

УДК 669.293/294

С.М. Лупінос <sup>(1)</sup>, наук. співробітник, к.т.н.  
Б.П. Середа <sup>(2)</sup>, професор, д.т.н.  
Д.О. Листопад <sup>(3)</sup>, технічний директор, к.т.н.  
О.Р. Бережна <sup>(2)</sup>, доцент, к.т.н.  
І.В. Кругляк <sup>(2)</sup>, доцент, к.т.н.

## ПРО ВДОСКОНАЛЕННЯ СХЕМ ПЕРЕРОБКИ РІДКІСНОМЕТАЛЕВОЇ СИРОВИНИ З ВИКОРИСТАННЯМ ПРОЦЕСІВ ХЛОРУВАННЯ

<sup>(1)</sup> ДП «Державний науково-дослідний і проектний інститут титану», м. Запоріжжя,

<sup>(2)</sup> Запорізька державна інженерна академія,

<sup>(3)</sup> ТОВ «ТД ОТТОМ», м. Харків

Представлены современные направления усовершенствования процесса хлорирования. Рассмотрены геологическая структура и минералогический состав Мазуровского месторождения нефелин-редкометальных руд и работы, направленные на возобновление его переработки. Выполнен термодинамический анализ реакций хлорирования оксидов ниобия и тантала. Показана целесообразность опробования интенсифицированной технологии хлорирования с использованием газообразного восстановителя для переработки редкометальных концентратов месторождения.

Ключевые слова: порода, ниобий, тантал, концентрат, технология, скорость хлорирования, оксид углерода, ректификация

Представлено сучасні напрямки вдосконалення процесу хлорування. Розглянуто, геологічну структуру та мінералогічний склад Мазурівського родовища нефелін-рідкіснометалевих руд і результати робіт, спрямованих на відновлення його розробки. Виконано термодинамічну оцінку ймовірності протікання реакцій хлорування оксидів ніобію та танталу. Показано доцільність випробування інтенсифікованої технології хлорування з використанням газоподібного відновника для переробки рідкіснометалевих концентратів родовища.

Ключові слова: порода, ніобій, тантал, концентрат, технологія, швидкість хлорування, оксид вуглецю, ректифікація

The new chlorinating processes are considered. A geological structure and mineralogical composition for Mazurovskj deposit of nepheline-rare-metal ores and results of works directed at resumption in processing of it raw material are considered. The thermodynamics analysis for reactions of chlorinating of niobium and tantalum oxides is executed. It is shown utility of testing for the intensified technology of chlorinating with the use of gaseous reparer for processing of deposit rare-metal concentrates.

Keywords: rock, niobium, tantalum, concentrate, technology, rate of chlorinating, oxide of carbon, rectification

*Вступ.* В сучасному світі ніобій та тантал, які відносяться до рідкісних металів, завдяки винятковим електрофізичним властивостям, термостійкості, корозійній стійкості знаходять зростаюче використання, як у традиційних виробництвах, так і у новітніх напрямках науково-технічного прогресу – електроніці, виробництві радарів, квантових генераторів, акустичних пристроїв тощо.

Лужні та кислотні способи розтину тантало-ніобієвих концентратів розглянуто у роботі [1]. Наряду з ними, хлорний метод переробки рідкіснометалевої сировини,

який одержав широке промислове застосування, не тільки не втрачає своєї актуальності, але й знаходить подальший розвиток.

*Сучасні дослідження та вдосконалення хлорної технології переробки рідкіснометалевої сировини.* Історично провідним способом, реалізованим стосовно до переробки лопаритового концентрату, є процес хлорування брикетованої шихти у хлораторах шахтного типу [2]. В останні десятиріччя виконано дослідження процесів хлорування, які направлено на замінювання хлору іншими хлоридними реагентами: тетрахлоридом вуглецю [3]; подвійною сполукою хлориду алюмінію з пентахлоридом фосфору ( $AlCl_3 \cdot PCl_5$ ) [4], за рахунок чого стає можливим понизити температуру процесу.

Подальший розвиток отримав напрям переробки концентратів шляхом їх хлорування у хлоридних сольових розплавах [5]. При цьому ступінь використання хлору, за рахунок використання каталітичної активності заліза, підвищений до 99 % при рівні розплаву до 1,0 м, а питома продуктивність за поглинанням хлору зросла від 150 до 520...1100 кг/(м<sup>3</sup>·год). Процес також випробувано для сумісного хлорування лопаритового та колумбітового концентратів [6]. Встановлено, що під час хлорування колумбітового концентрату в розплаві еквімолярної суміші ( $KCl-NaCl$ ) можливим є зниження температури процесу хлорування до 750 °С, що дозволяє уникнути наступного сольового очищення парогазової суміші, яке виконують під час високотемпературної переробки лопаритового концентрату.

Іншим напрямком, що активно досліджується і доводиться до впровадження, є процес попереднього відновного плавлення концентратів з одержанням феронію, його наступним хлоруванням, очищенням і розділенням хлоридів методом ректифікації\*. Технологія потребує значних витрат на стадії підготовки процесу хлорування, зважаючи на організацію додаткового енергоємного переділу. Проте така схема має свої переваги на стадії одержання готових хлоридних продуктів, у тому числі спрощує виділення очищених хлоридів ніобію та танталу [7].

*Геолого-мінералогічні особливості та переробка концентратів Мазурівського родовища.* В Україні до 70-х років ХХ ст. маріуполітові рудні породи Мазурівського родовища розробляли як джерело одержання цирконових концентратів. У 2003 р. на ВАТ «Металургійний комбінат ім. Ілліча» було піднято питання про відновлення переробки родовища як джерела польовошпатової сировини з попутним витяганням рідкісних металів [8].

У структурному відношенні Мазурівське родовище є жильним полем, у межах якого розташовано 16 продуктивних покладів, що залягають положисто й охоплюють вертикальний інтервал до 600 м [8-10]. Всього оконтурено 44 рудні тіла. Основу руд складають маріуполіт, нефеліновий пегматит і польовошпатовий метасоматит. Промислово цінними мінералами за умови комплексного використання руд є пірохлор і циркон, супутніми – нефелін, польовий шпат, ільменіт, бритоліт.

Пірохлор розвинений у вигляді тонкого вкраплення, струменів і ланцюжків. Розмір кристалів коливається від 0,01 до 9,0 мм, більшість з них (до 80 %) має розмір в інтервалі 0,08...0,15 мм. Модальний розмір зерен пірохлору в польовошпатових метасоматитах складає 0,1 мм, у маріуполітах і пегматитах – від 0,25 до 0,35 мм. За формою кристалів переважають октаедри, зустрічаються ізометричні зерна та агрегати зерен. Задовільного розтину (до 80 %) пірохлор досягає під час подрібнення до розміру 0,06 мм.

\* Звіт з науково-дослідної роботи ІТ-03-78 за темою «Розробити основи технології хіміко-металургійного одержання збагачених ніобієво-танталових і кремнієвих продуктів з вичизняних сировинних матеріалів». – Запоріжжя : Інститут титану, 2006. – 97 с.

Циркон поширений у вигляді біпірамідних кристалів величиною від 0,1 до 15 мм, звичайний розмір складає 3 мм і добре відділяється із зростків під час дроблення руди. Задовільного розтину циркону одержують за розміром помелу 2,0 мм.

За гравітаційною схемою переробляли рихлі руди кори вивітрювання, з яких одержували цирконові концентрати для наступної переробки на ДХМЗ. Інші рідкісні метали не витягали через низький вміст і відсутність технологій їх збагачення. Після розробки кори вивітрювання видобування цирконового концентрату було припинено.

У зв'язку із поновленням інтересу до родовища, було відібрано технологічну пробу з часткових кернових проб, масова доля компонентів у пробі складала, %:  $Nb_2O_5$  – від 0,01 до 1,80 (у середньому – 0,11);  $Ta_2O_5$  – від 0,0005 до 0,075 (у середньому – 0,057);  $ZrO_2$  – від 0,02 до 6,0 (у середньому – 0,470); співвідношення  $Nb/Ta = 20,1$ ;  $Zr/Nb = 3,7$ , що є характерним для всього родовища.

Подальшим дослідженням зазначеної проби стала розробка технології комплексної переробки корінних руд родовища методами механічного збагачення з одержанням ніобієвого продукту, малозалізистих польових шпатів і цирконового концентрату, а також відпрацювання технології хлорування ніобієвого продукту з виділенням товарного пентаоксиду ніобію та тетрахлориду кремнію, що використовують для кремнієвого виробництва. До переробки було вирішено залучити й відходи збагачувальної фабрики – «залежані хвости», що утворилися у кількості приблизно 2 млн. т.

Результатом робіт щодо збагачення було одержання концентратів: цирконового (мас. частка  $ZrO_2$  – 60,76 %), ніобій-цирконового (мас. частка  $Nb_2O_5$  – 9,63 %,  $Ta_2O_5$  – 0,45 %,  $ZrO_2$  – 6,46 %), нефелін-полевошпатового (мас. частка  $SiO_2$  – 63,53 %).

Як можливу технологічну схему переробки одержаного ніобієвого концентрату розглядали спосіб хлорування брикетованої шихти у шахтних хлораторах [11]. При цьому передбачався розподіл ніобію та танталу під час хлорування з цирконієм, оскільки мінеральні форми останнього розкриваються за більш високої температури [12]. Після фракційного переганяння одержаного хлоридного продукту та наступного парового гідролізу передбачалося одержання товарного пентаоксиду ніобію. Тетрахлорид кремнію, що виділяється методом ректифікації, планували використовувати для виробництва полікристалічного кремнію на хіміко-фізичній фабриці.

Проте, за минулі роки було виконано дослідження нових перспективних напрямів у області хлорної металургії, які можуть бути дуже ефективними для переробки поліметалевих руд.

*Процес хлорування з використанням газофазного відновника.* На підставі простої, але досить ефективної, методики вивчення механізму та кінетики гетерогенних процесів під час дослідження процесу хлорування магнезиту, встановлена доцільність заміни твердого відновника газоподібним – оксидом вуглецю [13,14]. Було досліджено механізм взаємодії природного магнезиту з сумішшю хлору й оксиду вуглецю, вивчено закономірності перенесення маси у реакційній системі, встановлено дифузійну природу процесу хлорування. Розрахунковим та експериментальним шляхом визначено умови еквімолярного доставляння газових реагентів до поверхні хлорованого магнезиту [15], що дозволило досягти під час хлорування високої швидкості процесу та повного засвоєння хлору. Розроблену технологію випробовувано на пілотній установці для переробки природного магнезиту в хлораторі шахтного типу з внутрішнім діаметром шахти 0,3 м [16]. Привабливість нової технології хлорування, що базується на газифікації відновника, порівняно із технологією хлорування брикетованої шихти, по-

лягає у наступному:

– суттєво скорочується та спрощується апаратурно-технологічна схема підготовки сировини до процесу хлорування, усуваються переділи, які пов'язані з подрібненням сировини, змішуванням компонентів, одержанням брикетів, і, тим самим, істотно знижується капіталоємність технології;

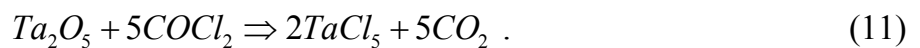
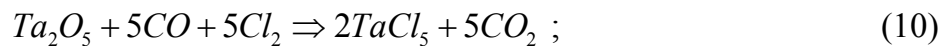
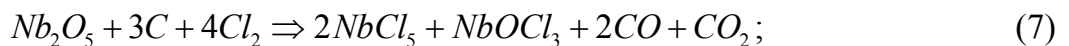
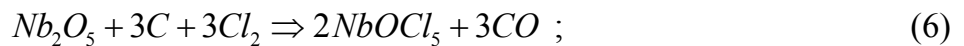
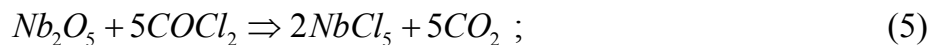
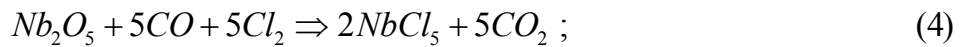
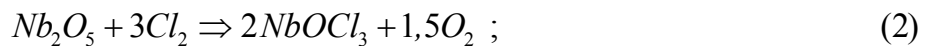
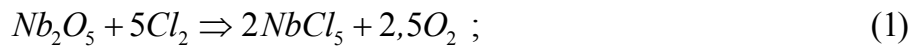
– підвищуються швидкість процесу хлорування магнезиту та питома продуктивність хлоратора не менше ніж у три рази;

– до хлоратора не надходить твердий відновник, що дозволяє понизити вміст до-мішок і поліпшити якість одержаного хлориду;

– практично виключаються проскакування хлору в технологічному процесі, скорочується його питома витрата, мінімізуються витрати на газоочищення.

Оскільки інтенсифікована технологія може бути застосованою і до переробки рідкіснометалевих концентратів Мазурівського родовища, нами було проведено порівняльну термодинамічну оцінку процесів хлорування пентаоксидів ніобію та танталу з використанням твердого і газоподібного відновників, а також оксихлориду вуглецю  $COCl_2$ , створення якого термодинамічно не виключається у розглянутому температурному діапазоні.

Аналізували можливість протікання нижченаведених реакцій:



Розрахунки змінювання енергії Гіббса ( $\Delta G_T^0$ ) реакцій (1)-(11) виконували з використанням програми «HSC Chemistry 5.11»; результати розрахунків подано у табл. 1. Оскільки значення змінювання ізобарно-ізотермічного потенціалу реакцій хлорування пентаоксидів хлором (1) і (2) знаходяться в області позитивних значень (табл. 1), очевидно, що внаслідок оборотності, здійснити процеси без використання відновника технологічно неможливо.

Як встановлено розрахунками, для реакцій (3)-(11) змінювання енергії Гіббса залежно від температури у розглянутому її діапазоні знаходиться в області негативних значень: від -118 до  $\sim$  - 833 кДж/моль, тобто термодинамічно ймовірним є протікання реакцій хлорування як з використанням твердофазного, так і газоподібного відновника. Аналіз змінювання вільної енергії реакцій  $\Delta G_T^0$  показує, що за відносно ни-

зької температури можуть мати переважне відбування процеси з використанням оксиду вуглецю. Із зростанням температури процесу вище ніж 600 °С швидкість окислення вуглецю зростає та вірогіднішими є реакції хлорування пентаоксидів з твердим відновником.

Аналогічну тенденцію було встановлено раніше також під час хлорування оксиду магнію. Термодинамічна оцінка показує вищу ймовірність процесу одержання хлориду магнію за участі твердофазного відновника. Проте виконані кінетичні дослідження [13-15] та досягнута на пілотній установці питома швидкість хлорування з використанням суміші ( $CO + Cl_2$ ) [17] показали, що газифікація відновника дозволяє приблизно у три рази підвищити швидкість процесу хлорування (за температури 900...1000 °С) порівняно з процесом, який використовує твердофазний відновник. Отже, термодинамічне моделювання процесу підтверджує можливість протікання процесів хлорування оксидів ніобію та танталу з одержанням технологічно доцільної швидкості та продуктивності.

**Таблиця 1** – Змінювання енергії Гіббса ( $\Delta G_T^0$ ) реакцій хлорування пентаоксидів ніобію та танталу

Но- мер реак- ції	$\Delta G_T^0$ , кДж/моль									
	Температура, °С									
	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
1	420,38	449,63	463,47	473,73	482,05	489,07	495,32	501,25	507,26	513,72
2	207,64	224,10	239,66	254,53	268,87	282,77	296,30	309,52	322,48	335,21
3	-299,25	-315,33	-346,88	-381,84	-418,49	-456,14	-494,27	-532,41	-570,19	-607,26
4	-832,87	-759,62	-701,65	-647,27	-594,95	-544,10	-494,19	-444,78	-395,48	-345,91
5	-540,76	-536,39	-547,14	-561,19	-576,92	-593,74	-611,14	-628,70	-646,05	-662,83
6	-118,22	-166,52	-214,55	-262,18	-309,38	-356,15	-402,48	-448,40	-493,93	-539,07
7	-344,96	-358,63	-372,74	-387,07	-401,48	-415,92	-430,34	-444,71	-459,03	-473,27
8	-665,13	-625,21	-585,60	-546,32	-507,36	-468,69	-430,29	-392,13	-354,20	-316,46
9	-276,80	-293,85	-324,64	-360,32	-397,63	-435,91	-474,61	-513,28	-551,53	-588,99
10	-810,42	-738,14	-679,41	-625,75	-574,10	-523,86	-474,53	-425,65	-376,81	-327,65
11	-518,31	-514,91	-524,90	-539,66	-556,07	-573,51	-591,48	-609,57	-627,38	-644,57

Зважаючи на оборотність хімічних реакцій, під час здійснення процесу в низькотемпературному режимі можливим є переважне одержання оксихлоридів, а в інтервалі температур 500...1000 °С – суміші хлоридів та оксихлоридів ( $NbCl_5$  і  $NbOCl_3$ ) за реакціями (7)-(8) [2].

Таким чином, термодинамічне моделювання процесу підтверджує можливість здійснення процесу хлорування рідкіснометалевих концентратів з використанням газофазного відновника й одержання хлоридів ніобію та танталу з технологічно доцільною швидкістю і продуктивністю.

Хімічні процеси, що розглянуто, можуть бути здійснено за промислових умов у сольовому розплаві. Використання газоподібного відновника дозволить інтенсифікувати процеси перенесення маси у середовищі розплавлених хлоридів. Відповідно до дифузійного характеру процесу, не виключено, що для досягнення дифузійної стехіометрії оксидів реакційних газів ( $CO + Cl_2$ ), що транспортуються до поверхні часток, знадобиться деякий надлишок оксиду вуглецю, як і для процесу хлорування оксиду

магнію. Враховуючи помітний вміст заліза у ніобій-цирконовому концентраті (масова частка  $Fe_2O_3 = 3,90\%$ ) та можливу участь хлоридних комплексів  $[FeCl_4]$  у транспорті хлору в розплаві, глибоке й усебічне дослідження закономірностей даного технологічного процесу може мати не лише практичний, але і суттєвий науковий інтерес.

З урахуванням збільшення потоку газових реагентів, що поступають до процесу хлорування під час використання газоподібного відновника, ще перспективнішим для рідкіснометалевих концентратів може бути проведення процесу за режимом псевдозрідженого шару. Дуже важливою є присутність у реакційній системі газоподібного відновника, що значно спрощує її, усуває дифузійні обмеження, скорочує кількість транспортних стадій, дозволяє локалізувати головні взаємодії на поверхні хлорованої частки.

Така схема організації технології дозволить не лише позбавитися від недоліків розплавного процесу (необхідність періодичного коригування складу розплаву та виведення домішок, часткове віднесення пилу концентрату та легкоплавких перегонів та ін.). У псевдозрідженому шарі сягаються найбільш ефективні масо- та тепло-обмін, висока швидкість процесу, з'являється можливість безперервного його здійснення. Варіювання температурного режиму та використання багатоканального хлоратора дозволяє реалізувати принцип селективності не лише під час розподілу одержаних хлоридних продуктів, але і під час хлорування, виділяючи ті або інші компоненти концентрату в різних камерах за відповідним температурним діапазоном.

#### *Висновки*

1. Розглянуті раніше схеми переробки рідкіснометалевих концентратів Мазурівського родовища можна суттєво модернізувати на основі використання нових технологій хлорування, підвищити економічну ефективність переробки концентратів, забезпечити суттєве зниження капітальних витрат і собівартості одержаних хлоридів.

2. Перевірка ефективності інтенсифікованої технології, яка використовує газоподібний відновник, для переробки поліметалевої сировини можлива на основі його попереднього технологічного випробування та дослідження закономірностей процесу хлорування рідкіснометалевих концентратів з використанням газоподібного відновника, визначення кінетичних закономірностей процесу та якості одержаних продуктів хлорування. Виконані дослідження, очевидно, мають не лише прикладний характер, але і дозволять обґрунтувати новий науковий напрям у хлорній металургії.

#### **ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ**

1. Химическая технология ниобия и тантала [Текст] : учеб. пособие / А. А. Маслов, Р. В. Оствальд, В. В. Шагалов и др. – Томск : изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 97 с.
2. Проблемы применения хлорных методов в металлургии редких металлов [Текст] / Д. В. Дробот, А. В. Чуб, В. А. Крохин, Н. А. Мальцев. – М. : Металлургия, 1991. – 190 с. – Библиогр. : с. 182-190.
3. *Byung-Su, Kim*. Kinetics of the Chlorination Reaction of Tantalum Pentoxide with Carbon Tetrachloride Gas [Текст] / Byung-Su Kim, Yuong-Yoon Choi // *Materials Transaction*. – 2005. – Vol. 46, No. 9. – Pp. 2102-2106.
4. Способ получения пентахлоридов ниобия и/или тантала: пат 2253620 Рос. Федерация: МПК7 С 01 G 33/00, С 01 G 35/00 / Никельсон Л. А., Гасанов А. А., Щербинина Г. Ю., Чувилина Е. Л., ; заявитель и патентообладатель Никельсон Л. А., Гасанов А. А., Щербинина Г. Ю., Чувилина Е. Л. - № 2004114916/15 ; заявл. 18.05.04 ; опубл. 10.06.05.
5. Способ хлорирования полиметаллического ниобий-танталосодержащего сырья и устройс-

тво для его осуществления: пат 2331680 Рос. Федерация: МПК7 С 22 В 34/24, С 22 В 1/08 / Дробот Д. В., Цурика А. А., Детков П.Г., Чуб А. В., ; заявитель и патентообладатель ОАО «Соликамский магниевый завод». – № 2009367580/20 ; заявл. 24.05.06 ; опубл. 20.08.08.

6. *Петухов, М. А.* Исследование процесса хлорирования танталито-колумбитового концентрата [Текст] / М. А. Петухов, Н. Н. Ракова, А. В. Чуб // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2007. – № 3. – С. 36-45.
  7. Способ хлорирования феррониобия и устройство для его осуществления: пат. 2184790 Рос. Федерация: МПК7 С 22 С 33/04, С 22 В 34/20, С 22 В 34/24 / Фомин А. В., Добрынин А. И., Детков П. Г., Дробот Д. В., ; заявитель и патентообладатель ОАО «Соликамский магниевый завод». – № 2000129634/02 ; заявл. 28.11.00 ; опубл. 07.11.02.
  8. Мазуровское редкометальное месторождение в стратегии развития Мариу-польского металлургического комбината им. Ильича [Текст] / В. С. Бойко, Е. С. Нечепуренко, В. В. Климанчук и др. // Горный журнал. – 2002. – № 11-12. – С. 33-36.
  9. *Донской, А. Н.* Нефелиновые породы Украины – комплексные алюминий-глиноземные и редкометальные руды [Текст] / А. Н. Донской, Е. А. Кулиш, Н. А. Донской. – Киев : Логос, 2004. – 222 с. – Библиогр. : с. 212-217. – ISBN 996-02-3077-X.
  10. Новые хлоридные технологии и перспективы их использования для переработки редкометальных концентратов Мазуровского месторождения [Текст] / Л. С. Галецкий, Н. Н. Черниенко, С. Д. Венцев, С. А. Сидоренко // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2013. – № 1. – С. 98-103.
  11. *Крамаренко, С. А.* Переработка пирохлорового концентрата методом хлорирования [Текст] / С. А. Крамаренко // Матер. межд. научно-практич. конф. «Благородные и редкие металлы». – Донецк : ДонНТУ, ООО «Норд Компьютер», 2003. – С. 254-256.
  12. *Иващенко, В. И.* Хлорирование пирохлор-цирконового концентрата [Текст] / В. И. Иващенко // Вопросы химии и химической технологии. – Харьков : Вища школа, 1975. – Вып. 37. – С. 30-33.
  13. *Лупинос, С. М.* Исследование процессов хлорирования оксидного магниевого сырья с использованием твердого восстановителя [Текст] / С. М. Лупинос // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2011. – № 2 (267). – С. 75-79.
  14. *Lupinos, S. M.* Investigation of mechanism and kinetics of magnesium oxide chlorination based on the method of separated reagents [Text] / S. M. Lupinos, D. V. Prutskov // Journal of materials science and engineering A. – 2012. – Vol. 2, No 3. – P. 367-371.
  15. *Прутцков, Д. В.* Закономерности механизма взаимодействия магнезита со смесью хлора и оксида углерода и массоперенос в рассматриваемой системе [Текст] / Д. В. Прутцков, С. М. Лупинос, Ю. М. Рябухин // Теория и практика металлургии. – 2010. – № 3-4 (76-77). – С. 110-116.
- Прутцков, Д. В.* Исследование процесса хлорирования магнезита смесью хлора и оксида углерода на пилотной установке [Текст] / Д. В. Прутцков, С. М. Лупинос, Н. П. Криво-ручко // Металургія : наукові праці Запорізької державної інженерної академії. – Запоріжжя : РВВ ЗДІА, 2010. – Вип. 21. – С. 33-43.
16. Альтернативные источники сырья и технологии для компенсации потерь магния-восстановителя при производстве губчатого титана [Текст] / С. М. Лупинос, Д. В. Прутцков, Н. П. Криво-ручко и др. // Титан. – 2010. – № 4 (30). – С. 4-12.

Стаття надійшла до редакції 28.12.2013 р.  
Рецензент, проф. Г. О. Колобов

Текст даної статті знаходиться на сайті ЗДІА в розділі Наука  
<http://www.zgia.zp.ua>