



**МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВАЯ БАЗА
МЕТАЛЛОВ ВЫСОКИХ ТЕХНОЛОГИЙ.**



ОСВОЕНИЕ, ВОСПРОИЗВОДСТВО, ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СПОСОБОВ ВСКРЫТИЯ ТАНТАЛИТ-КОЛУМБИТОВ

Богатырева Елена Владимировна, Капбар А.К., Мельник Ф.
(НИТУ «МИСиС»)

Москва, 2021

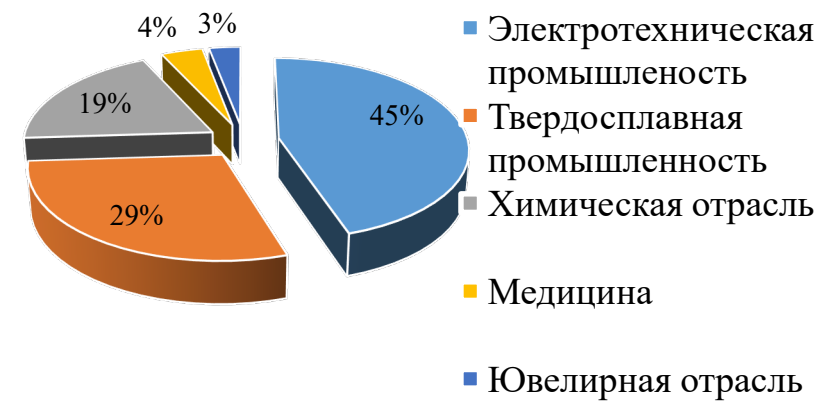


Рисунок 2 – Структура потребления тантала в 2018 году [1]

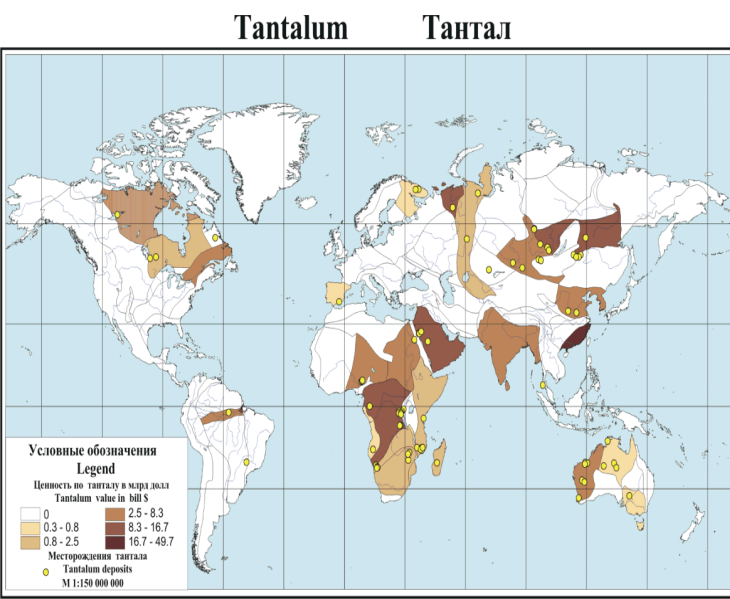


Рисунок 4 – Основные месторождения тантала в мире в 2018 году [3]

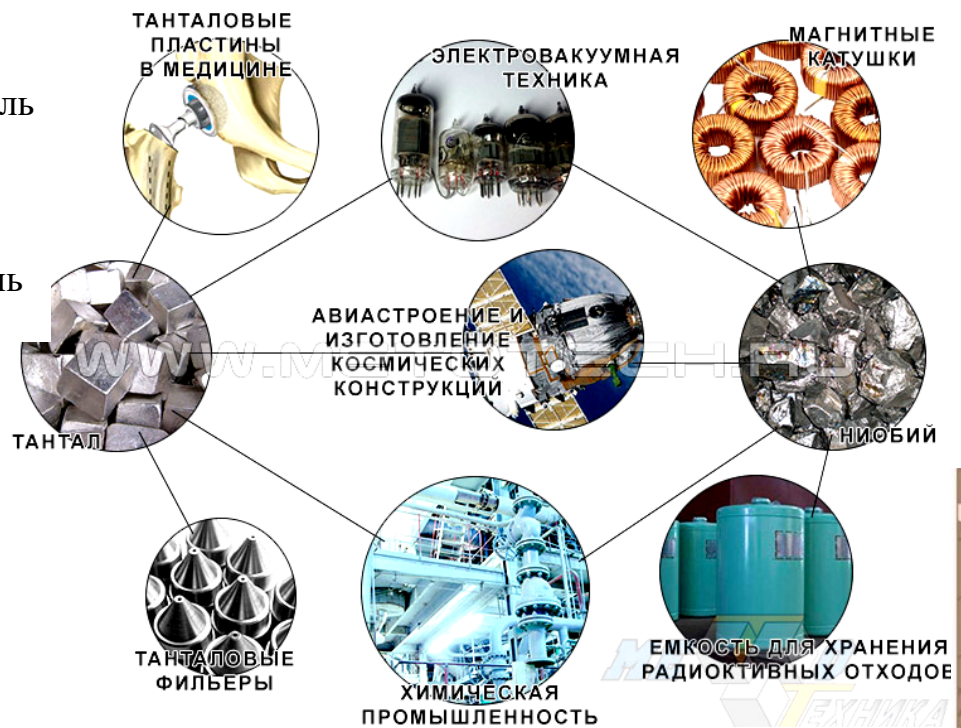


Рисунок 1 – Основные области применения тантала и ниобия

Танталит – колумбит: $(Fe, Mn)[(Ta, Nb)O_3]_2$
 Пирохлор: $(Na, Ca)_2(Nb, Ti)_2O_6[F, OH]$
 Лопарит: $[Na, Ca, Ce]_2[Ti, Nb]_2O_6$

[1] URL: http://www.infomine.ru/files/catalog/51/file_51.pdf
 [2] URL: https://metalresearch.ru/world_rus_nb_2018.html
 [3] URL: <http://prometia.eu/wp-content/uploads/2014/02/NIOBIUM-TANTALUM-v02.pdf>

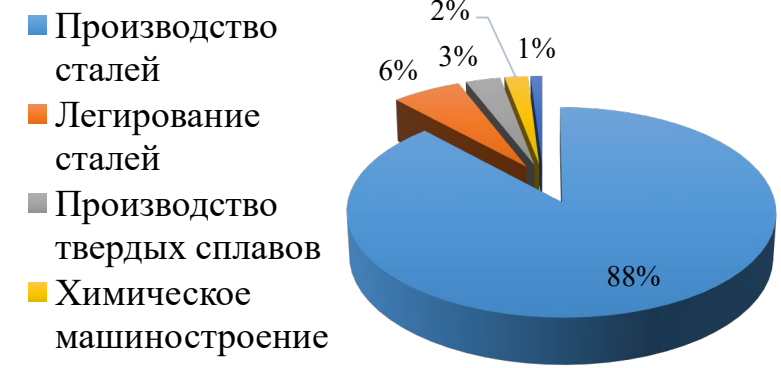


Рисунок 3 – Структура потребления ниобия в 2018 году [2]



Рисунок 5 – Основные месторождения ниобия по субъектам РФ в 2018 году [3]

Стратегическая цель промышленной политики –

- ✓ создание энергоэффективных и ресурсосберегающих технологий добычи и переработки твердых полезных ископаемых,
- ✓ расширение минерально-сырьевой базы,
- ✓ рост производительности труда,
- ✓ рост конкурентоспособности продукции.

Щелочной способ

Пирометаллургическая переработка

Преимущества: простота аппаратного оформления.

Недостатки: температура процесса 700-1000 °С;

- низкое извлечение Ta+Nb ($\leq 80\%$);
- трудоемкость; ограниченность механизации;
- значительный расход реагентов (700-900 % от ТНК);
- пригодны для переработки концентратов с низким содержанием Si и Ti.

Гидрометаллургическая переработка

Преимущества:

- температура процесса 180-200 °С;
- обеспечение высокой степени вскрытия (85 %).

Недостатки: сложность оборудования;

- пригодны для переработки концентратов с низким содержанием Ti.

Кислотный способ

Разложение плавиковой кислотой

Преимущества: температура процесса до 100 °С;

- высокое извлечение Ta+Nb ($>90\%$);
- короткая технологическая схема.

Недостатки: высокая стоимость HF;

- спецфутерованное оборудование;
- низкая селективность реагента к примесям и др.

Разложение серной кислотой

Преимущества: температура процесса 200-300 °С;

- высокое извлечение Ta+Nb ($>90\%$);
- применимость для переработки некондиционных концентратов;
- низкая стоимость реагента и простое оборудование.

Недостатки: тонкое измельчение концентрата и др.

Хлорирование

Преимущества: высокая химическая активность газообразного хлора;

- расход реагента 105 % от СНК;
- возможность получения хлоридов высокой степени чистоты.

Недостатки: токсичность реагента;

- сложность переработки концентратов с повышенным содержанием Si, Zr, P;
- малый срок службы хлоратора (1,5 - 2 года) и др.



Цель работы – на основании термодинамического анализа обосновать выбор более перспективного энергосберегающего варианта первичного вскрытия для создания унифицированной технологии переработки танталит-колумбитов переменного состава

Задачи:

1. Рассчитать термодинамические характеристики для танталит-колумбитов переменного состава.
2. Выявить термодинамически наиболее вероятные реакции разложения танталит-колумбитов переменного состава плавиковой и серной кислотами, а также раствором гидроксида натрия.
3. Определить более перспективный вариант первичного вскрытия для создания унифицированной технологии преработки танталит-колумбитов переменного состава.

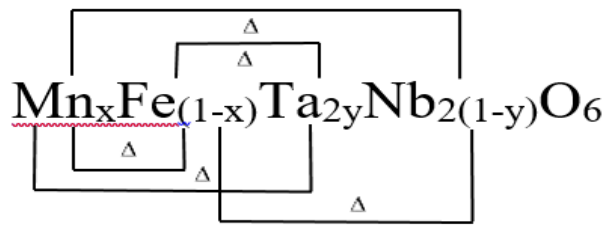


Рисунок 6 – Схема взаимного влияния катионов в соединении $\text{Mn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{Ta}_{2y}\text{Nb}_{2(1-y)}\text{O}_6$

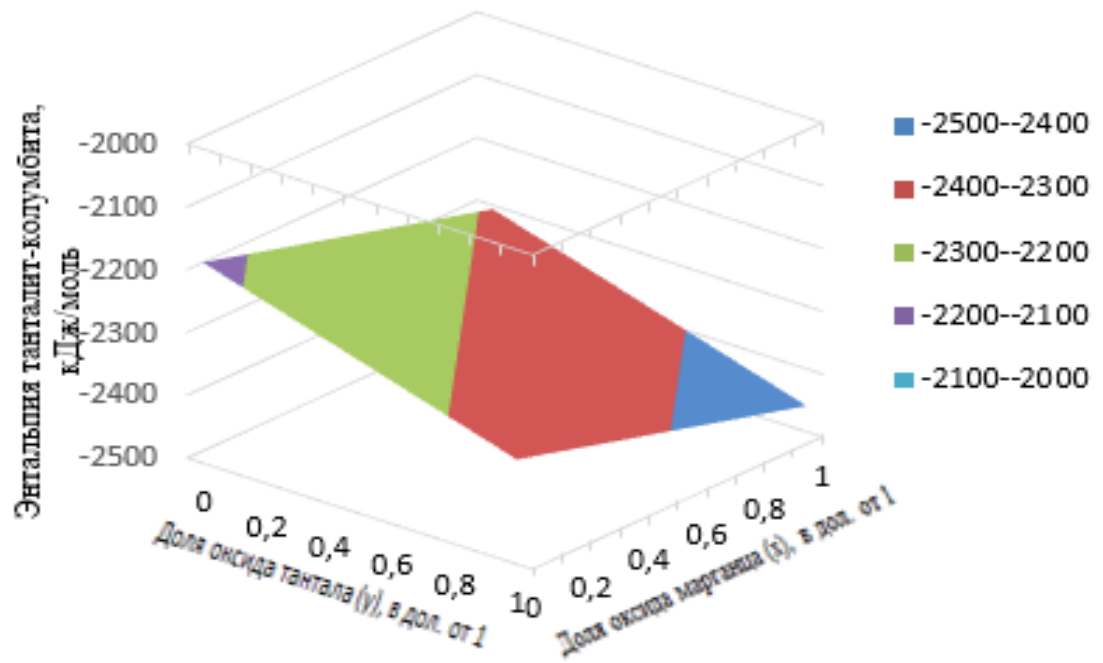


Рисунок 7 – Поверхность изменения энтальпии танталит-колумбитов в зависимости от его состава

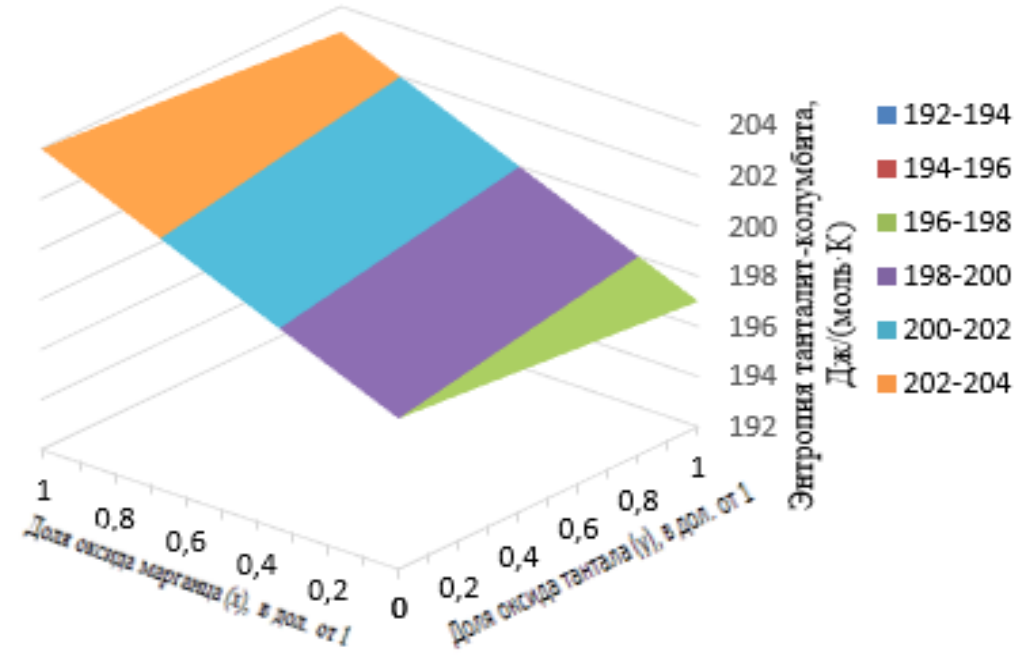


Рисунок 8 – Поверхность изменения энтропии танталит-колумбитов в зависимости от его состава

- ✓ Энтальпия образования танталит – колумбитов в зависимости от их состава изменяется на 13 %;
- ✓ Изменение энтропии образования танталит-колумбитов составляет до 4 %;
- ✓ Влияние состава танталит-колумбита на термодинамические характеристики может быть причиной сложности создания универсальной технологии их переработки.

Традиционный расчет

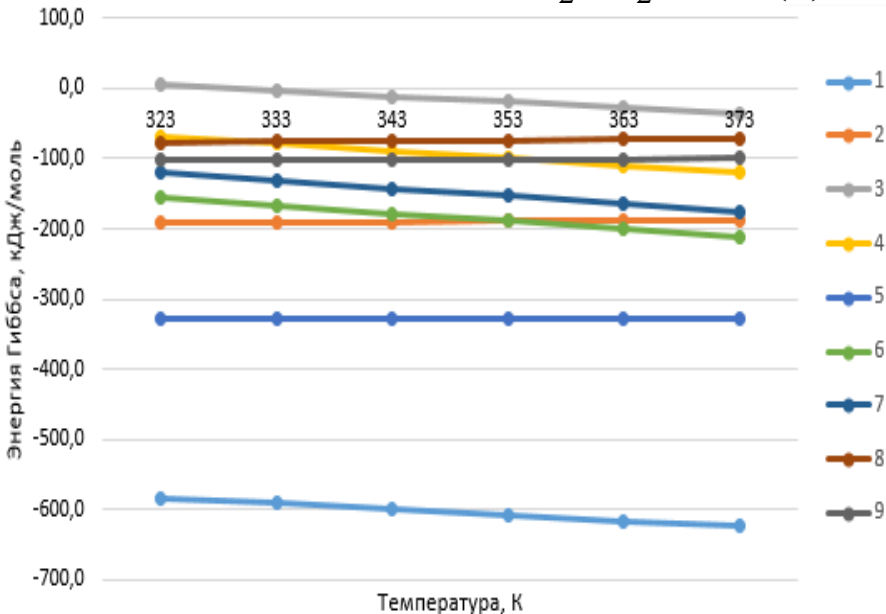
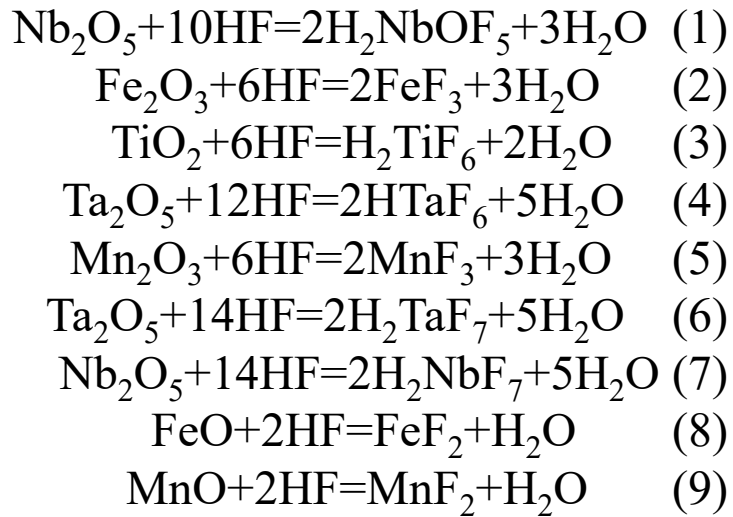


Рисунок 9 – Зависимость энергии Гиббса от температуры для реакций (1-9)

Альтернативный расчет

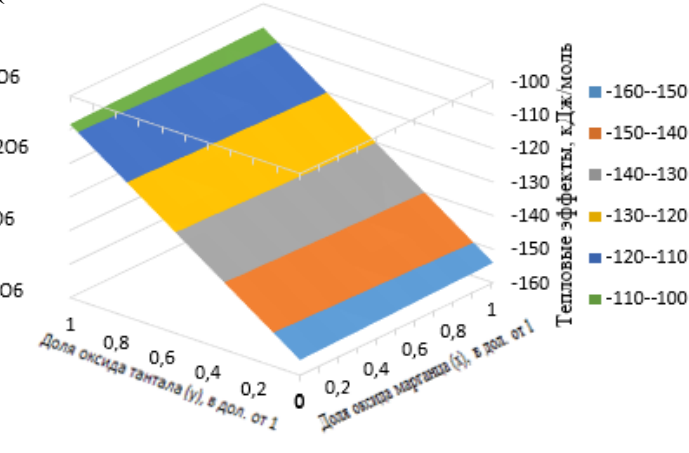
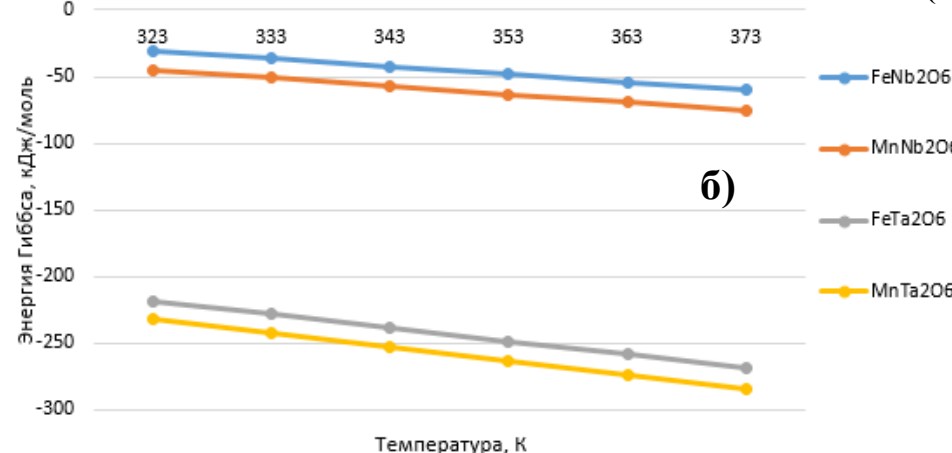
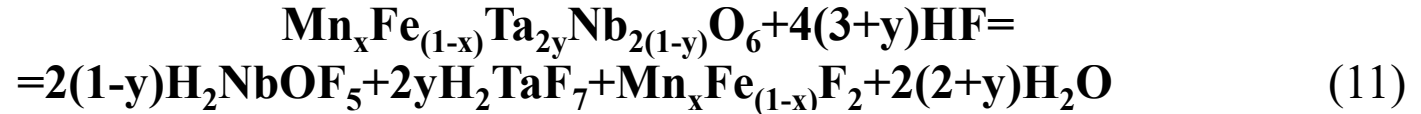
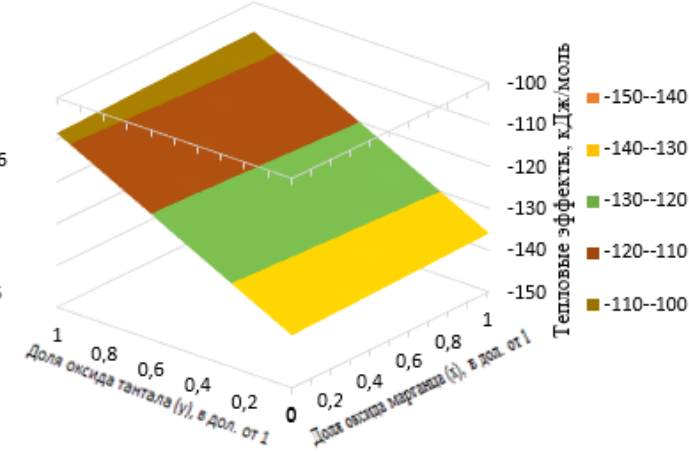
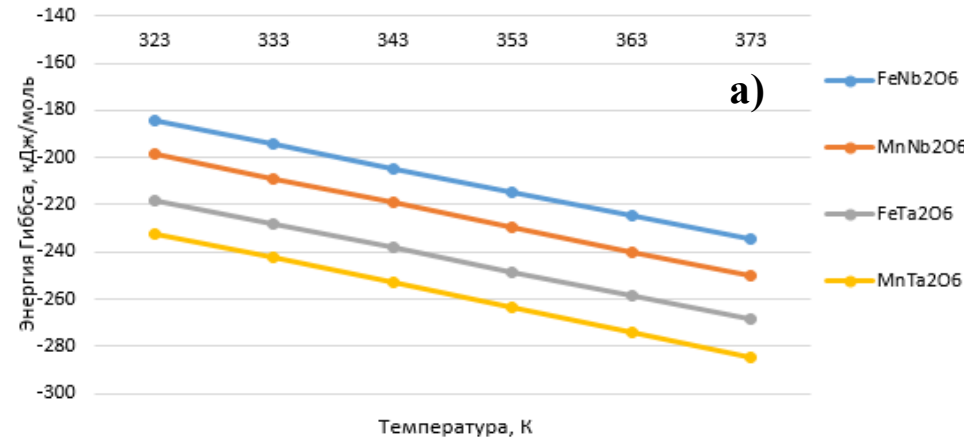
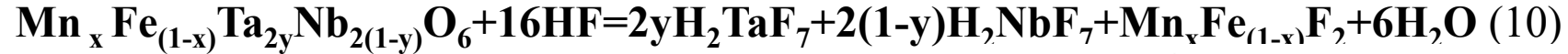


Рисунок 10 – Зависимости изменения энергии Гиббса реакций и поверхности изменения теплового эффекта (10–11; а–б) при разложении плавиковой кислотой танталит-колумбитов переменного состава от температуры

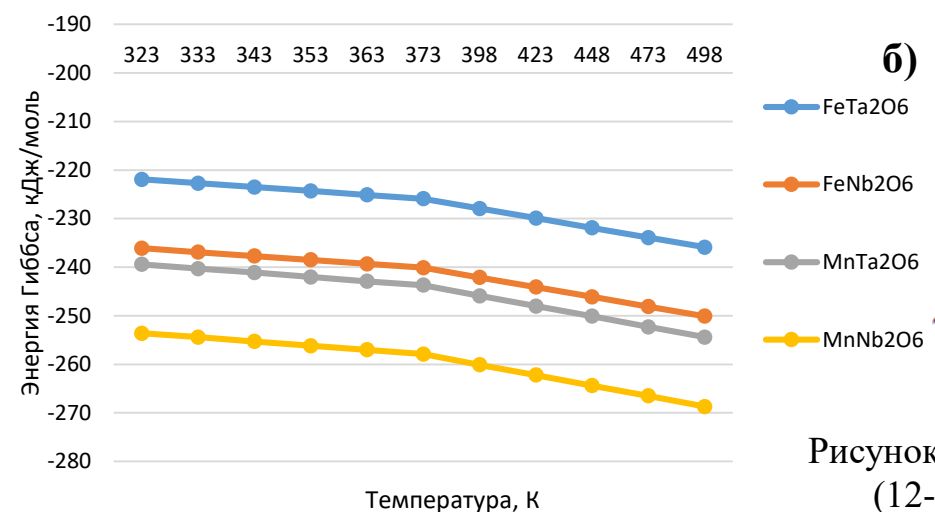
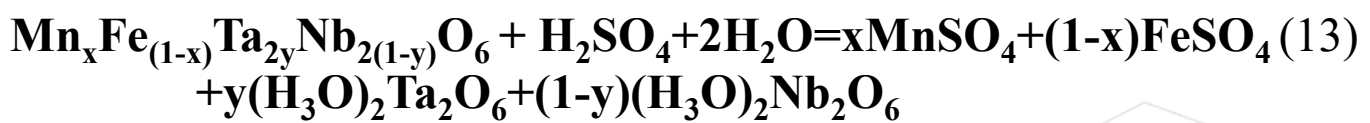
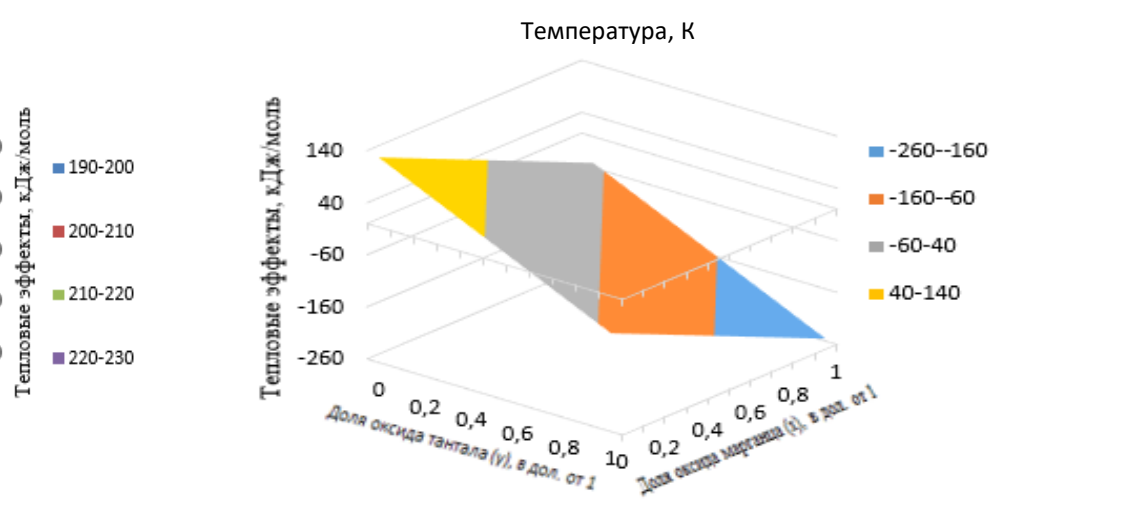
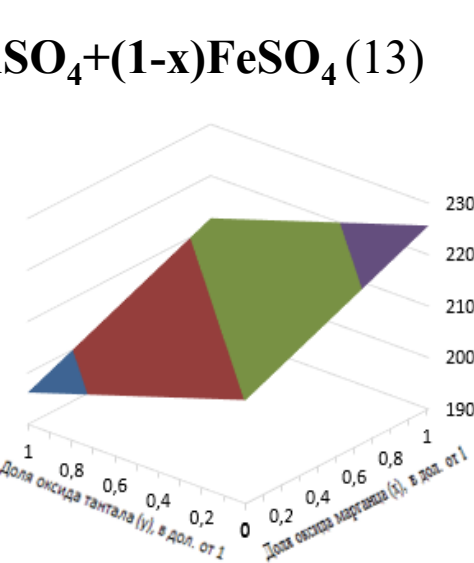
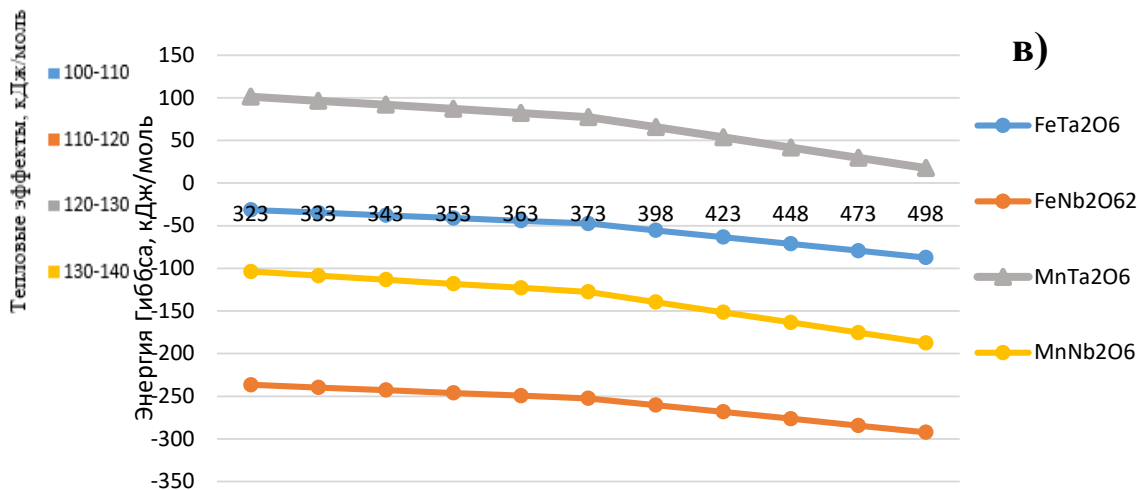
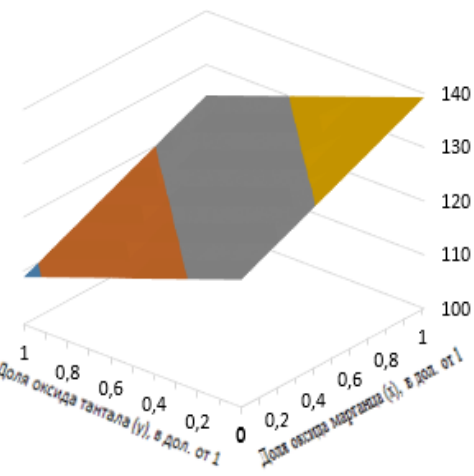
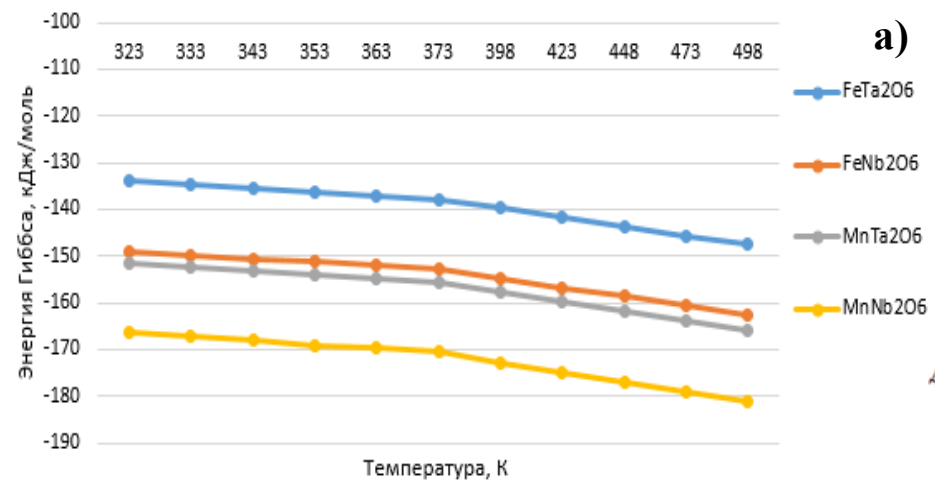
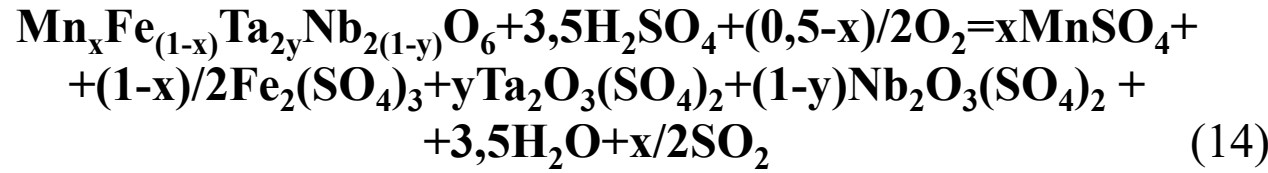
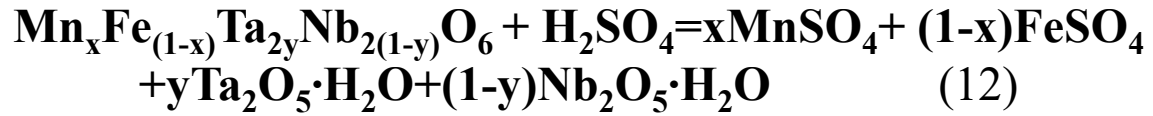
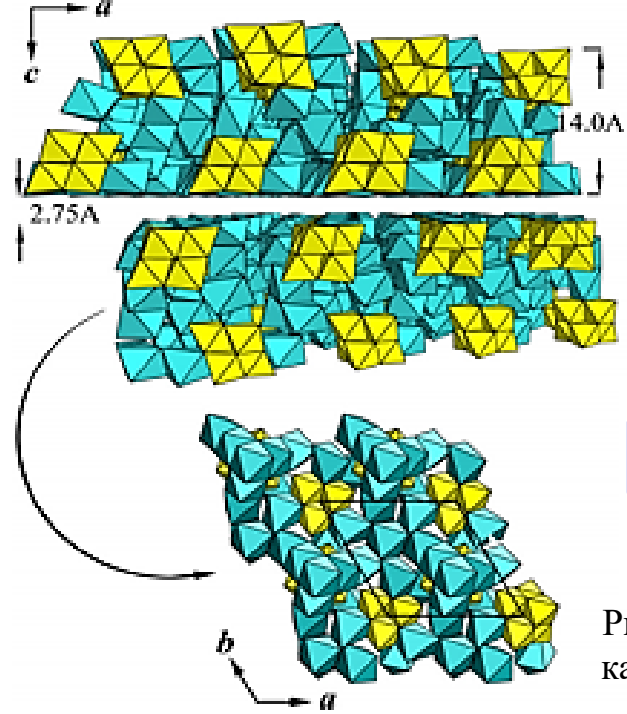


Рисунок 11 – Зависимости изменения энергии Гиббса и поверхности изменения теплового эффекта реакций (12-14; а-в)сернокислотного разложения танталит-колумбитов переменного состава от температуры



желтый – супероктаэдры $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{8-}$,
синий – многогранники $[\text{Na}(\text{O},\text{H}_2\text{O})_6]$
Рисунок 12 – Общие проекции
слоистой кристаллической структуры
 $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ [*]

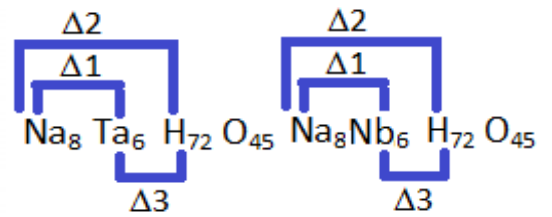


Рисунок 13 – Взаимное влияние
катионов для $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ и
 $\text{Na}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$

Стандартные энтальпии образования этих соединений с учетом концепции электроотрицательности составят для:

- $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19}\cdot 26\text{H}_2\text{O} : \Delta\text{H}_{298}^0 = -16990$ кДж/моль;
- $\text{Na}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}\cdot 26\text{H}_2\text{O} : \Delta\text{H}_{298}^0 = -16547$ кДж/моль.

Выполнен расчет и энтропий этих соединений, которые составили для:

- $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19}\cdot 26\text{H}_2\text{O} : \Delta\text{S}_{298}^0 = 2629$ Дж/моль;
- $\text{Na}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}\cdot 26\text{H}_2\text{O} : \Delta\text{S}_{298}^0 = 2611$ Дж/моль.

[*] The fluoride route to Lindqvist clusters: Synthesis and crystal structure of layered hexatantalate $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ / S. Britvin, O.Siidra, A.Lotnik e.a. // Inorganic Chemistry Communications.– 2012.– 25.

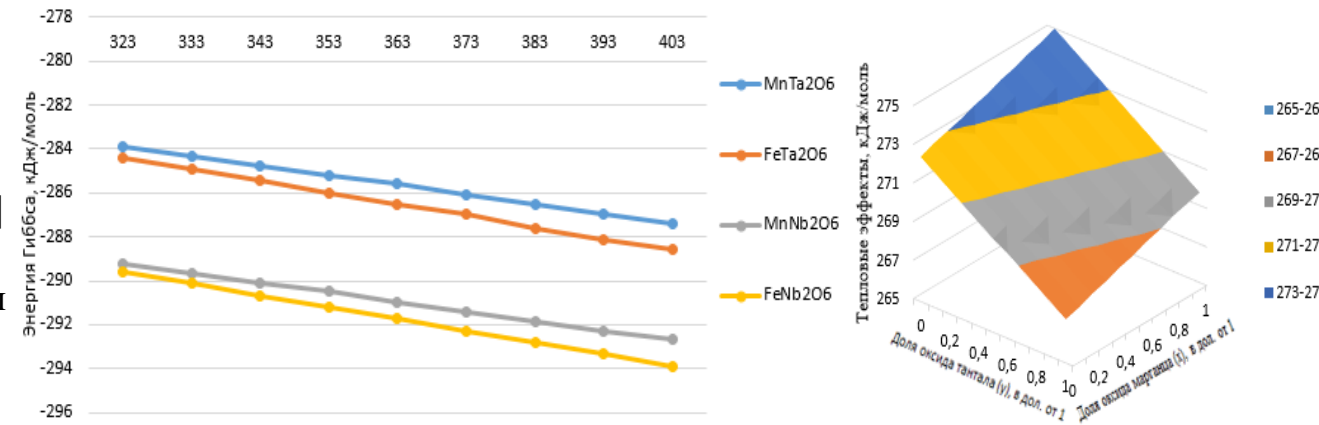


Рисунок 14 – Зависимости изменения энергии Гиббса и поверхность изменения теплового эффекта реакций (15) щелочного разложения танталит-колумбитов переменного состава от температуры

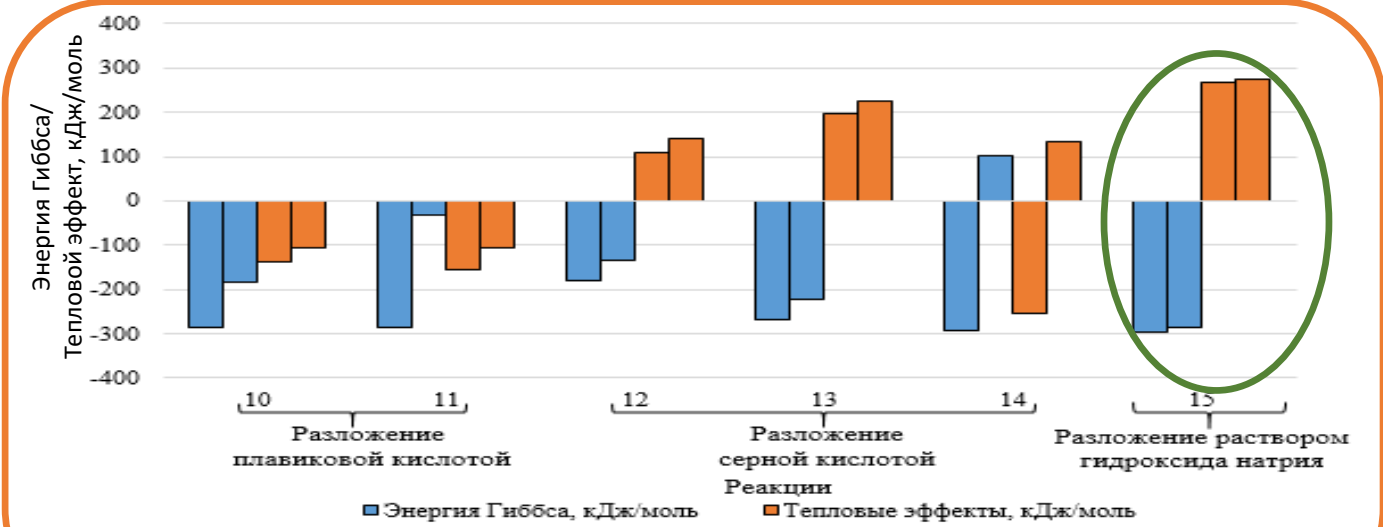


Рисунок 15 - Изменение энергии Гиббса и тепловых эффектов реакций разложения танталит-колумбита растворами фосфорной и серной кислот и щелочи

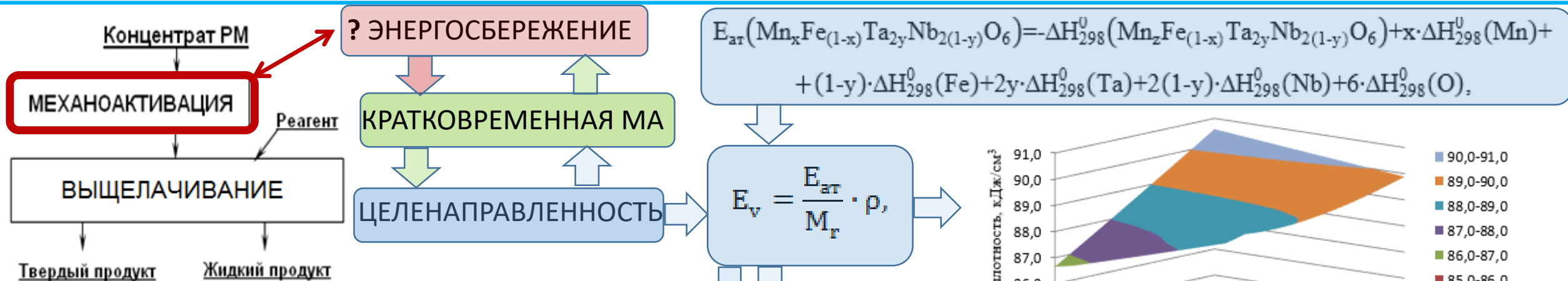


Рисунок 16 – Модуль первичного вскрытия

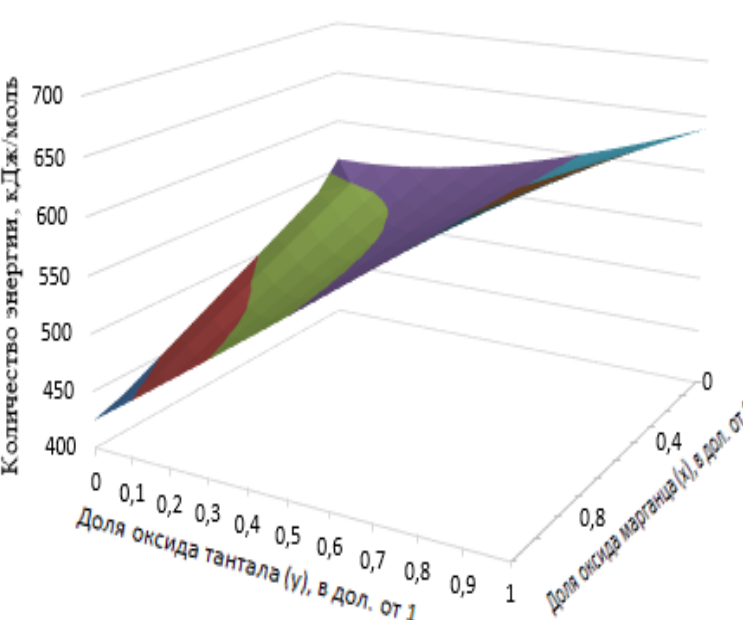


Рисунок 18 – Поверхность изменения ΔE_{eff} от состава танталит-колумбита

Ряд реакционной способности:
 $MnNb_2O_6 < FeNb_2O_6 < FeTa_2O_6 < MnTa_2O_6$

Количества энергии, которую необходимо усвоить минералу при механоактивации для последующего эффективного гидromеталлургического вскрытия:

$$\Delta E_{eff} = \frac{|E_v - 80|}{\rho} \cdot M_r$$

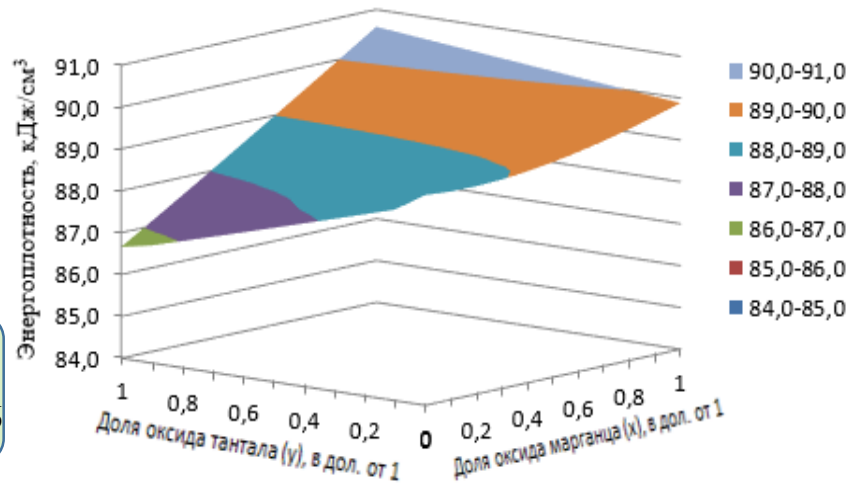


Рисунок 17 – Поверхность изменения удельной объемной энергии атомизации танталит – колумбитов

✓ Танталит-колумбиты переменного состава отличаются по энергосодержанию;
 ✓ Рассчитаны значения ΔE_{eff} для всего ряда танталит-колумбитов: наибольшей активации потребует $MnTa_2O_6$ 678,0 кДж/моль, а наименьшей $MnNb_2O_6$ 424,6 кДж/моль.

На основании выполненных термодинамических исследований разложения танталит – колумбитов переменного состава растворами реагентов (плавиковой и серной кислотами, щелочи) при температурах от 50 °С до реализуемых на практике установлено, что на изменение энергии Гиббса и теплового эффекта реакции щелочного вскрытия (NaOH) переменный состав танталит-колумбита оказывает меньшее влияние.

С учетом аппаратного оформления щелочное выщелачивание – более перспективный вариант для создания универсальной технологии вскрытия танталит-колумбитов переменного состава, но необходима интенсификация процесса выщелачивания.

Для целенаправленного применения механоактивации рассчитано энергосодержание танталит-колумбитов переменного состава, которое составило 86,66 – 90,59 кДж/см³, определен ряд реакционной способности танталит – колумбитов: $\text{MnNb}_2\text{O}_6 < \text{FeNb}_2\text{O}_6 < \text{FeTa}_2\text{O}_6 < \text{MnTa}_2\text{O}_6$, установлена величина энергии ΔE_{eff} , которая должна быть усвоена танталит-колумбитом для эффективного гидрометаллургического вскрытия (422-678 кДж/моль).



СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!

Богатырева Елена Владимировна
профессор кафедры Цветных металлов
и золота НИТУ «МИСиС»

Helen_Bogatureva@mail.ru