

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЧИСТЫХ РЕДКИХ, РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И РАДИОАКТИВНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РУД

В.М.Ажажа, П.Н.Вьюгов, С.Д. Лавриненко, А.П. Мухачев, Н.Н. Пилипенко

Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий ННЦ ХФТИ, 61108, г. Харьков, Украина; e-mail: azhazha@kipt.kharkov.ua, тел.0572-35-65-02

Рассмотрены вопросы получения чистых редких, редкоземельных и радиоактивных металлов. Приведены технологические схемы получения некоторых чистых металлов. Приведен анализ затрат на производство материала в зависимости от содержания примесей.

Запасы сырья в Украине позволяют производить многие редкие и редкоземельные металлы. В настоящее время развитие новых отраслей промышленности, в том числе редкометаллической, создание своего производства большинства редких металлов (РМ), включая редкоземельных (РЗМ) и радиоактивных, являются актуальным и перспективным направлением, что позволит обеспечить национальную безопасность, экономическую и энергетическую независимость Украины.

В Украине имеются:

- своя сырьевая и современная наукоемкая технологическая база переработки сложных полиметаллических руд, которые содержат РМ и РЗМ;
- наличие ученых, конструкторов, специалистов, имеющих технологический опыт решения сложных промышленных задач;
- рынок сбыта металлов.

Современные технологии переработки сырья требуют использования разновидностей руд сложного состава, обеспечения комплексной переработки, выделения большого многообразия веществ из объема рудного вещества, при наименьшем загрязнении и разрушении окружающей среды. Такое производство возможно только на основе замкнутых безотходных технологических циклов, прежде всего по реагентам, на основе высокопроизводительного технологического оборудования, автоматизации и механизации, что должно дать высокую производительность труда, качество продукции, ее конкурентоспособность.

Технологические методы, применяемые в промышленности редких металлов, имеют ряд особенностей, связанных с характером исходного сырья и требованиями к качеству готовой продукции. К этим особенностям относится низкая концентрация редких металлов в природном сырье или промышленных отходах, сложность их состава, химическая стойкость большинства минералов редких металлов и очень высокие требования к чистоте конечной продукции. Поэтому технология производства чистых и высокочистых редких металлов из руд или

других видов сырья всегда имеет многостадийный характер и состоит обычно из следующих основных этапов:

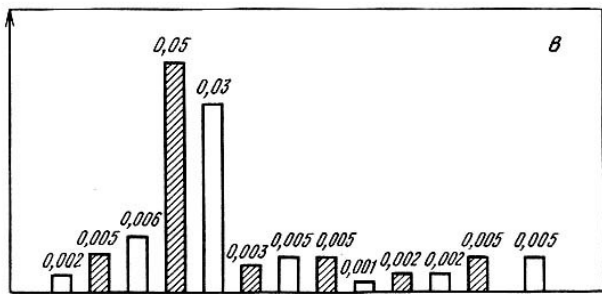
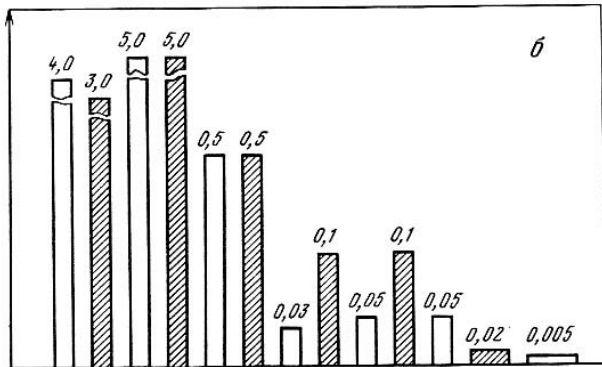
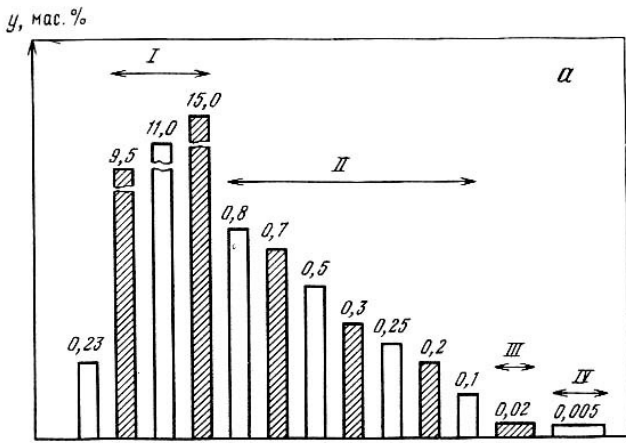
- 1) обогащение руд или различных отходов;
- 2) разложение (вскрытие) концентратов;
- 3) получение чистых химических соединений моноэлемента;
- 4) восстановление их до металла;
- 5) рафинирование металла;
- 6) получение компактных слитков металлов и сплавов и изделий из них.

Обогащение руды заключается в получении концентрата однородного химического состава. Обогащение можно проводить методами: гравитации, флотации, магнитной и электростатической сепарации, химического обогащения и др.

Существуют три основных способа разложения (вскрытия) рудных концентратов: с использованием соды и щелочей; минеральными кислотами; хлорированием или фторированием. Согласно [1] наиболее экологически чистой является фторидная технология вскрытия. В продукте вскрытия примесные элементы можно разделить условно на 4 группы (в зависимости от вида руды, минералогического состава сопутствующих минералов эти элементы будут меняться). Например, после вскрытия шеелита к таким группам относятся [2]: I – *Ca, Fe, Si* (десятки процентов); II – *C, Mo, S, P, Mg, Zn, As, Al* (десятые доли процента); III – *Cr, Pb, B, Cu, Sn* (сотые доли процента); IV – *Cd, Ti, Nb, Ta, Ni* (тысячные доли процента).

На рис.1 показано как изменяется концентрация примесей в шеелите (руде) в зависимости от стадии его переработки [2].

Обычно при получении чистых соединений одного металла наибольшие трудности вызывает очистка от металлов-аналогов, например, цирконий-гафний, ниобий-тантал, вольфрам-молибден. Для разделения этих металлов, а также их эффективного снижения применяются физико-химические методы, к которым относятся дробная кристаллизация и осаждение, дробная дистилляция и возгонка, перенос ионов, хроматографический метод, жидкостная экстракция, а также зонная перекристаллизация.



(каждого элемента,

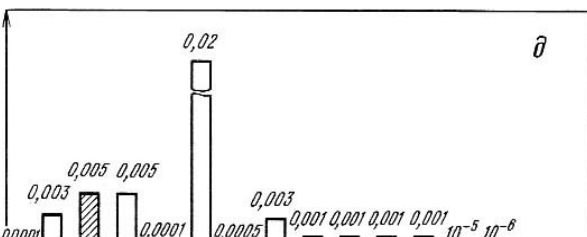
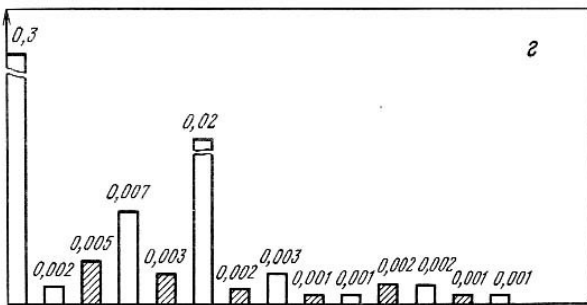


Рис.1. Изменение содержания примесей в процессе получения вольфрамовых штабиков [2]: а – руда (шеелит); б - концентрат; в - триоксид вольфрама; г – вольфрамовый порошок; д – спеченные штабики. Римские цифры означают группы примесей

Промышленные методы разделения и очистки оксидов РЗМ основаны на использовании процессов жидкостной экстракции и ионного обмена. С целью повышения эффективности экстракционно-сорбционной технологии проводятся многочисленные исследования по изучению теоретических аспектов, поиску новых селективных экстрагентов и сорбентов. Помимо традиционных трибутилфосфата и ди-2-этилгексилфосфорной кислоты перспективными экстрагентами являются первичные амины, соли четвертичных аммониевых оснований, производные фосфиновых кислот. От примесей других металлов оксиды РЗМ очищают химическими методами и сорбцией на твердых носителях, модифицированных комплексонами.

Редкоземельные металлы по своим химическим свойствам очень сходны между собой, что обусловлено особенностями строения электронной оболочки. В водных растворах все РЗМ находятся в трехвалентном состоянии. При протекании реакций в водной среде и образовании осадков за одну операцию достигается лишь незначительное обогащение одним из редкоземельных металлов других. В безводных растворах различие в свойствах РЗМ выражены более заметно. Среди методов разделения РЗМ наибольшее развитие получили дробная кристаллизация, жидкостная экстракция и разделение с помощью ионообменных смол. В области технологии ионного обмена применительно к разделению редкоземельных элементов достигнуты наибольшие успехи.

Ниже приведены примеры технологических схем переработки руд, содержащих уран (рис.2) [6], цирконий и гафний (рис.3) [7,8], ниобий и тантал (рис.4) [9,10].

Что касается безводных соединений РЗМ, наиболее полно изучены процессы фторирования РЗМ, скандия и иттрия. Фториды РЗМ обладают рядом преимуществ при получении редких земель в металлическом состоянии.

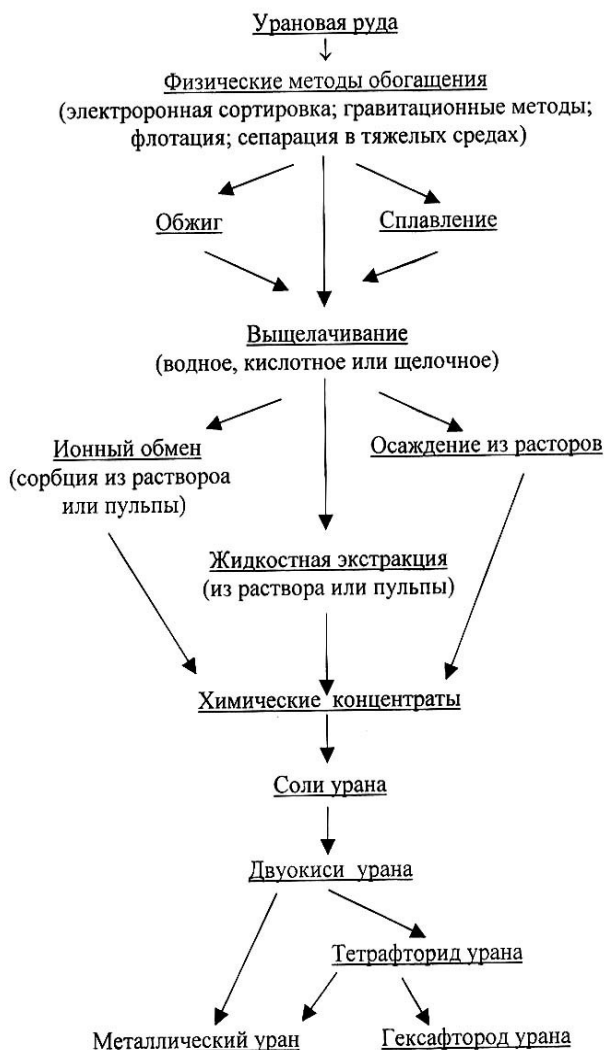


Рис.2. Схема переработки урановой руды [9]

В технологиях получения редких и РЗМ в металлическом состоянии развиваются и практически применяются пирометаллургические процессы (натриетермия, кальциетермия, магниетермия, алюмотермия, карботермия), электролиз и метод разложения паров галогенидов и др. [3].

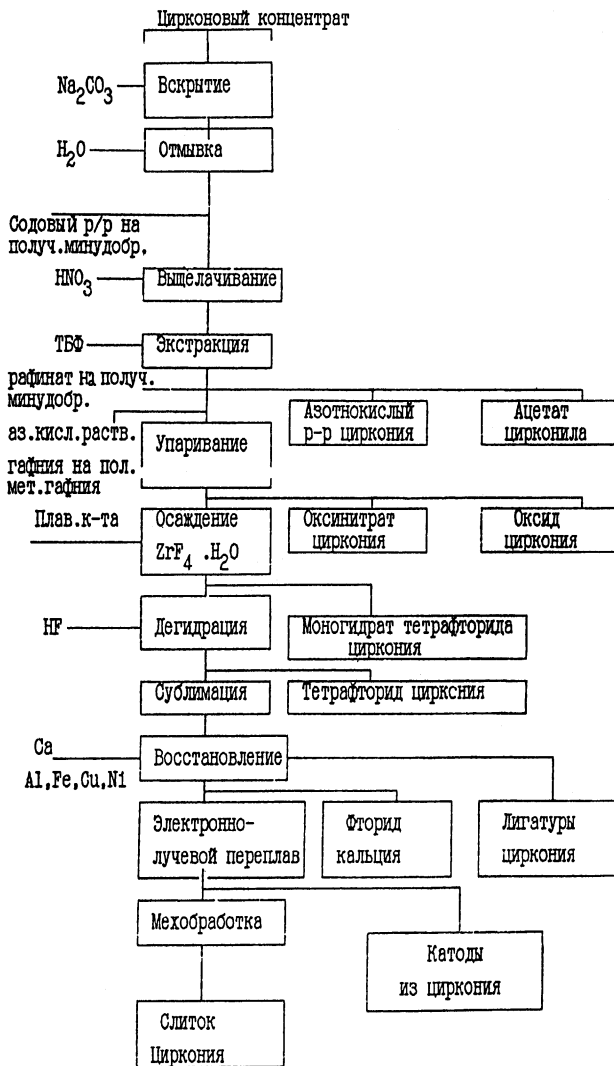
Для рафинирования редких и РЗМ, скандия и иттрия развиты методы дуговой плавки, электронно-лучевой вакуумной плавки, дистилляции, зонной плавки и электропереноса [4].

Технический уровень оборудования очень важная составляющая любого технологического процесса и включает такие его составляющие:

- оборудование для обогащения руд до концентрата (сепараторы на высокоэнергетических постоянных магнитах, флотационные процессы, гравитационные процессы, радиометрическое обогащение);

- коррозионно-стойкое оборудование для выщелачивания (автоклавы, емкости), перемешивания пульпы, перекачки сорбента;

Рис.3. Принципиальная технологическая схема производства реакторного циркония [6,7]



- кристаллизационные колонны;
 - центробежные экстракторы;
 - коррозионно-стойкое баковое оборудование для процессов кристаллизации;
 - печи для сушки с кипящим слоем;
 - барабанные сушильные печи глубокой очистки от воды и примесей;
 - вакуум-испарительные установки;
 - грануляторы;
 - сублиматоры;
 - установки в коррозионно-стойком исполнении для восстановительных плавков;
 - дистилляционные установки;
 - электронно-лучевые установки;
 - вакуумно-индукционные печи;
 - печи вакуумно-дуговой плавки;
 - деформационное оборудование;
 - установки для вакуумно-термического отжига
- и многие другие.

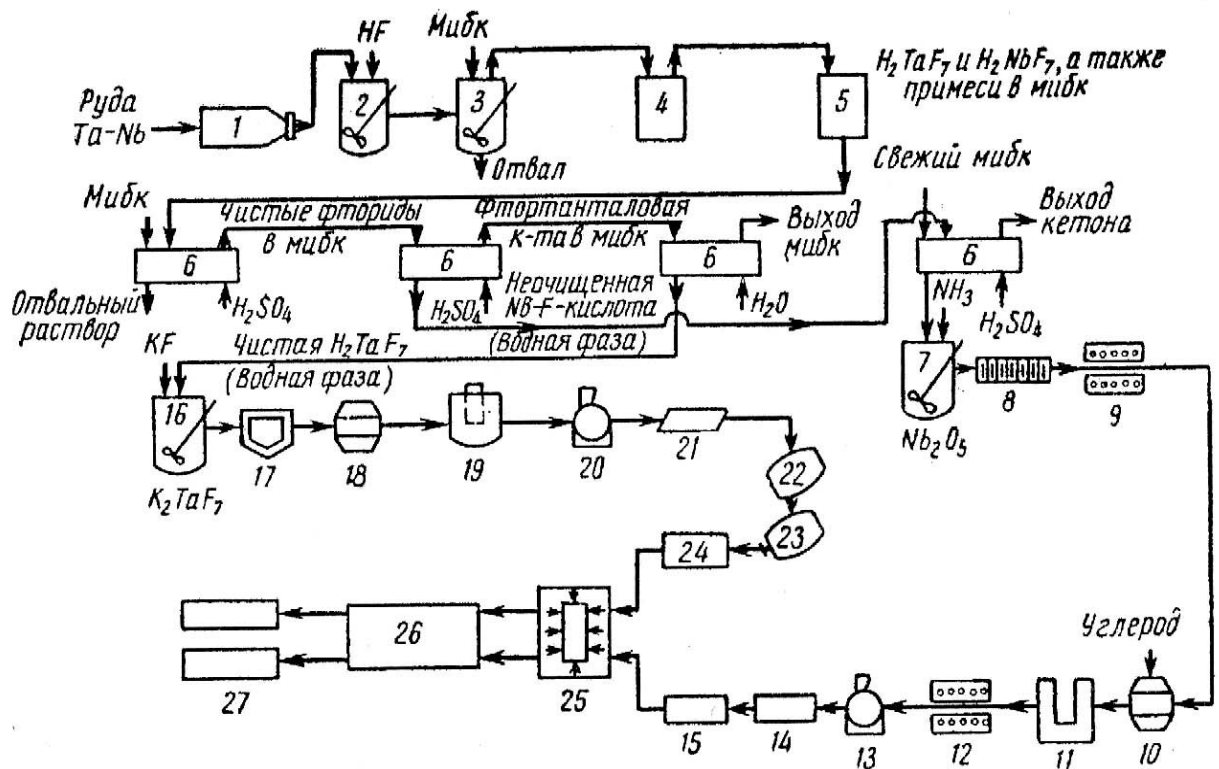


Рис.4. Схема переработки танталониевых руд на металлический полуфабрикат [10]:
 1 – шаровая мельница; 2 – бак для растворения; 3 – экстракция фторидов кетоном; 4 – отстойник;
 5 – запасной бак; 6 – экстракторы и реэкстракторы; 7 – бак для осаждения ниобиевой кислоты; 8 –
 фильтр-пресс; 9 – печь для кальцинации; 10 – смеситель; 11 – вакуумная печь для восстановления окислов
 карбидами; 12 – установка для гидрирования; 13 – дробилка; 14 – печь для дегазации и дегидрирования; 15 –
 приемник ниобиевого порошка; 16 – бак для осаждения двойной соли; 17 – центрифуга; 18 – сушилка; 19 –
 электролизные ванны; 20 – дробилка; 21 – стол для сортировки; 22 – промывка; 23 – сушка; 24 – приемник
 для танталового порошка; 25 – прессование; 26 – спекание или плавка; 27 – танталовые и ниобиевые шта-
 бики или слитки

Получение высокочистых веществ связано с большими энергетическими, материальными затратами. Поэтому при их получении необходимо, прежде всего, ответить на такие вопросы: - какова степень чистоты конечного продукта; существует ли оптимальная концентрация примесей для данного вещества? В работах [11-13] рассмотрены вопросы формирования цены на чистые материалы, соотношение цена-свойство. На рис.5 изображено изменение затрат на производство материала в зависимости от суммарной концентрации примесей $\sum x_{пр}$, затраты на изготовление и эксплуатации приборов из вещества определенной степени чистоты, суммарные затраты на получение материала определенной степени чистоты, эксплуатацию и изготовление из него прибора [11,13].

Из рисунка видно, что существуют две граничных степени чистоты материала $\sum x_{max}$ и $\sum x_{min}$. Первая характеризует максимальное содержание примесей в материале, при котором уже возможно изготовление и эксплуатация приборов на основе этого материала, и минимальная концентрация примесей в материале, являющаяся предельной для данного

комплекса методов очистки (характеризует научный и технический уровень производства на данное

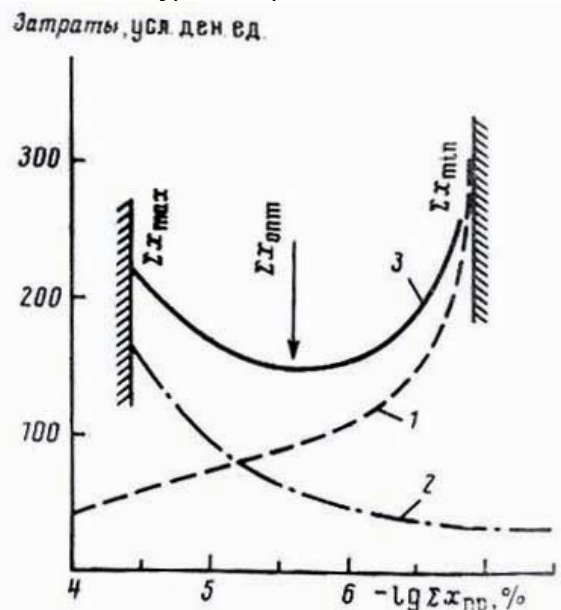


Рис.5. Зависимость затрат от концентрации примесей в материале [11]: 1 – очистка материала;

2 - изготовление (эксплуатация) приборов; 3- сумма затрат

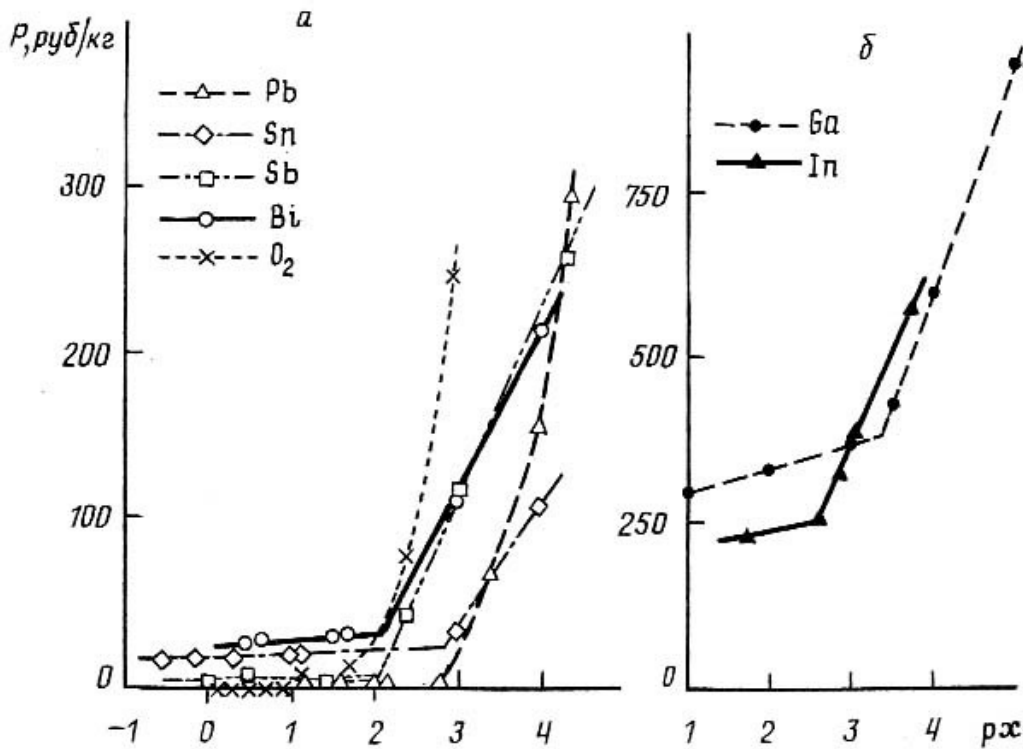


Рис. 6. Зависимость цены некоторых металлов и кислорода от показателя их чистоты (x , мол. %):
 а – Pb, Sn, Sb, Bi, O_2 ; б – Ga, In [13]

время). Видно, что существует оптимальная концентрация примесей, которая характеризуется минимумом затрат. Как правило, зависимость цены материала от степени чистоты имеет логарифмическую зависимость.

Для некоторых веществ наблюдается «излом» на зависимости цена–чистота материала (рис.6), который приходится на область с суммарной концентрацией примесей 0,01...0,001 %. По мнению авторов статьи [11], это значение показателя чистоты можно принять за своеобразный экономический критерий перехода от веществ обычной технической чистоты к веществам высокой или особой степени чистоты.

На цене продукции должны отражаться и следующие факторы: доступность исходного сырья (рудного месторождения); выбранная технологическая цепочка получения исходного материала; комплексность переработки руды, степень извлечения; объемы производства; вид товарной продукции; степень чистоты полученного вещества. Это, конечно, далеко не полный набор параметров и факторов, определяющих цену продукции. Рентабельность производства редкометалльного и РЗМ, как и многих других, его конкурентоспособность с другими производителями определяют целесообразность создания предприятия в реальных условиях.

Функционально-стоимостный анализ может показать, что выгоднее: производить из руд и концентратов окись металлов требуемой чистоты, а в даль-

нейшем из них получать металлы. Возможно, что окажется дешевле покупать такие же окислы и производить у себя в стране из них металлы, или просто покупать металлы требуемой чистоты и делать из них сплавы, прокат и необходимые изделия. Эта ситуация в настоящее время и реализуется в Украине. Стоимость оксидов металлов зависит от доступности, качества и степени обогащения сырья, уровня технологии, его способности обеспечить наивысшее извлечение по сравнению с другими производителями и по уровню необходимой себестоимости. Современные гидрометаллургические технологии и новейшее химико-технологическое оборудование позволяет обеспечить извлечение от руды до оксида до 99,9 % – для урана, 90...95 % – для ниобия и тантала, 95 % – для молибдена, 80 % – для РЗМ.

Ограничивающими факторами при переработке РМ являются экологические, особенно высокие требования к жидким стокам. Полностью безотходные схемы будут, несомненно, со временем иметь преимущество.

Особенностью экономической ситуации в Украине является низкая покупательная способность предприятий, в том числе цветной металлургии и машиностроения. Поэтому без финансового оздоровления базовых предприятий, государственная программа развития цветной металлургии не может быть реализована.

В Национальном научном центре «Харьковский физико-технический институт» в течение многих десятилетий проводятся исследования по совершенствованию физических методов рафинирования редких, редкоземельных металлов с применением вакуумных и сверхвысоковакуумных технологий. Были получены более 30 металлов в особо чистом состоянии. Результаты этих исследований нашли практическое применение для производства тугоплавких и реакторных материалов (*Nb, Ta, Re, Zr, Hf, Be, Ti, Fe* и других) [4, 14].

В целом следует сказать, что сырьевая база, промышленный и научно-технический потенциал Украины создают благоприятные условия для организации редкометаллической промышленности в Украине.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р.А.Абубекеров, Е.Д.Домашев, А.И.Карелин и др. О целесообразности создания замкнутого цикла ядерного топлива в Украине // *Пром. Теплотехника*. 1999, т.21, №1, с.32-35.
2. Г.Г. Девярых, Г.С.Бурханов. *Высокочистые тугоплавкие и редкие металлы*. М.: «Наука», 1993, 224 с.
3. Ф.Х. Спеддинг, А.Х.Данн. *Редкоземельные металлы*. М.: «Металлургия», 1965, 203с.
4. Г.Ф.Тихинский, Г.П. Ковтун, В.М. Ажажа. *Получение сверхчистых редких металлов*. М.: «Металлургия», 1986, 161 с.
5. Б.Г. Коршунов, А.М. Резник, С.А.Семенов. *Скандий*. М.: «Металлургия», 1987, 184 с.
6. Ю.Ф. Коровин, В.Г. Чупринко, К.А. Линдт и др. Производство циркония и гафния на ПО ПХЗ для удовлетворения потребностей атомной энергетики Украины // *ВАНТ. Серия: ФРП и РМ*. 1994, в.2(62), 3(63), с.114-128.
7. В.М.Ажажа, П.Н.Вьюгов, С.Д.Лавриненко, К.А.Линдт, А.П.Мухачев, Н.Н.Пилипенко. *Цирконий и его сплавы: технологии производства, области применения*. Харьков: ННЦ ХФТИ. 1998, 89 с.
8. Н.П. Сажин. *Редкие элементы и технический прогресс*. М.: «Знание», 1967, 47 с.
9. Н.П. Галкин, Б.Н. Судариков, У.Д. Верятин, Ю.Д. Шишков, А.А.Майоров. *Технология урана*. М.: «Атомиздат», 1964, 309 с.
10. Р. Киффер, Х. Браун. *Ванадий, ниобий, тантал*. М.: «Металлургия», 1968, 311 с.
11. Л.А.Нисельсон, Ч.В.Копецкий // *Высокочистые вещества*. 1988, №2, с.20-27.
12. Л.А.Нисельсон. Физико-химические основы получения высокочистых веществ// *Высокочистые вещества*. 1991, №4, с.14-30.
13. Л.А.Нисельсон, О.Н.Калашник. Взаимосвязь чистоты и цены веществ// *Высокочистые вещества*. 1990, №4, с.220-233.
14. В.М. Ажажа, В.Е. Иванов, Г.Ф. Тихинский и др. *50 лет Харьковскому физико-техническому институту АН УССР*. Киев: «Наукова думка», 1978, с. 68-75.

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ОТРИМАННЯ ЧИСТИХ РІДКІСНИХ, РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ І РАДІОАКТИВНИХ МЕТАЛІВ ІЗ ПОЛІМЕТАЛЕВИХ РУД

В.М.Ажажа, П.М.В'югов, С.Д. Лавриненко, А.П. Мухачов, М.М. Пилипенко

Розглянуто питання отримання чистих рідкісних, рідкісноземельних і радіоактивних металів. Наведено технологічні схеми отримання деяких чистих металів. Приведено аналіз витрат на виробництво матеріалу в залежності від вмісту домішок.

PHYSICAL AND CHEMICAL BASES OF OBTENING PURE RARE, RARE-EARTH AND RADIO-ACTIVE METALS FROM POLYMETAL ORES

V.M. Azhazha, P.N. V'yugov, S.D. Lavrinenko, A.P. Mukhachov, M.M. Pylypenko

The questions of obtaining pure rare, rare-earth and radio-active metals are considered. The technological schemes of obtaining some pure metals are given. The analysis of material inputs in dependence on impurities contents are taken.