

УДК 546.883.05

Исследования получения гептафтортанталата калия из фторидно-серноокислых растворов

С.М. Маслобоева^{1,2}, Г.Н. Дубошин¹, Л.Г. Арутюнян¹

¹ *Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН*

² *Кольский филиал Петрозаводского государственного университета*

Аннотация. Проведены лабораторные исследования и опытные испытания экстракции тантала из фторидно-серноокислых растворов октанолом-1. Найдены условия осаждения высокочистого гептафтортанталата калия (ФТК) из танталовых реэкстрактов. Разработана технологическая схема переработки металлических танталосодержащих отходов с получением ФТК и определены оптимальные условия проведения отдельных стадий процесса. В ходе испытаний наработано около 500 кг ФТК высокого качества, из которого натриетермическим восстановлением получены высокочистые танталовые порошки, отвечающие современным требованиям производителей конденсаторов.

Abstract. Laboratory investigations and experiments on solvent extraction of tantalum from fluoride-sulphuric acid solutions using octanol-1 have been presented. Conditions for precipitating high-purity potassium heptafluorotantalate (PFT) from tantalum re-extracts have been determined. A flowsheet has been developed for the processing of metallic tantalum-bearing wastes with the production of PFT, with optimal regimes for individual process stages. The 500 kg of high-quality PFT accumulated during the testing have been used to produce high-capacity, high-quality tantalum powders for advanced capacitor making.

Ключевые слова: тантал, фторидно-серноокислые растворы, экстракция, октанол, циклогексанон, смесительно-отстойный экстрактор, промывка, реэкстракция, реэкстракт, гептафтортанталат калия, осаждение, натриетермическое восстановление, танталовый порошок

Key words: tantalum, fluoride-sulphuric acid solutions, solvent extraction; octanol; cyclohexanol; mixer-settler extractor; scrubbing; re-extraction; re-extract; potassium heptafluorotantalate; precipitation; sodium-thermal reduction; tantalum powder

1. Введение

Несмотря на значительное снижение производства изделий электронной промышленности, в частности, танталовых объемно-пористых конденсаторов, обусловленное общим спадом производства в Российской Федерации, задача получения высокочистых танталовых конденсаторных порошков не стала менее значимой. Более того, отсутствие в России производства столь важного стратегического материала и все возрастающая стоимость тантала делают исследования по получению высокочистых танталовых порошков весьма актуальными. Разработка технологии современных порошков – сложная многоплановая научно-техническая задача, для успешного решения которой необходимы не только обеспечение высококачественным сырьем, но и систематическое изучение всех стадий технологического процесса.

Химические и физические свойства танталового порошка существенно зависят от качества гептафтортанталата калия (ФТК), из которого натриетермическим восстановлением его получают. Снижение примесей в танталовой соли и улучшение других ее параметров (размеры и форма кристаллов и др.) требуют дальнейшего совершенствования технологии K_2TaF_7 .

В данном сообщении приведены результаты лабораторных исследований и опытных испытаний технологии получения гептафтортанталата калия высокого качества при экстракционной переработке танталосодержащих фторидно-серноокислых растворов.

2. Методы исследований

В качестве исходного сырья для получения ФТК в работе использовали металлические танталовые отходы (порошок, лом, пластины и т.д.). Наиболее эффективным способом переработки таких отходов является растворение их в концентрированной фтористоводородной кислоте или в ее смеси с перекисью водорода или азотной кислотой (Маслобоева и др., 2008) и последующей экстракционной очисткой полученных растворов.

Кристаллооптические исследования выполнены на микроскопах МИН-8 и Leica DM-2500 P.

Содержание катионных примесей (Mn, Mg, Pb, Fe, Cu, Ni, Cr, Co, V, Ti, Mo, Ca, Si, Al, Zn, Bi, Sn, Sb, Ta, Nb, Zr) в ФТК установлено с помощью атомно-эмиссионного спектрографического анализа на приборе ДФС-13 по специальной методике, разработанной в ИХТРЭМС КНЦ РАН.

3. Результаты и их обсуждение

Экстракция тантала из фторидно-сернокислых растворов октанолом-1

Проведены исследования экстракционного выделения высокочистых соединений тантала октанолом-1 (ОКЛ-1) и циклогексаноном (ЦГН) из фторидно-сернокислых растворов. Исходный раствор имел состав, г/л: Ta_2O_5 – 212,5, F – 107, H_2SO_4 – 203,93, Fe – 0,35, Mn – 0,006, Ni – 0,04, Cu – 0,03, Na_2O – 0,06, CaO – 0,002.

Установлено, что при соотношениях органической и водной фаз О:В = 1-3 независимо от расхода ЦГН степень извлечения тантала за одну ступень составляет 99,0-99,7 %. Однако этот экстрагент обладает рядом существенных недостатков, в частности, он имеет низкую температуру вспышки – 49°C (пожароопасен), высокую растворимость в водных растворах (57 г/л при 20°C) и летучесть.

В отличие от ЦГН, растворимость октанола-1 в воде составляет 0,054 % (мас.), а температура вспышки 81°C. Кроме того, плотность ОКЛ-1 соответствует 0,824 г/см³, а для ЦГН – 0,948 г/см³, т.е. в случае использования для экстракции ОКЛ-1 можно достичь более высокой разности плотностей между водной и органической фазами и тем самым улучшить гидродинамические свойства используемых систем.

Изучение экстракционных свойств ОКЛ-1 проводили методом последовательного насыщения экстрагента, а также при различных соотношениях органической и водной фаз. На рис. 1 представлена изотерма экстракции тантала из фторидно-сернокислых растворов (кривая 1), анализ которой показывает, что на стадии экстракции для практически полного извлечения тантала при О:В = 1.4 и содержании Ta_2O_5 в экстракте 140 г/л необходимо 5-6 ступеней. Емкость ОКЛ-1 в системе составляет более 200 г/л, в то время как при экстракции из фторидно-азотнокислых растворов (рис. 1, кривая 2) она равна ~80 г/л (Маслобоева и др., 2008).

Для снижения концентрации примесей в реэкстрактах изучена промывка танталового экстракта растворами, содержащими от 0 до 10 г/л HF и от 50 до 200 г/л H_2SO_4 при соотношениях органической и водной фаз О:В = 3-15. Установлено, что оптимальным условием промывки, обеспечивающим, с одной стороны, получение растворов с низким содержанием лимитирующих примесей, а с другой стороны, способствующим улучшению гидродинамических характеристик работы экстракционного каскада типа смеситель-отстойник, является: состав промывного раствора 10 г/л HF и 200 г/л H_2SO_4 и соотношение О:В = 8. Потери тантала за одну ступень в этом случае составляют 10,4 %. Однако при осуществлении непрерывного процесса с учетом подсоединения промывных вод к исходному раствору, поступающему на экстракцию, потери тантала с промывными водами практически отсутствуют. Эффективность промывки экстракта данной смесью кислот подтверждается данными спектрального анализа пентаоксида тантала, выделенного из танталового реэкстракта. По содержанию основного вещества и примесных элементов Ta_2O_5 соответствует марке "высокочистый" (табл. 1).

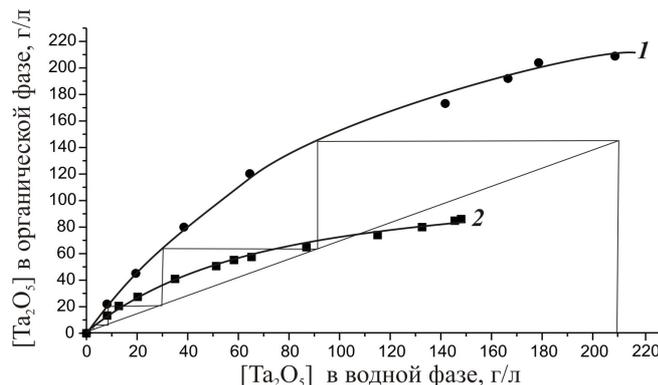


Рис. 1. Изотерма экстракции тантала октанолом-1 из фторидно-сернокислых (1) и фторидно-азотнокислых (2) растворов

Таблица 1. Содержание примесей (1 · 10⁻⁴ % (мас.) в пентаоксиде тантала

Mn	Mg	Si	Fe	Cr	Ni	Nb	Mo	Ca	Cu	Pb	Sn	Co	V	Zr	Ti	Al
<1	<3	<10	<3	≤3	<3	20	<5	≤10	<3	<3	<3	<3	<3	<2	<3	<3

Реэкстракцию тантала из промытого экстракта осуществляли водой. Степень реэкстракции за одну ступень составляет 68 %.

Проведены укрупненные испытания разрабатываемой технологии на лабораторном 18-ступенчатом экстракционном каскаде типа смеситель-отстойник, на котором отработаны режимы экстракции, промывки и реэкстракции. Принципиальная схема экстракционной установки представлена на рис. 2. Исходный раствор подавали в 8 камеру каскада, в 1 камеру – оборотный экстрагент, в 13 камеру – промывной раствор, в 18 камеру – реэкстрагент. Рафинат, образующийся в 1 камере, собирали в приемную емкость и утилизировали, промывной раствор, выходящий из 9 камеры, подсоединяли к исходному раствору в 8 камеру. Слив танталового реэкстракта, используемого для осаждения ФТК, осуществляли из 14 камеры. Октанол-1,двигающийся противотоком к исходному раствору, после экстракции, промывки и реэкстракции возвращали в цикл.

Изучено распределение тантала в органической и водной фазах (рис. 3), а также изменение плотности фаз (рис. 4) по камерам экстракционного каскада в условиях равновесия. Анализ полученных

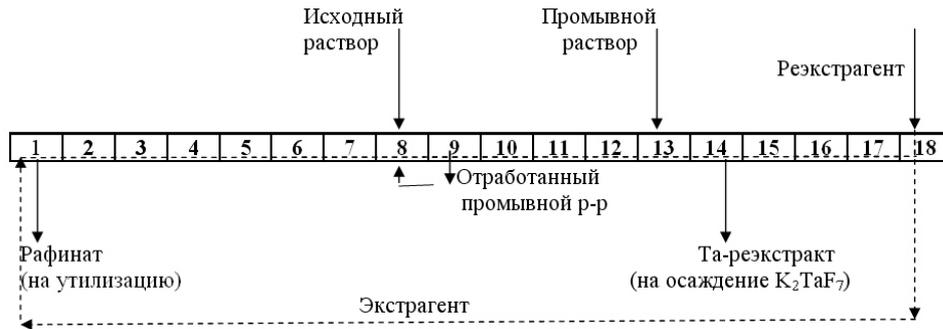


Рис. 2. Принципиальная схема экстракционного каскада
1-8 – камеры экстракции; 9-13 – промывные камеры; 14-18 – камеры реэкстракции

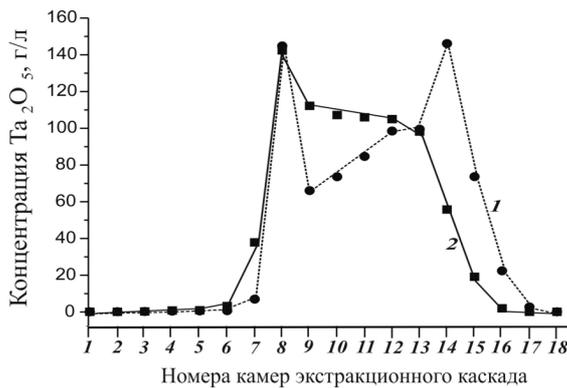


Рис. 3. Распределение равновесных концентраций Ta_2O_5 в водной (1) и органической фазах (2) по камерам экстракционного каскада

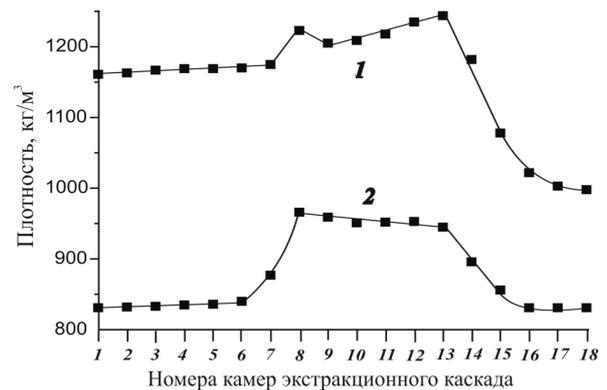


Рис. 4. Изменение плотности равновесных водной (1) и органической (2) фаз по камерам экстракционного каскада

экспериментальных данных показывает, что процесс экстракции идет эффективно на 4 ступенях, в то время как последующие увеличивают извлечение тантала незначительно. Для стадии реэкстракции достаточно 5-6 ступеней.

Плотность насыщенного экстрагента (экстракта) составляет 966 кг/м^3 , оборотного экстрагента – 830 кг/м^3 , реэкстракта – $1180-1190 \text{ кг/м}^3$. Рафинат содержит $0,1 \text{ г/л } Ta_2O_5$, а реэкстракт $140-160 \text{ г/л } Ta_2O_5$. Потери тантала с рафинатом не превышают $0,05 \%$.

На экстракционной установке было получено 150 л танталового реэкстракта, из которого осажден ФТК. По содержанию примесей (в % мас.: Mn, Mg, Si, Fe, Cr, Ni, Pb, Ti, Al, Co, Mo, V, Cu $< 1 \cdot 10^{-3}$, Sn, Zr, Ca $< 3 \cdot 10^{-3}$) он соответствовал требуемым нормам.

Изучение условий осаждения гептафтортанталата калия из танталовых реэкстрактов

Крупные кристаллы фтортанталата калия в меньшей степени адсорбируют на своей поверхности нежелательные примеси, чем мелкие кристаллы. Повышенное содержание органических примесей и агрессивная фторидная среда в танталовых реэкстрактах вызывают коррозию аппаратуры и ведут к выделению вредных веществ в окружающую среду. В этом случае важна промывка ФТК, которая может быть эффективна при определенном его гранулометрическом составе.

Нами проведены исследования по влиянию мольного отношения $m = HF/Ta_2O_5$ и избытка хлористого калия на фазовый и гранулометрический составы ФТК, осаждаемого из реэкстрактов, полученных при экстракции тантала циклогексаномом (ЦГН) и октанолом-1.

Реэкстракцию тантала из ЦГН осуществляли фтористым аммонием, а из ОКЛ-1 – водой.

Исследования проводили по следующей методике. Реэкстракт и раствор хлористого калия (300 г/л) нагревали до 80°C , затем горячий раствор KCl при перемешивании медленно добавляли в реэкстракт. Полученный раствор оставляли на 16-20 часов для охлаждения и кристаллизации ФТК. Осадок отфильтровывали на нутч-филт্রে, промывали деионизованной водой 3 раза при $T:Ж = 1:3$ и сушили горячим воздухом при температуре 60°C в течение 8 часов.

В табл. 2 приведены условия и результаты опытов при использовании ЦГН, из которых видно, что увеличение мольного отношения $m = HF/Ta_2O_5$ ведет к росту размеров кристаллов (опыты 2-4), в то время как избыток осадителя (KCl) не играет роли (опыты 1-2). Во всех опытах в ФТК отмечается

наличие газожидкостных включений, что может быть объяснено присутствием иона NH_4^+ , который при осаждении образует NH_3 , захватываемый образующимися кристаллами. В опыте 5 процесс кристаллизации проводили при быстром охлаждении, в результате чего получили более мелкий осадок фторсоли со значительными газожидкостными включениями.

Из результатов опытов по осаждению ФТК из октанольных реэкстрактов (табл. 3) следует, что размеры кристаллов в исследуемом интервале значений m мало зависят от мольного отношения $m = \text{HF}/\text{Ta}_2\text{O}_5$ (опыты 1-3). Увеличение размеров кристаллов наблюдается при снижении концентрации тантала в реэкстракте (опыты 2, 4-6).

Несмотря на отсутствие в реэкстракте NH_4F , в осадке после осаждения наблюдается наличие газожидкостных включений, образование которых, по-видимому, связано со скоростью образования кристаллов.

Таблица 2. Условия и результаты осаждения ФТК из циклогексанольного реэкстракта

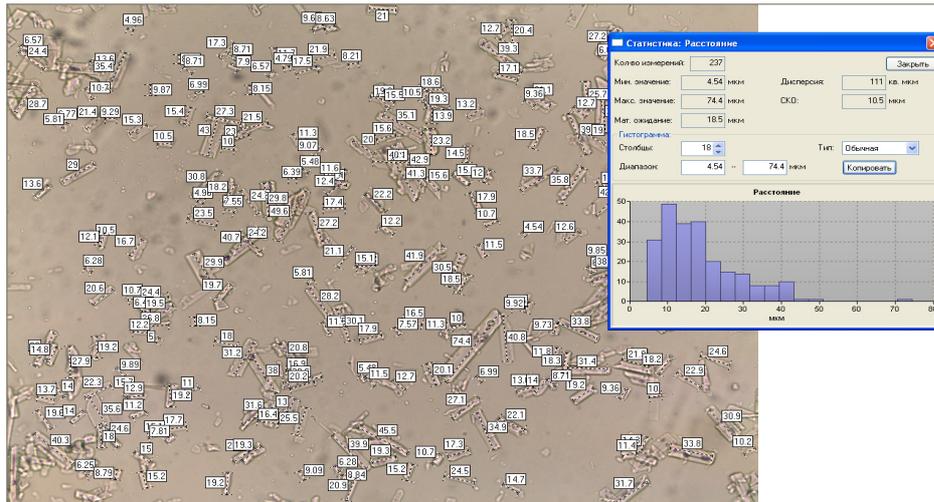
№ опыта	Состав исходного раствора, г/л		Мольное отношение m	Избыток KCl	Результаты анализа выпавшего осадка		Примечание
	Ta ₂ O ₅	HF			Фазовый состав	Гранулометрический состав, μ	
1	150,0	184,2	27,2	1,34	K ₂ TaF ₇ ≥ 99 %	от 100-16 до 28-8	Фиксируется наличие газожидкостных включений
2	150,0	184,2	27,2	1,12	K ₂ TaF ₇ ≥ 99 %	от 100-20 до 36-16	"-
3	137,0	213,7	34,35	1,16	K ₂ TaF ₇ ≥ 99 %	от 140-20 до 40-16	"-
4	126,2	238,5	41,8	1,10	K ₂ TaF ₇ ~ 99,5 %	от 200-36 до 60-16	"-
5	126,2	238,5	41,8	1,10	K ₂ TaF ₇ ~ 100 %	от 60-8 до 40-8	Наличие значительных газожидкостных включений

Таблица 3. Условия и результаты осаждения ФТК из октанольного реэкстракта (избыток KCl 20 % от стехиометрии)

№ опыта	Состав исходного раствора, г/л		Мольное отношение m	Результаты анализа выпавшего осадка		Примечание
	Ta ₂ O ₅	HF		Фазовый состав	Гранулометрический состав, μ	
1	75,93	120,13	35	K ₂ TaF ₇ ~ 100 %	2,0-0,8 мм 20 % 1,0-0,2 мм от 140-48 μ до 48-16 μ	Фиксируется наличие газожидкостных включений
2	75,93	92,65	27	K ₂ TaF ₇ ~ 99 %	2,0-0,3 мм 20-25 % 1,0-0,2 мм 0,8-0,3 мм от 144-26 μ до 40-6 μ	"-
3	75,93	68,64	20	K ₂ TaF ₇ ~ 99,8%	2,0-0,5 мм 20-25 % 1-0,2 мм 0,8-0,6 мм от 600-56 μ до 140-40 μ	Отмечаются сростки кристаллов и газожидкостные включения
4	60,0	73,34	27	K ₂ TaF ₇ ~ 100 %	3,2-0,2 мм 35-40 % 1,5-0,5 мм 0,5-0,5 мм от 100-20 μ до 48-32 μ	"-
5	56,0	68,56	27	K ₂ TaF ₇ ~ 99,8%	3,0-0,4 мм 50 % 2,0-0,4 мм 2,0-0,2 мм от 140-20 μ до 60-20 μ	Газожидкостные включения незначительные
6	30,0	36,67	27	K ₂ TaF ₇ ~ 99,5%	3,2-0,3 мм ~100 % 1,5-0,3 мм 0,4 мм	Просматривается оксифаза по контуру кристаллов

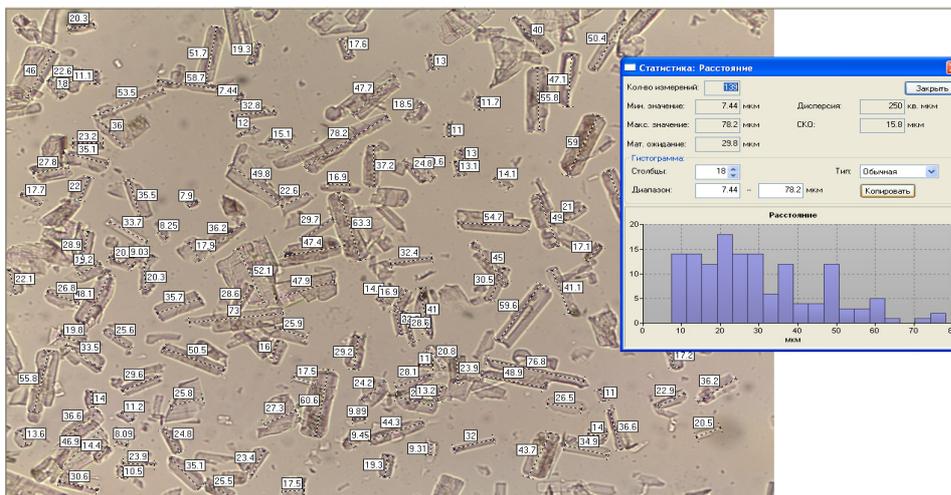
Установлено, что использование октанольных реэкстрактов при осаждении ФТК позволяет снизить мольное отношение до $m = 20-21$ по сравнению с $m \geq 24-30$ в случае циклогексанольного реэкстракта, и тем самым уменьшить расход фтористоводородной кислоты. Потери тантала при промывке фторсоли в первом случае из-за большей крупности получаемых кристаллов составляют ~2 %, а во втором случае ~10 %. Процесс осаждения ФТК лучше проводить из больших объемов, так как в этом случае за счет большого теплового эффекта температура кристаллизации совпадает с равновесной температурой.

Проведено исследование влияния на размеры кристаллов ФТК времени выдержки раствора, получаемого при смешивании танталового реэкстракта с хлористым калием, а также скорости его охлаждения. Температуру нагрева варьировали от 60 до 90°C, время выдержки – от 1 до 4 часов, скорость охлаждения – от 5 до 30°C/час. На рис. 5 и 6 приведены результаты кристаллооптического анализа ФТК, осажденного в разных условиях.



Ув.100

Рис. 5. Изображение кристаллов гептафтортанталата калия на микроскопе Leica DM-2500 P (время выдержки раствора 2 ч, скорость охлаждения 20°C/час, кристаллы ФТК высушены при 200°C)



Ув.100

Рис. 6. Изображение кристаллов гептафтортанталата калия на микроскопе Leica DM-2500 P (время выдержки раствора 3 ч, скорость охлаждения 10°C/час, кристаллы ФТК высушены при 200°C)

Установлено, что оптимальными условиями получения достаточно крупных кристаллов K_2TaF_7 являются: выдержка раствора при $80^\circ C$ в течение 3 часов и скорость охлаждения $10-15^\circ C/час$.

Принципиальная технологическая схема получения гептафтортанталата калия

На основе результатов лабораторных исследований и опытных испытаний разработана технологическая схема переработки отходов тантала (рис. 7), которая позволяет получить гептафтортанталат калия высокого качества. Она включает следующие основные стадии: растворение, экстракции и осаждение.

Металлические танталовые отходы растворяют в концентрированной HF или в ее смеси с H_2O_2 . Полученный раствор охлаждают и фильтруют. Осадок промывают водой и подсоединяют к металлическим танталовым отходам. Фильтрат, по мере его накопления, направляют в реактор для приготовления исходного раствора, идущего на экстракцию тантала. В нем проводят корректировку раствора по серной кислоте и по содержанию тантала (водой, обратным промывным раствором, фильтратом или промывками, полученными при промывке ФТК). Исходный раствор после аналитического контроля перекачивают в приемную емкость и подают на экстракционный каскад, состоящий из экстракторов типа смеситель-отстойник, в котором осуществляются три стадии процесса: экстракция, промывка и реэкстракция.

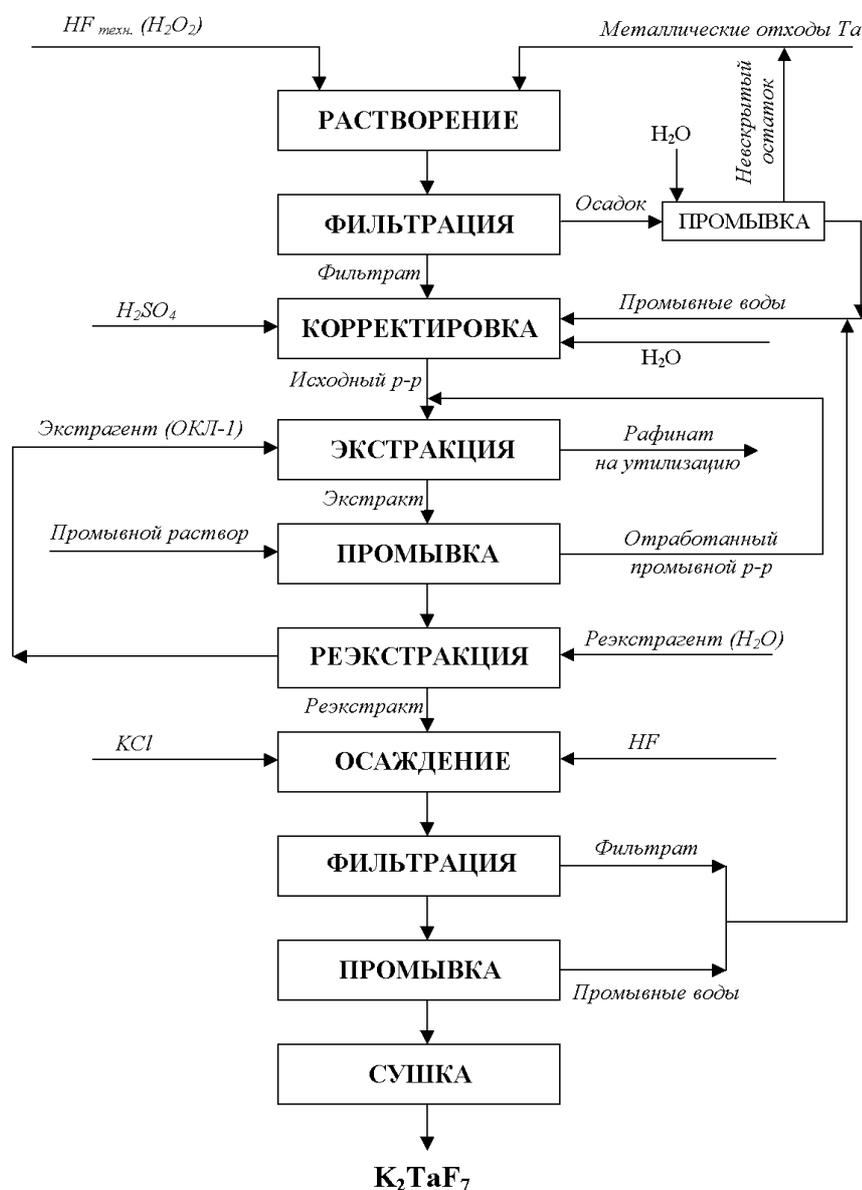


Рис. 7. Технологическая схема получения гептафтортанталата калия

Полученный танталовый экстракт далее противотоком направляют на промывку промывным раствором, а рафинат на утилизацию. Отработанный промывной раствор подсоединяют к исходному, идущему на экстракцию тантала. По мере накопления в нем значительных примесей его выводят из каскада на утилизацию. Очищенный от соэкстрагируемых примесей экстракт идет на стадию реэкстракции. Полученный высокочистый реэкстракт используют для осаждения ФТК. Раствор корректируют по содержанию HF, затем его нагревают до 80°C и добавляют нагретый до такой же температуры калийсодержащий реагент (KCl, K₂CO₃, KF). Образующуюся пульпу охлаждают со скоростью 10-15 град/ч и выдерживают в течение 12 часов для образования кристаллов K₂TaF₇. Осадок отфильтровывают на нутч-филт্রে, промывают деионизованной водой 3 раза при Т:Ж = 1:3 и сушат горячим воздухом при температуре 60°C в течение 8 часов. Промывные воды собирают и подают на корректировку исходного раствора для экстракции или выделения гидроокиси тантала. Полученный гептафтортанталат калия идет на натриетермическое восстановление металлического тантала.

К настоящему времени по данной технологической схеме на экстрагенте октанол-1 из фторидно-серноокислых растворов наработано около 2 м³ высокочистого танталового реэкстракта (140-160 г/л Ta₂O₅), из которого получено ~500 кг гептафтортанталата калия. По своему качеству он оказался выше, чем получаемый на циклогексаноне, так как с использованием ОКЛ-1 удалось снизить содержание углерода в танталовом порошке до 0.004 %(мас.).

В зависимости от вариантов натриетермического восстановления из гептафтортанталата калия получены порошки тантала с удельным зарядом от 20000 до 70000 мкКл/г (Орлов и др., 2008а). Опытные партии натриетермических танталовых конденсаторных порошков типа К-10, К-12, К-14 использованы в производстве серийных конденсаторов (Орлов и др., 2008б).

4. Заключение

1. Проведены лабораторные исследования и опытные испытания экстракционной технологии получения высокочистых танталовых реэкстрактов из фторидно-серноокислых растворов на экстрагенте ОКЛ-1. Выбраны оптимальные условия проведения процесса для стадий экстракции, промывки и реэкстракции.

2. Изучено влияние мольного отношения $m = \text{HF}/\text{Ta}_2\text{O}_5$ и избытка хлористого калия на фазовый и гранулометрический составы гептафтортанталата калия, осаждаемого из реэкстрактов, полученных при экстракции тантала октанолом-1 и циклогексанолом. Установлено, что осаждение ФТК из октанольных реэкстрактов следует проводить при мольном отношении $m = 20-21$, при этом потери тантала составят ~2 %. Выбраны оптимальные условия осаждения гептафтортанталата калия.

3. Разработана технологическая схема переработки металлических танталсодержащих отходов. Предлагаемая схема проверена в ходе опытных испытаний. Из танталовых реэкстрактов получено около 500 кг ФТК, который по содержанию основного вещества и примесных элементов удовлетворяет техническим требованиям. Натриетермическим восстановлением из ФТК получены высокоемкие танталовые порошки, отвечающие современным требованиям производителей конденсаторов.

Литература

- Маслобоева С.М., Дубошин Г.Н., Арутюнян Л.Г. Получение гептафтортанталата калия K₂TaF₇ при переработке металлических танталовых отходов. *Цветные металлы*, № 9, с.57-60, 2008.
- Орлов В.М., Колосов В.Н., Мирошниченко М.Н. Технология натриетермических конденсаторных порошков с удельным зарядом до 70000 мкКл/г и их применение. *Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов. Мат. науч.-техн. конф., Апатиты, КНЦ РАН*, ч. I, с.240-244, 2008а.
- Орлов В.М., Колосов В.Н., Прохорова Т.Ю. Разработка технологии конденсаторных порошков с удельным зарядом 8000-14000 мкКл/г и конденсатора на их основе. *Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов. Мат. науч.-техн. конф., Апатиты, КНЦ РАН*, ч. I, с.244-247, 2008б.