

На правах рукописи

Петухов Михаил Алексеевич

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ХЛОРИРОВАНИЯ ТАНТАЛИТО-
КОЛУМБИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА И СОЗДАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ СОВМЕСТНОЙ
ПЕРЕРАБОТКИ ТАНТАЛИТО-КОЛУМБИТОВОГО И ЛОПАРИТОВОГО
КОНЦЕНТРАТОВ.

Специальность 05.16.02 – Metallургия
черных цветных и редких металлов

Автореферат диссертации на соискание
ученой степени кандидата технических
наук

Москва 2010 г.

Работа выполнена в опытном цехе ОАО «Соликамский магниевый завод» и в Федеральном государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС».

Научный руководитель:

кандидат технических наук, профессор

Ракова Наталья Николаевна

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор

Резниченко Владлен Алексеевич

кандидат химических наук

Крохин Владимир Александрович

Ведущая организация

ОАО «Русский магний» (г. Асбест)

Защита состоится «24» февраля 2010 г. в 15³⁰ часов в аудитории К 214 на заседании диссертационного совета Д 212.132.05 при Федеральном государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования Государственный технологический университет «Московский институт стали и сплавов»: 119991, г. Москва, Крымский вал, д.3.

С диссертационной работой можно ознакомиться в библиотеке Московского института стали и сплавов.

Автореферат разослан января 2010 г.

Ученый секретарь



Лобова Т.А.

Общая характеристика работы.

Актуальность работы.

Тантал и ниобий - важнейшие промышленные материалы, обладающие рядом ценных свойств (тугоплавкость, жаропрочность, пластичность, коррозионная стойкость, магнитная ёмкость). Несмотря на малую распространенность (содержание тантала в земной коре $\geq 2,5 \cdot 10^{-4} \%$, ниобия $2 \cdot 10^{-3} \%$) эти металлы применяют в ряде областей техники, важнейшие из которых - производство конденсаторов (Ta), легирование сталей (Nb), жаропрочные и жаростойкие сплавы, химическое машиностроение.

Мировые масштабы производства тантала с 1990 г по 2007 г увеличились с 1270 т/г до 2600 т/г, ниобия с 1990 г по 2007 г с 11340 т/г до 33906 т/г. Производство тантала и ниобия в Российской Федерации значительно ниже и в ближайшие 5-7 лет в связи с потребностью в этих металлах будет наблюдаться существенный дефицит тантало-ниобиевой продукции.

В большинстве стран - производителей тантала и ниобия используют богатое сырьё – танталито-колумбитовый концентрат, содержание, суммы оксидов тантала и ниобия в котором составляет 60-65 %. Основной поставщик этого концентрата на мировой рынок и в РФ – Бразилия, обладает самыми большими разведанными месторождениями танталито-колумбита. За рубежом танталито-колумбитовый концентрат преимущественно перерабатывают гидрометаллургическим способом. На данный момент в России нет разрабатываемых месторождений танталито-колумбита и предприятий, где можно использовать данную технологию.

В настоящее время основной крупный отечественный производитель тантало-ниобиевой продукции - ОАО «Соликамский Магниевый Завод». На предприятии хлорированием в расплаве солей перерабатывают лопаритовый концентрат Ловозерского месторождения, содержание в котором оксида ниобия 8-9 % и тантала 0,7 %. Наряду с танталом и ниобием в лопаритовом концентрате содержатся титан, редкоземельные металлы, примеси кальция, натрия, железа. К достоинствам процесса хлорирования можно отнести возможность переработки сложного сырья и его комплексное использование; глубокое разделение и очистку продуктов методами дистилляции, ректификации, избирательного восстановления; получение из хлоридов металлов разнообразных соединений для различных отраслей техники. Производственные мощности Ловозерского горно-обогательного комбината - единственного производителя лопаритового концентрата, ограничены. Для избежания наметившегося дефицита тантала и ниобия необходимо вовлекать в сферу производства другие сырьевые источники, в частности танталито-колумбитовый концентрат.

Данные по хлорированию танталито-колумбитового концентрата в расплаве хлористых солей отсутствуют. Поэтому исследование и разработка технологии совместного хлорирования танталито-колумбитового и лопаритового концентратов представляются актуальными.

Цель работы.

Создание технологии совместной переработки танталито-колумбитового и лопаритового концентратов, обеспечивающей высокие технико-экономические показатели.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- провести термодинамическую оценку возможных реакций хлорирования тантало-ниобиевых концентратов;
- обосновать выбор состава расплава, исследовать влияние температуры и железа на параметры хлорирования;

— исследовать хлорирование смеси лопаритового и танталито-колумбитового концентратов в расплаве солей для выбора оптимальных режимов совместной переработки концентратов;

— математически обработать экспериментальные данные для получения уравнений, используемых при построении алгоритма автоматического управления процессом хлорирования танталито-колумбитового концентрата, а также его смеси с лопаритовым;

— предложить экономически выгодную технологическую схему совместной переработки танталито-колумбитового и лопаритового концентратов.

Научная новизна.

1. Установлено взаимодействие танталито-колумбитового концентрата с хлоридом натрия в расплаве эквимольной смеси NaCl-KCl , содержащем углерод, до подачи хлора с образованием метаниобата натрия и хлористого железа, что способствует повышению степени и скорости хлорирования.

2. Впервые изучены кинетические закономерности процесса хлорирования танталито-колумбитового концентрата в расплаве, определены кажущаяся энергия активации и тепловой эффект, которые свидетельствуют о том, что процесс протекает при более низкой температуре, чем хлорирование лопаритового концентрата.

3. Экспериментально и расчетным путем выявлено каталитическое влияние железа на процесс хлорирования танталито-колумбитового концентрата в расплаве, что обусловлено образованием активного хлора в расплаве за счёт диссоциации хлоридного комплекса железа.

4. Установлен синергетический эффект при хлорировании смеси танталито-колумбитового и лопаритового концентратов в расплаве, выражающийся в повышении степени хлорирования составляющих компонентов смеси, за счёт взаимного влияния металлов переменной степени окисления (Fe и Ce), что позволяет осуществлять процесс при температуре на 200 К ниже, чем при хлорировании лопаритового концентрата.

Практическая значимость.

1. Предложена технологическая схема совместной переработки танталито-колумбитового и лопаритового концентратов, что позволит увеличить масштабы производства танталовой и ниобиевой продукции.

2. На основании математической обработки результатов экспериментов получены уравнения, которые могут быть положены в основу создания алгоритма программы автоматического управления процессом хлорирования.

3. Основная операция технологии – хлорирование, опробована на Химико-металлургическом заводе имени Е.А. Юдина при переработке 10 кг смеси танталито-колумбитового и лопаритового концентратов. Результаты укрупненных испытаний подтвердили показатели, достигнутые в лабораторных исследованиях.

На защиту выносятся:

— результаты исследований взаимодействия танталито-колумбитового концентрата с расплавом эквимольной смеси KCl-NaCl , содержащим углерод без участия хлора;

— результаты исследований физико-химических процессов, протекающих при хлорировании танталито-колумбитового концентрата и смеси танталито-колумбитового и лопаритового концентратов в расплаве эквимольной смеси хлоридов калия и натрия;

- установленные закономерности влияния железа на хлорирование танталито-колумбитового концентрата в расплаве эквимольной смеси хлоридов калия и натрия;
- математические уравнения для создания алгоритма автоматического управления процессом хлорирования;
- рекомендуемая технологическая схема переработки смеси танталито-колумбитового и лопаритового концентратов.

Апробация работы.

Результаты работы докладывались на ежегодной Международной научной конференции молодых специалистов ВМСПО Ависма, г. Березники, 2007 г. и на Международной научно-практической конференции, Металлургия цветных металлов. Проблемы и перспективы МИСиС г. Москва 2009 г.

Публикации.

По результатам работы опубликовано две статьи в рецензируемых журналах и три тезиса докладов, зарегистрировано одно ноу-хау.

Структура и объём работы.

Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, общих выводов, списка литературы и двух приложений. Диссертация имеет объём 114 страниц, содержит 40 рисунков, 32 таблицы, список литературы из 85 наименований.

Основное содержание работы.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулирована цель работы, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен аналитический обзор литературы, в котором рассмотрены свойства тантала, ниобия и некоторых их соединений; структура потребления тантала и ниобия; масштабы производства; основные сырьевые источники тантала и ниобия. Приведен обзор промышленных способов переработки танталито-колумбитового и лопаритового концентратов. Рассмотрены научные основы и технология хлорирования в металлургии тугоплавких, легких, тяжёлых и благородных металлов, вторичного сырья.

Мировое потребление тантала за последние двадцать лет увеличилось вдвое, ниобия за это же время в три раза. В связи с увеличением потребления продукции из тантала и ниобия (производство сталей легированных ниобием для нефте- и газопроводов, танталовых конденсаторов для оборонной отрасли) в Российской Федерации в ближайшие годы будет наблюдаться дефицит этих металлов.

Кислотные способы переработки танталито-колумбитового и лопаритового концентратов имеют ряд недостатков: значительные объёмы кислых растворов, которые необходимо утилизировать, создание оборудования в коррозионностойком исполнении, сложность реализации непрерывных процессов и относительно невысокая производительность процессов.

Известные месторождения танталито-колумбита в России практически выработаны. Имеются разведанные танталовые и ниобиевые месторождения, однако нет предприятий и технологий извлечения металлов из этих видов сырья. Основным источником тантала и ниобия в России – лопаритовый концентрат отличается низкое содержание оксида ниобия (8-9 %), тантала (0,7 %). Для увеличения производственных мощностей Ловозерского горно-обогатительного комбината требуется реконструкция, требующая значительных капитальных вложений. Из лопаритового концентрата на Соликамском магниевом заводе извлекают все ценные компоненты, используя уникальный процесс хлорирования в расплаве

солей. Для избежания наметившегося дефицита тантала и ниобия необходимо вовлекать в сферу отечественного производства танталониобиевой продукции другие сырьевые источники, в частности танталито-колумбитовый концентрат.

На основании обзора литературы выявлено, что данные по хлорированию танталито-колумбита отсутствуют. В связи с этим сформулированы задачи работы, требующие решения для достижения поставленной в работе цели – создание эффективной технологии совместной переработки хлорированием в расплаве солей танталито-колумбитового и лопаритового концентратов.

Во второй главе приведены результаты термодинамической оценки возможных реакций хлорирования танталито-колумбитового и лопаритового концентратов, описана методика и устройство установки, результаты исследований химического, фазового и фракционного состава танталито-колумбитового концентрата, влияния температуры на скорость и степень хлорирования танталито-колумбитового концентрата, результаты расчёта кажущейся энергии активации и теплового эффекта хлорирования 1 кг танталито-колумбитового концентрата.

Термодинамическую оценку возможных реакций хлорирования компонентов концентрата проводили с использованием метода Тёмкина-Шварцмана.

Расчет реакций хлорирования выполняли для индивидуальных оксидов элементов, входящих в состав концентратов, т.к. термодинамические данные для танталатов, ниобатов железа и марганца, титано-тантало-ниобатов кальция, натрия и редкоземельных металлов практически отсутствуют.

Для расчета использовали стандартные и уточненные термодинамические данные энтальпий образования NbCl_5 , NaFeCl_4 , FeCl_3 , TaCl_5 , TiCl_4 , полученные экспериментальным путем.

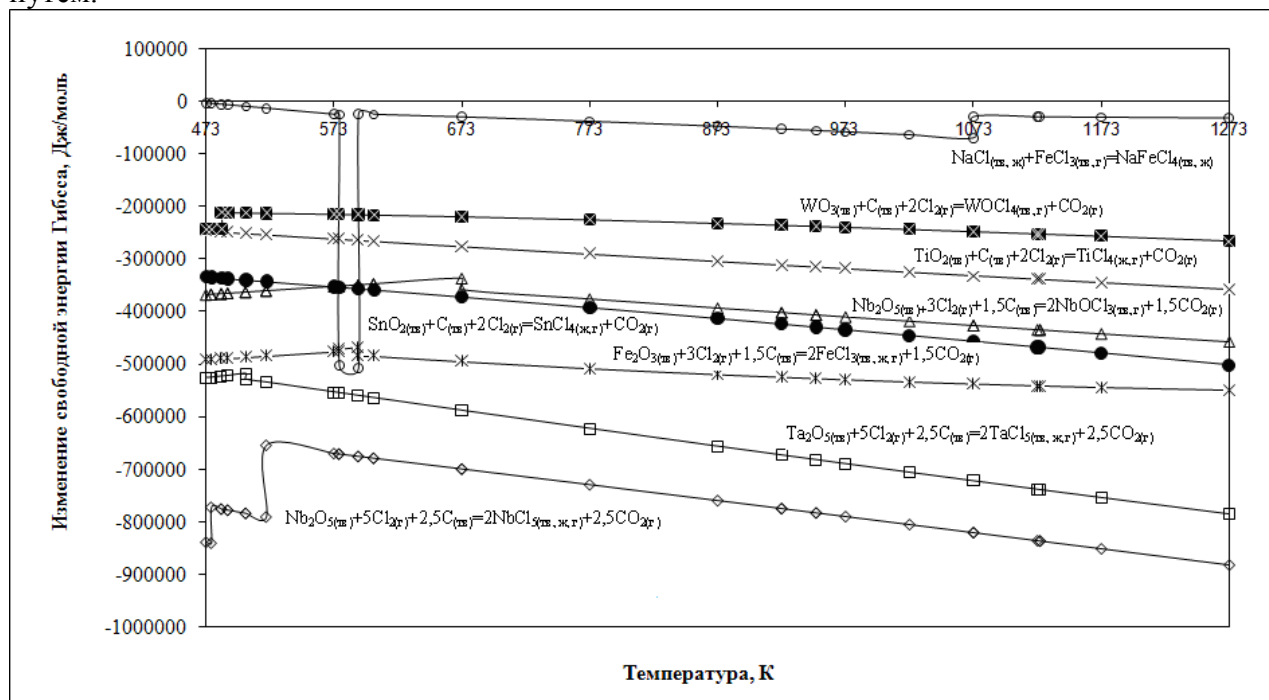
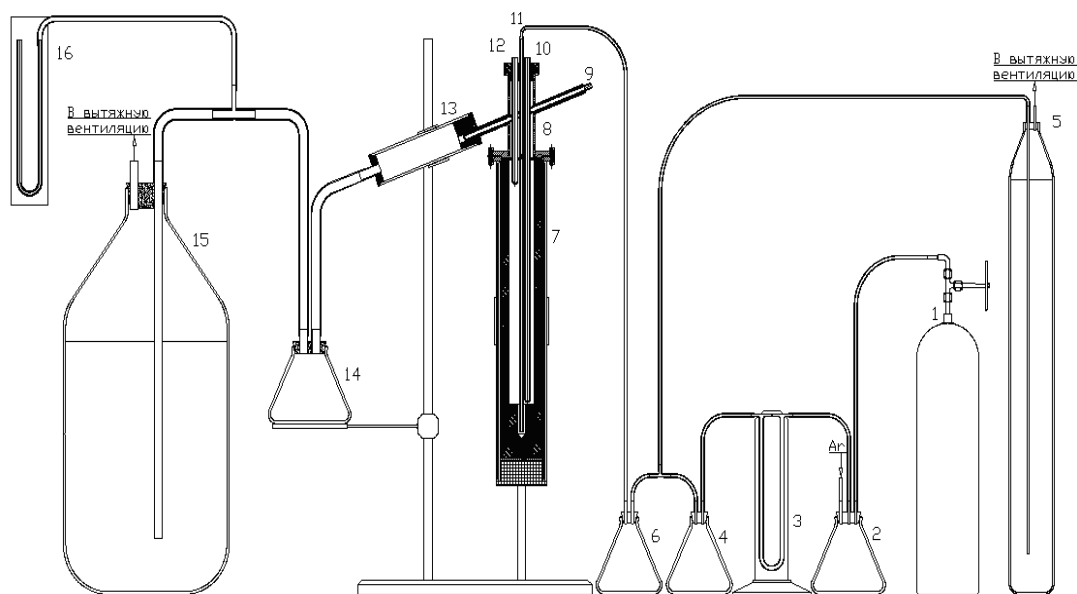


Рисунок 1 – Изменение свободной энергии Гиббса в зависимости от температуры, Дж/моль.

По результатам расчета определен температурный интервал убыли энергии Гиббса. По активности взаимодействия с хлором в присутствии углерода с образованием CO_2 оксиды, входящие в состав концентрата располагаются в следующем порядке: Nb_2O_5 - Ta_2O_5 -

$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-MnO-FeO-WO}_3\text{-ZrO}_2$. Анализ образующихся в процессе хлорирования при температурах 1023-1123 К хлоридов показал, что MnCl_2 , FeCl_2 , CaCl_2 , CrCl_3 , температура кипения которых больше температуры хлорирования, должны остаться в расплаве, другие хлориды TaCl_5 , NbCl_5 , NbOCl_3 , WO_2Cl_2 , TiCl_4 , SnCl_4 , FeCl_3 , SiCl_4 , AlCl_3 должны перейти в газовую фазу. Возможно образование WO_2Cl_2 , ZrCl_4 , имеющих близкие температуры кипения и сублимации к температурам кипения пентахлоридов тантала и ниобия.

Экспериментальная часть работы выполнена на установке, изображенной на рисунке 2.



1 – баллон с хлором; 2 – ловушка для жидкого хлора; 3 – реометр; 4 – ловушка H_2SO_4 ; 5 – гидрозатвор; 6 – ловушка; 7 – графитовый хлоратор; 8 – кварцевая голова хлоратора; 9 – нагреватель; 10 – термопары; 11 – хлороподвод; 12 – нагреватель; 13 – кварцевый конденсатор; 14 – ловушка для хлоридов; 15 – барботажный сосуд; 16 – манометр.

Рисунок 2 - Схема установки для хлорирования концентрата.

Установка представляет собой хлоратор 7 и ряд последовательно соединенных сосудов 13, 14, 15 для улавливания образующейся парогазовой смеси (ПГС) и нейтрализации хлора. Температурный контроль процесса осуществляли при помощи хромель-алюмелевых термопар и самописца ФЦЛ-575 с точностью 5 К.

В работе оценивали степень и скорость хлорирования концентрата, а также степени перехода его составляющих (Ta, Nb, Ti, Fe, Mn, W, Sn) в ПГС (впоследствии конденсат) по массе и составу конденсата. По окончании опыта определяли вес расплава и его химический состав для уточнения извлечения составляющих танталито-колумбитового концентрата.

В работе использованы современные приборы и методы исследований: масс-спектрометр (ICP Mass Spectrometer ELAN-9000); рентгено-флуоресцентный спектрометр (CPM-25-16-C); атомно-адсорбционный спектрометр (AAS-3, Perkin A' Analyst), фотометр (КФК-3, Spicorde M-40), атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой (Perkin-Elmer OPTIMA-3000); рентгенофазовый дифрактометр (ДРОН-4А), аналитический

грохот (Analisetete 3 FRITSCH). Подготовку проб и их анализ проводили в соответствии с ГОСТ 25702.18-83 «Концентраты редкометаллические»

В качестве среды хлорирования использовали эквимольную смесь хлоридов калия и натрия, обладающую низкой температурой плавления 931 К, небольшой плотностью 1,5 г/см³, малой вязкостью 0,5-0,6 сП и низкой теплоёмкостью 1000,9 Дж/(кг·К).

Результаты исследований химического и радиационного анализов приведены в таблицах 1 и 2, фазового и фракционного на рисунках 3, 4.

Таблица 1 - Химический состав концентратов разных месторождений, % (в пересчете на оксиды).

Компонент	Исследуемый танталито-колумбитовый концентрат, Nazareno-MG, Бразилия.	Колумбитовый концентрат месторождения Raparapana, Бразилия.	Пироклоровый концентрат месторождения Catalão 1, Бразилия.	Лопаритовый концентрат Ловозёрского горно-обогатительного комбината, Россия.
Nb ₂ O ₅	53,20	66,2	64,9	9,00
Ta ₂ O ₅	5,60	0,48	0,13	0,30
MnO	5,40	0,15	0,02	-
Fe ₂ O ₃	21,50	10,00	1,53	1,50
TiO ₂	6,78	0,10	3,72	35,37
SnO ₂	0,40	0,06	-	0,05
SiO ₂	0,40	2,48	2,72	2,00
WO ₃	0,20	-	-	0,06
CaO	2,20	-	-	5,50
P ₂ O ₅	0,18	0,13	0,3	0,20
BaO	-	-	20,61	-
Cr ₂ O ₃	1,14	-	-	-
PbO	0,50	0,15	0,28	-
Na ₂ O	1,30	-	-	7,50
Al ₂ O ₃	1,50	0,39	0,33	2,50
CuO	0,10	-	-	0,06
ZrO ₂	0,20	-	-	0,09
K ₂ O	-	-	-	0,15
TREO	-	-	-	30,00

Содержание тантала в исследуемом танталито-колумбитовом концентрате выше, чем в других типах концентратов, включая лопаритовый концентрат. По содержанию ниобия исследуемый концентрат незначительно отличается от других концентратов, но в нём ниобия в 5 раз больше, чем в лопаритовом. Концентрация железа в танталито-колумбитовом концентрате в пересчете на Fe₂O₃ ~22 %, что в 15 раз больше, чем в лопаритовом.

Эффективная радиоактивность ЕРН по данным таблицы 2 составляет 9882,29±1938,20 Бк/кг, что значительно меньше эффективной радиоактивности лопарита: 27005,03±2756,30 Бк/кг

Таблица 2 - Радиационный анализ концентрата.

Радионуклид	Удельная активность, Бк/кг	
	Исследуемый концентрат	Лопаритовый концентрат
K ₄₀	5826,35±1496,99	200±66,4
Th ₂₃₂	1648,99±224,14	20490±2056
U ₂₃₈ (Ra ₂₂₆)	21253,87±1664,76	1867±190
Итого	9882,29±1938,20	27005,03±2756,30

По данным рентгенофазового анализа (рисунок 3) в концентрате присутствуют следующие минералы: танталито-колумбит, ферберит, касситерит, ильменит и кварцит.

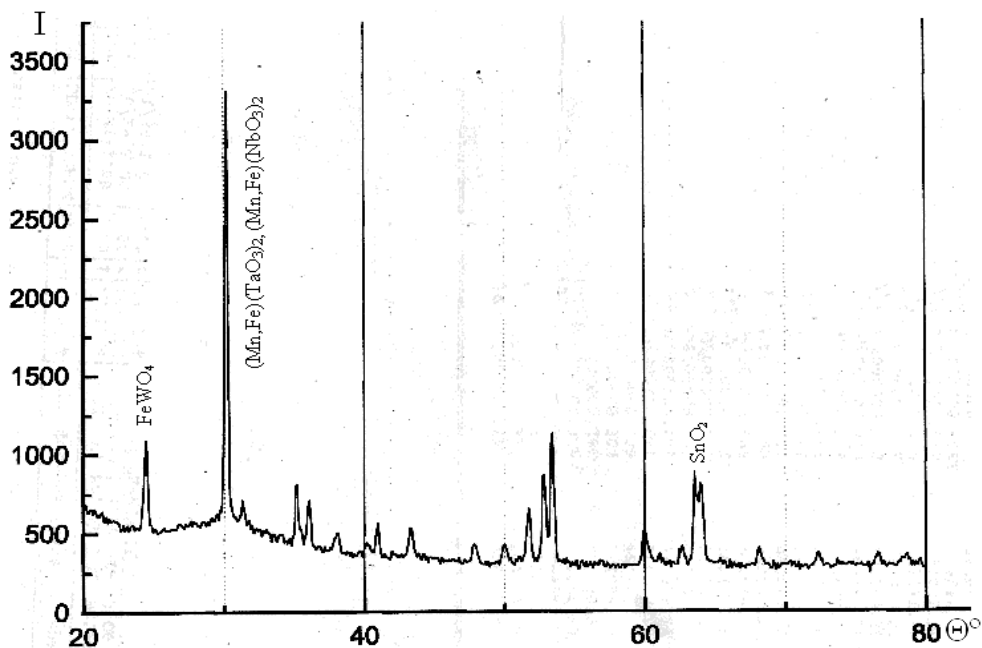


Рисунок 3 – Штрих-рентгенограмма концентрата.

На основании химического и рентгенофазового анализа рассчитан минералогический состав концентрата: танталито-колумбита в котором 87 %, ферберита 5 %, касситерита 2 %, ильменита 4 %, кварцита 1 %, сумма прочих минералов 1 %.

Концентрат, поставляемый фирмой Extrativa Metalquimica S/A, гравитационного обогащения, отличается разнообразием присутствующих в концентрате фракций в основном представлен крупными фракциями 1-2 мм. Перед хлорированием концентрат измельчили на лабораторной мельнице Pulverisette 1 FRITSCH. По данным фракционного анализа (рисунок 4) 70 % концентрата составляет фракция до 18 мкм.

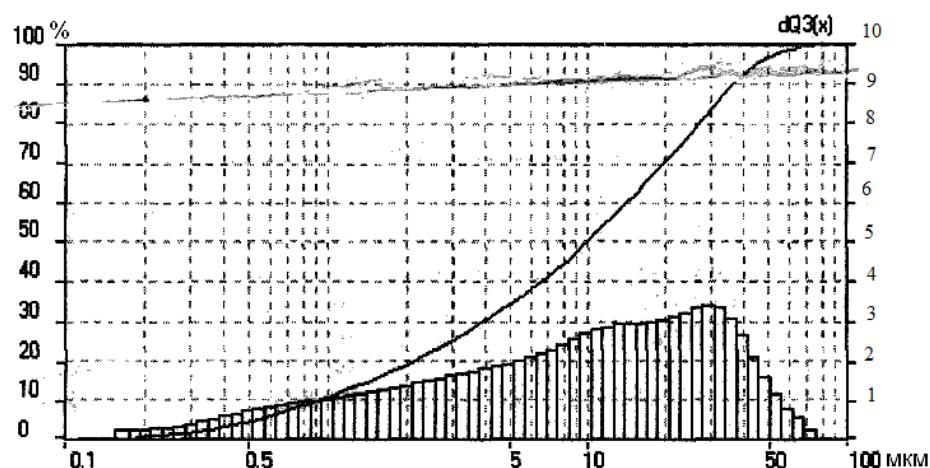


Рисунок 4 - Гистограмма используемого концентрата.

Исследовано взаимодействие танталито-колумбитового концентрата и расплава эквимольной смеси KCl-NaCl до подачи хлора в расплав, при температуре 1023-1123 К и соотношении концентрат - расплав 1:7, что равно промышленному соотношению при хлорировании лопаритового концентрата.

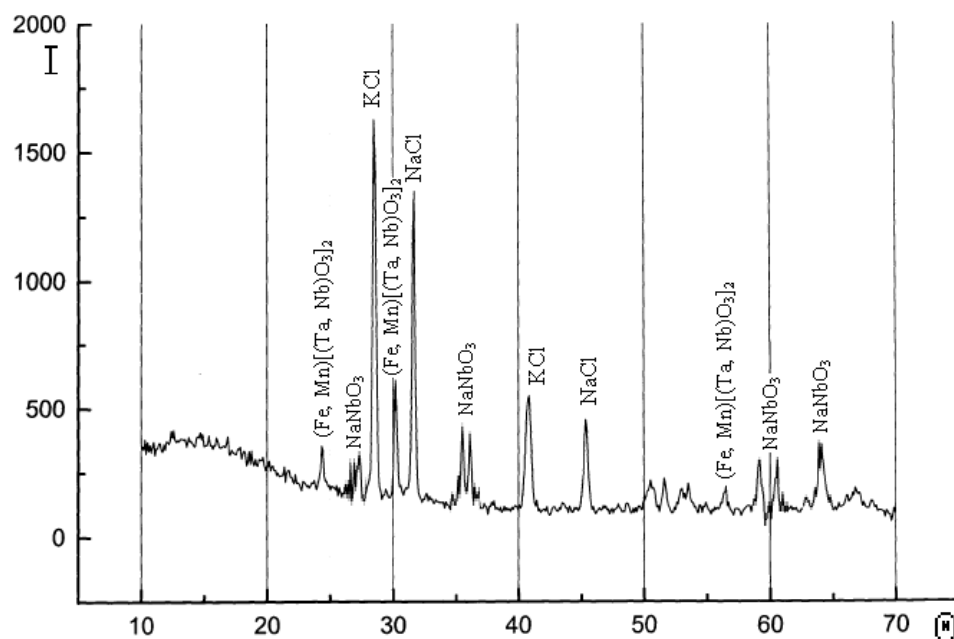


Рисунок 5 - Штрих-рентгенограмма пробы плава.

Результаты исследований фазового состава плава¹ (рисунок 5) показали, что после расплавления и достижения температур хлорирования в нём наряду с танталито-колумбитовым концентратом, хлоридами натрия и калия присутствует новое соединение NaNbO_3 . По данным химического анализа в плаве также присутствует хлористое железо. Вероятно, в плаве также может присутствовать NaTaO_3 , но его концентрация слишком мала для рентгенофазового анализа. Образование новых веществ возможно в результате взаимодействия между минералами концентрата и хлоридом натрия:

¹ Плав – твердый продукт кристаллизации расплава, содержащего компоненты шихты.

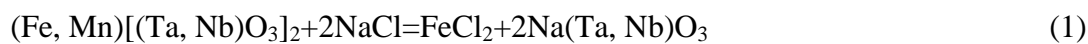


Схема протекания такой реакции приведена на рисунке 6.

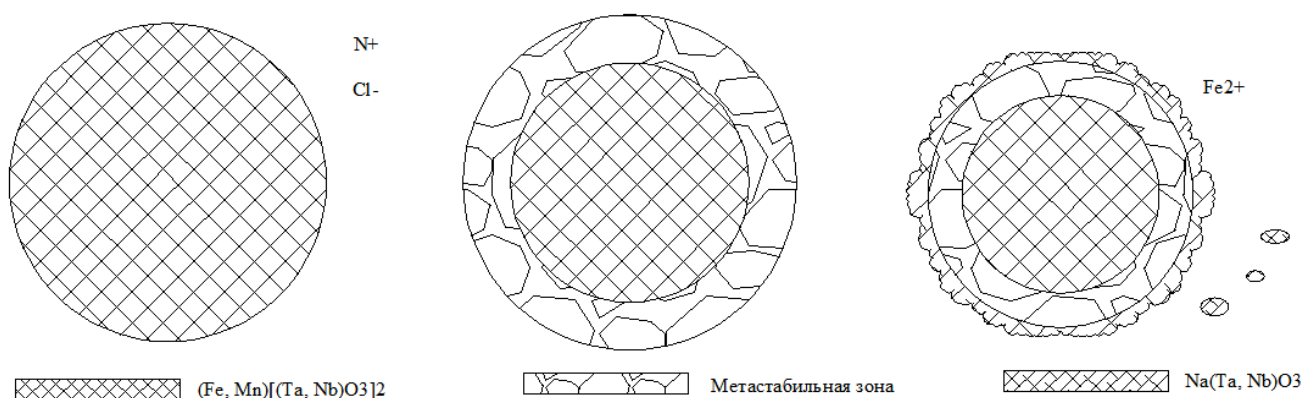


Рисунок – 6 Схема взаимодействия танталито-колумбитового концентрата с расплавом эквимольной смеси хлоридов калия и натрия.

Реакция протекает с образованием промежуточной метастабильной зоны, из которой впоследствии образуются метаниобаты и метатанталаты натрия.

Кроме того, в результате взаимодействия концентрата и расплава до подачи хлора происходит образование хлорирующих агентов. Образование хлорирующего агента FeCl_2 , о роли которого написано ниже, может привести к активации процесса хлорирования танталито-колумбитового концентрата в расплаве солей.

Для оценки влияния температуры на скорость и степень хлорирования танталито-колумбитового концентрата и степени перехода его составляющих в конденсат проведено хлорирование при температурах 1023 К, 1073 К, 1123 К.

В конденсате преобладают в основном хлориды тантала, хлориды и оксихлориды ниобия (таблица 3).

Таблица 3 – Состав образующегося конденсата и плава после хлорирования, %.

Продукт	TaCl_5	NbCl_5	NbOCl_3 ²	TiCl_4	FeCl_3	MnCl_2	WOCl_4	SnCl_4
T=1023 K.								
Конденсат								
1-ая проба	0,02	1,37	92,96	0,49	1,07	0,06	0,38	0,09
2-ая проба	0,54	1,03	74,01	0,20	1,43	0,06	0,05	0,09
3-ая проба	0,54	1,23	88,40	0,24	1,43	0,08	0,02	0,09
4-ая проба	0,06	1,23	88,40	0,24	1,43	0,08	0,02	0,09
Плав после хлорирования	0,82	5,50		4,43	5,23	0,58	0,10	0,15
T=1073 K.								
Конденсат								
1-ая проба	3,16	6,15	78,34	0,24	1,43	0,03	0,02	0,09
2-ая проба	3,65	5,97	76,07	1,46	5,71	0,14	0,29	0,09
3-ая проба	7,05	6,09	77,66	0,19	0,71	0,06	0,05	0,09
4-ая проба	7,05	6,09	77,66	0,19	0,71	0,06	0,05	0,09
Плав после хлорирования	0,61	1,45		5,18	6,04	0,68	0,05	0,14

² Содержание NbOCl_3 определяли по массе остатка после растворения конденсата в обезвоженном спирте.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
T=1123 K.								
Конденсат								
1-ая проба	3,17	6,16	78,58	0,24	1,43	0,03	0,02	0,09
2-ая проба	3,66	5,98	76,29	1,46	5,73	0,14	0,29	0,09
3-ая проба	7,07	6,11	77,89	0,20	0,72	0,06	0,05	0,09
Плав после хлорирования	0,37	0,21		4,52	5,02	0,61	0,11	0,11

Концентрации марганца, вольфрама и олова в конденсате при температуре 1023, 1073 К незначительны. Повышение температуры хлорирования приводит к увеличению концентрации железа в конденсате.

При хлорировании концентрата в периодическом режиме можно выделить три периода процесса (рисунок 6). С повышением температуры скорость хлорирования концентрата возрастает во все периоды процесса.

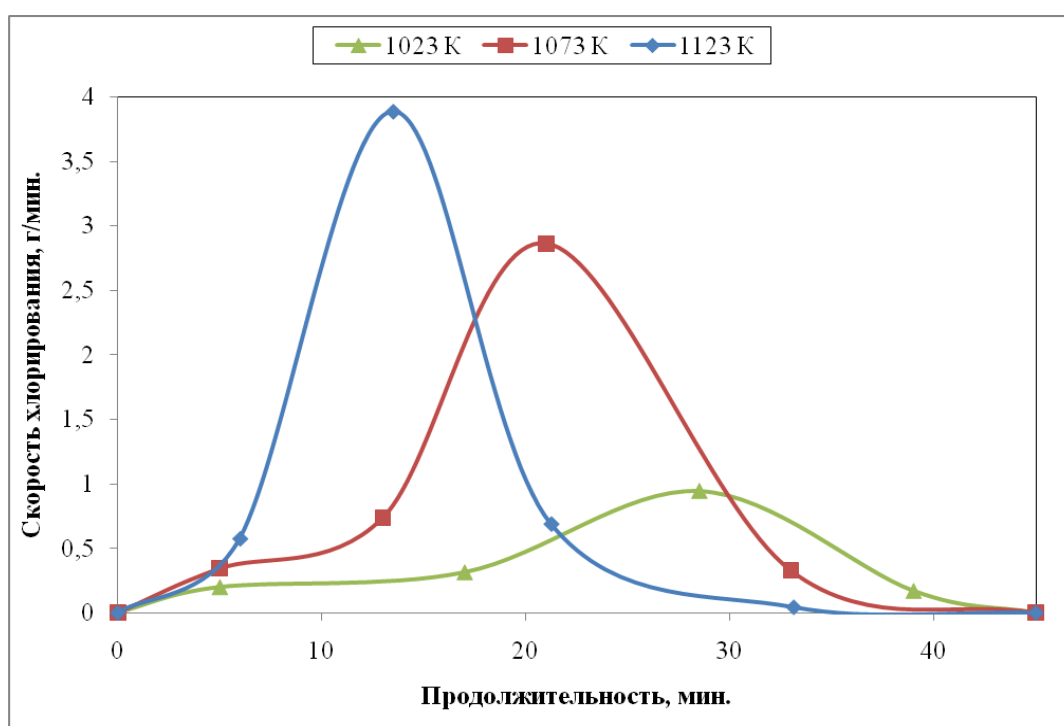
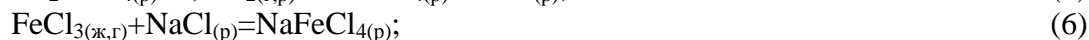
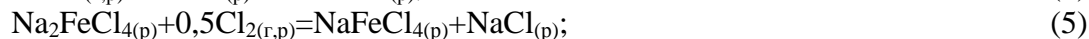
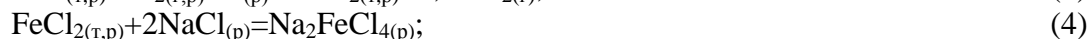
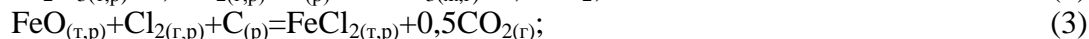
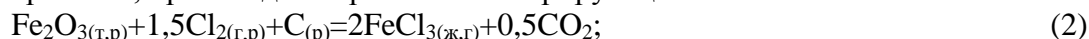


Рисунок 6 – Скорость хлорирования концентрата в зависимости от температуры хлорирования.

Начальный период – период, который характеризуется малой скоростью процесса. Образование летучих хлоридов практически не наблюдается. В этот период, как и до подачи хлора в расплав, происходит образование хлорирующих агентов:



Образование хлористого железа также возможно по реакции 1.

Интенсивное хлорирование – период, скорость хлорирования в котором максимальна. Этот период характеризуется интенсивным выделением летучих хлоридов. Химические реакции 10-14, протекающие в этот период наряду с реакциями 1-9, приведены на странице 19.

Окончание хлорирования – период, который характеризуется уменьшением скорости процесса из-за уменьшения массы концентрата в расплаве. По данным химического анализа в плаве остается некоторое количество тантала и ниобия, большая часть железа и алюминия (скорее всего в виде комплексных соединений NaFeCl_4 , NaAlCl_4 , KFeCl_4 , KAlCl_4), а также хлориды других элементов: MnCl_2 , CaCl_2 , NaCl .

Степень хлорирования концентрата (рисунок 7) зависит от температуры процесса.

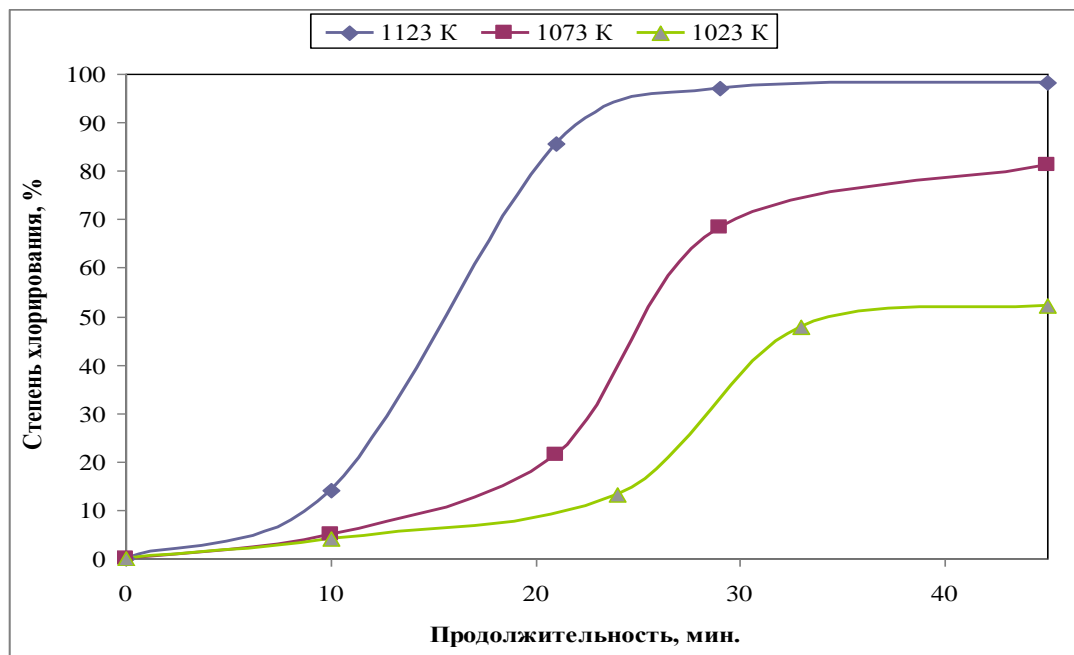


Рисунок 7 - Степень хлорирования концентрата в зависимости от температуры процесса.

При температуре 1123 К степень хлорирования концентрата близка к 100 %, при более низких температурах наблюдается торможение процесса. Образующиеся при температурах 1023-1073 К хлориды хрома и кальция блокируют поверхность частиц концентрата. Наряду с этим возможно взаимодействие пентахлоридов тантала и ниобия с хлоридами натрия и калия. Образующиеся при этом соединения типа $(\text{Na},\text{K})\text{TaCl}_6$, $(\text{Na},\text{K})\text{NbCl}_6$, $(\text{Na},\text{K})\text{NbOCl}_4$ остаются в расплаве, так как парциальные давления паров и степень диссоциации этих соединений при низких температурах небольшие.

Значение кажущейся энергии активации процесса хлорирования танталито-колумбитового концентрата в расплаве определили графическим методом по тангенсу угла наклона прямой в координатах $\lg(d\alpha/d\tau)$ от $1000/T$ (рисунок 8).

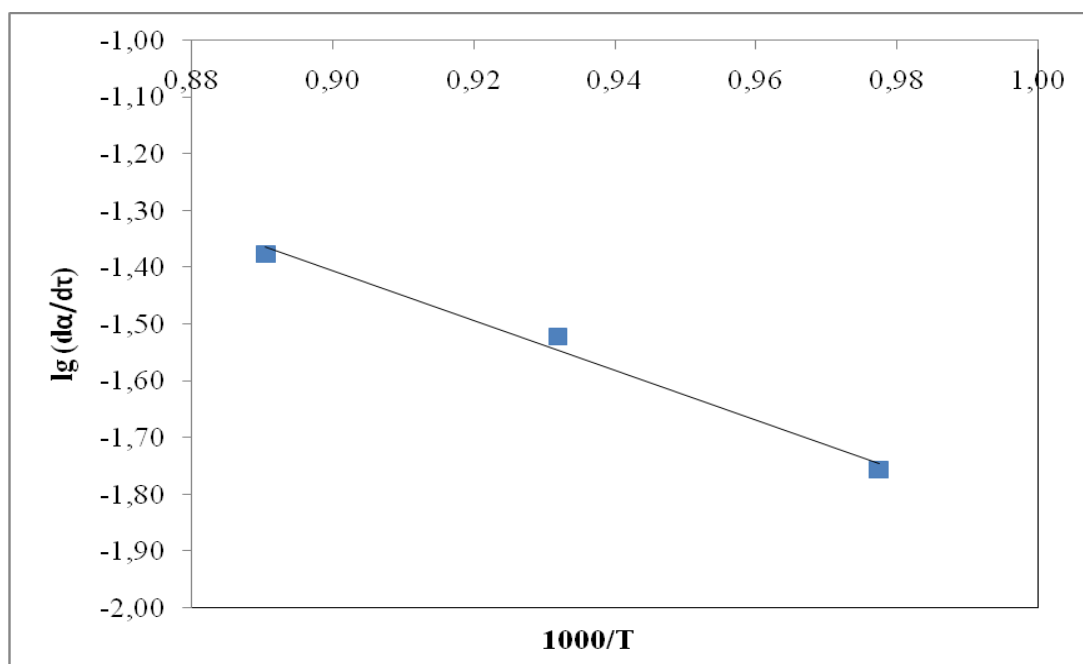


Рисунок 8 – Скорости хлорирования танталито-колумбитового концентрата в расплаве в зависимости от температуры в координатах $\lg(da/d\tau)$ от $1000/T$.

Кажущаяся энергия активации процесса равная 100,1 кДж/моль свидетельствует о протекании процесса в кинетической области.

Извлечение в конденсат составляющих концентрата увеличиваются с ростом температуры (таблица 4).

Таблица 4 – Извлечение, составляющих концентрата в конденсат в зависимости от температуры, %.

Продолжительность, мин.	Ta	Nb	Ti	Fe	Mn	W	Sn
T=1023 K.							
10	0,43	5,12	0,05	0,04	0,05	13,84	2,08
25	12,22	13,61	0,10	0,17	0,15	17,43	6,65
35	24,11	52,93	0,33	0,66	0,75	24,39	24,41
45	25,54	57,64	0,35	0,72	0,82	25,22	26,53
T=1073 K.							
10	1,70	5,61	0,03	0,07	0,03	0,99	2,53
20	8,21	23,74	0,68	1,01	0,50	43,95	10,96
30	43,87	76,14	0,92	1,34	1,04	62,67	34,83
45	53,61	90,45	0,99	1,43	1,19	67,78	41,35
T=1123 K.							
10	4,81	15,91	0,09	0,20	0,08	0,28	7,18
20	59,32	87,32	2,89	4,25	0,49	18,88	43,66
30	67,90	98,45	2,95	4,33	0,62	19,33	49,41
45	67,90	98,45	2,95	4,33	0,62	19,33	49,41

Извлечение ниобия и тантала в конденсат выше, чем у других составляющих концентрата. Несмотря на повышение температуры хлорирования, основная часть железа ~95 % осталась в расплаве в виде комплексов $(Na,K)FeCl_4$, однако по данным таблицы 3 его

содержание в конденсате составляет 1-5 %, что потребует последующей солевой очистки ПГС в солевом оросительном фильтре.

Калориметрическим методом определен и рассчитан тепловой эффект хлорирования 1 кг танталито-колумбитового концентрата с учетом теплового эквивалента системы и изменения температуры хлорирования (рисунок 9) при подаче хлора в расплав, содержащий хлориды калия и натрия, пековый кокс, танталито-колумбитовый концентрат.



Рисунок 9 - Изменение температуры хлорирования при подаче хлора в расплав, содержащий хлориды калия и натрия, пековый кокс и танталито-колумбитовый концентрат.

Хлорирование танталито-колумбитового концентрата - экзотермический процесс.

Приближенный тепловой эффект в пересчёте на 1 кг концентрата равен 1124 ± 97 кДж при 1123 К, что меньше величины теплового эффекта хлорирования в расплаве 1 кг лопаритового концентрата, равного при температуре 1273 К 1993 кДж/кг.

Хлорирование танталито-колумбитового концентрата нужно вести с более высокой токовой нагрузкой на электроды промышленного хлоратора.

В третьей главе приведены результаты исследований влияния железа на скорость и степень хлорирования танталито-колумбитового концентрата и обоснование механизма его воздействия на процесс хлорирования в расплаве.

Танталито-колумбитовый концентрат представляет собой изоморфную смесь ниобатов, танталатов железа и в меньшей степени марганца. Железо находится в концентрате в степени окисления +2 и +3, его содержание в пересчёте на Fe_2O_3 составляет 21,5 %. В связи с этим представляет интерес влияние железа на процесс хлорирования танталито-колумбитового концентрата в расплаве солей.

Для изучения влияния железа на степень хлорирования танталито-колумбитового концентрата проведены эксперименты при варьировании его концентрации в расплаве 5, 10, 15 % в пересчёте на FeCl_2 . По результатам предыдущих исследований содержание железа в

плаве после хлорирования танталито-колумбитового концентрата в пересчете на FeCl_2 составляло 4-4,2 %.

Хлорирование проводили при температуре 1023 К.

В конденсате преобладают в основном хлориды тантала, хлориды и оксихлориды ниобия (таблица 5).

Таблица 5 – Состав образующегося конденсата и плава после хлорирования, %.

Продукт	TaCl ₅	NbCl ₅	NbOCl ₃	TiCl ₄	FeCl ₃	MnCl ₂	WOCl ₄	ZrCl ₄	SnCl ₄
Без введения в расплав FeCl_2 .									
Конденсат									
1-ая проба	0,02	1,37	92,96	0,49	1,07	0,06	0,38		0,09
2-ая проба	0,54	1,03	74,01	0,20	1,43	0,06	0,05		0,09
3-ая проба	0,54	1,23	88,40	0,24	1,43	0,08	0,02		0,09
4-ая проба	0,06	1,23	88,40	0,24	1,43	0,08	0,02		0,09
Плав после хлорирования	0,82	5,50		4,43	5,23	0,58	0,10		0,15
Начальная концентрация в расплаве FeCl_2 5 %									
Конденсат									
1-ая проба	5,37	11,35	66,06	9,86	2,33	2,54	0,05	0,09	0,14
2-ая проба	3,90	12,04	70,07	11,72	1,61	0,14	0,07	0,06	0,87
3-ая проба	6,10	12,76	74,24	1,95	1,15	0,08	0,09	0,03	1,04
Плав после хлорирования	0,71	3,67		3,70	11,43	0,53	0,08	0,15	0,13
Начальная концентрация в расплаве FeCl_2 10 %									
Конденсат									
1-ая проба	5,85	6,49	77,52	2,93	5,19	0,28	0,07	0,19	0,10
2-ая проба	5,49	6,49	77,52	4,15	2,33	0,56	0,11	0,25	0,13
3-ая проба	7,56	6,49	77,52	4,39	1,86	0,11	0,11	0,06	0,09
Плав после хлорирования	0,53	0,93		3,74	18,03	0,49	0,04	0,13	0,08
Начальная концентрация в расплаве FeCl_2 15 %.									
Конденсат									
1-ая проба	5,37	5,91	75,38	2,44	3,22	0,56	0,03	0,19	0,19
2-ая проба	7,56	6,45	82,23	3,03	2,86	1,13	0,05	0,25	0,17
3-ая проба	5,49	8,96	64,25	1,46	1,43	0,28	0,05	0,06	0,05
Плав после хлорирования	0,35	0,74		3,54	24,60	0,42	0,08	0,12	0,05

Содержание хлоридов других элементов незначительно. Несмотря на высокую начальную концентрацию железа в расплаве его содержание в конденсате практически не изменилось и составляет 1-5 %.

Установлено, что увеличение концентрации железа в расплаве приводит к росту степени хлорирования танталито-колумбитового концентрата (рисунок 10).

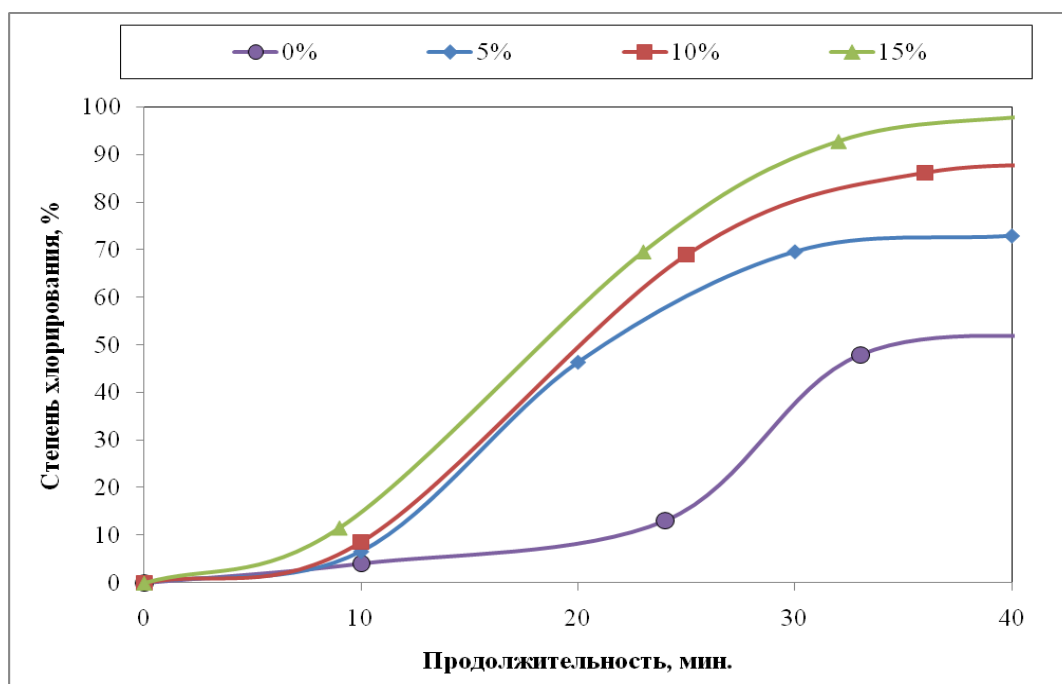


Рисунок 10 – Степень хлорирования концентрата в зависимости от исходной концентрации хлористого железа в расплаве.

Продолжительность начального периода почти в 2 раза меньше, чем продолжительность начального периода при хлорировании концентрата при той же температуре 1023 К без добавок хлористого железа. Это косвенно подтверждает то, что в начальный период хлорирования происходит образование и накопление хлорирующих агентов. Присутствие железа в расплаве увеличивает скорость хлорирования во все периоды процесса хлорирования танталито-колумбитового концентрата.

Увеличение концентрации хлористого железа до 15 % в расплаве позволило увеличить извлечение тантала в конденсат до 63 %, ниобия до 93 %, что на 37 % и 36 % больше по сравнению с хлорированием при той же температуре без добавок железа.

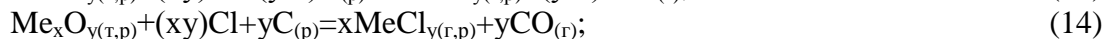
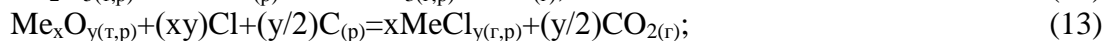
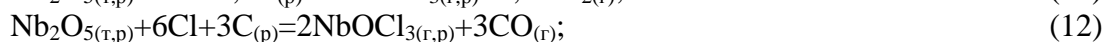
Таблица 6 – Извлечение в конденсат составляющих концентрата в зависимости от исходной концентрации железа, %.

Продолжительность, мин.	Ta	Nb	Ti	Fe	Mn	W	Zr	Sn
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Без введения FeCl ₂ .								
10	0,43	5,12	0,05	0,04	0,05	13,84		2,08
25	12,22	13,61	0,10	0,17	0,15	17,43		6,65
35	24,11	52,93	0,33	0,66	0,75	24,39		24,41
45	25,54	57,64	0,35	0,72	0,82	25,22		26,53
FeCl ₂ 5 %								
10	3,83	6,89	1,75	0,15	3,44	2,70	0,46	0,54
20	17,76	43,45	12,13	0,68	4,39	22,50	2,00	17,44
30	33,00	70,56	13,34	0,94	4,79	41,10	2,54	31,63
FeCl ₂ 10 %								
10	5,43	10,24	0,67	0,44	0,50	5,20	1,20	5,30
25	41,08	81,92	7,37	1,83	7,45	65,50	12,42	51,40
40	48,10	92,16	8,38	1,99	7,65	74,10	12,82	55,80

1	2	3	4	5	6	7	8	9
FeCl ₂ 15 %								
10	6,70	12,57	0,76	0,37	1,34	3,5	1,62	13,00
25	49,21	74,26	4,98	1,85	13,37	24,43	11,33	66,20
30	62,92	93,30	5,89	2,18	14,70	33,60	12,40	73,30

Основная часть железа 97,8 % осталось в расплаве, за счет образования комплексов типа (Na,K)FeCl₄.

В работе применительно к хлорированию в расплаве рассмотрены три возможных варианта протекания процесса в присутствии углерода: хлорирование газообразным хлором, что маловероятно в условиях расплавленного хлорирования; хлорирование растворенным хлором; хлорирование активным хлором, образующимся в процессе диссоциации FeCl₄⁻. В период интенсивного хлорирования, когда количество хлорирующего агента достаточно, наряду с реакциями 1-9 протекают следующие:



Где Me – Ta, Nb, Ti и другие составляющие концентрата.

Для определения наиболее вероятного варианта протекания процесса был проведен расчёт удельного количества растворенного хлора, диффундирующего через расплав к частице минерала, и удельного количества хлора, транспортируемого через расплав при помощи иона FeCl₄⁻, при различном содержании железа в расплаве по уравнению Левича.

Расчёт показал, что при концентрации хлористого железа в расплаве 5 % ионом FeCl₄⁻ будет транспортироваться в 12 раз больше хлора, чем растворенным; при концентрации хлористого железа 10 % в 24 раза; при концентрации хлористого железа 15 % в 36 раз.

Таким образом, при содержании хлорного железа в расплаве более 5 % большая часть хлора транспортируется ионом FeCl₄⁻, который диссоциирует с образованием активного хлора и хлорирование тантала и ниобия протекает при помощи активного хлора по реакциям 10-14.

В четвертой главе приведены результаты исследований хлорирования смеси танталито-колумбитового и лопаритового концентратов, результаты математической обработки полученных экспериментальных данных

Основное количество танталовой и ниобиевой продукции в России производят из лопаритового концентрата, используя процесс хлорирования. Представляет интерес исследовать совместное хлорирование танталито-колумбитового и лопаритового концентратов. Состав концентратов приведен в таблице 1. Хлорирование смеси танталито-колумбитового и лопаритового концентратов проводили в соотношении 1:1 при температурах 1023 К, 1073 К и 1123 К. По мнению специалистов ФГУП «Гиредмет» данное весовое соотношение обеспечит наименьшую продолжительность совместной технологической переработки танталито-колумбитового и лопаритового концентратов от вскрытия до получения готовой продукции.

В конденсате так же, как и в предыдущих сериях опытов, преобладают в основном хлориды тантала и хлориды, оксихлориды ниобия (таблица 1).

Таблица 7 – Состав конденсата, %.

Продукт	TaCl ₅	NbCl ₅	NbOCl ₃	TiCl ₄	FeCl ₃	MnCl ₂	WOCl ₄	ZrCl ₄	SnCl ₄
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Температура 1023 К									
Конденсат 1-ая проба	1,76	1,23	88,41	5,64	1,22	0,06	1,21	0,10	0,72

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2-ая проба	8,96	1,31	83,73	9,06	1,63	0,04	1,13	0,04	0,72
3-ая проба	14,64	1,09	78,14	7,30	2,30	0,07	0,93	0,05	0,85
Температура 1073 К									
Конденсат									
1-ая проба	4,90	12,97	62,02	4,62	5,83	0,04	0,66	0,08	0,72
2-ая проба	9,33	15,82	63,03	6,01	2,98	0,04	0,86	0,08	0,67
3-ая проба	14,12	12,72	50,67	6,47	11,52	0,06	1,46	0,08	0,72
Температура 1123 К									
Конденсат									
1-ая проба	2,68	1,57	93,91	2,77	2,71	0,06	1,25	0,09	0,85
2-ая проба	13,86	1,36	76,07	7,49	4,74	0,55	0,56	0,08	0,77
3-ая проба	2,45	9,89	78,82	11,09	2,03	0,03	0,73	0,09	1,23

Стоит отметить, что в конденсате почти в 5-6 раз увеличилась доля тетрахлорида титана, основным источником которого служит лопаритовый концентрат.

С увеличением температуры, степень и скорость хлорирования смеси концентратов увеличивается (рисунки 11, 12).

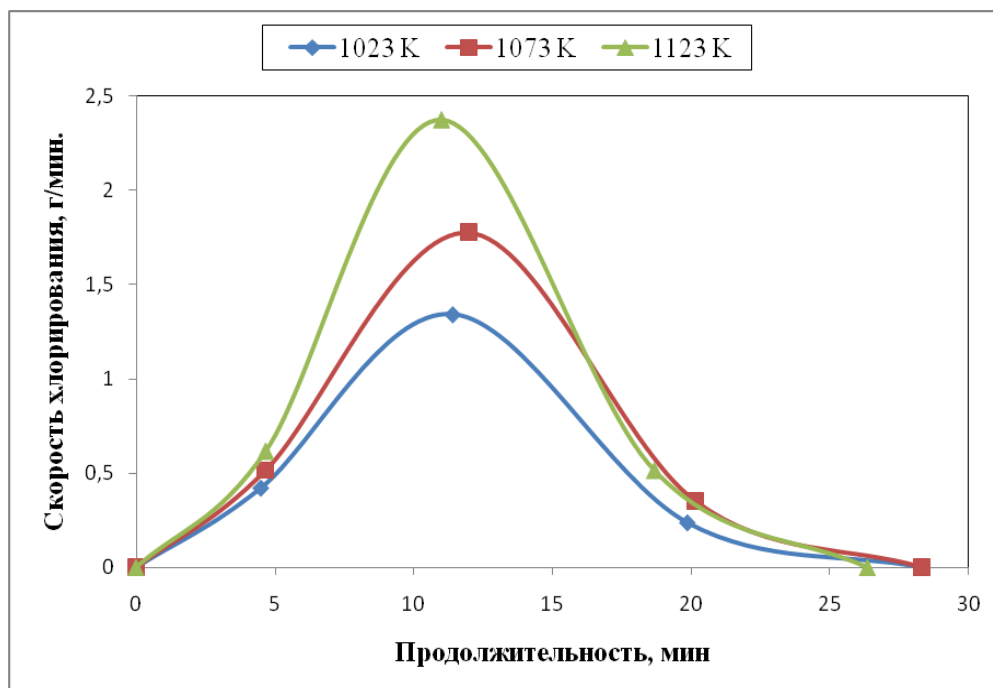


Рисунок 11 – Скорость хлорирования смеси концентратов в зависимости от температуры хлорирования.

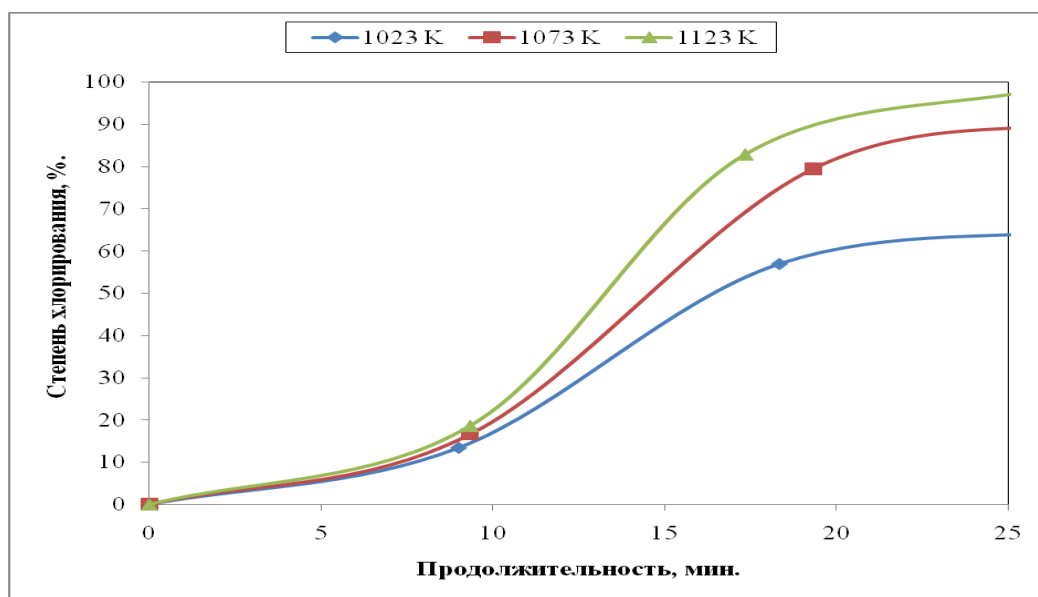


Рисунок 12 – Степень хлорирования смеси концентратов в зависимости от температуры хлорирования.

Степень хлорирования составила 65,4 % при 1023 К; 91,2 % при 1073 К; 99 % при 1123 К. Увеличение степени и скорости хлорирования обусловлено синергетическим эффектом - взаимным влиянием металлов с переменной степенью окисления: железа, присутствующего в основном в танталито-колумбитовом концентрате, и церия, вносимого лопаритовым концентратом. Церий обладает в расплавах хлористых солей валентным переходом $\text{Ce}^{+3} \leftrightarrow \text{Ce}^{+4}$, что позволяет ему наряду с железом быть активным переносчиком хлора. Присутствие ионов церия увеличивает степень и скорость хлорирования танталито-колумбитового концентрата, а высокая концентрация железа в свою очередь влияет на степень и скорость хлорирования лопаритового концентрата.

Извлечение тантала и ниобия в конденсат выше, чем при хлорировании танталито-колумбитового концентрата при тех же температурах (таблица 8).

Таблица 8 – Извлечение в конденсат составляющих смеси концентратов в зависимости от температуры, %.

Продолжительность, мин.	Ta	Nb	Ti	Fe	Mn	W	Zr	Sn
T=1023 K								
10	2,10	13,91	10,63	0,35	0,17	19,43	1,25	5,12
20	36,34	53,55	54,83	1,70	0,52	56,49	2,78	21,60
30	55,22	60,04	59,11	2,10	0,63	60,73	3,15	25,37
T=1073 K								
10	7,10	12,89	17,36	1,36	0,09	6,07	0,96	4,57
20	53,61	82,66	69,34	4,70	0,54	42,97	4,61	24,76
30	68,28	94,18	76,81	6,83	0,64	54,28	5,28	28,29
T=1123 K								
10	7,40	18,29	17,13	1,28	0,25	9,61	1,58	7,30
20	82,68	85,64	71,04	7,23	6,64	30,81	5,30	30,87
30	86,68	99,37	90,39	7,77	6,73	38,35	6,41	40,59

Это обусловлено увеличением общей степени хлорирования смеси концентратов, о причинах которой написано выше, а также увеличением объема тетрахлорида титана, который способствует выносу компонентов ПГС из расплава.

Определен оптимальный температурный интервал хлорирования смеси концентратов, который составляет 1073-1123 К, что на 200° ниже температуры хлорирования лопаритового концентрата, равной 1273-1323 К. Это позволит, исходя из практики расплавного хлорирования, увеличить срок службы хлоратора на 35-40 %.

Представленные экспериментальные данные по степени и скорости хлорирования танталито-колумбитового концентрата, а также смеси танталито-колумбитового и лопаритового концентратов для математического описания процесса подвергли математической аппроксимации. Каждому периоду процесса подобрали полиномиальное уравнение, которое можно выразить общей формулой:

$$y = c_0 + c_1 \cdot x + c_2 \cdot x^2 + \dots + c_n \cdot x^n \quad (1)$$

Где: y – степень или скорость хлорирования, x – продолжительность хлорирования, c – численные коэффициенты многочлена.

Для более подробного описания процесса использовали полиномы третьей степени, общий вид которых можно выразить формулой:

$$y = c_0 + c_1 \cdot x + c_2 \cdot x^2 + c_3 \cdot x^3 \quad (2)$$

Основным критерием точность подбора уравнения служит коэффициент достоверности аппроксимации R^2 . Чем ближе R^2 к единице, тем точнее выбранное уравнение описывает процесс.

Математическую аппроксимацию проводили при помощи Microsoft Office Excel 2007.

В таблице 9 приведены результаты математической обработки степени и скорости хлорирования танталито-колумбитового концентрата и его смеси с лопаритовым.

Таблица 9 – Результаты математической аппроксимации степени и скорости хлорирования танталито-колумбитового концентрата в зависимости от температуры.

Период процесса	Времен- ной интервал	Степень хлорирования концентрата, % (а).	Скорость хлорирования концентрата, г/мин. (у)		
		Уравнение	R ²	Уравнение	R ²
Хлорирование при 1023 К.					
Начальный период	[0;33]	a=0,0004x ³ -0,0075x ² +0,1006x-0,0385	0,997	y=0,000003x ³ -0,001x ² +0,0119x	0,983
Интенсивное хлорирование	[33;42]	a= -0,0157x ³ +5,8878x ² -219,54x+26,957	0,996	y= -0,0072x ³ +0,8011x ² -29,474x+357,71	1
Окончание хлорирования	[42;52]	a=0,0046x ³ -0,666x ² +32,638x-495,96	0,998	y=0,0025x ³ -0,3714x ² +17,703x-273,55	1
Хлорирование при 1073 К.					
Начальный период	[0;21]	a=0,0027x ³ -0,1182x ² +2,4716x	0,995	y=0,0003x ³ -0,0173x ² +0,24932x	0,937
Интенсивное хлорирование	[21;29]	a= -0,0134x ³ +0,8527x ² -10,886x	0,992	y= -0,0025x ³ +0,148x ² -1,989x	0,985
Окончание хлорирования	[29;45]	a=0,0004x ³ -0,0705x ² +4,2064x	0,993	y=0,0001x ³ -0,0227x ² +0,744x	0,998
Хлорирование при 1123 К.					
Начальный период	[0;10]	a=0,0179x ³ -0,1757x ² +1,4103x-0,0678	1	y=0,0017x ³ -0,0162x ² +0,1362x+0,0069	1
Интенсивное хлорирование	[10;21]	a= -0,0321x ³ +1,5146x ² -16,349x+58,597	1	y= -0,0047x ³ +0,2077x ² -2,4489x+9,8909	1
Окончание хлорирования	[21;45]	a=0,003x ³ -0,3377x ² +12,583x-56,388	0,997	y= -0,001x ³ +0,1168x ² -4,747x+63,799	0,984
Хлорирование смеси концентратов при температуре 1123 К.					
Начальный период	[1;9]	a=0,0055x ² +0,1093x+0,0295	0,998	y=0,0798x ² +0,6732x+0,4331	0,994
Интенсивное хлорирование	[9;19]	a=-0,0122x ² +0,7208x-4,1422	0,993	y=0,015x ² +4,5137x-30,252	0,998
Окончание хлорирования	[19;28]	a=-0,0231x ² +0,6524x+0,6061	0,998	y=0,0549x+0,998+3,297x+15,708	0,992

Полученные результаты представляют собой исходные данные для построения программ алгоритмов работы задатчиков и контролеров для автоматизации процессов хлорирования (задатчик будет определять оптимальную нагрузку на нагревательные

элементы хлоратора), солевой очистки (задатчик будет определять оптимальный расход азота для создания солевого тумана), конденсации (задатчик будет определять оптимальный расход воды для охлаждения ПГС, скорость вращения царг в конденсационных камерах). Данные уравнения позволяют с достаточной точностью спрогнозировать, как будет меняться объём парогазовой смеси с течением времени при проведении хлорирования танталито-колумбитового концентрата в зависимости от температуры процесса, исходной концентрации хлористого железа в расплаве, а также как будет протекать хлорирование танталито-колумбитового концентрата и его смеси с лопаритовым концентратом в соотношении 1:1 в зависимости от температуры процесса.

В пятой главе приведены результаты укрупнено-лабораторного хлорирования, рекомендованная технологическая схема совместной переработки танталито-колумбитового и лопаритового концентратов и её описание, рассчитано извлечение.

Укрупнено-лабораторное хлорирование смеси танталито-колумбитового и лопаритового концентратов в расплаве эквимольной смеси хлоридов калия и натрия было проведено на Химико-металлургическом заводе имени Юдина в г. Подольске. В ходе укрупненного хлорирования было переработано 10 кг смеси танталито-колумбитового и лопаритового концентратов в соотношении 1:1. Температура хлорирования составила 1123 К.

Извлечение тантала составило 87 %, ниобия 99 %.

По результатам проведенного укрупненного испытания удельные нормы расхода сырья и вспомогательных материалов на 1 кг смеси концентратов составили: хлор 1,1 кг, пекового кокса 0,1 кг. Расход азота составил 60 дм³, удельный расход электроэнергии – 4 кВт/час. При хлорировании лопаритового концентрата расход хлора на 1 кг концентрата составляет 1,3 кг, пекового кокса 0,13 кг, 65 дм³ азота и 3,5 кВт час электроэнергии. Сопоставление удельных норм расходов сырья и вспомогательных материалов, показывают, что с технологической точки зрения выгодно хлорировать смесь танталито-колумбитового и лопаритового концентратов.

На основании сравнительного анализа предложенной схемы совместной переработки танталито-колумбитового и лопаритового концентратов хлорированием в расплаве с схемой совместной переработки лопаритового и танталито-колумбитового концентрата, разработанной в ОАО «Гиредмет» и частично опробованной на СМЗ, предусматривающую предварительную щёлочно-кислотную переработку с целью удаления Fe, W, Zr, Sn. После щелочно-кислотной обработки полученная смесь оксидов тантала и ниобия подшихтовывается к лопаритовому концентрату. По первой технологической схеме, изображенной на рисунке 13, предлагается хлорирование смеси танталито-колумбитового и лопаритового концентрата в соотношении 1:1.



Рисунок 13 - Технологическая схема совместной переработки танталито-колумбитового и лопаритового концентратов без предварительной щелочно-кислотной обработки.

К преимуществам технологической схемы совместной переработки танталито-колумбитового и лопаритового концентрата без предварительной щелочно-кислотной обработки следует отнести отсутствие капитальных затрат на проектирование, строительство и оборудование отделения щелочно-кислотной обработки танталито-колумбитового концентрата; меньшее количество слабокислых стоков, которые необходимо утилизировать; сквозное извлечение тантала по технологической схеме, представленной на рисунке 13 на 5 % больше, чем по технологической схеме с предварительной щелочно-кислотной обработкой; дополнительная переработка 1000 т танталито-колумбитового концентрата позволит получить 50 тонн пентаоксида тантала и 500 тонн пентаоксида ниобия.

Исходя из выше перечисленного в качестве оптимальной схемы совместной переработки танталито-колумбитового и лопаритового концентратов предлагается схема, без предварительной щелочно-кислотной обработки танталито-колумбитового концентрата.

Выводы.

1. Анализ научной литературы выявил, что данные по хлорированию танталито-колумбитового концентрата в расплаве хлористых солей отсутствуют.
 2. Термодинамический расчёт реакций хлорирования компонентов танталито-колумбитового концентрата показал, что в интервале температур 537 – 1273 К протекание реакций возможно с образованием CO_2 и CO . Наибольшая убыль энергии Гиббса характерна для всех реакций в интервале температур 1023-1123 К.
 3. Впервые исследован процесс хлорирования танталито-колумбитового концентрата в расплаве эквимольной смеси хлоридов калия и натрия и установлено, что до подачи хлора в расплаве происходит взаимодействие хлорида натрия и концентрата с образованием, метаниобатов и возможно метатанталатов натрия, а также хлористого железа, что способствует повышению скорости и степени хлорирования танталито-колумбитового концентрата.
 4. Изучено влияние температуры на хлорирование танталито-колумбитового концентрата. Показано, что скорость и степень хлорирования концентрата возрастает с увеличением температуры. Извлечение в конденсат ниобия и тантала больше, чем у других составляющих танталито-колумбитового концентрата и его смеси с лопаритовым.
 5. Определена кажущаяся энергия активации хлорирования в интервале температур 1023-1123 К танталито-колумбитового концентрата в расплаве, равная 100 кДж/моль, что свидетельствует о протекании процесса в кинетической области.
 6. Измерен и по экспериментальным данным оценен приближенный тепловой эффект хлорирования 1 кг танталито-колумбитового концентрата. Процесс хлорирования – экзотермический процесс. Тепловой эффект хлорирования 1 кг танталито-колумбитового концентрата при температуре хлорирования равен при 1123 К 1068 ± 97 кДж, что примерно в 2,5 раза меньше теплового эффекта хлорирования 1 кг лопаритового концентрата при температуре 1273 К.
 7. Изучено влияние исходной концентрации хлористого железа на скорость и степень процесса хлорирования, а также извлечения в конденсат составляющих концентрата. Установлено, что скорость и степень хлорирования концентрата при температуре 1023 К возрастает с увеличением исходного содержания хлористого железа в расплаве. Рассчитано удельное количество растворенного хлора, диффундирующего через расплав к частице минерала, а также удельное количество хлора, транспортируемое через расплав при помощи иона FeCl_4^- , при различной исходной концентрации хлористого железа в расплаве. При содержании хлорного железа в расплаве более 5 % часть хлора транспортируется ионом FeCl_4^- и хлорирование протекает с участием активного хлора.
 8. Изучено влияние температуры на скорость и степень процесса хлорирования смеси танталито-колумбитового и лопаритового концентратов, а также составляющих концентратов. Выявлен синергетический эффект при хлорировании смеси танталито-колумбитового и лопаритового концентратов в расплаве. Степени хлорирования смеси концентратов составили при 1023 К 65,34 %; при 1073 К 87,94 %; при 1123 К 99,01 %, что выше степеней хлорирования танталито-колумбитового концентрата при этих температурах.
 9. Проведена математическая обработка экспериментальных данных. Полученные результаты представляют собой исходные данные для построения программ алгоритмов работы задатчиков и контролеров для автоматизации процессов хлорирования концентратов.
 10. На опытной базе “ХМЗ имени Юдина” проведено укрупнено-лабораторное хлорирование смеси танталито-колумбитового и лопаритового концентратов. Прямое извлечение тантала в конденсат ПГС составило 87,5 %, ниобия 99,5 %. Определены удельные нормы расхода хлора, пекового кокса, аргона и электричества.
- Рекомендована технология совместной переработки танталито-колумбитового и лопаритового концентратов, которая позволит без дополнительных капитальных затрат на

проектирование и строительство увеличить масштабы производства танталовой и ниобиевой продукции.

Список опубликованных работ.

1. Петухов М.А., Ракова Н.Н., Чуб А.В. / Исследование процесса хлорирования танталито-колумбитового концентрата // Известия вузов цветная металлургия № 3, 2007, с.36-45.
2. Петухов М.А., Ракова Н.Н. / Хлорирование в технологии цветных металлов // Технология металлов №, 2008, с.9-18.
3. Петухов М.А., Соколюк Г.И., Чуб А.В. / Хлорирование альтернативного тантал-ниобий содержащего сырья // Труды международной конференции молодых специалистов - ВМСПО – Ависма, г. Березники 2007, .
4. Петухов М.А., Ракова Н.Н. / Хлорирование танталито-колумбитового концентрата / Металлургия цветных металлов. Проблемы и перспективы // Сборник тезисов докладов международной научно-практической конференции - МИСИС, г. Москва 2009, с.88.
5. Петухов М.А., Ракова Н.Н. / О возможном механизме хлорирования танталито-колумбитового концентрата / Металлургия цветных металлов. Проблемы и перспективы // Сборник тезисов докладов международной научно-практической конференции - МИСИС, г. Москва 2009, с.89.
6. Ноу-хау № 28-341-2009 ОИС от 19.11.2009 Петухов М.А., Ракова Н.Н. / Математическое прогнозирование изменения скорости и степени процесса хлорирования танталито-колумбитового концентрата в расплаве хлористых солей – № Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва.

Благодарности.

Автор выражает глубокую признательность руководству предприятия, членам научно-технического совета и лично главному инженеру к.т.н. Мельникову Дмитрию Леонидовичу, принявших активное участие в обсуждении результатов работы.

Автор благодарит коллектив опытного цеха и заместителя начальника опытного цеха по науке Чуба Александра Васильевича, коллектив центральной заводской лаборатории и лично начальника ЦЗЛ Зальбург Людмилу Алексеевну, за оказанную помощь на всех этапах работы.