфологию образующихся частиц тантала.

7. На Опытном химико-металлургическом заводе Гиредмет в г. Подольске проведены в полупромышленном масштабе балансовые опыты, по результатам которых определены удельные нормы расхода сырья и вспомогательных материалов на единицу продукции. Прямое извлечение тантала из пентахлорида в порошок составило 94,5 %, полное извлечение не менее 98,5 %.

Список публикаций по теме диссертации

1. Елютин А.В., Никитин А.Е., Иванов В.В., Медведев И.А., Медведев Д.А., Юдин Е.А., Семин А.А. Способ получения металлического тантала. //Патент РФ №2219269, МПК С22В 34/24 20.05.2002 — 9 с.

2. Елютин А.В., Медведев И.А., Медведев Д.А. Разделение хлоридных соединений тантала и ниобия с целью получения высокочистого гексахлоротанталата калия //Химическая технология. – Наука и технологии, 2003. – № 9. – С. 30 – 33.

3. Елютин А.В., Медведев И.А., Никитин А.Е. Получение тантала высокой чистоты цинкотермическим восстановлением его пентахлорида // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. – 2006. - №2.

4. Разработка технологий редких и редкоземельных металлов, соединений и высокочистых веществ. Отчет ФГУП «Гиредмета» на 2003 г. УДК 553.493.5:669.2/8:661.863/868. № госрегистрации 01.20.03.03377.

5. Технологии новых редкометаллических и полупроводниковых материалов. Отчет ФГУП «Гиредмета» на 2004 г. УДК 621.315.592:669.27/87, 31001.8. № госрегистрации 01.20.0405531.