

Тиохлорирование – перспективный метод переработки сырья редких металлов

А. А. Семенов, к. х. н.^{1, 2}, А. А. Цурика, к. т. н.³, С. А. Ухов⁴, А. В. Лизунов, к. т. н.¹,
А. М. Сафиулина, к. х. н.^{1, 5}, И. Г. Тананаев, д. х. н.^{6, 7}

УДК [661.882:669.295, 661.883:669.296, 661.888:669.293, 669.294]:669.775:546.13:546.22

Показана перспективность использования серы в качестве восстановителя при переработке редкометалльного сырья. Рассмотрены варианты тиохлорирования сырья таких редких металлов, как ниобий, тантал, титан, цирконий и гафний. Показана возможность разделения редких металлов на стадии тиохлорирования их минерального сырья. Сопоставлена термодинамика процессов тиохлорирования и карбохлорирования оксидов редких металлов на примере элементов IV-V группы. Рассмотрены вопросы аналитического обеспечения производства редких металлов по хлорной технологии*.

Ключевые слова: редкие металлы, хлориды, хлорирование, карбохлорирование, тиохлорирование, ниобий, тантал, лопарит, пирохлор, титан, цирконий, гафний, ильменит, рутил, псевдорутил, лейкоксен, перовскит, титаномагнетиты, бадделеит, циркон, сера, хлориды серы, тиометаллургия

Введение

Более 125 лет в качестве прекурсоров при получении редких металлов используют их безводные особо чистые хлориды [1]. В первую очередь это относится к металлическому титану, который в настоящее время во всем мире получают исключительно

хлорным методом, так как его механические свойства сильно ухудшаются от присутствия в нем кислорода и других неметаллов. Хлорные методы играют также важную роль в технологии циркония, гафния, ниобия, тантала и редкоземельных элементов (РЗМ) [2].

Большинство видов природного минерального сырья очень слабо взаимодействует с газообразным хлором, если использовать его без дополнительного восстановителя, связывающего содержащийся в сырье кислород [3–5]. Практически безальтернативным вариантом восстановителя на всех металлургических предприятиях мира сейчас выступают материалы на основе углерода [1, 6–8]. Вместе с тем функцию восстановителя при хлорировании успешно может выполнять также сера, которая связывает кислород не менее эффективно [9–11]. Чтобы отличать классический способ хлорирования сырья редких металлов (РМ) от второго, менее известного и распространенного, в настоящей статье для них будут использованы соответственно термины «карбохлорирование» и «тиохлорирование» [10].

Тиохлорирование имеет давнюю историю. Именно с хлорирования в присутствии серы берет начало хлорные методы в металлургии. Еще в 19-м

¹ АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А. А. Бочвара» (АО «ВНИИНМ»), 123060, Россия, Москва, ул. Рогова, 5а.

² aasemenov@bochvar.ru.

³ ОАО «Соликамский магниевый завод» (ОАО «СМЗ»), 618541, Россия, Пермский край, г. Соликамск, ул. Правды, 9.

⁴ Калужский филиал ФГБОУ ВПО НИУ МГТУ им. Н.Э. Баумана, 248000, Россия, г. Калуга, ул. Баженова, д. 2.

⁵ Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева (РХТУ), 125047, Россия, Москва, Миусская пл., д. 9.

⁶ Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр РАН», 184209, Россия, Мурманская обл., г. Апатиты, ул. Ферсмана, 14.

⁷ Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН (ИХТРЭМС КНЦ РАН), 184209, Мурманская обл., г. Апатиты, ул. Академгородок, д. 26а.

* Мнение редакции может не совпадать с мнением авторов.

веке была опубликована работа, в которой изложены результаты экспериментов по хлорированию сульфидных руд некоторых металлов [12]. Присутствие серы в этих рудах позволило при переработке сложного полиметаллического сырья обойтись без предварительного обжига, исключив потери ценных компонентов при их выделении, так как хлориды серы являются активными хлорирующими агентами.

Позже было установлено, что методы хлорирования применимы в технологии не только халькофильных, но также и литофильных элементов, упомянутых выше. С их помощью впервые получены металлические титан и цирконий, свободные от кислорода. Уникальные механические и коррозионные свойства полученных материалов произвели революцию в металлургии и способствовали прогрессу целого ряда технических и научных направлений. Хлориды титана и циркония, традиционно получаемые методами карбохлорирования, при восстановлении металлическим магнием или натрием превращаются в металлическую губку, которая после очистки от других продуктов реакции используется в качестве исходного компонента для получения титановых или циркониевых сплавов. Помимо традиционного карбохлорирования, при котором в качестве восстановителя используют кокс, пек, сажу или графит, полиметаллическое сырье может быть прохлорировано в присутствии таких летучих соединений углерода, как его тетрахлорид CCl_4 и фосген $COCl_2$ [3–5].

Примеры хлорирования в присутствии серы

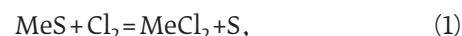
Как будет показано ниже, ряд технологических проблем, связанных с полнотой и селективностью хлорирования, с экологией и безопасностью, можно решить, если в качестве восстановителя использовать не углерод, а элементарную серу или ее соединения. В отличие от углерода, сера способна напрямую вступать во взаимодействие с газообразным хлором, образуя целый ряд соединений (S_2Cl_2 , S_2Cl_2 , $SOCl_2$ и др.), тогда как тетрахлорид углерода CCl_4 получают только косвенно, хлорированием метана. Хлориды серы способны обратимо разлагаться с образованием очень реакционноспособного атомарного хлора *in statu nascendi* (в момент выделения) [9, 11]. В общем случае это направление получило название «тиометаллургия». Оно включает использование серы в химических металлургических реакциях, как в качестве восстановителя, так и топлива [13].

Давно известно, что хлорирование природных сульфидов легко протекает без введения в систему

углерода. Авторы самого первого патента по хлорированию [12] более 125 лет назад применили этот метод для переработки сульфидных полиметаллических руд. Металлурги до этого не раз сталкивались с серьезными проблемами при переработке комплексного минерального сырья. Например, из руды, содержащей сульфиды свинца и цинка с примесью серебра и золота, не удавалось одновременно выделить все ценные компоненты. Легкоплавкий оксид свинца при обжиге такого сырья приводил к комкованию и разрушал металлические реторты, что крайне затрудняло переработку. Цинк мешал извлечению свинца, свинец препятствовал выделению цинка, выделяемые компоненты загрязняли друг друга, благородные металлы при переработке терялись. Из-за этого многие руды такого состава в 19-м веке вообще не перерабатывали. Похожая ситуация тогда наблюдалась и при переработке золото-сурьмяных руд. При пирохимическом выделении золота терялась сурьма, а при выделении сурьмы невозможно было получить золото.

В патенте [12] приведены примеры переработки указанных выше сульфидных руд сложного состава без обжига, обработкой газообразным хлором. Авторам этого изобретения удалось достичь полного одновременного выделения и разделения серебра и свинца, сурьмы и золота, а также получить металлическую медь из руд, содержащих фосфор, мышьяк, сурьму и железо. Полученные в результате переработки хлориды металлов подвергали электролизу, при котором в свободном виде выделялись металлы и газообразный хлор, возвращаемый в технологический процесс. Сера выделялась при такой переработке в элементарном виде и не загрязняла атмосферу своими оксидами.

Процессы хлорирования двухвалентных металлов в работе [12] могут быть отражены общей химической реакцией:

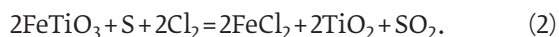


где $Me = Pb, Zn, Cu$.

Хлориды серы являются превосходным средством для хлорирования оксидов и сульфидов целого ряда химических элементов. Хлорирующая способность S_2Cl_2 повышается в присутствии молекулярного хлора [14]. Эффективные хлорирующие смеси можно получить, если пропускать газообразный хлор через жидкий S_2Cl_2 . Хлориды серы использовали для хлорирования оксидов РЗМ, V_2O_5 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , а также для разложения руд, содержащих вольфрамит и шеелит. Известны способы получения этим методом $MoOCl_4$, MoO_2Cl_2 , $AlCl_3$, $AsCl_3$, $SbCl_3$, $BiCl_3$,

CrCl_3 , WCl_6 , CoCl_2 . Положительно влияет на процесс хлорирования сырья редких, рассеянных и цветных металлов одновременное присутствие серы и некоторого количества угля [14].

В работе [13] приведен пример хлорирования в присутствии серы ильменита с получением в качестве продуктов пигментного диоксида титана и хлорида железа(II). При этом было достигнуто существенное снижение температуры процесса по сравнению с карбохлорированием, что позволило с хорошей кинетикой проводить хлорирование в расплаве серы при 250–350 °С по следующей реакции:



Отмечена возможность отделения при тиохлорировании ильменита по реакции (2) таких примесей, как кремний и ванадий и отсутствие загрязнения продуктового TiO_2 углеродом.

В работах [15, 16] в присутствии серы хлорировали вольфрамат и молибдат кальция. При этом соответственно протекали следующие реакции:



Если в присутствии углеродистых восстановителей молибдаты и вольфраматы хлорировались при температурах 700 °С и выше, то в присутствии серы их хлорирование происходило уже при 100–150 °С. Такое резкое снижение температуры хлорирования вольфраматов и молибдатов в присутствии серы авторы объяснили протеканием обменных реакций между хлоридами серы и окисными соединениями молибдена и вольфрама.

В патенте [17] при температуре 650 °С сухим хлором, содержащим хлориды серы, обрабатывали хорошо высушенные брикеты из 100 частей прокаленной «циркониевой кислоты» (гидратированного диоксида циркония) и 50 частей кокса. Было отмечено снижающее действие хлорида серы на температуру хлорирования, так как без него процесс протекал лишь при 1000 °С [18, 14]. Авторы объяснили это явление синергетическим эффектом в системе «хлор – уголь – сера» [9–11].

В одной из самых первых практических работ по тиохлорированию, в патенте Г. Формана [19], смесью хлора и хлорида серы хлорировали циркон ZrSiO_4 после предварительного спекания его с Na_2CO_3 и нейтрализации полученной фритты серной кислотой. Фактически так удалось снизить оптимальную

температуру процесса с 1000–1200 °С (при карбохлорировании) до 600 °С при хлорировании в течение пяти часов в соответствии с реакцией:



Дальнейшее повышение температуры и времени процесса подавляло извлечение тетрахлорида циркония и способствовало нежелательному образованию SiCl_4 .

В качестве хлорирующего агента авторы [19] использовали газовые смеси Cl_2 с S_2 , S_2Cl_2 или SCl_2 и азотом, при начальном атомном соотношении $\text{Cl} : \text{S}$ от 2 : 1 до 5 : 1 и при гранулометрическом составе исходной цирконовой фритты более 76 мкм, но менее 251 мкм. При 600 °С извлечение циркония составило 95,8%, а кремния – 47,5% [19, 9, 11].

По аналогии с молибденом и вольфрамом, тиохлорирование успешно было использовано для вскрытия минералов ниобия и тантала при переработке лопаритового и пирохлорового концентратов. В работах [20, 21] определены оптимальные условия хлорирования в присутствии серы искусственных и природных оксидных соединений ниобия и тантала с попутным извлечением титана и РЗЭ.

Использованию серы при получении хлорида бора из боросиликатных руд на примере данбурита посвящены работы [22, 23]. Так называемое «низкотемпературное хлорирование» данбурита в смеси хлоридов серы и хлора протекает уже при 250–300 °С, тогда как для его карбохлорирования требуется разогрев до 650–750 °С. Однако дальнейшему развитию методов непосредственного тиохлорирования борсодержащего сырья препятствует низкая степень извлечения бора и высокая концентрация железа и других примесей в продукте [24, 25].

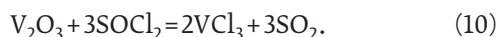
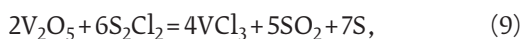
В практике препаративного синтеза безводных хлоридов и оксохлоридов многих металлов неоднократно был использован такой реагент как хлористый тионил SOCl_2 [26, 27]. Это соединение как аналог фосгена COCl_2 также является эффективным хлорирующим агентом. С использованием хлористого тионила могут быть получены безводные хлориды РЗМ и тория [26]. Гидратированный хлорид тория взаимодействует с хлористым тионилем по следующей реакции:



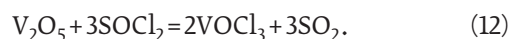
С помощью SOCl_2 были получены безводные пентахлориды ванадия (V), ниобия (V) и тантала (V) и их оксохлориды [27]. Например, для ниобия характерны следующие реакции:



Для хлорида ванадия (III) в [27] известны варианты синтеза с использованием как монохлорида серы (9), так и хлористого тионила (10):



Аналогичные варианты синтеза предлагаются в [14] для получения оксохлорида ванадия (V):



Все приведенные выше методы синтеза хлоридов и оксохлоридов металлов характеризуются загрязнением получаемых препаратов серой, что требует проведения их дополнительной очистки сублимацией.

Тиохлорирование в качестве метода переработки титанового и циркониевого сырья предлагается в патенте [11] и в работах [9, 10], в которых использованы, обобщены и усовершенствованы известные до того времени методы хлорирования редкометалльного сырья в присутствии серы.

Как видим, хлорирование в присутствии серы во многих случаях оказалось более эффективным методом получения хлоридов металлов, чем традиционное карбохлорирование [9–11, 21, 27]. По этой причине оно представляет немалый интерес в качестве альтернативного метода переработки полиметаллического сырья для нашей страны, оторванной от многих зарубежных сырьевых источников минерального сырья из-за санкций со стороны США и ЕС. Рассмотрим подробнее тиохлорирование минералов ниобия, тантала, титана и циркония.

Тиохлорирование ниобия и тантала

Сегмент использования ниобия и тантала в современной технике непрерывно расширяется. Эти металлы обладают уникальными тепло- и электрофизическими свойствами, имеют очень высокую химическую стойкость в агрессивных средах. Сплавы на их основе проявляют комплекс важнейших потребительских свойств. Они необходимы для химического машиностроения, энергетики, радиоэлектроники, производства специальных сталей

и сплавов и т. п. В ряде отраслей промышленности материалам на основе ниобия и тантала нет приемлемой замены [2]. Наиболее широко ниобий и тантал используются в виде сплавов. Около 85% всего добываемого в мире ниобия применяется в виде феррониобия для производства низколегированных, нержавеющей и жаростойких сталей. Стали, легированные ниобием, обладают высокой прочностью и пластичностью и широко используются в производстве трубопроводов, авиа-, авто-, судостроении, в атомной энергетике. Ниобий и тантал применяют для производства реакторных сталей, тугоплавких сплавов, электронных материалов. Ниобий входит в состав низкотемпературных сверхпроводников Nb₃Sn и NbTi, широко используемых в электромагнитах термоядерных и исследовательских установок. На основе высокодисперсных порошков тантала производится широкий ассортимент электролитических конденсаторов высокой емкости с уникальными характеристиками. Структура потребления тантала более чем на 80% представлена металлическими материалами: >50% – конденсаторный порошок, 15% – прокат, до 20% – слитки и сплавы.

Основным отечественным источником ниобия и тантала является лопаритовый концентрат Ловозерского месторождения [28–30]. Хлорный метод переработки лопаритового концентрата, реализованный на Соликамском магниевом заводе (ОАО «СМЗ»), представляет собой уникальный технологический процесс, не имеющий мировых аналогов [1]. Комплексное использование лопарита с извлечением Zr, Mn, Nb, Ta и PЗЭ может дать металлургическим производствам технологические и экономические преимущества. Однако низкое содержание в лопарите оксидов ниобия (до 8%) и тантала (до 0,65%) и возрастающая стоимость добычи лопаритового концентрата увеличивают затраты на его переработку. Для стабильности такого производства в условиях рыночной экономики нужны независимые сырьевые источники ниобия и тантала. Это определяет необходимость поиска и вовлечения в промышленную переработку других видов ниобий- и танталсодержащих материалов, включая вторичное сырье. Производство ниобия, тантала и их соединений из техногенных материалов – общемировая тенденция, обусловленная наряду с ростом потребности в этих металлах исчерпанием их традиционных минеральных ресурсов. Возрастающий спрос широкого круга отраслей промышленности на ниобий и тантал требует разработки новых высокоэффективных технологических схем получения этих металлов и их соединений с учетом комплексности использования сырья и предполагает создание физико-химических основ

разрабатываемых процессов. В связи с этим актуален поиск новых технологических вариантов хлорирования полиметаллического сырья сложного состава, обеспечивающих получение индивидуальных соединений ниобия и тантала.

Наиболее интересны в этом плане результаты по хлорированию ниобиевого и танталового сырья в присутствии серы, полученные около 40 лет назад А. Шариповым и опубликованные в его кандидатской диссертации [20]. В этой работе проведено исследование тиохлорирования как искусственных соединений ниобия и тантала, так и природных материалов на основе этих элементов – лопарита и пироклора, при этом достигнуто эффективное разделение ценных элементов. Хлорирование концентратов осуществлялось газообразным хлором в присутствии хлоридов серы с мольным отношением хлор: сера равным пяти на укрупненной лабораторной установке при температурах, не превышающих 360 °С, при которых наблюдали приемлемую скорость реакций хлорирования. Процесс тиохлорирования низкотемпературной альфа-формы оксидов ниобия и тантала наблюдается даже при 100–200 °С, причем

ниобий хлорируется легче тантала. Уже при 250 °С в хлорид переходит около 90% оксида ниобия, а оксид тантала практически полностью хлорируется при 350 °С (рис. 1).

Тиохлорирование концентратов лопарита и пироклора (рис. 2) выявило интересные закономерности. Оказалось, что ниобий и тантал могут быть достаточно полно прохлорированы в присутствии серы, причем селективно, так как диоксид титана в составе пироклорового и особенно лопаритового концентрата хлорируется заметно хуже. Это явление можно использовать для отделения ниобия и тантала от титана. Однако наиболее целесообразно хлорировать минеральное сырье полностью, разделяя компоненты уже в виде хлоридов, так как титан тоже является ценным сырьем. Оставлять в нехлорируемом остатке и направлять на захоронение титан и редкоземельные элементы, сопутствующие ниобию и танталу в минеральном сырье, нерационально.

Таким образом, в работе [20] было показано, что тиохлорирование может быть успешно использовано для переработки редкометалльного сырья и получения из него ниобия и тантала.

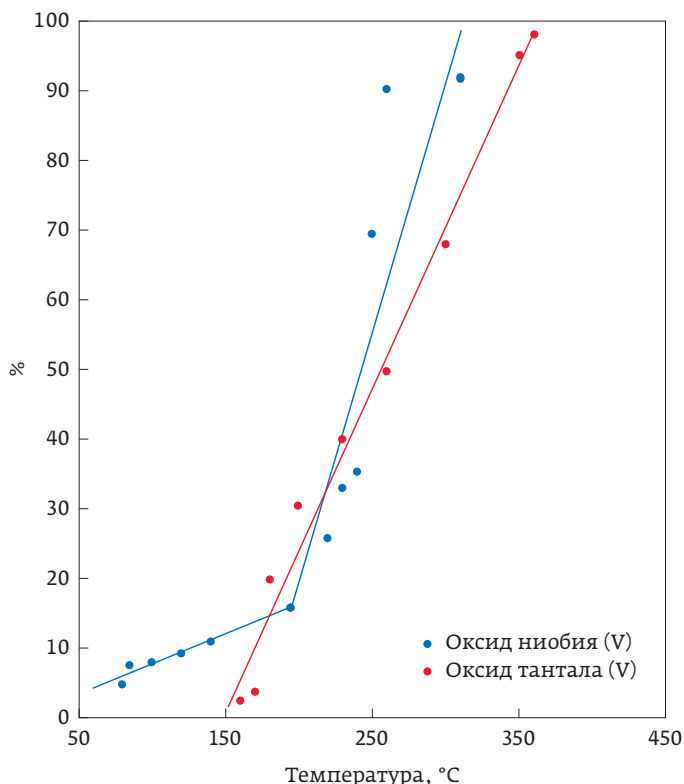


Рис. 1. Влияние температуры на степень хлорирования низкотемпературной альфа-формы оксидов ниобия (V) и тантала (V). Время хлорирования – 1 ч [20]

Тиохлорирование титана, циркония и гафния

Важнейшими материалами современной техники являются также титан и цирконий. Титановые сплавы прочно завоевали свое место в авиационной и в ракетной космической технике [10, 2]. Оксид титана не токсичен и является одним из наилучших белых пигментов; поэтому он используется в лакокрасочном, полимерном производстве и даже в пищевой отрасли как компонент прохладительных напитков, придающий им опалесценцию. Металлический титан активно и в рекордно больших количествах поглощает молекулярный водород, в том числе и его радиоактивный изотоп тритий. Это обусловило применение титана как геттера трития в атомной энергетике, например, при производстве бета-вольтаических источников электроэнергии, мишеней нейтронных генераторов, для безопасного и долговременного хранения тритийсодержащих отходов [31]. Гидрид титана является наилучшим материалом для биологической защиты экипажа подводных лодок от нейтронного излучения.

Без циркония сегодня немыслима атомная энергетика, так как он сочетает высокую коррозионную стойкость с малым сечением захвата нейтронов и поэтому является идеальной основой сплавов

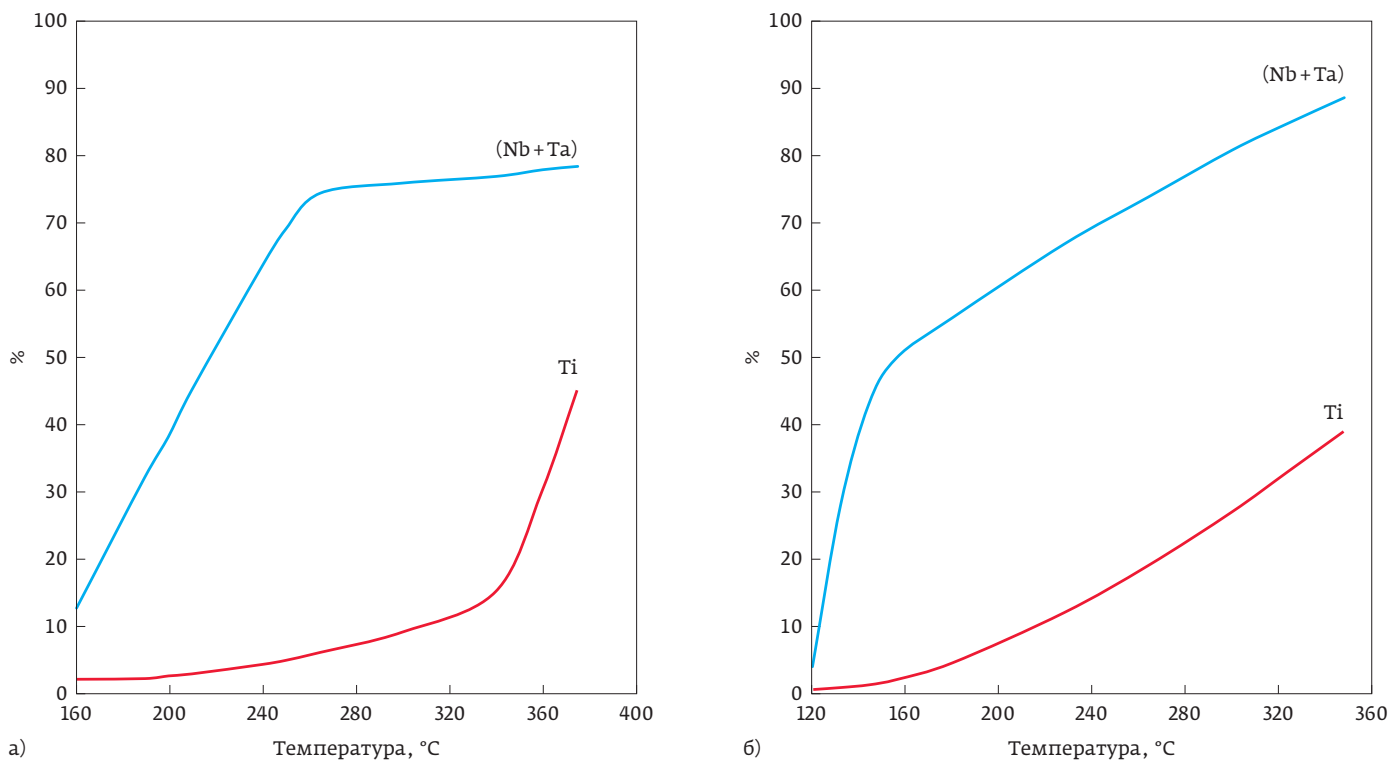


Рис. 2. Влияние температуры на степень хлорирования в присутствии серы компонентов лопарита (а) и пирохлора (б). Продолжительность реакции – 1 ч [20]

для изготовления оболочек твэлов, дистанционирующих решеток и прочих элементов активной зоны АЭС. Керамики на основе диоксида циркония благодаря своей механической прочности, химической инертности и нетоксичности также находят широкое применение в различных технических приложениях, а кроме того – в медицине [10].

Гафний хоть и является аналогом титана и циркония, имеет ограниченную сферу применения. Благодаря высокому сечению захвата нейтронов, он используется в системах управления и защиты АЭС. Высокая жаростойкость и тугоплавкость гафния обусловили его применение в составе специальных сплавов и композитов [10]. Гафний собственных минералов не имеет, добывается попутно с цирконием и всегда содержится в его минералах как изоморфная примесь. Технология получения гафния полностью аналогична технологии циркония в связи с близостью их химических свойств. Самостоятельного значения металлургия гафния не имеет.

Россия обладает богатыми запасами титанового и циркониевого сырья [10]. Для современного производства титана в нашей стране в качестве сырья наиболее важен ильменит, перспективны рутил, псевдорутил, лейкоксен, перовскит и титаномагнетиты,

отечественные, месторождения которых нуждаются в разработке. Циркониевое сырье представлено цирконом и более редким бадделейтом. Однако из-за системного производственного кризиса, возникшего после развала Советского Союза, отечественные металлургические предприятия до сих пор вынуждены пользоваться зарубежным сырьем. Большинство отечественных месторождений титана являются коренными, а не рассыпными, поэтому сложны для разработки. Переработка некоторых видов сырья, например цирконового концентрата Зашихинского месторождения, обременена наличием в них тория, урана и продуктов их радиоактивного распада [9]. Тем не менее, в условиях международных санкций необходимо обеспечить нашей стране независимость от импорта сырья для такого стратегически важного направления техники, как металлургия титана и циркония. Для этого особое внимание следует уделять тем методам переработки, которые смогут заметно повысить полноту и эффективность извлечения редких металлов из минерального сырья сложного состава.

При переработке титанового и циркониевого сырья, в соответствии с патентом [11] и работами [9, 10], также успешно можно использовать

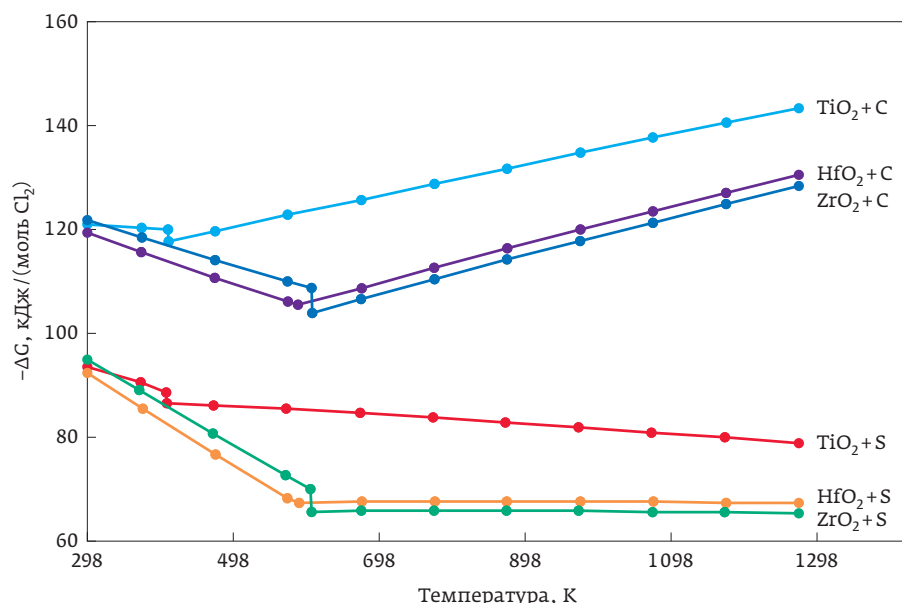


Рис. 3. Сопоставление изменений стандартной энергии Гиббса реакций (13) тиохлорирования оксидов титана, циркония и гафния и реакций (14) их карбохлорирования [10]

хлорирование в присутствии серы. Основная выгода тиохлорирования в этом случае – существенное понижение оптимальной температуры процесса [11, 17–19]. Это создает предпосылки для селективного хлорирования ценных компонентов с отделением в непрореагировавший остаток кремнезема, а также тория, урана и прочих радиоактивных компонентов. В этом случае хлорирование сырья могло бы быть проведено без использования дорогостоящих расплавно-солевых хлораторов, например, в аппаратах кипящего слоя, барабанного типа или в многоподовых печах [11].

В наших предыдущих работах проведено термодинамическое моделирование и сравнение тио- и карбохлорирования диоксидов титана, циркония, гафния, детали которого приведены в [9, 10]. В случае HfO₂ подтверждены данные по моделированию карбохлорирования с образованием CO₂, полученные в работе [7]. Расчеты вели для уравнений реакций:



Из рис. 3 видно, что тиохлорирование по термодинамике несколько уступает карбохлорированию, то есть изменение энергии Гиббса реакций в случае тиохлорирования тоже отрицательно, но по абсолютному значению меньше. Тем не менее,

в диапазоне температур от 100 до 1000 °С хлорирование оксидов титана, циркония и гафния как в присутствии серы, так и углерода термодинамически оправдано. Большая эффективность хлорирования в присутствии серы и ее технологические преимущества как восстановителя по сравнению с твердым углеродом связаны не с термодинамикой, а именно с кинетикой процесса, обусловленной, в частности, тем, что сера как восстановитель присутствует в хлораторе в газообразном состоянии. Процесс тиохлорирования во многом аналогичен карбохлорированию в присутствии летучего тетрахлорида углерода CCl₄, которое намного эффективнее обычного карбохлорирования, так как протекает при более низкой температуре и характеризуется большей

степенью извлечения ценных компонентов. Карбохлорирование циркония с тетрахлоридом углерода успешно используется для получения ZrCl₄ в препаративном синтезе [26], однако CCl₄ – дорогой реагент и не подходит для переработки циркониевого сырья в промышленных масштабах.

В случае тиохлорирования циркона (ZrSiO₄), согласно [11], рекомендуется измельчение концентрата до состава частиц ~30 мкм. Температура процесса должна быть достаточно высока, чтобы прошло эффективное хлорирование циркония и извлечение ZrCl₄ в газовую фазу (>450 °С), но не слишком (<800 °С), чтобы избежать хлорирования кремния и тория, и переход в газовую фазу их хлоридов и продуктов радиоактивного распада тория. Рекомендуется поддерживать атомное соотношение хлор: сера от четырех до двадцати, возможно совместное использование серы и углерода. При хлорировании в присутствии серы требуется меньший расход восстановителя, достигается простота утилизации газообразных отходов в виде сульфата и сульфита кальция, а также появляется возможность переработки радиоактивного торийсодержащего сырья с локализацией радиоактивных компонентов сырья в огарке.

На основе анализа данных по хлорированию полиметаллического сырья в присутствии серы мы предложили принципиальную технологическую схему переработки сырья редких металлов методом

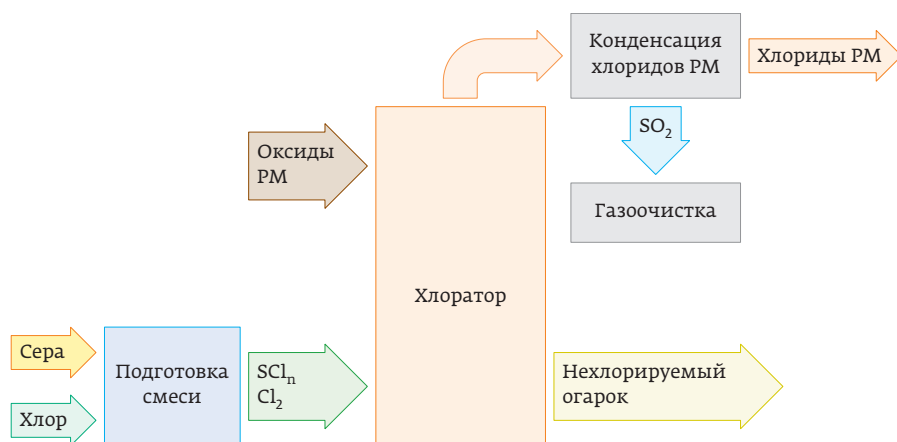


Рис. 4. Принципиальная технологическая схема тиохлорирования оксидов РМ [10]

тиохлорирования (рис. 4). Ее можно использовать для переработки как сырья ниобия и тантала, так и для получения хлоридов титана, циркония и гафния и других редких металлов из природного и техногенного сырья. В частности, ее можно предложить для переработки редкометалльных концентратов Туганского, Зашихинского, Белозиминского, Большетагининского, Вишняковского [32], Ярегского, Пижемского и Африкандского месторождений, а также Ловозерского щелочного массива [33]. Низкая температура и хорошая кинетика хлорирования сырья РМ в присутствии серы снижает требование к конструкционным материалам хлораторов и создает предпосылки создания небольших аппаратов модульного типа.

Аналитическое обеспечение хлорной металлургии

При переходе от карбохлорирования к тиохлорированию в металлургии редких металлов необходимо в полной мере предусмотреть аналитическое обеспечение создаваемого производства, определиться с используемыми аналитическими методиками, методами химической диагностики и аналитического контроля всего технологического процесса.

Вопрос аналитики традиционных хлорных металлургических производств давно решен как для исходного сырья и полупродуктов, так и для готовой продукции [34–47]. Рутинное экспрессное определение элементного состава исходных и промежуточных продуктов на производстве, как правило, осуществляют рентгенофлуоресцентным спектральным методом, например, по методикам, предлагаемым в [48], где приведены справочные и методические

материалы ООО «НПО Спектрон» и рассмотрена технология анализа на примере рентгенофлуоресцентного кристалл-дифракционного сканирующего спектрометра «СПЕКТРОСКАН МАКС G». При выборе стандартных образцов для рентгенофлуоресцентного спектрального анализа минерального редкометалльного сырья, поступающего на предприятие, и технологических промежуточных продуктов производства следует руководствоваться рекомендациями [49].

Элементный анализ готовой продукции на предприятиях

хлорной металлургии проводят методом атомной абсорбции или электронной эмиссии в индуктивно связанной плазме (ИСП-АЭС) [50] на спектрометрах типа Liberty 200, Plasmaquant 110, Optima 3000, Spectra Ciros или «Поливак Е 1000». Этот метод анализа характеризуется высокой стабильностью получаемых результатов, простотой градуирования, экспрессностью, возможностью одновременного многоэлементного определения макро- и микрокомпонентов, высокими метрологическими показателями. Он внедрен в практику работы многих исследовательских и промышленных лабораторий во всем мире. В отличие от рентгенофлуоресцентного метода анализа, этот метод требует проведения специальной пробоподготовки, а именно перевода материала пробы в раствор. Методика пробоподготовки образцов для ИСП-АЭС описана в [50].

Для анализа примесей в продукции особой чистоты на редкометалльных производствах используют методы на основе ИСП с масс-спектрометрическим окончанием (ИСП-МС), например, на квадрупольном масс-спектрометре X-Series 2 (Thermo Fisher Scientific). Методика прецизионной масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой приведена в [51].

В хлоре, применяемом на металлургическом производстве, строго регламентируют содержание воды, которую определяют гравиметрическим методом, поглощая ее из газообразного хлора перхлоратом магния [52]. Волюмометрические методы используют при анализе отходящих газов с помощью химического газоанализатора типа КГА (комплект газового анализа) или Орса, позволяющего определять в них содержание кислорода, монооксида и диоксида углерода [53].

Для определения в титановой губке неметаллических примесей ее переплавляют, поверхность слитка шлифуют и возбуждают искрой, после чего определяют содержание примесей в металле по спектру электронной эмиссии. Для этого могут быть использованы отечественные приборы серии «ИСКРОЛАЙН», например эмиссионные спектрометры «ИСКРОЛАЙН 100» [54], «ИСКРОЛАЙН 250К» [55] и «ИСКРОЛАЙН 300К» [56]. Благодаря широкому спектральному диапазону (167–930 нм) и высокому спектральному разрешению эти приборы позволяют проводить определение более 70 химических элементов в экспресс-режиме (около 14 с на один анализ) и имеют низкие пределы обнаружения (до 0,00001%).

В некоторых случаях содержание кислорода и других примесей в металлах определяют нейтронно-активационным методом [57]. В приборах этого типа используют активацию ядер примесных элементов с помощью быстрых нейтронов, например с помощью импульсного нейтронного генератора, после чего детектируют возникающее гамма-излучение, характеристики которого однозначно и с высокой точностью определяют примесный состав исследуемой пробы. Порог анализа кислорода нейтронно-активационным методом для титановых образцов весом около 100 г составляет 10^{-3} % [57].

Особенностью аналитического обеспечения металлургического производства при внедрении тиохлорирования будет необходимость строгого контроля содержания в газах, выходящих из хлоратора и из системы газоочистки, диоксида серы, который зачастую выступает в качестве макрокомпонента газовой смеси. Анализ содержания диоксида серы может проводиться как в непрерывном режиме, по поглощению монохроматического ИК-излучения, так и более точно – посредством периодического пробоотбора [58]. Стандартные образцы состава газовой смеси при этом выбираются согласно [59]. Никакой технической сложности это не представляет.

Вопросы практической реализации тиохлорирования

Несмотря на привлекательность тиохлорирования для переработки редкометалльного и полиметаллического сырья, следует обратить внимание на некоторые важные моменты, которые необходимо учесть при практической реализации этого метода.

Сера является нежелательной примесью во многих металлах и сплавах, ее содержание в продукции в ряде случаев ограничено сотыми и тысячными долями процента [60]. Поэтому необходимо

при тиохлорировании сырья предусмотреть стадию очистки получаемых хлоридов редких металлов от серы. Так как все хлориды серы очень летучи, для десульфуризации хлоридов РМ может быть достаточно увеличить долю хлора в хлорирующей смеси либо провести дополнительную обработку продуктивных хлоридов потоком газообразного хлора. Кроме того, следовые количества хлоридов серы могут быть устранены методами отгонки, как это рекомендуют в [26, 27], или ректификации, широко применяемой в технологии хлоридов титана, ниобия и тантала [2].

Необходимо также определить коррозионную стойкость конструкционных материалов в потоке газообразного хлора с хлоридами серы в условиях тиохлорирования. Судя по публикациям [14, 20, 21], тиохлорирование не обременяется каким-либо дополнительным коррозионным эффектом по сравнению с традиционными методами хлорирования.

Важным моментом при организации любого производства является состав газовых выбросов и стоков предприятия. Тиохлорирование и в этом отношении не несет особых рисков, так как оксиды серы легко могут быть переведены в форму нерастворимых в воде сульфатов и сульфитов кальция в скрубберах с известковым молоком [9–11]. Кроме того, ПДК сульфат-аниона в питьевой воде составляет 500 мг/л, а для хлорид-аниона 350 мг/л [61]. Это означает, что при практической реализации тиохлорирования на фоне хлоридных стоков, неизбежных при организации любого хлорного производства, наличие в них сульфатов не даст значительной дополнительной нагрузки на окружающую среду. В отличие от хлоридов, сульфат легко усваивается корнями растений и необходим им для метаболизма [62, 63].

В диалоге со специалистами в области хлорных методов металлургии авторам неоднократно доводилось слышать скептические высказывания в адрес тиохлорирования, связанные с сомнениями в том, что это будет экономически оправдано. Действительно, ранее на мировом рынке сера превышала по стоимости углеродсодержащее сырье, однако в настоящее время и на мировом, и в особенности на российском рынке наблюдается обратная ситуация, связанная с тем, что сера является побочным продуктом нефтегазохимии [9, 10]. Если по состоянию на июнь 2023 года стоимость тонны серы в России составляет 1850 руб. [64], то литейный кокс стоит от 18 до 40 тыс. руб. за тонну, в зависимости от его фракции [65]. Кроме того, важным экономическим преимуществом тиохлорирования является то, что в этом методе не требуется избытка восстановителя

в связи с тем, что сера, в отличие от углерода, при карбохлорировании, находится в газовой фазе.

Выводы

Как видим, в сложившихся в отечественной металлургии условиях, представляется перспективным использование тиохлорирования для получения хлоридов таких редких металлов как ниобий, тантал, титан, цирконий и гафний. На стадии тиохлорирования минерального сырья может быть проведено разделение редких металлов за счет их различной реакционной способности. Термодинамический анализ процессов тиохлорирования и карбохлорирования оксидов редких металлов IV-V группы показал, что хлорирование как в присутствии серы, так и углерода может протекать во всем диапазоне температур от 100 до 1000 °С. Предложена универсальная технологическая схема переработки комплексного редкометалльного сырья методом тиохлорирования. Рассмотрены вопросы аналитического обеспечения и практической реализации тиохлорирования в технологии редких металлов.

Литература

1. Дробот Д. В., Детков П. Г., Чернышова О. В. История создания хлорной металлургии редких и цветных металлов: первая публикация и современное состояние. *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы*. 2022; (5(116)):27–40.
2. Коровин С. С., Дробот Д. В., Федоров П. И. Редкие и рассеянные элементы. *Химия и технология. В трех книгах. Книга 2*. Под ред. С. С. Коровина. М.: МИСИС, 1999. 464 с.
3. Коршунов Б. Г., Стефанюк С. Л. *Введение в хлорную металлургию редких элементов*. М.: Металлургия, 1970. 344 с.
4. Морозов И. С. *Физико-химические основы хлорной металлургии редких металлов. Исследования по теоретической и прикладной неорганической химии*. М.: Наука, 1971. С. 238–253.
5. Морозов И. С. *Применение хлора в металлургии редких и цветных металлов*. М.: Наука, 1966. 244 с.
6. Занавескин К. Л. Влияние тетрахлорида титана на скорость процесса хлорирования кварц-лейкоксового концентрата Ярегского месторождения. *Цветные металлы*. 2022; (11):41–49. doi: 10.17580/tsm.2022.11.04.
7. Багаев Я. С., Зайков Ю. П., Лохмотко Ю. А., Половов И. Б., Ребрин О. И., Чуйкин А. Ю., Ямщиков Л. Ф. Хлорирование диоксида гафния газообразным хлором в присутствии углерода. *Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия*. 2010; (4):33–40.
8. Ghasemi M. R., Ghoreishi S. M. Dynamic simulation of carbochlorination of zirconia in a pilot plant fluidized-bed reactor. *J. Fundam. Appl. Sci.* 2017; 9(1S):623–646. <http://dx.doi.org/10.4314/jfas.v9i1s.716>.
9. Цурика А. А., Семенов А. А., Ухов С. А., Лизунов А. В., Сафиуллина А. М., Чекинов С. И., Селезнев А. О. Получение тетрахлорида циркония хлорированием циркона и оксида циркония в присутствии серы. *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы*. 2020; (1(102)):82–106.
10. Семенов А. А., Цурика А. А., Ухов С. А., Лизунов А. В., Сафиуллина А. М., Тананаев И. Г. Тиохлорирование в технологии титана, циркония и гафния. *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы*. 2023; (1(117)):86–110.
11. Семенов А. А., Цурика А. А., Ухов С. А., Лизунов А. В. Способ получения тетрахлоридов редких металлов с использованием серы. Патент РФ № 2797475 С2. Опубл. 06.06.2023, Бюл. № 16.
12. Swinburne James. A Cyclic Process for Treating Sulfide Ores. Eng. Pat. No. 10,829, 1897.
13. Neelameggham N. R., Brown R. E., Davis B. R. Energy-Efficient and Low-GHG-Emission Thiometallurgy JOM. 2014; 66(9):1622–1628. <https://doi.org/10.1007/s11837-014-1091-z>
14. Фурман А. А. *Неорганические хлориды (химия и технология)*. М.: Химия, 1980. 416 с.
15. Глухов И. А., Шалухина Л. М. Восстановительное хлорирование вольфрамата кальция. *Докл. АН Тадж. ССР*. 1960; 3(1):23–25.
16. Глухов И. А., Шалухина Л. М., Заграничная В. Я. Термовесовое изучение реакции восстановительного хлорирования вольфрамата и молибдата кальция. *Докл. АН Тадж. ССР*. 1968; 11(1):34–35.
17. Deutsch Hans. Process for the preparation of anhydrous chlorides from oxides. Pat. DE No. 408171C. Publ. 01.12.1925.
18. Черепнев А. А. *Проблемы хлорирования в области редких и рассеянных элементов*. М.-Л.: Металлургиздат, 1940. С. 49–51.
19. Forman H. B. Process for the chlorination of zirconium-bearing materials. Патент США № 2914379, опубл. 24.11.1959.
20. Шарипов А. *Низкотемпературное хлорирование природных, искусственных соединений ниобия и тантала*. Диссертация канд. хим. н. Душанбе: Институт химии им. В. И. Никитина АН ТаджССР, 1984. 213 с.
21. Цурика А. А. Использование соединений серы в технологии хлорирования соединений ниобия и тантала. *Сборник тезисов докладов Международной научно-технической конференции «СМЗ»: 80 лет на службе Отечеству*. Соликамск: ОАО «СМЗ», 2016. С. 40.
22. Маматов Э. Д., Ягимов П. М., Мирсаидов У. М. Хлорирование данбурита месторождения Ак-Архар Таджикистана в присутствии смеси газообразного хлора и хлоридов серы. В сб.: «Материалы семинаров: «2011 год – Международный год химии» и «Радиационная безопасность Таджикистана». Душанбе, 2011. С. 62–67.
23. Мирсаидов У. М., Маматов Э. Д., Сафиев Х. С. *Особенности процесса хлорного разложения бор- и алюмосиликатных руд*. Душанбе: Дониш, 2013. 78 с.
24. Ягимов П. М. *Хлорное разложение боросиликатных руд Таджикистана*. Дисс. к. х. н. Институт химии им. В. И. Никитина АН Республики Таджикистан. Душанбе, 2015. 102 с.
25. Курбонов А. С. *Физико-химические основы переработки боросиликатных руд кислотными методами и спеканием*. Дисс. д. т. н. Институт химии им. В. И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана. Душанбе, 2020. 234 с.
26. *Руководство по неорганическому синтезу: в 6-ти томах*. Т. 4. Пер. с немецк. Под ред. Г. Брауэра. М.: Мир, 1985. 447 с.
27. *Руководство по неорганическому синтезу: в 6-ти томах*. Т. 5. Пер. с немецк. Под ред. Г. Брауэра. М.: Мир, 1985. 360 с.
28. Нечаев А. В., Поляков Е. Г., Кардаполов А. В., Копарулина Е. С. Лопарит и эвдиалит в перспективах развития редкометалльной промышленности России. *Разведка и охрана недр*. 2021; (5):51–56.
29. Базай А. В., Горяинов П. М., Елизарова И. Р. и др. Новые данные о редкоземельном потенциале Мурманской области. *Вестник Кольского научного центра РАН*. 2014; 4(19):50–65.
30. Петухов М. А. *Исследование процесса хлорирования танталито-колумбитового концентрата и создание технологии совместной переработки танталито-колумбитового и лопаритового концентратов*. Дисс. к. т. н. М.: МИСИС, 2010. 115 с.
31. Семенов А. А., Аникин А. С., Лизунов А. В., Букин А. Н., Тарасов В. Р., Егоров М. В. Тритий в расплаве жидко-солевого реактора с различной изотопной чистотой лития-7. *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы*. 2022; (4(115)):66–82.
32. Перфильев В. В., Селезнёв А. О., Соколов В. Д., Кознов А. В., Комин М. Ф. Перспективы Зашихинского. *Редкие земли*. 2017; 1(8):142–151.
33. Маслобоев В. А., Лебедев В. Н. *Редкоземельное сырьё Кольского полуострова и проблемы его комплексной переработки*. Апатиты: Изд-во КНЦ АН СССР, 1991. 152 с.

34. ГОСТ 25278.0-82. Сплавы и лигатуры редких металлов. Общие требования к методам анализа.

35. ГОСТ 25278.1-82. Сплавы и лигатуры редких металлов. Методы определения алюминия.

36. ГОСТ 25278.7-82. Сплавы и лигатуры редких металлов. Методы определения ниобия.

37. ГОСТ 25278.9-82. Сплавы и лигатуры редких металлов. Методы определения титана.

38. ГОСТ 20515-75. Феррониобий алюминотермический. Метод отбора и подготовки проб для химического анализа.

39. Стандарт ИСО 7347-94. Ферросплавы. Экспериментальные методы контроля систематической погрешности отбора и подготовки проб.

40. ГОСТ 15933.3-90. Феррониобий. Метод определения фосфора.

41. ГОСТ 15933.4-90. Феррониобий. Метод определения кремния.

42. ГОСТ 15933.5-90. Феррониобий. Метод определения суммы ниобия и тантала.

43. ГОСТ 15933.6-90. Феррониобий. Метод определения тантала.

44. ГОСТ 15933.7-90. Феррониобий. Метод определения алюминия.

45. ГОСТ 15933.8-90. Феррониобий. Метод определения титана.

46. ГОСТ 15933.14-70. Феррониобий. Метод определения содержания олова.

47. ГОСТ 15933.18-70. Феррониобий. Метод определения содержания свинца.

48. **Ширкин Л. А.** Рентгенофлуоресцентный анализ объектов окружающей среды: учебное пособие. Владимирский государственный университет. Владимир: Издательство ВГУ, 2009. 65 с.

49. **Симаков В. А., Кордюков С. В.** Применение стандартных образцов при рентгеноспектральном флуоресцентном анализе твердых полезных ископаемых. *Ежеквартальный научно-технический журнал «Стандартные образцы»*. 2013;(4):11-14.

50. **Пупышев А. А., Данилова Д. А.** Использование атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой для анализа материалов и продуктов металлургии. *Аналитика и контроль*. 2007;11(2-3):131-181.

51. **Светов С. А., Степанова А. В., Чаженгина С. Ю., Светова Е. Н., Рыбникова З. П., Михайлова А. И., Парамонов А. С., Утицына В. Л., Эхова М. В., Колодей В. С.** Прецизионный (ICP-MS, LA-ICP-MS) анализ состава горных пород и минералов. *Труды Карельского научного центра РАН*. 2015;7:54-73.

52. ГОСТ 6718-93 (ИСО 2120-72, ИСО 2121-72) Хлор жидкий. Технические условия. Межгосударственный стандарт.

53. **Авдеева А. А.** *Контроль сжигания газообразного топлива*. М.: Энергия, 1971. 256 с.

54. ТУ 26.51.41.130-001-69284287-2019. Настольный спектрометр для анализа металлов и сплавов ИСКРОЛАЙН 100.

55. ТУ 26.51.41.130-001-69284287-2019. Настольный спектрометр для анализа металлов и сплавов ИСКРОЛАЙН 250K.

56. ТУ 26.51.41.130-001-69284287-2019. Настольный спектрометр для исследования и анализа металлов и сплавов ИСКРОЛАЙН 300K.

57. **Николаенко О. К., Штань А. С.** Установка для нейтронно-активационного анализа на кислород. *Атомная энергия*. 1967;23(5):472.

58. РД 52.04.794-2014. Массовая концентрация диоксида серы в пробах атмосферного воздуха. Методика измерений фотометрическим формальдегидопараоразанилиновым методом. Росгидромет. Санкт-Петербург, 2014.

59. ГСО 10342-2013. Стандартный образец состава газовой смеси SO₂/N₂ (He, Ar, CO₂, воздух).

60. **Крылов С. А., Щербатов А. И., Макаров А. А., Тоньшева О. А.** Снижение содержания неметаллических включений в коррозионностойкой азотсодержащей стали. *Труды ВИАМ*. 2017;(5(53)):3-13.

61. СанПиН 1.2.3685-21. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания.

62. **Юшков А. Н., Борзых Н. В.** Влияние различных типов засоления на растения сортов плодовых культур. *Агрохимия, почвоведение и агроэкология*. 2018;52:140-145.

63. **Нортон Р., Миккельсен Р., Дженсен Т.** Значение серы в питании растений. *Питание растений*. 2014;3:2-5.

64. <http://xn-80akxcjhbc3g.xn-plai/toplivo/granulated-sulphur.html> Сера гранулированная и комковатая | РОСТАТНЕФТЪ (03.07.2023 дата обращения).

65. <http://www.infogeo.ru/metalls/price/?act=show&okp=76000> Кокс цена на российском рынке. Прайс лист на Кокс (03.07.2023 дата обращения).

References

- Drobot D. V., Detkov P. G., Chernyshova O. V.** The history of the creation of chlorine metallurgy of rare and non-ferrous metals: the first publication and the current state. *Questions of atomic science and technology. Series: Materials Science and New Materials*. 2022;(5(116)):27-40. (In Russ.).
- Korovin S. S., Drobot D. V., Fedorov P. I.** Rare and scattered elements. *Chemistry and technology. In three books. Book 2. Under. ed. S. S. Korovin*. M.: MISIS, 1999. 464 p. (In Russ.).
- Korshunov B. G., Stefanyuk S. L.** *Introduction to chlorine metallurgy of rare elements*. Moscow: Metallurgy publ. 1970. 344 p. (In Russ.).
- Morozov I. S.** *Physical and chemical bases of chlorine metallurgy of rare metals. Research in theoretical and applied inorganic chemistry*. M.: Science. 1971. S.238-253. (In Russ.).
- Morozov I. S.** *The use of chlorine in the metallurgy of rare and non-ferrous metals*. M.: Science publ. 1966. 244 p. (In Russ.).
- Zanaveskin K. L.** Influence of titanium tetrachloride on the rate of chlorination of quartz-leucosene concentrate of the Yaregskoye deposit. *Nonferrous metals*. 2022;(11):41-49. doi: 10.17580/tsm.2022.11.04. (In Russ.).
- Bataev Ya. S., Zaikov Yu. P., Lohmhotko Yu. A., Polovov I. B., Rebrin O. I., Chuikin A. Yu., Yamschikov L. F.** Chlorination of hafnium dioxide with chlorine gas in the presence of carbon. News of higher educational institutions. *Non-ferrous metallurgy*. 2010;(4):33-40. (In Russ.).
- Ghasemi M. R., Ghoreishi S. M.** Dynamic simulation of carbochlorination of zirconia in a pilot plant fluidized-bed reactor. *J. Fundam. Appl. Sci.* 2017;9(18):623-646. <http://dx.doi.org/10.4314/jfas.v9i18.716>
- Tsurika A. A., Semenov A. A., Ukhov S. A., Lizunov A. V., Safiulina A. M., Chekinov S. I., Seleznev A. O.** Preparation of zirconium tetrachloride by chlorination of zircon and zirconium oxide in the presence of sulfur. *Questions of atomic science and technology. Series: Materials Science and New Materials*. 2020;(1(102)):82-106. (In Russ.).
- Semenov A. A., Tsurika A. A., Ukhov S. A., Lizunov A. V., Safiulina A. M., Tananaev I. G.** Thiochlorination in the technology of titanium, zirconium and hafnium. *Questions of atomic science and technology. Series: Materials Science and New Materials*. 2023;(1(117)):86-110. (In Russ.).
- Semenov A. A., Tsurika A. A., Ukhov S. A., Lizunov A. V.** A method for producing rare metal tetrachlorides using sulfur. RF patent No. 2797475 C2. Published 06.06. 2023, Bull. No. 16. (In Russ.).
- Swinburne James.** A Cyclic Process for Treating Sulfide Ores. Eng. Pat. № 10, 829, 1897.
- Neelameggham N. R., Brown R. E., Davis B. R.** Energy-Efficient and Low-GHG-Emission Thiometallurgy JOM. 2014;66(9):1622-1628. <https://doi.org/10.1007/s11837-014-1091-z>.
- Furman A. A.** *Inorganic chlorides (chemistry and technology)*. Moscow: Chemistry publ. 1980. 416 p. (In Russ.).
- Glukhov I. A., Shaluhina L. M.** Reductive chlorination of calcium tungstate. *Report AN Taj. SSR*. 1960;3(1):23-25. (In Russ.).
- Glukhov I. A., Shalukhina L. M., Zagranichnaya V. Ya.** Thermoweight study of the reaction of reductive chlorination of tungstate and calcium molybdate. *Report AN Taj. SSR*. 1968;11(1):34-35. (In Russ.).
- Deutsch Hans.** Process for the preparation of anhydrous chlorides from oxides. Pat. DE No. 40817C. Publ. 01.12.1925.
- Cherepnev A. A.** *Problems of chlorination in the field of rare and trace elements*. M., L.: Metallurgizdat publ. 1940. S. 49-51. (In Russ.).
- Forman H. B.** Process for the chlorination of zirconium-bearing materials. Pat. USA № 2914379. Publ. 24.11.1959.
- Sharipov A.** *Low-temperature chlorination of natural, artificial compounds of niobium and tantalum*. Candidate's dissertation chem. n. Dushanbe:



РОССИЙСКИЙ ДИАГНОСТИЧЕСКИЙ САММИТ

04-06 ОКТЯБРЯ 2023
МОСКВА, КРОКУС ЭКСПО



В рамках Российского диагностического саммита пройдут:



9 РОССИЙСКИЙ
КОНГРЕСС
ЛАБОРАТОРНОЙ
МЕДИЦИНЫ

Итоговая конференция
MRO ROPR
по ЛД, УЗД, ФД

MRO
mro.live



МЕЖДУНАРОДНАЯ
ВЫСТАВКА
ДИАГНОПОЛИС



12 000+

уникальных участников



26+

стран присутствия



14 000+

кв. м выставки



230+

компаний-участников



18+

залов



200+

научных мероприятий

НА ПРАВАХ РЕКЛАМЫ

РЕГИСТРАЦИЯ



www.rds Summit.ru

- Institute of Chemistry. IN AND. Nikitina AN TadzhSSR, 1984. 213 p. (In Russ.).
21. **Tsurika A. A.** Use of sulfur compounds in the technology of chlorination of niobium and tantalum compounds. Collection of abstracts of reports of the International Scientific and Technical Conference SMZ: 80 years in the service of the Fatherland. Solikamsk: JSC SMZ, 2016. P. 40. (In Russ.).
 22. **Mamatov E. D., Yatimov P. M., Mirsaidov U. M.** Chlorination of danburite from the Ak-Arkhar deposit in Tajikistan in the presence of a mixture of gaseous chlorine and sulfur chlorides. In: *Materials of the seminars: 2011 – International Year of Chemistry and Radiation Safety of Tajikistan*. Dushanbe, 2011, pp. 62–67. (In Russ.).
 23. **Mirsaidov U. M., Mamatov E. D., Safiev H. S.** Features of the process of chlorine decomposition of boron and aluminosilicate ores. Dushanbe: Donish, 2013. 78 p. (In Russ.).
 24. **Yatimov P. M.** Chlorine decomposition of borosilicate ores in Tajikistan. Diss. Ph. D. Institute of Chemistry. V. I. Nikitin Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan. Dushanbe, 2015. 102 p. (In Russ.).
 25. **Kurbonov A. S.** Physical and chemical bases of borosilicate ores processing by acid methods and sintering. Diss. d. t. s. Institute of Chemistry. V. I. Nikitin of the National Academy of Sciences of Tajikistan. Dushanbe, 2020. 234 p. (In Russ.).
 26. Handbook of preparative inorganic chemistry. Vol. 1. 2nd edition. Ed. by Georg Brauer. Transl. from German. New York, London: ACADEMIC PRESS, 1963. 1027 p.
 27. Handbook of preparative inorganic chemistry. Vol. 2. 2nd edition. Ed. by Georg Brauer. Transl. from German. New York, London: ACADEMIC PRESS, 1965. 879 p.
 28. **Nechaev A. V., Polyakov E. G., Kardaplov A. V., Koparulina E. S.** Loparite and eudialyte in the prospects for the development of the rare metal industry in Russia. *Exploration and protection of mineral resources*. 2021;(5):51–56. (In Russ.).
 29. **Bazai A. V., Goryainov P. M., Elizarova I. R. et al.** New data on the rare earth potential of the Murmansk region. *Bulletin of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*. 2014;4(19):50–65. (In Russ.).
 30. **Petukhov M. A.** Study of the process of chlorination of tantalite-columbite concentrate and creation of technology for joint processing of tantalite-columbite and loparite concentrates. Diss. Ph. D. M.: MISIS, 2010. 115 p. (In Russ.).
 31. **Semenov A. A., Anikin A. S., Lizunov A. V., Bukin A. N., Tarasov V. R., Egorov M. V.** Tritium in the melt of a liquid-salt reactor with different isotopic purity of lithium-7. *Questions of atomic science and technology. Series: Materials Science and New Materials*. 2022;4(115):66–82. (In Russ.).
 32. **Perfiliev V. V., Seleznev A. O., Sokolov V. D., Koznov A. V., Komin M. F.** Prospects for Zashikhinsky. *Rare earths*. 2017;1(8):142–151. (In Russ.).
 33. **Masloboev V. A., Lebedev V. N.** Rare earth raw materials of the Kola Peninsula and problems of its complex processing. Apatity: Publishing House of the KSC AN USSR, 1991. 152 p. (In Russ.).
 34. GOST 25278.0-82. Alloys and ligatures of rare metals. General requirements for methods of analysis. (In Russ.).
 35. GOST 25278.1-82. Alloys and ligatures of rare metals. Aluminum determination methods. (In Russ.).
 36. GOST 25278.7-82. Alloys and ligatures of rare metals. Niobium determination methods. (In Russ.).
 37. GOST 25278.9-82. Alloys and ligatures of rare metals. Titanium determination methods. (In Russ.).
 38. GOST 20515-75. Ferroniobium aluminothermic. Method of sampling and preparation of samples for chemical analysis. (In Russ.).
 39. ISO Standard 7347-94. Ferroalloys. Experimental methods for monitoring the systematic error of sampling and sample preparation. (In Russ.).
 40. GOST 15933.3-90. Ferroniobium. Phosphorus determination method. (In Russ.).
 41. GOST 15933.4-90. Ferroniobium. Silicon determination method. (In Russ.).
 42. GOST 15933.5-90. Ferroniobium. Method for determining the sum of niobium and tantalum. (In Russ.).
 43. GOST 15933.6-90. Ferroniobium. Tantalum determination method. (In Russ.).
 44. GOST 15933.7-90. Ferroniobium. Aluminum determination method. (In Russ.).
 45. GOST 15933.8-90. Ferroniobium. Titanium determination method. (In Russ.).
 46. GOST 15933.14-70. Ferroniobium. Method for determination of tin content. (In Russ.).
 47. GOST 15933.18-70. Ferroniobium. Method for determination of lead content. (In Russ.).
 48. **Shirkin L. A.** X-ray fluorescence analysis of environment al objects: textbook. Vladimir: Vladimir. Stat. Univ., 2009. 65 p. (In Russ.).
 49. **Simakov V. A., Kordyukov S. V.** The Use of Reference Materials of Composition with X-ray Fluorescent Analysis of Solid Minerals. *Reference materials*. 2013;(4):11–15. (In Russ.).
 50. **Pupyshev A. A., Danilova D. A.** The Use of Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry for Analysis of Materials and Ferrous Metallurgy Products. *Analytics and Control*. 2007; 11(2-3): 131–181. (In Russ.).
 51. **Svetov S. A., Stepanova A. V., Chagengina S. Yu. et al.** Precision (ICP-MS, LA-ICP-MS) analysis of the composition of rocks and minerals. *Proceedings of the Karelian Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*. 2015;7:54–73. (In Russ.).
 52. GOST 6718-93 (ISO 2120-72, ISO 2121-72) Liquid chlorine. Specifications. Interstate standard. (In Russ.).
 53. **Avdeeva A. A.** Control of gaseous fuel combustion. M.: Energiya Publ., 1971. 256 p. (In Russ.).
 54. TU 26.51.41.130-001-69284287-2019 Benchtop spectrometer for analysis of metals and alloys ISKROLINE 100. (In Russ.).
 55. TU 26.51.41.130-001-69284287-2019 Benchtop spectrometer for the analysis of metals and alloys ISKROLINE 250K. (In Russ.).
 56. TU 26.51.41.130-001-69284287-2019 Floor standing spectrometer for research and analysis of metals and alloys ISKROLINE 300K. (In Russ.).
 57. **Nikolaenko O. K., Shtan' A. S.** Apparatus for neutron activation analysis of oxygen content. *Soviet Atomic Energy*. 1967;23(5):1231–1232.
 58. RD 52.04.794-2014. Mass concentration of sulfur dioxide in atmospheric air samples. Measurement technique by the photometric formaldehyde-pararosaniline method. Roshydromet. St. Petersburg, 2014. (In Russ.).
 59. GSO 10342-2013 Standard sample of gas composition SO₂/N₂ (He, Ar, CO₂, air).
 60. **Krylov S. A., Shcherbakov A. I., Makarov A. A., Tonysheva O. A.** Reducing the content of non-metallic inclusions in corrosion-resistant nitrogen-containing steel. *Proceedings of VIAM*. 2017;5(53):3–13. (Krylov S. A., Shcherbakov A. I., Makarov A. A., Tonysheva O. A. Snizheniye soderzhaniye nemetallicheskih vklucheniye v korrozionnostoykoy azotsoderzhashchey stali. *Trudy VIAM*. 2017;(5(53)):3–13.)
 61. SanPiN 1.2.3685-21 Hygienic standards and requirements for ensuring the safety and (or) harmlessness of environmental factors for humans (SanPiN 1.2.3685-21 Gigiyenicheskiye normativy i trebovaniya k obespecheniyu bezopasnosti i (ili) bezvrednosti dlya cheloveka faktorov srede obitaniya).
 62. **Yushkov A. N., Borzykh N. V.** Influence of different types of salinity on plants of varieties of fruit crops. *Agrochemistry, soil science and agroecology*. 2018;52:140–145. (Yushkov A. N., Borzykh N. V. Vliyaniye razlichnykh tipov zasoleniya na rasteniya sortov plodovykh kul'tur. *Agrokhimiya, pochvovedeniye i agroekologiya*).
 63. **Norton R., Mikkelsen R., Jensen T.** Importance of sulfur in plant nutrition. *Plant nutrition*. 2014;3:2–5. (Norton R., Mikkelsen R., Dzhensen T. Znacheneye sery v pitanii rasteniy. *Pitaniye rasteniy*).
 64. <http://xn-80akxcjhbc3g.xn-plai/fuel/granulated-sulphur.html> Granular and lumpy sulfur | ROSTATNEFT (07/03/2023 date of access).
 65. <http://www.infogeo.ru/metalls/price/?act=show&okp=76000> Coke price on the Russian market. Price list for Cox (07/03/2023 date of access).

Статья поступила в редакцию 23.08.2023
Принята к публикации 31.08.2023

3-6 ОКТЯБРЯ 2023



XII ПЕТЕРБУРГСКИЙ МЕЖДУНАРОДНЫЙ ГАЗОВЫЙ ФОРУМ

ГЕНЕРАЛЬНЫЙ ПАРТНЕР



ГЕНЕРАЛЬНЫЙ СПОНСОР



ПАРТНЕРЫ



КОНГРЕССНО-ВЫСТАВОЧНЫЙ ЦЕНТР

ЭКСПОФОРУМ

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ, ПЕТЕРБУРГСКОЕ ШОССЕ, 64/1
+7 (812) 240 40 40 (ДОБ. 2626), GF@EXPOFORUM.RU

18+



@GASFORUMSPB

ПОДПИСЫВАЙТЕСЬ
НА НАШ TELEGRAM-КАНАЛ
И ЧИТАЙТЕ НОВОСТИ
РАНЬШЕ ВСЕХ!

GAS-FORUM.RU