



004616499

На правах рукописи

Мануф

МАНСУРОВА Анастасия Нургаяновна

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ
ВОССТАНОВЛЕНИИ ТАНТАЛА И НИОБИЯ ИЗ ТАНТАЛОНИОБАТОВ
ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА**

Специальность 02.00.04 – Физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

- 9 ДЕК 2010

Екатеринбург – 2010

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук
Институт металлургии Уральского отделения РАН

Научный руководитель

доктор технических наук
Чумарев Владимир Михайлович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук
Шуняев Константин Юрьевич,
кандидат химических наук
Николаенко Ирина Владимировна

Ведущая организация

ОАО «Уралредмет»

Защита состоится 17 декабря 2010 г. в 13 часов на заседании диссертационного
совета Д 004.001.01 при Учреждении Российской академии наук Институт
металлургии Уральского отделения РАН

по адресу: 620016 г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке УрО
РАН

Автореферат разослан 17 ноября 2010

Ученый секретарь
диссертационного совета,

доктор технических наук



Дмитриев А.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Тантал и ниобий широко используются при создании современных материалов и техники. Постоянно расширяются их производство и области применения в виде металлов, сплавов, оксидов, карбидов и других соединений. Ведутся разработки по получению композиционных материалов восстановительной обработкой непосредственно рудного сырья. Вместе с тем ограниченность высоко качественных ресурсов ниобия и особенно тантала в России диктует необходимость вовлечения в переработку нетрадиционного сырья, к которому относятся железомарганцовистые колумбит-танталиты.

Несмотря на большой интерес к кислородным соединениям тантала и ниобия, вызванный возможностями применения их для создания новых уникальных материалов, физико-химические свойства железомарганцевых танталониобатов и их поведение в высокотемпературных условиях изучены не достаточно. Можно отметить практически полное отсутствие термодинамических характеристик большинства известных в системах $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{-(Ta, Nb)-O}$ соединений, мало сведений о фазовых превращениях, кинетике и макромеханизме восстановительных реакций с участием танталониобатов. Ограниченность такой информации затрудняет моделирование процессов, в том числе использование современных компьютерных программ, сдерживает разработку новых пиро- и гидрохимических технологий переработки различного сырья, в том числе танталсодержащих колумбитов.

Это предопределило постановку цели настоящей работы. Исследования проведены в рамках программы обучения в аспирантуре, по тематическим планам ИМЕТ УрО РАН и программе Президиума РАН «Научные основы эффективного природопользования, развития минерально-сырьевой базы, освоения новых источников природного и техногенного сырья» № 09-П-3-1008.

Цель работы - выявить последовательность фазовых превращений, протекающих при взаимодействии с углеродом ниобатов и танталатов железа, марганца, установить химические и кинетические особенности карботермического восстановления тантала и ниобия из природных минералов - колумбита, танталита, воджинита, стрюверита и микролита, и тем самым расширить сведения о макромеханизме взаимодействия сложных оксидных соединений ниобия и тантала с восстановителями.

Для достижения поставленной цели **решены следующие задачи:**

- расчетным и экспериментальным путем восполнены отсутствующие сведения о термохимических свойствах ниобатов и танталатов железа и марганца,
- выполнен полный термодинамический анализ процесса фазообразования при взаимодействии ниобатов и танталатов железа и марганца с углеродом;
- экспериментально изучены процессы фазообразования при карботермическом восстановлении тантала и ниобия из искусственных (синтезированных) танталатов - FeTa_2O_6 , MnTa_2O_6 и ниобатов - FeNb_2O_6 , MnNb_2O_6 , а также природных минералов - колумбита, танталита, воджинита, стрюверита и микролита.
- подтверждена адекватность термодинамической модели фазообразования реальному процессу, выявлены механизм и кинетика образования фаз при взаимодействии основных природных минералов тантала и ниобия с углеродом.

Научная новизна работы заключается в том, что:

- экспериментальным и расчетным путем определены ранее неизвестные термохимические свойства танталониобатов: FeNb_2O_6 , FeNbO_3 , MnNb_2O_6 , $\text{Mn}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, FeTa_2O_6 , MnTa_2O_6 и $\text{Mn}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$;
- получены новые сведения о фазовых превращениях, протекающих при взаимодействии искусственных танталониобатов с углеродом, а именно: восстановление FeNb_2O_6 протекает через образование промежуточных продуктов - тапиолит $((\text{Fe,Nb})\text{O}_2)$ и диоксид ниобия (NbO_2) , а при взаимодействии MnNb_2O_6 и MnTa_2O_6 - $\text{Mn}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{Mn}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{Mn}_3\text{Ta}_2\text{O}_8$ и фаз

Mn_xNbO_{4-y} , Mn_xTaO_{4-y} , структуроподобных $MnTaO_4$, при взаимодействии $FeTa_2O_6 - Ta_2O_5$;

- Выявлена роль оксидных соединений ниобия (IV) в макромеханизме взаимодействия природных танталониобатов с углеродом. Установлено, что селективность восстановления ниобия и тантала из колумбит-танталита вызвана образованием твердых растворов путем растворения оксидных соединений тантала в фазах, изоструктурных диоксиду ниобия.

Практическая значимость работы:

Сведения о фазообразовании, обосновывающие возможность селекции металлов при восстановлении тантала и ниобия из железомарганцевых танталониобатов могут быть использованы при разработке новых эффективных технологий извлечения тантала из танталосодержащих колумбитов.

Экспериментальные и расчетные данные о термодинамических свойствах (энтальпия образования, энтропия, теплоемкость, температуры плавления) сложных оксидов $FeNb_2O_6$, $MnNb_2O_6$, $FeTa_2O_6$ и $MnTa_2O_6$ найдут применение при моделировании различных пиро- и гидрохимических процессов переработки тантал и (или) ниобийсодержащего сырья.

Апробация работы

Основные результаты работы обсуждены на Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов - 2005» (г. Москва, 2005 г.); конференции-школе «Масс-спектрометрия в химической физике, биофизике и экологии» (г. Звенигород, 2007 г.); 10-ом Международном симпозиуме «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» – ODPO-10 (г. Ростов-на-Дону, п. Лоо, 2007 г.); 10-ом Международном симпозиуме «Упорядочение в минералах и сплавах» – ОМА-10 (г. Ростов-на-Дону, п. Лоо, 2007 г.); Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы» (г. Екатеринбург, 2008 г.); 4-ой Международной конференции «Diffusion in Solids and Liquids» - DSL2008 (Испания, г. Барселона, 2008 г.); школе-семинаре для молодых ученых и аспирантов «Терморентгенография и рентгенография наноматериалов» - ТРРН-2008 (г. Екатеринбург, 2008 г.); XVII

Международной конференции по Химической термодинамике в России (г. Казань, 2009); 7-ом семинаре СО РАН - УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» (г. Новосибирск, 2010 г.).

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы. Изложена на 123 страницах машинописного текста, включая 17 таблиц и 37 рисунков. Список цитируемой литературы содержит 114 наименований.

На защиту выносятся результаты:

- экспериментальных и расчетных определений термодинамических свойств оксидных соединений: FeNb_2O_6 , MnNb_2O_6 , FeTa_2O_6 и MnTa_2O_6 ;
- термодинамического моделирования фазообразования при восстановлении ниобатов и танталатов железа и марганца углеродом;
- исследований макромеханизма взаимодействия с углеродом синтетических ниобатов и танталатов железа и марганца, а также природных танталониобатов - колумбита, танталита, воджинита, стрюверита, микролита.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность и сформулирована цель работы, определена научная и практическая значимость полученных результатов.

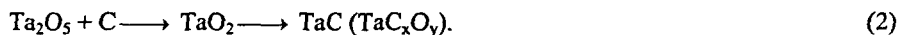
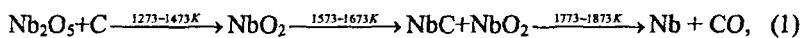
В первой главе приведен анализ литературных данных о структуре и свойствах природных и синтетических танталониобатов железа и марганца.

Изоморфизм ниобия и тантала в большей степени проявляется в колумбит-танталитах (краткая стехиометрическая формула AB_2O_6 , где $\text{A} = \text{Fe}^{2+}$, Mn^{2+} ; $\text{B} = \text{Nb}^{5+}$, Ta^{5+}). Кроме танталониобатов, изоморфизм проявляется при образовании титанотанталониобатов (стрюверит, пирохлор и др.) и оловосодержащих минералов (оловотанталит, воджинит и др) за счет гетеровалентного изоморфного замещения ниобия и тантала титаном и оловом. Температура синтеза, валентное состояние железа и марганца и соотношение металлов (Fe, Mn, Nb, Ta, Sn, Ti) определяют вид и структуру танталониобиевых минералов.

Природные танталониобаты отличаются от синтетических ниобатов и танталатов железа и марганца наличием примесей (Ti, Sn, PЗЭ и др.), различной степенью неупорядоченности структур, нестехиометричностью, содержанием Fe^{3+} и Mn^{3+} . Эти факторы отражаются на свойствах и структуре танталониобатов и, естественно, могут влиять на характер взаимодействия с восстановителями.

Согласно работам Г.П. Швейкина и других отечественных ученых, восстановление пентаоксидов ниобия и тантала происходит ступенчато, минуя стадию образования монооксидов ниобия и тантала, с последующим образованием оксикарбидных и карбидных фаз. Состав образующихся промежуточных продуктов в значительной степени зависит от условий восстановления (состав шихты, давление газовой атмосферы, температура нагревания). Основным газообразным продуктом восстановления является монооксид углерода.

Восстановление оксидов ниобия и тантала углеродом в вакууме в соответствующих температурных интервалах протекает по схемам:



Наиболее медленной стадией процесса является взаимодействие диоксида ниобия с карбидом, протекающее в диффузионном режиме.

Немногочисленные литературные сведения о фазообразовании при взаимодействии танталониобатов искусственного и природного происхождения с углеродом также подтверждают стадийность процесса. При взаимодействии колумбита с углеродом образованию карбида предшествует появление промежуточной фазы - тапиолита $((Fe, Mn, Nb, Ta)O_2)$, которая изоструктурна диоксиду ниобия. Таким образом, макромеханизм и кинетические особенности восстановления ниобия и тантала из танталониобатов искусственного и природного происхождений требуют дополнительного изучения.

В известных нам базах данных и периодической литературе нет полной и надежной информации о термодимических свойствах ниобатов, танталатов

железа и марганца, что не позволяет теоретически оценивать их поведение в высокотемпературных восстановительных средах.

Во второй главе приведены методики синтеза и характеристики исследуемых образцов, описаны примененные методы исследования.

Соединения FeNb_2O_6 , MnNb_2O_6 , FeTa_2O_6 и MnTa_2O_6 получены по керамической технологии при нагревании стехиометрических смесей монооксидов (1373 К) в токе гелия в кварцевой пробирке в течение 6 часов в муфельной печи ПВК-1.4-8 с программируемым термоконтроллером. Изменения фазового состава исследуемых образцов отслеживали с помощью автоматизированного дифрактометра ДРОН-2.0 (Ni-K_α или Cu-K_α излучения). Синтезированные оксиды FeNb_2O_6 , MnNb_2O_6 и MnTa_2O_6 относятся к структурному типу колумбита (орторомбическая сингония, пространственная группа $Pcam$), а FeTa_2O_6 – рутила (тетрагональная сингония, пространственная группа $P42/mnm$).

Процесс взаимодействия синтетических танталониобатов с углеродом изучали методами совмещенного термогравиметрического (ТГА), дифференциально-термического (ДТА) и масс-спектрометрического (МСА) анализов на экспериментальном комплексе, включающем термоанализатор NETZSCH STA 449C Jupiter и капиллярно сопряженный с ним квадрупольный масс-спектрометр QMS 403C Aeolos. Нагрев образцов вели со скоростями 5-20 К/мин до 1723-1773 К в токе аргона (30 мл/мин), содержащего остаточный кислород ($P_{\text{O}_2}=7.0$ Па). Процесс контролировали по изменению массы образца (ТГ). Состав газообразных продуктов оценивали по величинам токов соответствующих ионов соединений CO , CO_2 , O_2 , H_2O , C_2 и C_3O_2 с характерными для них массовыми числами. Смеси оксидов – FeNb_2O_6 , MnNb_2O_6 , FeTa_2O_6 и MnTa_2O_6 (крупность частиц менее 0.063 мм) с углеродом - спектрально чистым графитом (крупность частиц менее 0.1 мм) не уплотняли. Мольное соотношение компонентов FeNb_2O_6 (MnNb_2O_6 , FeTa_2O_6 , MnTa_2O_6):C в смеси - 0.125.

Эксперименты по определению теплоемкости и температур фазовых переходов исследуемых оксидов выполняли с использованием специального сенсора дифференциальной сканирующей калориметрии - ДСК-С_р.

Метод ТГА в неизотермических условиях нагревания порошкообразных шихт применен при изучении процесса восстановления тантала и ниобия углеродом из природных танталониобатов до карбидов. Состав образцов мономинеральных фракций танталониобатов приведен в табл.1.

Таблица 1 – Химический состав тантал-ниобиевых минералов

Минерал	Содержание в минерале, %						
	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	SnO ₂	TiO ₂
Колумбит	10.0	65.5	1.4	9.6	8.7	-	1.2
Танталит	55.5	25.0	0.3	12.3	2.5	1.0	0.6
Воджинит	70.8	3.5	0.3	0.3	9.1	10.6	0.2
Стрюверит	41.8	9.3	7.3	3.1	0.4	1.7	39.5
Микролит	61.5	-	н/а	н/а	н/а	н/а	н/а

Порошкообразные образцы готовили смешиванием минералов крупностью частиц менее 0.1 мм и спектрально чистого графита крупностью менее 0.063 мм. Количество углерода в шихты задавали стехиометрически необходимое для перевода восстанавливаемых металлов в карбиды, а именно 13, 18, 21 и 27 % для стрюверита, воджинита, танталита и колумбита, соответственно. Элементный состав фаз определяли рентгеноспектральным методом на микроанализаторе «Камека»-MS46.

Термодинамическое моделирование (ТДМ) процессов фазообразования при взаимодействии ниобатов и танталатов железа и марганца с углеродом выполнено с помощью программного комплекса HSC-6.12 Chemistry (Outokumpu).

В третьей главе представлены результаты термодинамического моделирования фазообразования при восстановлении ниобатов и танталатов железа и марганца. Экспериментальным и расчетным путем определены основные термохимические свойства ниобатов и танталатов железа и марганца.

Методом отношений измерена удельная теплоемкость ниобата марганца при нагревании со скоростью 10 К/мин в температурном интервале от 313-1253 К в токе аргона (рис.1). С целью оценки ошибки измерения теплоемкости была проведена серия опытов по определению удельной теплоемкости сапфира (рис.2). Для этого был использован монокристаллический синтетический сапфир Национального Бюро Стандартов Германии (NBS), высота, диаметр и масса которого составляли 0.5 мм, 6.0 мм и 55.8 мг, соответственно. Вычисленная величина $C_p^{\circ}_{298}(\text{MnNb}_2\text{O}_6)$ равнялась 181.2 ± 5.4 Дж/моль·К.

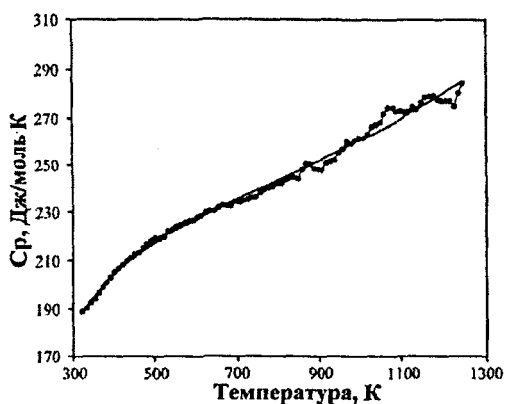


Рисунок 1 – Температурная зависимость теплоемкости MnNb_2O_6
 $(C_p = 221.46 + 0.001 \cdot 3.03 T - 39.8 \cdot 10^5 T^{-2} + 40.6 \cdot 10^{-6} T^2)$

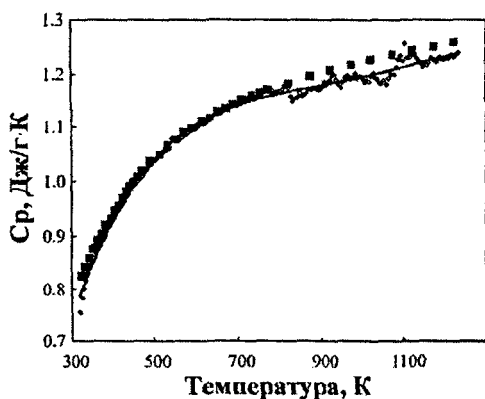


Рисунок 2 – Температурная зависимость теплоемкости сапфира
 (■ – данные NBS,
 ○ – экспериментальные результаты
 — — аппроксимированные данные)

Экспериментально определены температуры и теплоты плавления ниобата и танталата марганца. Полученные значения температур (рис.3) и теплот плавления ниобата марганца составили 1767 ± 3 К и 144 ± 4 кДж/моль, танталата марганца - 1910 ± 3 К и 107.5 ± 3 кДж/моль, соответственно.

Экспериментальные величины термодимических свойств C_p^0 , $T_{пл}$ и $\Delta H_{пл}$ ниобата марганца использованы при расчете $H^0_{298} - H^0_0$, $\Delta S_{пл}$, $C_{p,ж}$ (Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А., Ильиных Н.И. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ (альтернативный банк данных АСТРА). Екатеринбург: УрО РАН, 1997. 231с.).

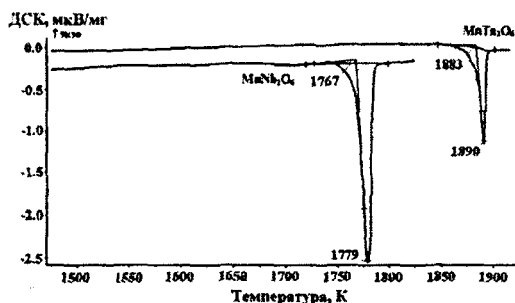


Рисунок 3 – Термограммы $MnNb_2O_6$ и $MnTa_2O_6$ при нагреве со скоростью 20 К/мин в токе аргона

На основе измеренных величин температур плавления ниобата и танталата марганца рассчитаны температуры плавления $FeTa_2O_6$, $Mn_4Nb_2O_9$ и $Mn_4Ta_2O_9$ (табл.2).

С использованием эмпирического метода (по Д.Ш. Цагарейшвили), а также понятия ионных инкрементов (по Б.К. Касенову) вычислены энтальпии образования $FeNb_2O_6$, $MnNb_2O_6$, $Mn_4Nb_2O_9$, $FeTa_2O_6$, $MnTa_2O_6$, $Mn_4Ta_2O_9$ (табл.2). Расчетные значения энтальпий образования $FeNb_2O_6$ и $FeTa_2O_6$ хорошо согласуются с известными экспериментальными данными, измеренными методом ЭДС (Н.С. Забейворота, А.А. Лыкасов, Г.Г. Михайлов. Фазовые равновесия в системе $Fe-FeNb_2O_6-Nb_2O_5-Nb$ // Неорганические материалы. 1988. Т.24. №8. С.1364-1367). Термодимические свойства фазы $(Fe,Nb)O_2$ (тапиолит) рассчитаны для структурной формулы $FeNbO_3$. Результаты экспериментов и расчетов в сравнении с имеющимися литературными данными представлены в табл.2.

Полученные значения термохимических величин танталониобатов были введены в базу данных программного комплекса HSC 6.12 Chemistry (Outokumpu) и использованы для термодинамического моделирования фазообразования при взаимодействии ниобатов и танталатов железа и марганца с углеродом. Результаты моделирования показали, что при взаимодействии ниобатов и танталатов железа и марганца с углеродом возможно образование промежуточных фаз, представленных сложными оксидами, в которых ниобий и тантал находится в четырех и пятивалентном состояниях (FeNbO_3 , $\text{Mn}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{Mn}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$). Определены вероятные температурные области существования этих фаз при нагревании смесей с различным исходным соотношением танталониобат : углерод.

В четвертой главе представлены результаты экспериментального изучения процессов восстановления тантала и ниобия из синтетических ниобатов и танталатов железа и марганца углеродом. Восстановление оксидов сопровождается образованием больших совмещенных эндотермических эффектов на кривых ДТА и убылью массы образцов примерно до 34 % при неизотермическом нагревании до 1773 К. Ступенчатое изменение массы на кривых термогравиметрического анализа (рис.4) подтверждает стадийный характер процесса.

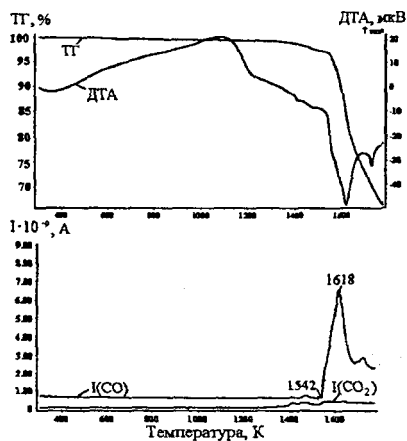


Рисунок 4— Термограмма смеси FeNb_2O_6 и графита и результаты масс-спектрометрического анализа газов, нагрев 20 К/мин, аргон

Таблица 2 – Термохимические свойства танталониобатов

Оксид	ΔH°_{298} , кДж/моль			S°_{298} , Дж/моль·К	$C_p^{\circ}_{298}$, Дж/моль·К	$C_p = a + b10^{-3}T + c10^5T^{-2} + d10^{-6}T^2$				$T_{ф.п.}$, К	$H^{\circ}_{298} - H^{\circ}_0$, Дж/моль	$C_{p,ж}$, Дж/моль·К	$\Delta H_{пл}$, кДж/моль
	ур. (3)	ур. (4)	Лит. данные			a	b	c	d				
FeNb ₂ O ₆	-2297.0	-2338.4	-2271.8	197.9	182.0	214.0	33.9	-37.7	-	1651 1733	27877	-	-
FeNbO ₃	-	-1156.0	-	115.3	107.4	107.4	-	-	-	1954	-	-	-
MnNb ₂ O ₆	-2431.4	-2458.6	-	196.9	181.2*	221.5*	3.0*	-39.8*	40.6*	1767*	27013	372.6	143.6*
FeTa ₂ O ₆	-2392.1	-2487.7	-2365.6	202.7	182.3	223.7	32.5	-37.7	-	1824	27176	-	-
MnTa ₂ O ₆	-2528.5	-2608.0	-	201.6	179.6	210.4	32.9	-37.7	-	1883*	26773	320.1	107.5*
Mn ₄ Nb ₂ O ₉	-3101.9	-3615.6	-	376.6	311.4	367.8	47.9	-62.8	-	1863	5946	531.0	303.8
Mn ₄ Ta ₂ O ₉	-3158.9	-3765.1	-	382.0	314.0	371.2	46.1	-62.8	-	1896	6045	539.2	229.7

■ – литературные данные, □ – расчетные данные, * – экспериментальные данные настоящей работы

Методы расчета: Инкрементный метод (по Б.К. Касенова) - $\Delta H^{\circ}_{f,298} = \Delta H^{\circ}_{f,298} Me^{n+} (H_2O, \text{раствор}) \cdot K + n \cdot \Delta H^{\circ}_{f,298} (X_n O_p)^m$, (3)

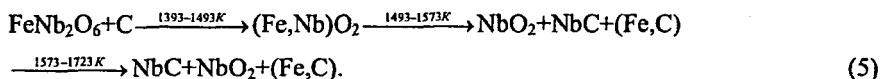
$\Delta H^{\circ}_{f,298} (NbO_3) = 1084.0$ кДж/моль, $K = 1.015 \pm 0.019$, $n = 2$, $m = 1$;

Эмпирический метод (по Д.Ш. Цагарейшвили) - $\Delta H^{\circ}_{f,298} = \sum H_i + H_{ox}$, $H_{ox} = -29.274 m_O$; (4)

$H^{\circ}_{298} - H^{\circ}_0 \approx 0.5 \cdot C^{\circ}_{p,298} \cdot 298.15$; $\Delta S_{пл} = \Delta H_{пл} / T_{пл}$; $C_{p,ж} = C_p(T_{пл}) + 1/4 \Delta S_{пл}$; $T_{пл} \approx K \sum x(i) T_{пл}(i)$;

$$a = \frac{T_m \cdot 10^{-3} (C_{p,298}^{\circ} + 4.7n) - 1.25n \cdot 10^5 T_m^{-2} - 9.05n}{T_m \cdot 10^{-3} - 0.298}, \quad b = \frac{25.6n + 4.2n \cdot 10^5 \cdot T_m^{-2} - C_{p,298}^{\circ}}{T_m \cdot 10^{-3} - 0.298}, \quad c = -4.2n.$$

Согласно результатам РФА продуктов взаимодействия FeNb_2O_6 с графитом, представленным в табл.3, процесс протекает через стадии образования промежуточных фаз тетрагональной сингонии - тапиолита $(\text{Fe,Nb})\text{O}_2$ ($a=0.4739$ нм, $c=0.3063$ нм, $V=0.069$ нм³) и оксида NbO_2 ($a=0.4832$ нм, $c=0.2999$ нм, $V=0.070$ нм³), с последующим формированием NbC кубической сингонии. Кроме того, зафиксирован твердый раствор углерода в железе (Fe,C). Следует отметить, что нагревание до температуры 1723 К не достаточно для полного перехода NbO_2 в NbC . Таким образом, процесс взаимодействия ниобата железа с графитом можно схематично представить как последовательность превращений:



Масс-спектрометрический анализ газовой фазы свидетельствует о преимущественном взаимодействии ниобата железа с углеродом по механизму прямого восстановления с образованием монооксида углерода.

Дополнительными исследованиями по изучению восстановления FeNb_2O_6 в токе $\text{CO} + \text{Ar}$ (75% CO) подтверждено, что монооксид углерода, в отличие от графита, является менее активным реагентом. По результатам термического анализа процесс восстановления начинается с 1073 К. В продуктах взаимодействия обнаружен тапиолит $(\text{Fe,Nb})\text{O}_2$ при нагреве до 1673 К. Убыль массы достигает 6.3%, что соответствует отрыву от FeNb_2O_6 только 0.76 г-ат. кислорода.

Отличительной особенностью химического взаимодействия оксидов MnNb_2O_6 и MnTa_2O_6 с графитом является то, что появлению карбидов NbC_x и TaC_x предшествует образование промежуточных оксидов: $\text{Mn}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{Mn}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{Mn}_3\text{Ta}_2\text{O}_8$ и фаз $\text{Mn}_x\text{NbO}_{4-y}$, $\text{Mn}_x\text{TaO}_{4-y}$, структуроподобных MnTaO_4 . Образование элементарного марганца не выявлено, поскольку при исследуемых

температурах велика вероятность его возгонки, а также растворения в карбидах.

Согласно результатам исследований, последовательность фазообразования конденсированных продуктов восстановления ниобата и танталата марганца углеродом можно схематично представить:

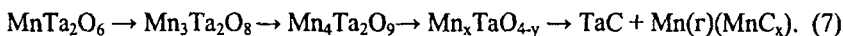
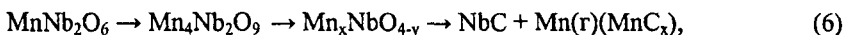


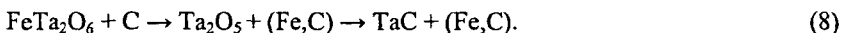
Таблица 3 – Фазовый состав продуктов восстановления синтетических ниобатов и танталатов железа и марганца

Оксид:С	Скорость нагрева, град/мин	T _к , К	Изменение массы, %	Фазовый состав продуктов
FeNb ₂ O ₆ :C 0.125	10	1473	4.14	FeNb ₂ O ₆ , (Fe,Nb)O ₂ , C, (Fe,C)**
	10	1573	19.36	NbO ₂ , NbC, (Fe,C), C
	20	1773	34.20	NbC, NbO ₂ , (Fe,C), C
	10*	1673	6.78	(Fe,Nb)O ₂ , (Fe,C)
MnNb ₂ O ₆ :C 0.125	10	1573	16.95	MnNb ₂ O ₆ , NbC, Mn ₄ Nb ₂ O ₉ , C
	10	1723	30.20	NbC, Mn ₄ Nb ₂ O ₉ , MnNb ₂ O ₆ , C, Mn _x NbO _{4-y}
FeTa ₂ O ₆ :C 0.25	20	1723	15.34	TaC, Ta ₂ O ₅ , FeTa ₂ O ₆ , Fe ₅ C ₂
FeTa ₂ O ₆ :C 0.125	20	1503	1.95	FeTa ₂ O ₆ , TaC, Ta ₂ O ₅
	20	1623	17.31	TaC, (Fe,C), Ta ₂ O ₅
	5	1723	24.40	TaC, Ta ₂ O ₅ , (Fe,C)
MnTa ₂ O ₆ :C 0.125	10	1673	17.0	TaC, C, Mn ₃ Ta ₂ O ₈ , Mn ₄ Ta ₂ O ₉ , Mn _x TaO _{4-y}

* - восстановление FeNb₂O₆ в токе смеси газов CO-Ar (75% CO)

** - (Fe,C) – твердый раствор углерода в железе

При изучении взаимодействия FeTa₂O₆ с графитом независимо от соотношений реагентов удалось зафиксировать, наряду с TaC, образование только твердого раствора углерода в железе и Ta₂O₅:



В пятой главе представлены результаты изучения взаимодействия с углеродом природных минералов тантала и ниобия - колумбита, танталита, воджинита, стрюверита и микролита. В качестве примера приведены результаты изучения восстановления тантала и ниобия из первых трех минералов.

Взаимодействие колумбита с углеродом (рис.5, кривая 1; рис.6а) начинается выше 1273 К, протекает стадийно, подтверждая ранее установленную последовательность:

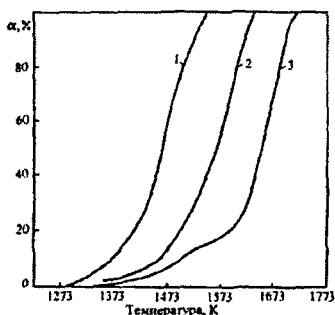
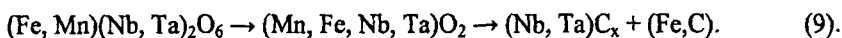


Рисунок 5 - Зависимость степени превращения танталониобиевых минералов от температуры
 (1 – колумбит (4.0 К/мин),
 2 – танталит (4.9 К/мин),
 3 – воджинит (4.7 К/мин)

При этом промежуточная фаза, изоструктурная NbO_2 (тапиолит) зафиксирована одновременно с восстановленным железом. Вероятно, тапиолит образуется путем растворения исходного танталониобата в диоксиде ниобия, который образуется на начальных стадиях процесса.

Можно полагать, что образование тапиолита не вызвано перестройкой кристаллической решетки колумбита. Это заключение подтверждается тем, что железо (марганец) и ниобий (тантал) в ромбической структуре минерала располагаются в чередующихся слоях октаэдров, и внедрение в решетку дополнительных ионов путем диффузии с поверхности энергетически затруднено. Отсутствие промежуточных фаз NbO или TaO согласно работам Г.П. Швейкина объясняется тем, что превращение NbO или TaO в изоструктурные им карбиды (оксикарбиды) осуществляется быстро, а

кристаллохимическое превращение тапиолита, имеющего структуру рутила, в монооксид со структурой NaCl происходит медленно.

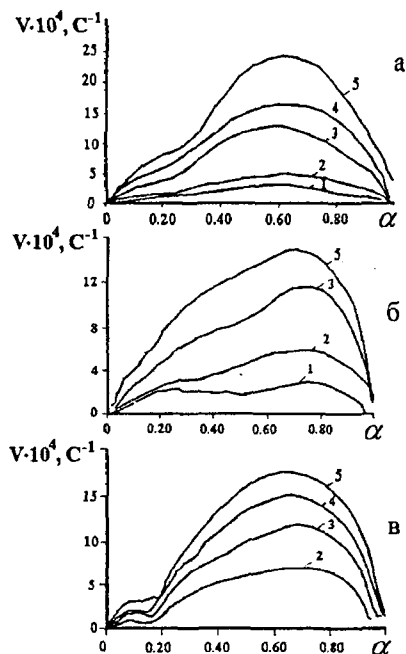


Рисунок 6 - Зависимость скорости от степени восстановления колумбита (а), танталита (б) и воджинита (в) углеродом; скорость нагревания (1-5) – 2.5, 4.0, 10.0, 13.0, 17.0 К/мин

Таким образом, при взаимодействии колумбита с углеродом последовательно образуются тапиолит и карбидная фаза, процессы восстановления Ta и Nb из простых и сложных оксидов имеют аналогичный химизм.

При изучении взаимодействия танталита с углеродом также выявлено образование тапиолита, а затем карбидной фазы. Установлено, что изоструктурные NbO_2 фазы не только образуют твердые растворы с исходными и промежуточными оксидами, но и стабилизируют тантал в состоянии Ta^{4+} . Зависимости скорости взаимодействия танталита с углеродом от полноты восстановления металлов из минерала, представленные на рис.6б, также указывают на ступенчатость процесса. По мере развития процесса восстановления исходный танталит претерпевает изменение состава:

содержание железа и ниобия в танталите снижается, а тантала и марганца повышается.

Результаты РСМА подтверждают, что в продуктах нагрева шихты (танталит : углерод = 1 : 0.21) до 1523 К присутствуют железо, карбидная (оксикарбидная) и две оксидные фазы (табл.4). Первая оксидная фаза, обогащенная ниобием, представляет собой ниобиевый тапиолит, вторая, обогащенная танталом и марганцем, – «измененный» танталит, приближающийся в ходе дальнейшего взаимодействия с углеродом, вероятно, к составу $(Mn,Ta)_2O_4$. Очевидно, что эти оксидные фазы являются промежуточными продуктами восстановления танталита.

Таблица 4 - Состав оксидных фаз, образующихся при восстановлении танталита

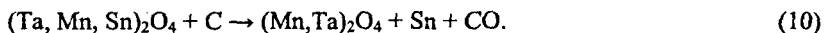
Элемент	Содержание в фазе обогащенной, %					
	ниобием			танталом		
	1*	2*	3*	4*	5*	6*
Nb	45.5	56.4	63.9	12.9	4.0	2.0
Ta	29.7	9.4	7.9	31.2	46.0	47.5
Mn	2.0	2.2	2.5	12.9	19.3	19.8
Fe	5.4	3.0	2.0	1.5	1.0	0.7

* - линии локального зондирования фаз

Предпочтительным образованием обогащенной ниобием карбидной фазы и только затем восстановлением тантала до TaC объясняется наличие экстремумов (рис.6б) на кривой зависимости скорости восстановления танталита от степени завершенности процесса. Такая очередность образования карбидов указывает на возможность осуществления селекции восстановления ниобия и тантала при карботермическом восстановлении танталониобатов.

На термокинетических кривых взаимодействия воджинита с углеродом (рис.6в) также находит отражение стадийность процесса. Первый максимум на кривой зависимости скорости взаимодействия воджинита с углеродом

относится к стадии образования металлического олова и разупорядоченного минерала (ниже 1573 К):



Второй – к стадии образования карбида $(Ta, Mn)C_x$ при взаимодействии $(Mn, Ta)_2O_4$ с углеродом (при более высоких температурах):



Конечный продукт взаимодействия воджинита с углеродом состоит из карбидной фазы и металлического олова. Значительная часть марганца из-за его большой растворимости в олове находится в сплаве Sn - Mn. Этот результат может быть использован в технологии очистки и извлечения из сырья олова.

Первоочередное восстановление ниобия и олова при карботермической обработке танталониобатов указывает на возможность селективного извлечения металлов из рудных концентратов соответствующей минерализации. Например, при восстановительной обработке танталсодержащих колумбитов или сырья, содержащего воджинит, в металлическую фазу преимущественно могут быть переведены ниобий и олово, а тантал сохранен в оксидной фазе.

ВЫВОДЫ

1. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии измерены теплоемкость $MnNb_2O_6$ в интервале от 313 до 1253 К, температуры и теплоты фазовых переходов поликристаллических $MnNb_2O_6$ и $MnTa_2O_6$. Температура плавления ниобата марганца определена равной 1767 К, танталата марганца - 1883 К. Теплоемкость $C_p^0_{298}(MnNb_2O_6)$ составила 181.2 Дж/моль К. Экспериментально полученные величины термодинамических свойств: C_p^0 , $T_{пл}$ и $\Delta H_{пл}$ ниобата марганца использованы при расчете $H^0_{298} - H^0_0$, $\Delta S_{пл}$, $C_{p,ж}$, температуры плавления ниобата и танталата марганца - для оценки температур плавления $FeTa_2O_6$, $Mn_4Nb_2O_9$ и $Mn_4Ta_2O_9$.

2. Вычислены энтальпии образования $FeNb_2O_6$, $MnNb_2O_6$, $Mn_4Nb_2O_9$, $FeTa_2O_6$, $Mn_4Ta_2O_9$. Расчетные значения энтальпий образования $FeNb_2O_6$ и

FeTa_2O_6 хорошо согласуются с известными экспериментальными данными, полученными методом ЭДС.

3. Величины термодинамических свойств танталониобатов использованы для термодинамического моделирования фазообразования при взаимодействии ниобатов и танталатов железа и марганца с углеродом. Согласно результатам моделирования, взаимодействие ниобатов и танталатов железа и марганца с углеродом может протекать стадийно с образованием промежуточных фаз, представленных сложными оксидами, в которых ниобий и тантал находятся в четырех и пятивалентном состояниях.

4. Методами совмещенного термогравиметрического, дифференциального термического, масс-спектрометрического, а также рентгенофазового анализов исследовано взаимодействие танталониобатов железа и марганца с углеродом. Экспериментально установлено и подтверждено формально-кинетическим анализом, что процесс восстановления тантала и ниобия из ниобатов - FeNb_2O_6 , MnNb_2O_6 и танталатов - FeTa_2O_6 , MnTa_2O_6 протекает стадийно.

5. Промежуточными продуктами взаимодействия FeNb_2O_6 с углеродом является тапиолит ($(\text{Fe},\text{Nb})\text{O}_2$) и диоксид ниобия (NbO_2), а при взаимодействии MnNb_2O_6 - $\text{Mn}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ и сложный оксид $\text{Mn}_x\text{NbO}_{4-y}$, изоструктурный MnTaO_4 . При взаимодействии танталата железа с углеродом образованию карбидной фазы, идентифицированной как TaC , предшествует появление элементарного железа (твердого раствора углерода в железе) и пентаоксида тантала Ta_2O_5 . Промежуточными фазами, образующимися при взаимодействии танталата марганца с углеродом, являются $\text{Mn}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{Mn}_3\text{Ta}_2\text{O}_8$, $\text{Mn}_x\text{TaO}_{4-y}$.

6. Методами рентгенофазового анализа, термогравиметрии и рентгеноспектрального микроанализа изучены фазообразование и кинетика восстановления тантала и ниобия из природных танталониобатов – колумбита, танталита, воджинита, стрюверита и микролита. Восстановимость природных танталониобатов увеличивается в ряду: микролит, стрюверит, воджинит, танталит, колумбит.

7. Восстановление тантала и ниобия из природных колумбит-танталитов протекает стадийно. Вначале происходит переход танталониобатов, имеющих орторомбическую кристаллическую решетку, в тетрагональную фазу, изоструктурную диоксиду ниобия – тапиолит. Затем тапиолит восстанавливается до карбидной фазы. Стрюверит реагирует с графитом с образованием на первой стадии танталоругиля и сплава железо-олово. На второй – танталоругил и рутил восстанавливаются до карбидных фаз. При взаимодействии микролита с углеродом вначале происходит разложение минерала до танталатов натрия и кальция, после чего формируются карбидные фазы.

8. Установлен опережающий темп восстановления ниобия из железомарганцевых танталониобатов, что указывает на возможность селективности ниобия и тантала в процессе взаимодействия колумбит-танталитов с углеродом. Предпочтительное восстановление ниобия связано образованием твердых растворов на основе фаз, изоструктурных NbO_2 . На начальных стадиях взаимодействия железомарганцевых танталониобатов с углеродом карбидные продукты обогащены ниобием, а оксидные – танталом.

По теме диссертации опубликованы следующие работы:

Журналы, рекомендуемые ВАК:

1. Чумарев В.М., Марьевич В.П., Мансурова А.Н., Кожахметов В.М. Фазообразование и кинетика восстановления металлов при взаимодействии колумбита, танталита и воджинита с углеродом // *Металлы*. 2008. №2. С. 10-15.

2. Чумарев В.М., Марьевич В.П., Мансурова А.Н. Фазовые превращения и кинетика взаимодействия микролита и стрюверита с углеродом // *Металлы*. 2009. №2. С. 3-7.

3. Mansurova A.N., Gulyaeva R.I., Chumarev V.M., Mar'ievich V.P. Thermochemical properties of $MnNb_2O_6$ // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2010. V. 101. №1. P. 45-47.

Другие печатные издания

4. Мансурова А.Н., Чумарев В.М., Марьевич В.П. Фазовые превращения при взаимодействии природных танталониобатов с углеродом // Ломоносов – 2005: материалы междунар. науч. конф. М.: Химический факультет МГУ, 2005. Т.2. С.51.

5. Мансурова А.Н., Чумарев В.М., Марьевич В.П. Фазовые превращения при восстановлении природных танталониобатов углеродом // Физическая химия и технология в металлургии: сб. науч. тр. Екатеринбург: ИМЕТ УрО РАН, 2005. С. 181-185.

6. Мансурова А.Н., Фетисов А.В., Чумарев В.М., Балакирев В.Ф. Валентное состояние тантала в твердых растворах $(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_2$ // Металлургия XXI века – состояние и стратегия развития: материалы междунар. конф. Алматы. 2006. С. 356.

7. Чумарев В.М. Марьевич В.П., Мансурова А.Н., Кожухметов С.М. Кинетика восстановления колумбита и танталита углеродом // Металлургия XXI века – состояние и стратегия развития: материалы междунар. конф. Алматы. 2006. С. 363-364.

8. Мансурова А.Н., Гуляева Р.И., Блинков Д.В. Комплексное использование термического анализа и масс-спектрометрии для изучения процессов высокотемпературной химии // Масс-спектрометрия в химической физике, биофизике и экологии: материалы междунар. конф. Звенигород. 2007. С. 68-69.

9. Чумарев В.М., Мансурова А.Н., Марьевич В.П. Роль низших оксидов при восстановлении танталониобатов железа и марганца // «Порядок, беспорядок и свойства оксидов». – ODPO-10: материалы междунар. симпозиума. Ростов-на-Дону. п. Лоо. 2007. Ч. 3. С. 209 – 210.

10. Чумарев В.М., Марьевич В.П., Мансурова А.Н., Сельменских Н.И. Карботермическое восстановление ниобатов железа и марганца // Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его

основе функциональных материалов: материалы всерос. науч. конф. с междунар. участием. Апатиты. 2008. С. 235-238.

11. Чумарев В.М., Марьевич В.П., Мансурова А.Н., Сельменских Н.И. Фазовые превращения при взаимодействии микролита с углеродом // Порядок, беспорядок и свойства оксидов». – ODPO-11: материалы междунар. симпозиума. Ростов-на-Дону. п. Лоо. 2008. Т. 2. С. 189-190.

12. Mansurova A.N., Gulyaeva R.I., Chumarev V.M. Aluminothermic and carbothermic reduction of $MnNb_2O_6$ at non-isothermal heating // Diffusion in Solid and Liquids - DSL2008: Abstract book International Conference. Barcelona, Spain. P. 120.

13. Мансурова А.Н., Чумарев В.М., Гуляева Р.И., Марьевич В.П. Изучение карботермического восстановления танталата железа // Metallurgia цветных металлов. Проблемы и перспективы: материалы междунар. науч.-практич. конф. 2009. С. 87-88.

14. Mansurova A.N., Gulyaeva R.I., Chumarev V.M., Marevich V.P. Thermochemical properties of the $MnNb_2O_6$ // Chemical Thermodynamics in Russia: Abstracts of the XVII International Conference. Kazan: Kazan State Technological University, Russian Federation. 2009. V. 2. P. 62.

15. Gulyaeva R.I., Mansurova A.N., Kulikova T.V., Chumarev V.M. Thermodynamic modeling of the reduction process of $MnNb_2O_6$ by carbon // Conference on Chemical Thermodynamics: Abstracts of the XVII International in Russia. 2009. Kazan: Kazan State Technological University, Russian Federation. 2009. V. 2. P. 225.

16. Мансурова А.Н., Гуляева Р.И., Чумарев В.М. Термодинамическое моделирование восстановления $FeNb_2O_6$ углеродом // Термодинамика и материаловедение: материалы 7 семинара СО РАН-УрО РАН. Новосибирск: ИНХ СОРАН. 2010. С. 89.

Подписано в печать 11.10.2010. Формат 60x84 1/16
Гарнитура «Times». Усл. печ. л. 1,5.
Тираж 110 экз. Заказ № *1096*

Отпечатано в типографии ИПЦ «Издательство УрГУ»
620000, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4