

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ (ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

На правах рукописи

Нечаев Андрей Валерьевич

ИННОВАЦИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ МАГНИЙТЕРМИЧЕСКОГО ПОЛУ-
ЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТОГО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ТАНТАЛА

Специальность: 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных
элементов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Санкт-Петербург – 2011

Работа выполнена в Санкт-Петербургском государственном технологическом институте (Техническом университете)

Научный руководитель

заслуженный деятель науки РФ,
доктор химических наук, профессор
Копырин Алексей Алексеевич

Официальные оппоненты:

чл. корр. РАН,
доктор технических наук, профессор
Николаев Анатолий Иванович

доктор технических наук, профессор
Дмитревский Борис Андреевич

Ведущая организация

Защита состоится ____ ____ 2011 г. в 00.00 на заседании диссертационного совета Д212.230.10.....

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке Санкт-Петербургского государственного технологического института (Технический университет).

Автореферат разослан ____ ____ 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Тантал обладает целым рядом уникальных свойств, благодаря чему он нашел широкое применение в промышленности. В настоящее время порядка 60% общемирового производства приходится на металлический порошок конденсаторной квалификации, кроме того, порядка 20 % приходится на компактный металл (фольга, лист, проволока и т.д.), значительная часть которого также используется в конденсаторостроении.

Выделяют порядка 10 характеристик порошка тантала, определяющих его использование в конденсаторостроении. Одна из важнейших характеристик – химическая чистота. С появлением нового класса высокочистых порошков, повышаются и требования к чистоте. На сегодняшний день, сумма основных металлических примесей (Fe, Ni, Cr, Mn, Na, Ca, K и ряд других) не должна превышать 100-150 ppm. Причем, наиболее критично, среди металлических примесей, содержание щелочных элементов (Na и K). На сегодняшний день, допустимое содержание Na в высокочистых порошках составляет 2 ppm. Это требование в равной степени относится и к другим танталовым материалам (компактный металл), применяемым в конденсаторостроении.

Танталовые конденсаторы нашли свое применение в аэрокосмическом приборостроении, автомобильной электронике, сотовых телефонах, компьютерах, и других электронных устройствах. По сравнению с другими видами конденсаторов, они обладают большей емкостью на единицу объема, широким диапазоном рабочих температур, высокой степенью надежности, длительными сроками сохранности (до 25 лет) и эксплуатации (до 150 000 часов). Конденсаторы вообще, и конденсаторы тантала в частности, были главными вкладчиками в процессе миниатюризации электронных схем. В 2009 году общемировое производство танталовых конденсаторов превысило 25 миллиардов штук.

Несмотря на растущее потребление металлического тантала и наличие значительной минерально-сырьевой базы, в настоящее время, на территории РФ отсутствует его промышленное производство. Потребности отечественной промышленности в металлическом тантале, в основной своей массе, удовлетворяются за счет импорта.

На основании предварительного анализа и сопоставления существующих способов получения металлического тантала, по нашему мнению, наиболее перспективен магнийтермический способ.

Однако этот способ недостаточно изучен, отсутствуют данные по систематическому исследованию процесса, а параметры, приводимые в патентной литературе, указаны в очень широком диапазоне. Для определения возможности получения высокочистого металлического тантала восстановлением магнием из пентаоксида необходимо было провести как лабораторные, так и опытно-промышленные исследования.

Цель работы.

Разработка технологии магнийтермического получения высокочистого тантала из пентаоксида.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- обосновать выбор металла-восстановителя и способ восстановления пентаоксида;
- провести термодинамический анализ процесса восстановления пентаоксида тантала магнием;
- определить оптимальные условия получения высокочистого пентаоксида тантала;
- установить основные технологические параметры проведения магнийтермического восстановления пентаоксида тантала;
- экспериментально определить и исследовать влияние основных технологических параметров процесса на физико-химические свойства порошка тантала;
- провести опытно-промышленные испытания процесса магнийтермического восстановления пентаоксид тантала.

Научная новизна:

1. Выполнены расчеты термодинамических величин металлотермических реакций восстановления пентаоксида тантала магнием, алюминием и кальцием при различном агрегатном состоянии восстановителя. На основании проведенного анализа, обоснован выбор металла восстановителя – магния, и его агрегатное состояние – газообразный.

2. Проведен термодинамический анализ восстановления шихты содержащей пентаоксид тантала, хлорид или оксид Mg или Ca газообразным магнием. С учетом проведенного анализа, в качестве теплового балласта выбран оксид магния.

3. Установлена зависимость гранулометрического состава, морфологии, насыпного веса, удельной поверхности и ряда других характеристик от условий проведения процесса, что позволяет прогнозировать получение порошка тантала с заданными свойствами.

Практическая значимость

– Предложена технологическая схема переработки кубовых остатков ректификации тантала и испытан высокопроизводительный способ отмывки гидроксида тантала.

– В лабораторном и опытно-промышленном масштабе опробована технология магнийтермического восстановления тантала и установлены основные технологические параметры поведения процесса.

– В ходе опытно-промышленных испытаний подтверждена принципиальная возможность получения танталовых порошков с высоким удельным заря-

дом и применения данного продукта в наиболее наукоемкой отрасли потребления тантала – конденсаторостроении.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Условия магнийтермического восстановления пентаоксида тантала.
2. Зависимости основных технологических характеристик от режима процесса.
3. Метод отмывки гидроксида тантала.
4. Опытно-промышленные испытания разработанной технологии получения металлического танталового порошка.

Апробация работы

Материалы диссертации были доложены и обсуждены на Международном симпозиуме по сорбции и экстракции (Владивосток, 2008), конференции «Новые подходы в химической технологии и практика применения процессов экстракции и сорбции» (Санкт-Петербург, 2009) и на IX Всероссийская конференции «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем» (Ижевск, 2010).

Публикации

Основное содержание работы отражено в 2 статьях (по списку ВАК), в 4 тезисах, в 1 учебном пособии и 1 заявке на патент (положительное решение).

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 5 глав, общих выводов, списка использованных литературных источников и приложений. Работа изложена на 161 странице машинописного текста, содержит 39 таблиц, 43 рисунка и 5 приложений на 10 листах. Список использованных литературных источников включает 120 наименований.

Основное содержание работы

В первой главе приведено описание минерально-сырьевой базы тантала в РФ, основных методов переработки танталсодержащего сырья и методов получения металлического тантала. При выполнении аналитического обзора, особое внимание уделено способам переработки концентратов и разделения тантала и ниобия методом жидкостной экстракции. Показано, что наиболее перспективным экстрагентом в технологии производства высокочистых соединений тантала является октиловый спирт. Критически проанализированы основные методы получения металлического тантала: натрийтермическое восстановление фтортанталата калия, электролитический метод, восстановление тантала из его пентахлорида и оксида. Проведенный анализ способов получения металлического тантала позволил сформулировать цель и задачи настоящего исследования.

Во второй главе приведен расчет термодинамических величин для металлотермического восстановления пентаоксида тантала традиционными металлами восстановителями: магнием, кальцием и алюминием. На основании прове-

денных расчетов выбран восстанавливающий агент (Mg) и способ восстановления (газофазное).

Для всех реакций восстановления пентаоксида тантала указанными восстановителями характерна высокая экзотермичность, и в случае восстановления газообразным агентом экзотермический эффект значительно увеличивается. Таким образом, при восстановлении могут развиваться значительные температуры. В таблице 1 представлены расчетные значения адиабатической температуры ($T_{ад}$) для реакций восстановления.

Проведенные расчеты свидетельствуют, что в результате реакции может развиваться температура, значительно превышающая как температуру плавления Ta_2O_5 (2150K), так и температуры плавления соответствующих оксидов – продуктов реакции: $T_{пл.MgO} = 3098K$, $T_{пл.CaO} = 2900K$, $T_{пл.Al_2O_3} = 2327K$. Возможное частичное плавление как Ta_2O_5 , так и оксидов восстановителя может привести к снижению степени восстановления и загрязнению продукта. В случае проведения жидкофазного восстановления Ca и Mg $T_{ад}$ превышает температуру кипения восстановителя соответственно ($T_{кип.Mg} = 1368K$, $T_{кип.Ca} = 1757K$). При реализации процесса с шихтой, состоящей из смеси Ta_2O_5 и Mg или Ca, значительное давление паров восстановителя может привести к выбросу части шихты из реакционного объема. Кроме того, при восстановлении Ta_2O_5 жидким восстановителем практически исключается возможность влияния на характеристики танталового порошка.

Таблица 1 - Расчетные значения адиабатической температуры реакций восстановления пентаоксида тантала

| Реакция | Адиабатическая температура, К |
|---|-------------------------------|
| $Ta_2O_{5(ТВ.)} + 5Mg_{(ж)} \rightarrow 2Ta_{(ТВ.)} + 5MgO_{(ТВ.)}$ | 3100 |
| $Ta_2O_{5(ТВ.)} + 5Mg_{(г)} \rightarrow 2Ta_{(ТВ.)} + 5MgO_{(ТВ.)}$ | 4017 |
| $Ta_2O_{5(ТВ.)} + 5Ca_{(ж)} \rightarrow 2Ta_{(ТВ.)} + 5CaO_{(ТВ.)}$ | 3172 |
| $Ta_2O_{5(ТВ.)} + 5Ca_{(г)} \rightarrow 2Ta_{(ТВ.)} + 5CaO_{(ТВ.)}$ | 4696 |
| $3Ta_2O_{5(ТВ)} + 10Al_{(ж)} \rightarrow 6Ta_{(ТВ)} + 5Al_2O_{3(ТВ)}$ | 2372 |
| $3Ta_2O_{5(ТВ)} + 10Al_{(г)} \rightarrow 6Ta_{(ТВ)} + 5Al_2O_{3(ТВ)}$ | 4927 |

Проведение восстановления газообразным восстановителем позволяет управлять скоростью реакции, путем регулирования концентрации восстановителя в газовой фазе, и тем самым контролировать температуру процесса.

Дальнейший термодинамический анализ восстановления Ta_2O_5 указанными выше газообразными восстанавливающими агентами показал, что, с точки зрения практической реализации процесса оптимальный температурный интервал для восстановления Mg составляет 1200-1400K, Ca – 1500-1800K, Al – 2100-2500K и близок к температурам кипения соответствующих металлов. В рассматриваемых интервалах температур наименьшее значение $T_{ад}$ при использо-

вании газообразного Mg (4184-4302К). При восстановлении Ca – 4972-5170К, Al – 6067-6649К.

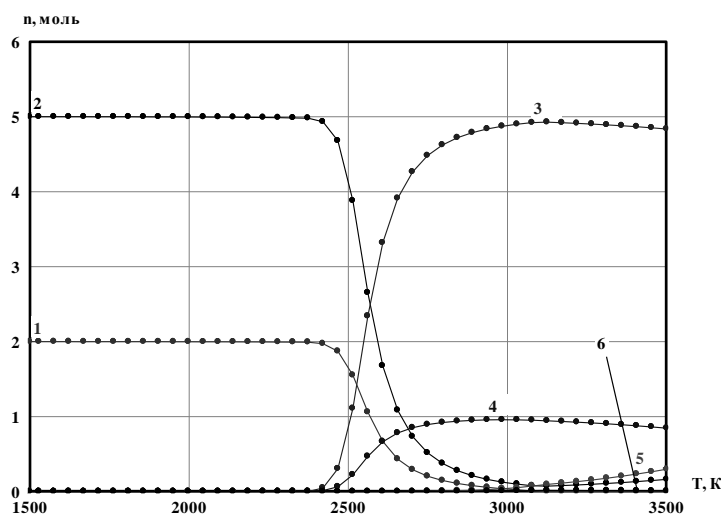
Исходя из выше сказанного, по нашей оценке, лучшие условия для получения порошков тантала высокой степени чистоты можно реализовать при восстановлении Ta_2O_5 газообразным Mg. Кроме того, требования к конструкционным материалам реторты в данном случае будут ниже, т.к. процесс протекает при более низкой температуре.

Дальнейшие термодинамические расчеты проводились применительно к восстановлению Ta_2O_5 газообразным Mg.

В выбранном интервале температур для магнийтермического восстановления (1200 – 1400К) проведен расчет константы равновесия (K_p). Значение K_p при 1200К составляет $2,7 \cdot 10^{39}$, при 1400К – $1,1 \cdot 10^{29}$. Такое большое положительное значение константы равновесия означает, что реакция сильно смещена вправо, т.е. практически идет до конца.

Анализ равновесного фазового состава в системе Ta_2O_5 –Mg в интервале температур 1500-3500 К представлен на рисунке 1.

При температуре ~ 2550 К (рисунок 1) начинается обратная реакция образования Ta_2O_5 , то есть равновесие сдвигается в сторону образования исходных веществ. Образование TaO и TaO_2 в системе Ta_2O_5 –Mg начинается при температуре ~ 3000 К.



1 – Ta, 2 – MgO, 3 – $Mg_{(г)}$, 4 – Ta_2O_5 , 5 – $TaO_{(г)}$, 6 – $TaO_{2(г)}$
 Рисунок 1 – Зависимость равновесных концентраций веществ от температуры

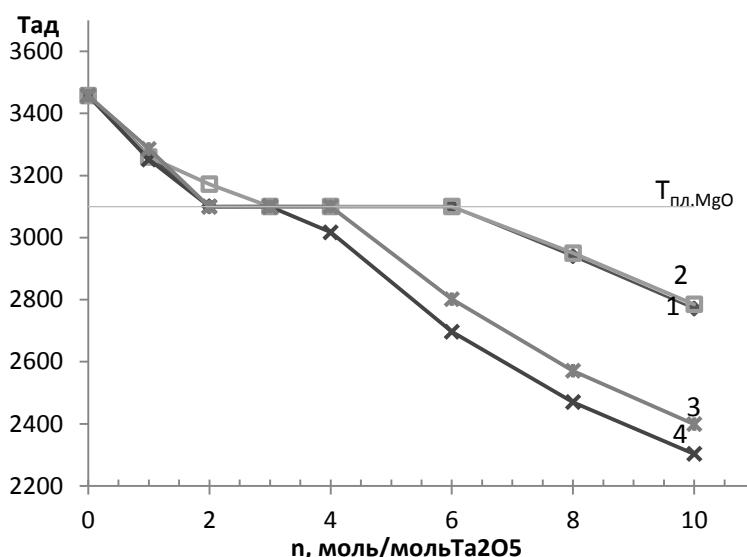
Проведенный расчет концентрации Mg (C_{Mg}) в газовой фазе показал, что в ранее определенном интервале температур 1200-1400К C_{Mg} в газовой фазе над жидким зеркалом составляет от $0,05 \text{ г/дм}^3$ до $0,26 \text{ г/дм}^3$.

Для более точного расчета $T_{ад}$, был произведен расчет с учетом теплоемкости среды (инертный газ Ar). Расчетное значение $T_{ад}$ для системы Ta_2O_5 –Mg–Ar

при начальной температуре реакции 1000К и 1400 К составляет 3323К и 3595К соответственно.

Для снижения адиабатической температуры был проведен термодинамический анализ восстановления газообразным Mg с добавлением исходному Ta₂O₅ теплового балласта. В качестве возможных добавок были рассмотрены хлориды и оксиды магния и кальция.

Результаты расчета зависимости T_{ад} восстановления газообразным Mg для систем с указанными выше соединениями представлены на рисунке 2. Полученные данные свидетельствуют, что снижение расчетного значения T_{ад} ниже температуры плавления MgO может быть достигнуто добавкой к 1 моль Ta₂O₅ не менее 7 моль для CaO или MgO, и не менее 4 моль для CaCl₂ и MgCl₂. В то же время, расчет T_{ад} показывает, что для каждой из систем при добавлении менее 4 моль флюса T_{ад} превышает температуру плавления флюса. Во всем рассматриваемом диапазоне для хлоридов Ca и Mg T_{ад} превышает их температуру кипения.



1 – Ta₂O₅-Mg-Ar-MgO, 2 – Ta₂O₅-Mg-Ar-CaO, 3 – Ta₂O₅-Mg-Ar- CaCl₂,
4 – Ta₂O₅-Mg-Ar-MgCl₂.

Рисунок 2 – Зависимость T_{ад}(К) от содержания добавки n (моль/моль Ta₂O₅) в исходной шихте при начальной температуре 1200 К

По нашему мнению, согласно проведенному анализу, при восстановлении Ta₂O₅ газообразным Mg, из рассматриваемых соединений, наиболее целесообразно в качестве теплового балласта использовать MgO.

Таким образом, проведенные исследования позволили обосновать выбор металла – восстановителя (Mg) и способ осуществления процесса.

Третья глава посвящена разработке технологии получения высокочистого пентаоксида тантала при переработке кубовых остатков (КО) ректификации тантала.

Исследовано разложение предварительно отмытого КО ректификации тантала фтористоводородной кислотой и её смесью с серной кислотой, и экспериментально установлены оптимальные технологические условия вскрытия КО, обеспечивающие переход тантала в раствор на 99%.

Получены фторидные растворы для последующего экстракционного передела. По результатам проведенных исследований и с использованием литературных данных показана эффективность очистки Та с применением октилового спирта. В результате проведения экстракционной очистки получены реэкстракты тантала с содержанием примесных элементов в массовых частях на миллион (1 ppm = 0,0001%): Fe, Ni, Cr, Mn, Cu, Ca, Ti, Co, Zn <1 ppm, W < 2 ppm, Nb₂O₅ < 10 ppm.

Осаждение гидроксида тантала из реэкстракта проводили аммиачной водой. Установлено, что для получения гидроксида тантала с содержанием фтора менее 200 ppm необходимо провести 6 репульпаций с соотношением $V_{\text{вл.осадка}} : V_{\text{пром.р-ра}} = 1:9$. Данный способ отмывки неэффективен и не гарантирует получения постоянного качества.

Проведены исследования по отмывке флокулированной пульпы гидроксида тантала, которые показали возможность получения гидроксида с низким содержанием фторид иона (<25 ppm). Предложено использование непрерывной противоточной отмывки флокулированной пульпы с интенсификацией процесса пульсацией.

Проведенный анализ полученного пентаоксида тантала (таблица 2) подтвердил возможность получения высокочистых соединений по разработанной схеме.

Таблица 2 -Примесный состав пентаоксида тантала

| Элемент определения | Содержание, ppm | Элемент определения | Содержание, ppm |
|---------------------|-----------------|---------------------|-----------------|
| F | 25 | Mn | <0,06 |
| Ca | 1 | Nb | 8 |
| Na | 0,1 | W | <0,2 |
| Mg | 1 | Mo | <0,3 |
| K | <0,1 | Cu | <0,1 |
| Fe | 12 | Zn | 0,2 |
| Ni | <0,02 | Si | 4 |
| Cr | <0,2 | Al | 2 |

Проведенные исследования выполнены в опытно-промышленном масштабе и показали эффективность предлагаемой технологии переработки КО с экстракционной очисткой фторидных растворов тантала октиловым спиртом, оса-

ждением и последующей отмывкой гидроксида тантала в непрерывном противоточном режиме на пульсационной колонне.

Разработанная технология получения высокочистого Ta_2O_5 при переработке КО ректификации удовлетворяет требованиям сокращения сточных вод, увеличения производительности и выхода готовой продукции, а также повышения её качества.

Четвертая глава посвящена лабораторным исследованиям магнийтермического восстановления пентаоксида тантала. Приведено описание методов определения основных физико-химических характеристик порошков тантала, методики проведения восстановления Ta_2O_5 газообразным Mg, представлены зависимости свойств порошка тантала от условий проведения процесса.

Исследования магнийтермического восстановления проводили на лабораторной установке (рисунок 3), с разовой загрузкой пентаоксида тантала – 900 г.

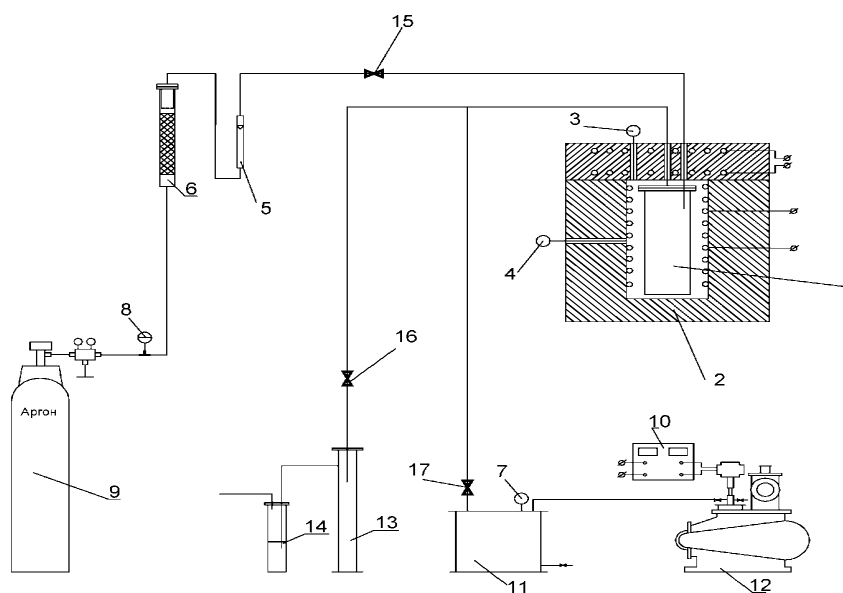
Пентаоксид загружали на 5 противней, на нижний противень помещали металлический магний в виде слитков. Загруженные реагентами сборки устанавливали в реторту и ставили в печь.

Создание инертной атмосферы в аппарате восстановления и прилегающих к нему системах, осуществляли двукратной откачкой форвакуумным насосом до $0,1 \div 0,01$ мм.рт.ст. реторты, с последующим заполнением системы осушенным Ar. После первого заполнения системы Ar, через реторту продували инертный газ в количестве не менее 2-х объемов реторты.

Затем реторту нагревали до рабочей температуры и делали выдержку в течение заданного времени. После охлаждения, из реторты извлекали сборки, восстановленную шихту просеивали, отмывали соляной кислотой и высушивали в вакуумной сушилке.

Отмытый порошок тантала анализировали на содержание примесных элементов и определяли физические характеристики.

В ходе проведения исследований установлено, что лимитирующей стадией восстановления Ta_2O_5 газообразным Mg является подвод (испарение) восстановителя, а не диффузия его в пустотах зернистого слоя. Экспериментально определенная скорость испарения Mg с единицы поверхности составляет от $26,1$ мг/(см²час) (850°C) до 214 мг/(см²час) (1000°C), позволила достаточно точно рассчитывать продолжительность восстановления при различных температурах.



1 – реторта восстановления; 2 – печь сопротивления; 3,4 – термопара; 5 – ротаметр; 6 – патрон с силикагелем; 7,8 – моновакуумметр; 9 – баллон с аргоном; 10 – вакуумметр ионизационный термопарный ВИТ-2; 11 – ресивер; 12 – форвакуумный насос НВЗ-20; 13 – ловушка; 14 – гидрозатвор; 15,16,17 – вакуумный вентиль

Рисунок 3 – Схема лабораторной установки магнийтермического восстановления пентаоксида тантала

Примесный состав некоторых партий порошка, полученных в ходе выполнения работы представлен в таблице 3. В таблице приведены данные для порошков полученных при температуре 850°C, 960°C и 1000°C.

Таблица 3 - Примесный состав порошков тантала

| температура восстановления, °С | Содержание элемента, ppm | | | | | | | | |
|--------------------------------|--------------------------|----|----|----|----|----|-----|------|------|
| | Nb | Fe | Ni | Cr | Si | Mg | K | Na | O* |
| 850 | 2 | 8 | 5 | 6 | 15 | 25 | 0,5 | <0,1 | 2,35 |
| 960 | 7 | 6 | 5 | 6 | 10 | 20 | 1 | 0,3 | 1,31 |
| 1000 | 2 | 5 | 4 | 5 | 7 | 25 | 0,2 | 0,5 | 1,1 |

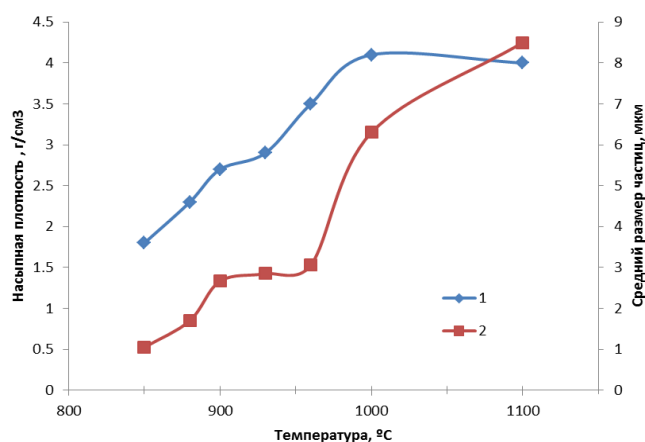
* значение представлено в % (масс.)

Для других проб сумма указанных в таблице металлических примесей не превышает 70 ppm, что свидетельствует о возможности получения тантала высокой степени чистоты. Значительное содержание кислород обусловлено вели-

чиной удельной поверхности. Известно, что металлический тантал покрыт защитной пленкой оксида. Содержание кислорода в поверхностном слое оксида составляет порядка $\sim 3300 \text{ ppm/m}^2$.

В ходе проведения исследований установлено, что в случае недовосстановления пентаоксида тантала, отмытый порошок содержит значительное количество магния (1-2%), по-видимому, это связано с образованием танталатов магния состава MgTa_2O_6 , $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ и др. После проведения повторного восстановления, в отмытом порошке тантала содержание Mg находится на уровне 10-30 ppm. Таким образом, можно констатировать, что образовавшиеся в процессе восстановления танталаты магния разрушаются при взаимодействии с Mg с образованием MgO и Ta.

Установлено, что с увеличением температуры восстановления наблюдается увеличение насыпной плотности ($\rho_{\text{нас}}$) и среднего размера частиц (рисунок 4). Кроме того, с ростом температуры происходит значительное снижение полной удельной поверхности ($S_{\text{БЭТ}}$) с $7,53 \text{ м}^2/\text{г}$ при 850°C до $2,5 \text{ м}^2/\text{г}$ при 1100°C (рисунок 5). Выявленные зависимости связаны, прежде всего, с количеством тепла реакции, выделившегося в единицу времени. При повышении температуры проведения процесса, возрастает парциальное давление паров магния, и, как следствие, скорость реакции, что в свою очередь приводит к увеличению выделения тепла реакции, перегреву шихты и спеканию частиц порошка.



1 – насыпная плотность; 2 – средний размер частиц

Рисунок 4 – Зависимость насыпной плотности и среднего размера частиц от температуры восстановления

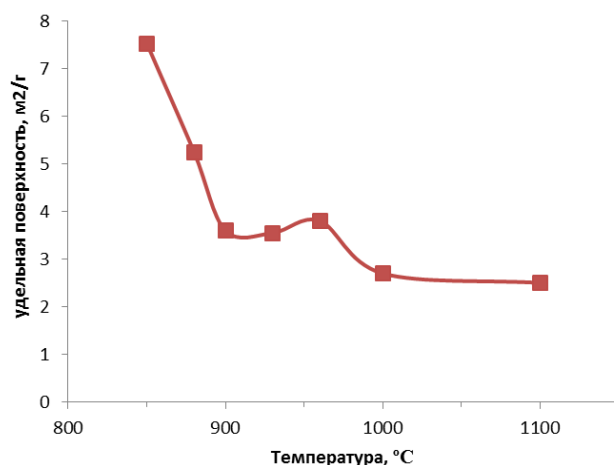


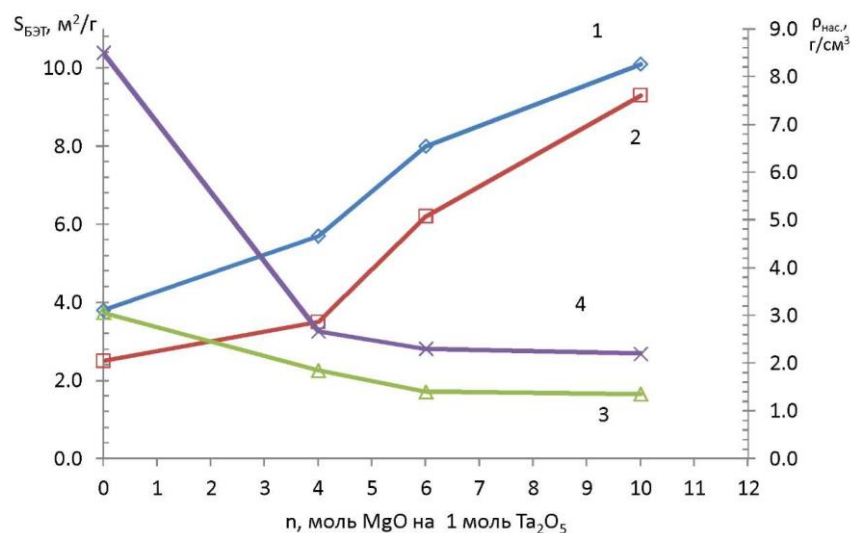
Рисунок 5 – Зависимость удельной поверхности от температуры процесса.

Проведенные исследования показали, что при восстановлении Ta_2O_5 газообразным Mg достаточно трудно получить танталовый порошок с незначительной удельной поверхностью $< 1,5 \text{ м}^2/\text{г}$.

Установлено, что увеличение продолжительности восстановления практически не оказывает влияния на физико-химические характеристики порошка тантала. Мы полагаем, что, во-первых, это связано с тем, что локальная температура в точке реакции значительно больше температуры системы, и во-вторых, образующийся в процессе реакции MgO экранирует частицы металлического тантала, препятствуя их дальнейшему спеканию.

В результате проведенных исследований влияния добавки MgO к Ta_2O_5 позволили установить зависимость физико-химических свойств порошка от состава исходной шихты. На рисунке 6 показано, что с ростом содержания MgO в исходной шихте увеличивается удельная поверхность и снижается насыпной вес порошка. На наш взгляд, увеличение $S_{БЭТ}$ в первую очередь связано со снижением достигаемой локальной температуры и, как следствие, меньшей спекаемостью частиц восстановленного тантала. Также заметно снижение насыпного веса при увеличении количества MgO в исходной шихте.

Полученные результаты подтверждают сделанный ранее вывод о том, что лимитирующей стадией газофазного восстановления является парциальное давление паров магния. Присутствие в исходной шихте даже 10 молей MgO на 1 моль Ta_2O_5 не сказывается на степени восстановления.



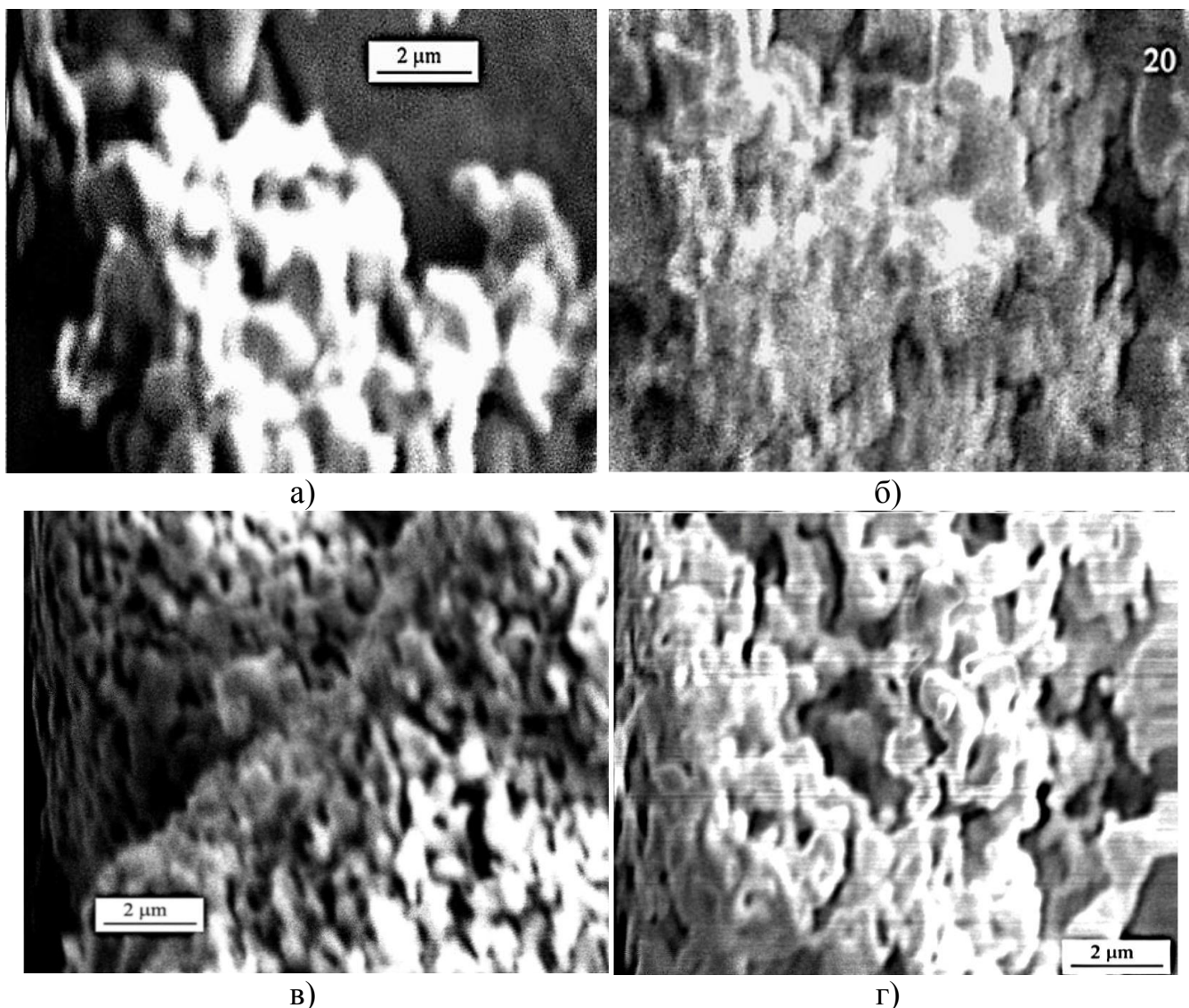
1 – $S_{\text{БЭТ}}$ при 960°C; 3 – $\rho_{\text{нас.}}$ при 960°C;
 2 – $S_{\text{БЭТ}}$ при 1100°C; 4 – $\rho_{\text{нас.}}$ при 1100°C.
 Рисунок 6 – Зависимость $S_{\text{БЭТ}}$ и $\rho_{\text{нас.}}$ от количества MgO
 в исходной шихте

Установлено, что увеличение содержания MgO в восстановленной шихте не сказывается на качестве отмывки порошка тантала, в первую очередь от Mg. Максимальное содержание Mg в отмытом порошке составляет 32 ppm, в то время как при отсутствии MgO в исходной шихте максимальное содержание Mg составляет 30 ppm. Таким образом, если танталаты магния в данных условиях и образуются то в результате взаимодействия с восстановителем происходит образование MgO и Ta.

Проведенные исследования выявили, что условия проведения процесса и состав исходной шихты практически не влияют на морфологическое строение танталового порошка (рисунок 7). Основная масса частиц представляет собой дендриты, состоящие из отдельных фрагментов, соединенных между собой перешейками. Малые отдельные частицы Ta свободно собраны и формируют пористое строение дендрита. Поверхность отдельных фрагментов сглажена, грани скруглены, что может свидетельствовать о значительной локальной температуре в момент восстановления. С увеличением температуры процесса поверхность дендритов становится менее развитой (рисунок 7 а,б), за счет спекания отдельных фрагментов, что приводит к увеличению насыпной плотности и снижению удельной поверхности.

Если сравнивать снимки порошков полученный чистого Ta₂O₅ (рисунок 7 а, б) и шихтовкой с MgO (рисунок 7 в, г) видно, что в случае восстановления шихты порошки Ta обладают более развитой поверхностью. Нами отмечено, что при проведении процесса с добавлением MgO форма отдельных дендритов

не однородна. В поле микроскопа отмечено преобладание дендритов и неправильной формы.



а) – восстановление Ta_2O_5 , $850^{\circ}C$; б) – восстановление Ta_2O_5 , $1000^{\circ}C$
в) – восстановление Ta_2O_5 с добавкой 4 моль MgO ; г - восстановление Ta_2O_5
с добавкой 4 моль MgO

Рисунок 7 – Изображения порошков тантала

На основании полученных данных, мы полагаем, что основное влияние на морфологию частиц металлического порошка Ta будет оказывать структура пентаоксида. Данное предположение требует последующих углубленных исследований, учитывая значительное влияние морфологии порошка Ta на возможность его применения в конденсаторостроении.

Для определения принципиальной возможности использования разработанной технологии для производства порошков конденсаторной квалификации,

нами было проведено тестирование образцов с определением электрических характеристик. Данные определения проводили согласно общепринятому в электронной промышленности методу, который заключается в изготовлении из пробы порошка анода конденсатора, путем прессования таблетки, спекания и формирования диэлектрического слоя (Ta_2O_5). Удельный заряд порошков тантала составил от 85000 мКл/г до 150000 мКл/г.

В целом, проведенные определения электрических свойств порошков Ta, полученных в ходе разработки технологии, показали принципиальную возможность использования разработанной технологии для производства порошков конденсаторной квалификации с высоким $Q_{уд}$ (80000 мКл/г и более), однако необходимо проведение дальнейших исследований в области конструирования порошка (агломерация, микролегирование и т.д).

В пятой главе представлены результаты опытно-промышленных испытаний разработанной технологии восстановления пентаоксида тантала газообразным магнием. Единовременная загрузка аппарата восстановления составляла 10 кг. Ta_2O_5 . В ходе проведения опытно-промышленных испытаний было проведено 4 цикла восстановления и получено более 25 кг порошков Ta.

Некоторые физико-химические характеристики полученных порошков представлены в таблицах 4 и 5.

Таблица 4 - Примесный состав порошков Ta

| № п/п | Содержание элемента, ppm | | | | | | | | |
|-------|--------------------------|----|----|----|----|----|-----|-----|-----|
| | Nb | Fe | Ni | Cr | Si | Mg | K | Na | O* |
| 1 | 5 | 8 | 20 | 10 | 17 | 35 | 0,1 | 0,2 | 1,2 |
| 2 | 8 | 15 | 10 | 15 | 10 | 36 | 0,1 | 0,1 | 1,0 |
| 3 | 8 | 12 | 17 | 10 | 15 | 45 | 0,1 | 0,1 | 1,1 |
| 4 | 10 | 10 | 15 | 12 | 25 | 40 | 0,1 | 0,1 | 1,0 |

* значения представлены в % (масс.)

Таблица 5 - Некоторые характеристики порошков тантала

| № п/п | $\rho_{нас.}$ г/см ³ | средний размер частиц, мкм | $S_{БЭТ}$, м ² /г |
|-------|---------------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| 1 | 3,6 | 6,5 | 2,4 |
| 2 | 3,5 | 5,8 | 2,5 |
| 3 | 3,8 | 7,0 | 2,2 |
| 4 | 4,0 | 6,7 | 2,2 |

Приведенные в таблицах данные свидетельствуют о достаточно стабильных физико-химических характеристиках полученных порошков.

Порошок тантала, полученный в ходе выполнения данной работы, по своим физико-химическим характеристикам не уступает порошкам производства ведущих иностранных фирм STA-150KA (H.C. Starck (Германия)), S-805 (Cabot supermetals (Япония – США)), FTW-100k (Ninxia Orient Tantalum Industry Co.,Ltd (Китай)). Суммарное содержание металлических примесей (Nb, Fe, Ni, Cr, Mg, K, Na, Cu, Ca) для порошков STA-150KA, S-805 и FTW-100k составляет 136 ppm, 49,5 ppm и 115 ppm соответственно, в порошке полученном в ходе проведения опытно-промышленных испытаний (опыт 4) – 102,4 ppm.

Общие потери тантала при проведении опыта №3 составили 480 г. или 5,86%. К безвозвратным потерям можно отнести потери восстановления (1,3%) и с промывными водами (2,84%). Прямое извлечение Ta в порошок для опыта №3 составило 94,14%, а общее извлечение с учетом возвратных потерь – 95,8%. Для опытов №1, №2 и №4 прямое извлечение составило от 94,5%, 94,3 95,1%, с учетом возвратных потерь – 96,0%, 96,1% и 95,8% соответственно.

Удельные нормы расхода сырья, реагентов и вспомогательных материалов на производство 1 кг порошка Ta составили (среднее значение для 4-х опытов):

| | |
|--------------------------------|------------------------|
| Ta ₂ O ₅ | – 1,28 кг; |
| Mg | – 0,39 кг; |
| Ar | – 0,4 м ³ ; |
| HCl, 36% | – 5,2 кг; |

Удельный расход деионизированной воды составил 70 л/кг Ta, удельный расход электроэнергии (только установка восстановления) ~ 57кВт·час/кг Ta.

По результатам проведенных испытаний были подготовлены исходные данные для технико-экономического обоснования производства порошков Ta мощностью 10 тонн в год на производственной площадке ЗАО «Российские редкие металлы».

Основные выводы

1. Проведен термодинамический анализ магнийтермического восстановления пентаоксида тантала, на основании которого установлен оптимальный температурный интервал восстановления Ta₂O₅ газообразным Mg, который составляет 1200 – 1400К.

2. Показано, что адиабатическая температура экзотермической реакции восстановления Ta₂O₅ газообразным Mg может достигать 4000К. Для снижения адиабатической была рассмотрена возможность добавления, в качестве теплового балласта, соединений Ca и Mg (оксид и хлорид) к исходному оксиду тантала. На основании проведенных расчетов предложено, использовать MgO.

3. Впервые предложена и осуществлена отмывка гидроксида тантала в непрерывном противоточном режиме на пульсационной колонне, которая позво-

лила значительно сократить количество сточных вод, увеличить производительности и выход готовой продукции, улучшить качество.

4. Экспериментально найдено, что полнота протекания восстановления и кинетика процесса не зависит от диффузии магния в пустотах пентаоксида, а зависит практически только от парциального давления паров магния в системе.

5. Установлено влияние основных технологических параметров проведения процесса и состава исходной шихты на физико-химические характеристики порошков тантала. Выявленные зависимости позволяют прогнозировать получение некоторых свойств и получать порошок тантала с заданными характеристиками.

6. На опытном производстве ЗАО «Российские редкие металлы» проведены опытно-промышленные испытания разработанной технологии, в результате которых установлены нормы расхода сырья, реагентов и вспомогательных материалов. Прямое извлечение тантала из его пентаоксида составило от 94,14% до 95,1 %, а учетом возвратных потерь извлечение составляло от 95,8% до 96,1%. Содержание металлических примесей в порошке тантала не превышает 120 ppm. На основании результатов работы подготовлены исходные данные для технико-экономического обоснования производства высокочистых порошков тантала мощностью 10 тонн в год.

Список публикаций по теме работы

1. Технология отмывки гидроксида тантала в непрерывном, противоточном режиме на пульсационной колонне / Н.В. Зоц, А.А. Копырин, А.В. Нечаев, С.В. Шестаков // Химическая технология № 7, 2009, с. 429-434.

2. Зоц Н.В., Нечаев А.В., Шестаков С.В. / Исследование процесса отмывки гидроксида тантала в непрерывном противоточном режиме на пульсационной колонне // Тезисы докладов. Международный симпозиум по сорбции и экстракции - Владивосток 2008, с. 203-204.

3. Технология высокочистого пентаоксида тантала на пульсационной колонне в противоточном режиме / Н.В. Зоц, А.А. Копырин, А.В. Нечаев, С.В. Шестаков // Тезисы докладов. Новые подходы в химической технологии и практика применения процессов экстракции и сорбции – Санкт-Петербург 2009, с.66-69.

4. Экстракционная технология переработки кубовых остатков ректификации тантала / Н.В. Зоц, А.А. Копырин, А.В. Нечаев, С.В. Шестаков // Тезисы докладов. Новые подходы в химической технологии и практика применения процессов экстракции и сорбции – Санкт-Петербург 2009, с.73-76

5. Obtaining High_Purity Tantalum Pentoxide in a Pulsed Column Operating in the Countercurrent Mode / N.V. Zots, A.A. Kopyrin, A.V. Nechaev, and S.V. Shestakov // Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2010, Vol. 44, No. 4, pp. 612–615.

6. Металлотермическое получение танталовых порошков / Н.В. Зоц, А.А. Копырин, А.В. Нечаев, С.В. Шестаков, Ю.Г. Глущенко // Тезисы докладов. IX Всероссийская конференция Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем – Ижевск 2010, с.109-110.

7. Химическая технология тантала / А.А. Копырин, Н.В. Зоц, А.В. Нечаев, Ю.Г. Глущенко // Учебное пособие – Спб.: СПбГТИ(ТУ), 2010. – 80 с.

8. Способ получения пентаоксида тантала: заявка на патент РФ № - 20.05.05 / А.А. Копырин, Н.В. Зоц, Ю.Г. Глущенко, А.В. Нечаев, С.В. Шестаков.