

УДК 661.888.2'3:66.06.35

## Экстракционная переработка фторидно-серноокислых растворов разложения пюмбомикролитового концентрата

С.М. Маслобоева, В.Н. Лебедев, Л.Г. Арутюнян

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН*

**Аннотация.** Проведены исследования по экстракционному выделению высокочистых соединений тантала и ниобия из фторидно-серноокислых растворов, образующихся при кислотном разложении пюмбомикролитового концентрата. Выбрана схема последовательной селективной экстракции целевых компонентов. Экстракция Ta(V) изучена на триизоамилфосфате и октанол-1 (ОКЛ-1). Показано, что ОКЛ-1 является эффективным экстрагентом как для извлечения Ta(V), так и Nb(V). Найдены оптимальные условия всех стадий экстракционного процесса, обеспечивающие высокое качество конечных продуктов ( $Ta_2O_5$ ,  $K_2TaF_7$ ,  $Nb_2O_5$ ).

**Abstract.** The paper discusses solvent extraction of high-purity tantalum and niobium compounds from fluoride-sulphuric acid solutions resulting from the acidic decomposition of plumbomicrolite concentrate, proposing a flowsheet for sequential selective extraction of target components. The extraction of Ta(V) was studied using triisooamylphosphate and octanol-1 (OCL-1). The latter has proved to be effective for extracting both Ta(V) and Nb(V). There have been selected optimal regimes for all extraction stages to provide a high quality of target products ( $Ta_2O_5$ ,  $K_2TaF_7$ ,  $Nb_2O_5$ ).

**Ключевые слова:** пюмбомикролитовый концентрат, фторидно-серноокислые растворы, экстракция, триизоамилфосфат, октанол, соединения тантала и ниобия

**Key words:** plumbomicrolite concentrate, fluoride-sulphate solutions, solvent extraction, triisooamyl phosphate, octanol, tantalum and niobium compounds

### 1. Введение

В мире наблюдается устойчивый спрос на тантало-ниобиевую продукцию, которая широко используется во многих отраслях промышленности. Вовлечение в производство новых месторождений тантало-ниобиевого сырья и разработка эффективных технологий извлечения тантала и ниобия является актуальной задачей. С целью расширения сырьевой базы редких металлов интерес представляет добыча пюмбомикролитового концентрата (ПМК) попутно с разработкой амазонита (гора Плоская, в районе Кейвского месторождения амазонитовых пегматитов на Кольском полуострове). ПМК этого месторождения характеризуется большим содержанием тантала (27-31.3 мас.%) и ниобия (10.9-14.2 мас.%), а также высоким содержанием свинца (47-60 мас.%) (Волошин, Пахомовский, 1986). Кроме того, в состав ПМК входят природные радионуклиды рядов урана-238 (0.25-0.60 мас.%) и тория-232 (0.04-0.07 мас.%). В связи с отсутствием технологии получения ценных компонентов из этого уникального сырья были изучены гидрометаллургические способы разложения ПМК (Лебедев и др., 2006; Маслобоева и др., 2007а; 2007б; 2009), позволяющие перевести тантал и ниобий в раствор, а свинец выделить в виде хорошо растворимой соли азотнокислого свинца  $Pb(NO_3)_2$ .

Данная работа посвящена разработке экстракционной технологии переработки фторидно-серноокислых растворов вскрытия ПМК с получением тантала и ниобия в качестве товарных продуктов для различных областей техники.

По данным гамма-спектрометрического анализа установлено, что раствор, получаемый в оптимальных условиях разложения ПМК (фракция  $-0.07$  мм,  $T:V_{ж}=1:3$ ,  $t=90-95^\circ C$ , расход 120 % HF и 150 %  $H_2SO_4$  от стехиометрии, время вскрытия 3 ч), радиационно безопасен и может быть направлен на экстракционное выделение тантала и ниобия.

### 2. Методы исследований

Для решения поставленной задачи был выбран метод последовательной селективной экстракции элементов: вначале – тантала из растворов кислотного разложения ПМК, после повышения кислотности рафината проводилась экстракция ниобия.

Процессы экстракции, промывки и реэкстракции изучали в периодическом режиме при комнатной температуре. В делительные воронки вводили в заданном соотношении органическую и водную фазы, смесь перемешивали в течение 5 минут и после отстаивания фазы разделяли. В рафинатах

определяли содержание тантала, ниобия и примесных элементов известными физико-химическими методами. Для анализа чистоты конечных продуктов (пентаоксидов тантала и ниобия, гексафторотанталата калия) использовали атомно-эмиссионный спектрографический анализ.

### 3. Результаты и их обсуждение

#### Экстракция тантала

Изучение экстракции тантала из фторидно-сернокислых растворов проводили на двух экстрагентах: триизоамилфосфате (ТИАФ) и октаноле-1 (ОКЛ-1).

В исследованиях использовали 70 % ТИАФ в додекане. По сравнению с трибутилфосфатом ТИАФ обладает рядом преимуществ: низкой растворимостью в воде (0.015 г/л), лучшей совместимостью с углеводородами ароматического ряда, незначительной скоростью гидролиза и радиолитического распада. Его плотность и вязкость при температуре 20°C составляют, соответственно, 947 кг/м<sup>3</sup> и 4.32·10<sup>-3</sup> Н·сек/м<sup>2</sup>. При этом ТИАФ обладает высокой экстракционной способностью по отношению к редким металлам. Исходный раствор для экстракции тантала имел состав, г/л: 185.5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 155 HF, 119.7 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 66.8 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 16.6 SnO<sub>2</sub>, 3.9 SiO<sub>2</sub>, 5.8 TiO<sub>2</sub>, 5.3 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.005 PbO. Исследования проводили при различных соотношениях объемов органической и водной фаз V<sub>о</sub>:V<sub>в</sub> при комнатной температуре.

Как видно из данных, приведенных в табл. 1, степень извлечения тантала за одну ступень при соотношении V<sub>о</sub>:V<sub>в</sub>=2.5 очень высока и составляет 99.4 %, в то время как у ниобия она равна 4.46 %. При этом достигаются высокие значения коэффициентов разделения тантала и ниобия β<sub>Ta/Nb</sub>, а также и других примесных компонентов. С ростом содержания тантала и ниобия в органической фазе при соотношениях V<sub>о</sub>:V<sub>в</sub> менее 2.5 коэффициенты разделения заметно снижаются, наиболее всего это характерно для β<sub>Ta/Si</sub>. В связи с этим получение чистых соединений тантала, по-видимому, не должно происходить в режиме максимального насыщения экстрагента.

Таблица 1. Распределение компонентов при экстракции раствором 70 % ТИАФ в додекане

V <sub>о</sub> :V <sub>в</sub>	Содержание в фазах, г/л										Извлечение, % Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Коэффициент разделения, β	
	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		TiO <sub>2</sub>		SiO <sub>2</sub>		SnO <sub>2</sub>			Ta/Nb	Ta/Si
	C <sub>о</sub>	C <sub>в</sub>	C <sub>о</sub>	C <sub>в</sub>	C <sub>о</sub>	C <sub>в</sub>	C <sub>о</sub>	C <sub>в</sub>	C <sub>о</sub>	C <sub>в</sub>			
6	15.5	1.13	2.48	51.2	0.06	6.1	0.16	2.8	0.11	16.2	99.3	283	240
2.5	38.6	0.91	2.02	61.5	0.06	5.3	0.35	3.1	0.14	15.7	99.4	1304	375
1	78.5	27.2	0.75	66.4	0.13	5.7	1.1	2.8	0.18	16.3	81.6	255	7.3
0.4	65.2	49.5	0.65	65.9	0.3	5.6	1.3	3.4	0.19	16.4	40.5	134	3.4

Из полученных результатов следует, что триизоамилфосфатом тантал может быть выделен последовательной экстракцией и отделен от ниобия и примесных элементов.

Изучена промывка танталового экстракта при различных соотношениях V<sub>о</sub>:V<sub>в</sub>=5÷10 растворами, содержащими, г/л: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 100-200; HF – 0-20; (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 50. Наиболее эффективно промывка проходит при составе промывного раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 100 и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 50 г/л и соотношении V<sub>о</sub>:V<sub>в</sub>=5.

Резэкстракцию тантала осуществляли фтористым аммонием (200 г/л), при соотношении V<sub>о</sub>:V<sub>в</sub>=0.5. За одну ступень степень извлечения составила более 98 %. Из танталсодержащего резэкстракта аммиаком была осаждена гидроокись тантала, из которой после операций сушки (100-120°C) и прокалки (1000°C) был получен пентаоксид тантала. Содержание примесей в Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> соответствовало, мас.%. Mn, Mg, Pb, Sn, Ni, Cr, V, Cu < 5·10<sup>-4</sup>; Nb, Ca < 3·10<sup>-3</sup>. Однако при этом было обнаружено более высокое содержание Fe, Ti (1÷6·10<sup>-3</sup> мас.%) и особенно Si (≥ 1·10<sup>-2</sup> мас.%). Из результатов спектрального анализа нескольких образцов Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> можно было сделать вывод, что кремний, соэкстрагируемый ТИАФ, не полностью отмывается на стадии промывки. В связи с этим были проведены опыты по обескремниванию растворов перед их экстракцией.

Как следует из распределения компонентов при экстракции ТИАФ (табл. 1), кремнефтористоводородная кислота экстрагируется с коэффициентом распределения 0.057-0.39, то есть большим, чем у всех остальных примесных компонентов, входящих в состав раствора разложения ПМК. Поэтому для получения высокочистых соединений представлялось полезным предварительное выделение кремнезема в виде малорастворимых гексафторсиликатов калия или натрия.

Для обескремнивания раствора было проведено несколько опытов, результаты которых представлены в табл. 2. Исходный раствор содержал, г/л: 176.5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 150 HF, 112.4 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 62.5 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 4.3 SnO<sub>2</sub>, 9.2 SiO<sub>2</sub>, 3.2 TiO<sub>2</sub>, 5.1 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.9 PbO. Для осаждения применяли сернокислый натрий, так как при добавлении ионов калия возможно осаждение фтортанталата калия.

Таблица 2. Экспериментальные данные по обескремниванию фторидно-сернокислого раствора разложения ПМК

№ опыта	Объем раствора, мл	Введено Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , г	% от стехиометрии	Осадок Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> , г
1	500	8	100	11.2
2	500	10	125	12.4
3	500	16	200	13.5
4	1000	20	125	28.4

Из полученных результатов следует, что увеличение количества вводимого сульфата натрия сверх стехиометрии (от 100 до 200 %) приводит к незначительному возрастанию количества выделившегося фторсиликата натрия, поэтому обескремнивание раствора для экстракции проводили при 25 % избытке осадителя. При этом были получены растворы с концентрацией SiO<sub>2</sub> – 0.1-0.3 г/л. По данным спектрального анализа пентаоксидов тантала содержание в них кремния составило <math>2 \cdot 10^{-3}</math> мас.%.  
 Таким образом, ТИАФ является эффективным экстрагентом для извлечения тантала из фторидно-сернокислых растворов разложения ПМК. Однако этот экстрагент относится к дорогостоящим и в настоящее время не выпускается нашей промышленностью.

Изучена экстракция тантала, ниобия и примесных элементов из фторидно-сернокислых растворов ОКЛ-1. Исходный раствор после его очистки от кремния имел состав, г/л: 195.5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 142 HF, 123.3 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 65.2 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 11.5 SnO<sub>2</sub>, 0.3 SiO<sub>2</sub>, 3.10 TiO<sub>2</sub>, 7.57 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.004 PbO.

Результаты проведенных опытов представлены в табл. 3. Из них очевидно, что экстракционная способность ОКЛ-1 при одинаковых соотношениях V<sub>о</sub>:V<sub>в</sub> ниже, чем 70 % ТИАФ, заметно снижаются и коэффициенты разделения тантала и ниобия β<sub>Ta/Nb</sub>. Установлено, что при последовательном трехкратном насыщении экстрагента свежей порцией исходного раствора содержание тантала в экстракте составляет 83.5 г/л, а ниобия – 4.0 г/л, то есть емкость ОКЛ-1 по танталу достаточно высокая. Из экспериментальных данных следует, что для осуществления противоточного экстракционного процесса расчетное число ступеней на стадии экстракции при соотношении V<sub>о</sub>:V<sub>в</sub>=2 составляет 4-5.

Таблица 3. Распределение компонентов при экстракции октанолом-1 из фторидно-сернокислых растворов

V <sub>о</sub> :V <sub>в</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		Извлечение, %		β <sub>Ta/Nb</sub>
	C <sub>о</sub>	C <sub>в</sub>	C <sub>о</sub>	C <sub>в</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
5	22.73	8.79	2.45	56.2	93.28	18.98	59.33
3	34.5	17.5	3.10	62.4	87.37	14.79	39.84
2	47.98	23.7	5.62	62.5	83.66	18.52	22.51
1	81.26	54.6	6.18	61.8	59.55	9.95	13.32
0.4	106.55	79.6	12.25	62.3	38.02	8.27	6.81

Промывку экстракта осуществляли промывным раствором того же состава, как и в случае экстракции ТИАФ, но реэкстракцию проводили водой при соотношении V<sub>о</sub>:V<sub>в</sub>=1. При этом за одну ступень реэкстрагировалось до 75 % Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Из высокочистых танталовых реэкстрактов выделены пентаоксиды тантала, а также гептафтортанталат калия K<sub>2</sub>TaF<sub>7</sub>. Содержание регламентированных примесей в продуктах соответствовало установленным нормам для высокочистых веществ. Натриетермическим восстановлением из K<sub>2</sub>TaF<sub>7</sub> получены высокоемкие танталовые порошки для изготовления объемно-пористых конденсаторов, которые по своим параметрам удовлетворяли требованиям потребителей.

### Экстракция ниобия

Раствор после отделения тантала содержал, г/л: 106.7 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 93.4 HF, 58.8 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 16.5 SnO<sub>2</sub>, 5.9 TiO<sub>2</sub>, 5.14 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.003 PbO. Установлено, что из полученного рафината ОКЛ-1 не экстрагирует ниобий. В связи с этим были проведены исследования по влиянию концентрации серной кислоты в исходном растворе на экстракцию ниобия при соотношении V<sub>о</sub>:V<sub>в</sub>=1. Из рис. 1 видно, что с повышением кислотности раствора степень извлечения ниобия (R<sub>Nb</sub>) возрастает, и в области концентраций H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2÷6 моль/л эта зависимость носит линейный характер.

Изучено влияние на экстракцию ниобия из раствора, содержащего 6 моль/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 0.25 моль/л Nb, величины отношения V<sub>о</sub>:V<sub>в</sub> (рис. 2) и мольного отношения μ= HF/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (рис. 3). Установлено, что за одну ступень с увеличением соотношения V<sub>о</sub>:V<sub>в</sub> от 0.2 до 5 степень извлечения ниобия возрастает от 36 до 78 % (рис. 2). Анализ полученных данных показывает, что изменение V<sub>о</sub>:V<sub>в</sub> от 2 до 5 приводит к росту извлечения Nb(V) на 7 %, что является нецелесообразным для технологии, так как увеличение объема

экстрагента связано с возрастанием объема экстракционного оборудования. Найдено, что при варьировании  $\mu$  от 25 до 46 степень извлечения ниобия за одну ступень при  $V_o:V_b=1$  изменяется от 68 до 92.5 %, а при содержании в растворе 4.5 моль/л  $H_2SO_4$  и  $\mu=41$   $R_{Nb}=82$  %.

На основе полученных экспериментальных данных выбраны следующие условия для экстракции ниобия ОКЛ-1: концентрация  $H_2SO_4$  – 6 моль/л,  $\mu=41$ . В этих условиях изучено распределение ниобия в органической и водной фазах при комнатной температуре (рис. 4). Установлено, что при изменении соотношения  $V_o:V_b$  от 0.4 до 5 содержание ниобия в рафинате практически не меняется. Таким образом, 3-4 ступеней противоточной экстракции при  $V_o:V_b=1$  достаточно для перевода ниобия в экстракт.

Исследования по промывке ниобиевых экстрактов от примесей показали, что наиболее эффективно эту стадию экстракционного процесса проводить при соотношении  $V_o:V_b=8\div 10$  раствором, содержащим 200 г/л  $H_2SO_4$  и 50 г/л HF. При этом потери ниобия с промывным раствором составляют менее 10 %.

Преимуществом использования ОКЛ-1 как экстрагента является возможность проведения процесса реэкстракции ниобия деионизованной водой, при этом, как видно из рис. 4, изотерма реэкстракции имеет линейный характер до концентрации ниобия в экстракте  $\sim 65$  г/л, и за одну ступень Nb извлекается более, чем на 80 %. Отсюда следует, что 5-6 ступеней реэкстракции при соотношении  $V_o:V_b=1.2$  достаточно для полного извлечения ниобия из экстракта.

В качестве конечного продукта были получены образцы пентаоксида ниобия, которые по содержанию регламентированных примесей позволили отнести его к марке "высокочистый". Партия  $Nb_2O_5$  была использована для выращивания монокристаллов метаниобата лития.

Проведено исследование устойчивости ОКЛ-1 во времени и воздействии на него технологических растворов в многократных циклах "экстракция-промывка-реэкстракция". ИК-спектры отмытых октанольных экстрактов показали, что в течение года не происходило видимых изменений в структуре ОКЛ и сохранялись его основные экстракционные и физико-химические характеристики (емкость по металлу, плотность, вязкость, показатель преломления).

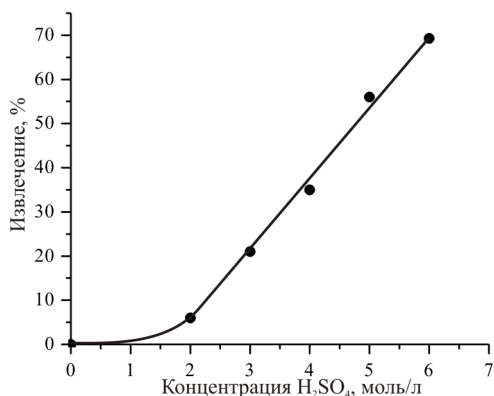


Рис. 1. Зависимость степени извлечения ниобия октанолом-1 в экстракт от концентрации серной кислоты в исходном растворе

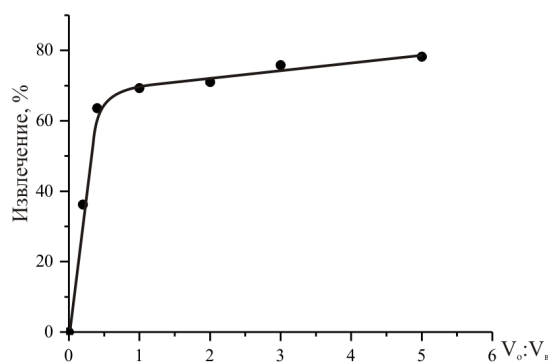


Рис. 2. Зависимость степени извлечения ниобия октанолом-1 в экстракт от величины соотношения объемов органической и водной фаз

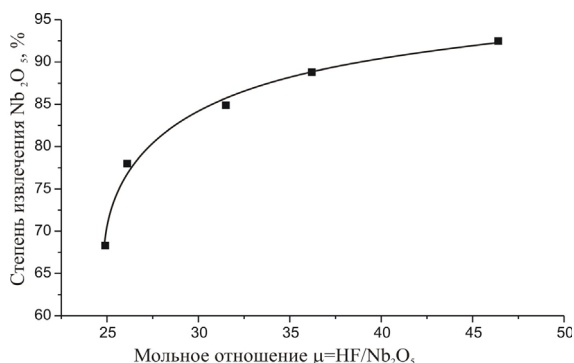


Рис. 3. Зависимость степени извлечения ниобия от мольного отношения  $\mu= HF/Nb_2O_5$

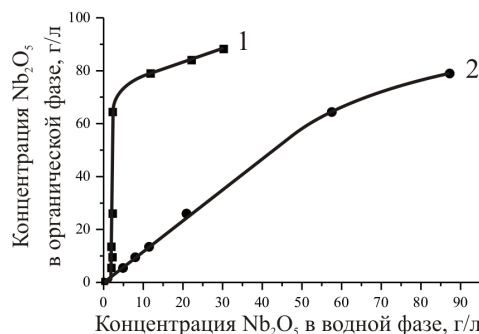


Рис. 4. Изотермы экстракции ниобия из фторидно-серноокислых растворов октанолом-1 (1) и реэкстракции ниобия водой (2)

#### 4. Заключение

Изучен процесс последовательного экстракционного выделения соединений тантала, а затем ниобия из фторидно-сернокислых растворов разложения плумбомикролитового концентрата.

В качестве экстрагентов использованы триизоамилфосфат и октанол-1. Установлено, что, несмотря на более низкие экстракционные свойства ОКЛ-1 по сравнению с ТИАФ, октанол может быть использован для отделения тантала от ниобия и других примесей. В найденных оптимальных условиях экстракционного процесса он не экстрагирует радионуклиды из растворов, является относительно дешевым экстрагентом и производится в России в промышленном масштабе.

В качестве конечных продуктов получены высокочистые соединения  $Ta_2O_5$ ,  $K_2TaF_7$  и  $Nb_2O_5$ , которые могут быть использованы в различных областях техники.

#### Литература

- Волошин А.В., Пахомовский Я.М.** Минералы и эволюция минералообразования в амазонитовых пегматитах Кольского полуострова. *Л., Наука*, 168 с., 1986.
- Лебедев В.Н., Маслобоева С.М., Волошин А.В.** Разложение плумбомикролитового концентрата смесями фтороводородной кислоты с серной или хлороводородной кислотой. *Хим. технология*, № 11, с.32-35, 2006.
- Маслобоева С.М., Лебедев В.Н.** Фторидно-сернокислотная переработка плумбомикролитового концентрата. *Цветная металлургия*, № 6, с.19-24, 2007а.
- Маслобоева С.М., Лебедев В.Н., Калинин В.Т.** Способ переработки плумбомикролитового концентрата. *Пат. 2360985 РФ, МПК С22В 13/00, 34/24, 3/06. Бюл. Изобр.*, № 19, 2009.
- Маслобоева С.М., Лебедев В.Н., Мельник Н.А.** Изучение условий разложения плумбомикролитового концентрата смесью фтористоводородной и азотной кислот. *Цветные металлы*, № 8, с.78-81, 2007б.