

44. Noventa Provides Update on Progress at Marropino // CNW. URL: <http://www.newswire.ca/en/story/914729/noventa-provides-update-on-progress-at-marropino> (дата обращения: 01.10.2012).
45. Marropino// Noventa. URL: [http://www.noventagroup.com/?page\\_id=25](http://www.noventagroup.com/?page_id=25) (дата обращения 01.10.2012).
46. Колобов Г.А., Елютин А.В. Вторичный ниобий. Переработка ниобийсодержащих металлических отходов // *Металлургия. Наукові праці Запорізької державної інженерної академії*. 2010. № 21. URL: [http://www.nbu.gov.ua/portal/natural/Metalurg/2010\\_21/pdf/METALURG\\_21\\_8.pdf](http://www.nbu.gov.ua/portal/natural/Metalurg/2010_21/pdf/METALURG_21_8.pdf) (дата обращения 01.10.2012).
47. Колобов Г.А., Елютин А.В. Вторичный ниобий // Там же. 2011. № 23. URL: [http://www.nbu.gov.ua/portal/natural/Metalurg/2011\\_23/pdf/METALURG\\_23\\_11.pdf](http://www.nbu.gov.ua/portal/natural/Metalurg/2011_23/pdf/METALURG_23_11.pdf) (дата обращения 01.10.2012).
48. Mineralogy Database // URL: <http://webmineral.com/> (дата обращения 01.10.2012).
49. Hagelüken C., Meskers C. // Proc. Joint Intern. Congr. and Exhib. «Electronics Goes Green 2008» (Germany, 7–10 Sept. 2008). P. 623. URL: <http://www.preciousmetals.unicore.com/PMR/Media/e-scrap/miningOurComputers.pdf> (дата обращения 01.10.2012).
50. Meskers C., Hagelüken C. The impact of different preprocessing routes on the metal recovery from PCs. URL: <http://www.preciousmetals.unicore.com/PMR/Media/e-scrap/impactOfDifferentPreprocessing.pdf> (дата обращения 01.10.2012).

УДК 669.2 : 669.054.8

## ТЕХНОЛОГИИ ВТОРИЧНЫХ ТУГОПЛАВКИХ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

### Обзор

© 2014 г. Г.А. Колобов, В.С. Панов, Н.Н. Ракова

Запорожская государственная инженерная академия (ЗГИА), г. Запорожье, Украина  
Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 03.06.2013 г., подписана в печать 13.08.2013 г.

Приведен краткий обзор работ А.В. Елютина с его сотрудниками в области редких металлов. Рассмотрены технологии извлечения циркония, гафния, вольфрама, тантала и ниобия из различных видов вторичного сырья: металлических отходов, лома огнеупоров, отходов и лома твердых сплавов, амортизационного лома конденсаторов. Показаны возможности повышения чистоты этих металлов методами электролитического рафинирования и электронно-лучевой плавки.

**Ключевые слова:** цирконий, гафний, вольфрам, тантал, ниобий, вторичное сырье, технологии извлечения, электролитическое рафинирование, электронно-лучевая плавка.

A brief review of A.V. Yelutin's and his coworkers' works in the field of rare metals is given. Zirconium, hafnium, tungsten, tantalum and niobium extraction processes from various types of recycled materials: scrap metal, scrap refractory materials, waste and scrap of hard metal, dormant scrap of capacitors are considered. The opportunities of improving the purity of these metals by electrolytic refining and electron-beam melting are shown.

**Key words:** zirconium, hafnium, tungsten, tantalum, niobium, secondary raw materials, extraction process, electrolytic refining, electron-beam melting.

**Панов В.С.** – докт. техн. наук, профессор кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий МИСиС (119049, г. Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4). Тел.: (495) 638-46-42. E-mail: zeinalova@rambler.ru.

**Ракова Н.Н.** – канд. техн. наук, профессор кафедры металлургии цветных, редких и благородных металлов МИСиС. Тел.: (495) 647-23-32.

**Колобов Г.А.** – канд. техн. наук, акад. Академии инж. наук Украины, профессор кафедры металлургии ЗГИА (69006, Украина, г. Запорожье, пр. Ленина, 226). Тел.: (+10-380-612) 23-85-17. E-mail: kolobovgerman@rambler.ru.

Академик А.В. Елютин внес весомый вклад в развитие редкометаллической промышленности СССР и России. Одной из сторон многогранной деятельности Александра Вячеславовича была металлургия вторичных редких металлов, которой он придавал большое значение и уделял много внимания. В настоящей статье сделан краткий обзор публикаций А.В. Елютина и его коллег по технологиям извлечения редких металлов из вторичного сырья.

Так, в работе [1] рассмотрены технологии переработки вторичного сырья, содержащего цирконий, гафний, ванадий, ниобий и тантал, с целью извлечения этих металлов, а также технологии рафинирования отходов и черновых металлов. Продолжением темы служит обзор новых технологий извлечения из различных видов вторичного сырья тугоплавких редких, редкоземельных и радиоактивных металлов [2, 3].

Значительное место в творческом наследии А.В. Елютина занимают работы по рафинированию редких металлов как неотъемлемому элементу технологии получения качественной редкометаллической продукции.

**Цирконий и гафний.** Получение циркония из вторичного сырья является дополнительным источником циркониевой продукции для обеспечения промышленных отраслей. Кроме того, в этом случае она имеет гораздо меньшую себестоимость по сравнению с такой же по качеству, но полученной из рудного сырья [4, 5].

Вторичное Zr-содержащее сырье включает:

— лом бакоровых (бадделеитокорундовых) изделий (33—41 %  $ZrO_2$ );

— лом и отходы металлического циркония и его сплавов, несортной губчатый цирконий, отходы, образующиеся при изготовлении и обработке слитков, проката и изделий;

— брак и лом обожженных керамических заготовок для конденсаторов и пьезоэлементов (при изготовлении заготовок из керамической массы, содержащей от 5 до 70 %  $ZrO_2$ , безвозвратные потери составляют не более 3 %, а остальные отходы могут быть регенерированы);

— отходы производства циркониевого электрокорунда, используемого в процессах силового шлифования. Они содержат до 30 %  $ZrO_2$  и представляют собой тонкодисперсный материал (< 10 мкм), образующийся при плавке шихты, состоящей из диоксида циркония, глинозема, цирконового концентрата;

— отходы производства ферросиликоциркония и ферроалюмоциркония в виде шлаков, содержащих 7—10 и 10—13 %  $ZrO_2$  соответственно.

Технология переработки кускового лома остеклованных бакоровых огнеупоров, образующегося при замене футеровки стекловаренных печей, включает трехстадийное дробление, грохочение и магнитную сепарацию. Результатом последней является целевой продукт — бакоровый концентрат, содержащий  $\leq 0,2$  %  $Fe_2O_3$ . Для получения огнеупора марки БК-33 бакоровый концентрат шихтуется с 10—15 % глинозема, диоксида циркония и нитрата аммония. Приготовленную шихту плавят в электродуговых печах и затем разливают в формы для получения огнеупорных изделий. Использование в производстве БК-33 1 т шихты на основе бакорового концентрата, полученного переработкой лома бакоровых огнеупоров, обеспечивает экономию 400 кг цирконового концентрата и 500 кг глинозема.

Для переработки металлических циркониевых отходов применяют химическое растворение, гидрирование, хлорирование и электролитическое рафинирование в хлоридно-фторидных электролитах. Наиболее эффективным способом использования кондиционных отходов циркония и его сплавов является вовлечение их в шихту при выплавке слитков различными методами. Основной объем оборотного металла переплавляют в электронно-лучевых печах (ЭЛП) в виде как кусковых отходов, так и стружки, предварительно спрессованной в брикеты или таблетки.

Вторичное металлическое гафнийсодержащее сырье представлено скрапом гафния и сплавов на его основе. Чаще всего чистый гафний извлекают из скрапа методом электролитического рафинирования с применением хлоридных и хлоридно-фторидных электролитов.

Комплексное исследование процесса электролитического рафинирования гафния в расплаве хлоридов натрия и калия, содержащем тетрагидрид гафния, проведено в институте ГИРЕДМЕТ (г. Москва) [6]. Конструкция электролизера позволяла использовать в качестве растворимого анодного металла черновой металл или металлические отходы в виде штабиков из прессованных порошков или стружки, жести, обрезки, прутков, слитков, кусков с различным содержанием примесных элементов. В оптимальных условиях выход по току составил 77,0—98,5 %. Рафинированный металл имел достаточно высокую чистоту по всем примесям, кроме кислоро-

да, а твердость слитков, полученных путем ЭЛП такого металла, составила 102—105 кг/мм<sup>2</sup>.

**Вольфрам.** Вторичное сырье вольфрама представлено в основном отходами металлического вольфрама и его сплавов, а также вольфрамсодержащих твердых сплавов. Технологии переработки вольфрамсодержащих отходов различаются в зависимости от их вида и физического состояния [1, 7].

Для переработки отходов металлического вольфрама и его сплавов используют окисление в расплавах щелочных нитратов с получением, после выщелачивания солевого плава, раствора Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, высокотемпературное окисление с получением возгонов WO<sub>3</sub>, анодное растворение в аммиачном или щелочном электролите, а также электролитическое рафинирование в солевых расплавах состава NaCl—NaF—WO<sub>3</sub>.

Отходы твердых сплавов, кусковые и пылевидные, перерабатывают также методами окисления и анодного растворения в растворах минеральных кислот, применяют еще высокотемпературное хлорирование, так называемый цинковый метод и Coldstream-процесс.

Новые технологии переработки вольфрамсодержащих отходов представлены в работе [7] — это гидрохлорирование материалов с низким содержанием вольфрама в диметилформамиде; разложение лома суперсплавов в расплаве солевой смеси NaOH—Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; гидрометаллургический процесс рециклирования вольфрама (и серебра) из скрапа порошковых контактных сплавов Ag—W; электрохимическое растворение отходов металлического вольфрама в аммиачных электролитах при использовании переменного тока; биовыщелачивание вольфрама из отработанных катализаторов крекинга нефти.

**Тантал.** Впервые вторичное сырье как источник получения соединений ниобия и тантала упомянуто в известной монографии [8], в которой указано, в частности, что металлические отходы (брак штабиков, отходы механической обработки, отработанные детали из ниобия и тантала и их сплавов) могут служить исходным материалом для получения пентахлоридов ниобия и тантала.

Регенерация тантала из вторичных источников сырья обеспечивает до 10 % мировой потребности в тантале (в США — до 25 %). Основными видами такого сырья являются лом и отходы металлического тантала и его сплавов, конденсаторов с танталовым анодом, танталсодержащих твердых сплавов.

Отходы металлического тантала и его сплавов представлены браком слитков вакуумно-дугового переплава, стружкой, обрезью полуфабрикатов, неспеченными концами и браком штабиков, отсевами порошка. К низкокачественным отходам относятся возгоны с экранов электронно-лучевых и вакуумных дуговых печей [9].

Наиболее простым и эффективным способом утилизации кусковых отходов тантала является их прямой переплав в слитки с предварительной очисткой скрапа от поверхностных загрязнений жидким кальцием или магнием и последующим растворением металла-геттера в соляной кислоте. Переплав отходов осуществляется, как правило, способом электронно-лучевой плавки.

Танталовый скрап может быть переработан на порошки с использованием операций гидрирования или фторирования. При его переработке с целью получения Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> может быть применен метод химического растворения и переосаждения или электрохимический способ.

Для рециклирования тантала и других ценных металлов из «суперсплавов» проводят анодное окисление сплава в водном растворе органических соединений и солей. В качестве первых используют метанол, этанол, изопропанол, ацетилацетон. Из солевых добавок рекомендованы галогениды, сульфаты, нитраты щелочных и щелочно-земельных металлов.

Оксид тантала (V) может быть также получен хлорированием скрапа. Образовавшийся TaCl<sub>5</sub> технической чистоты очищают дистилляцией, восстанавливают водородом до Ta<sub>3</sub>Cl<sub>8</sub>, удаляют из него ниобий и дохлорируют снова до TaCl<sub>5</sub>. Последний растворяют в спирте с получением танталового алкохлорида, который подвергают гидролизу в присутствии углерода. В результате получают Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> высокой чистоты.

Вовлечение в переработку отходов тантала в виде конденсаторного лома весьма значимо ввиду низкого коэффициента использования тантала при изготовлении конденсаторов и больших объемов утилизации военной и гражданской техники, выведенной из эксплуатации [10]. Для применения тантала в конденсаторах важным является способность тантала к образованию устойчивой оксидной пленки при электролитическом анодном окислении. Скрап танталовых конденсаторов по химическому составу представляет собой смесь металлического тантала, его оксидов и марганца, в которой содержание тантала составляет более 90 %.

Для извлечения тантала из лома конденсаторов используют самые разнообразные технологии, первым этапом которых является разделка конденсаторов с выделением танталовых деталей. Дальнейшая переработка возможна двумя путями: измельчение деталей и переработка их с получением  $Ta_2O_5$  или плавка спрессованных деталей в вакуумной дуговой или электронно-лучевой печи в присутствии  $\sim 0,05$  % углерода-восстановителя. В процессе ЭЛП происходит рафинирование тантала от газовых и металлических примесей. Так, содержание ниобия уменьшается в 2–3 раза, а молибдена — в 5–6 раз, что обусловлено более высокой упругостью пара молибдена по сравнению с ниобием. Титан, никель и железо испаряются до содержания менее 0,005 %. Степень рафинирования тантала от кислорода составила 20–21, от азота — 2–4. При плавке скрапа в плазменно-дуговой печи в качестве восстановителя применяют аргоноводородную смесь с содержанием водорода от 8 до 25 %.

Регенерация тантала из конденсаторных отходов может быть осуществлена фторидным методом, сущность которого заключается в получении пентафторида тантала  $TaF_5$  с последующим его восстановлением водородом. Температура фторирования  $\sim 450$  °С, восстановления — в интервале 1000–2000 °С. Конечной продукцией является конденсаторный танталовый порошок.

Отходы Та-содержащих твердых сплавов включают вольфрам, титан, тантал в виде карбидов и кобальт, причем концентрация тантала в них колеблется в широком диапазоне значений в зависимости от марки твердого сплава: от 1,8 % (марки ТТ7К12, ВК6"ОМ", ВК10"ОМ") до 11 % (ТТ20К9) и 17,5 % (ТТ39К9). Для извлечения тантала были опробованы различные методы: цинк-процесс, кислотное разложение, окисление и хлорирование отходов с получением соединений тантала, ниобия, титана, вольфрама и кобальта [11, 12].

Перспективным направлением регенерации тантала из отходов твердых сплавов является технология, максимально приближенная к действующим схемам переработки вольфрамовых отходов. Отходы сплавляют с селитрой, из плава водой выщелачивают вольфрам, а кек разлагают соляной кислотой, извлекая кобальт в раствор. Тантал концентрируется в кехах соляно-кислотного разложения, представляющих собой, по существу, искусственные танталовые концентраты. Выход танталового концентрата из танталокобальтового кеха составил  $\sim 35$  %, пря-

мой выход концентрата от массы исходных отходов  $\sim 13$  %, сквозное извлечение тантала в концентрат в процессе переработки 88–89 %. Содержание тантала в конечном продукте определяется концентрацией металла в исходных отходах, а конечный продукт отвечает требованиям технических условий на танталовые концентраты марок ТАК-3 или ТАК-4.

Есть предложения перерабатывать вторичное тантал-титан-вольфрамовое сырье (карбидные отсевки, отходы твердосплавной промышленности) с использованием процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, электролизом в растворах сильных окисляющих кислот, например азотнокислых растворах (чистых или с добавками  $NaCl$  или  $H_2O_2$ ), а также анодным электрохимическим растворением в растворе углекислого аммония.

*Рафинирование тантала.* Наиболее вредными примесями, оказывающими отрицательное влияние на механические свойства тантала и его сплавов, являются примеси, образующие твердые растворы внедрения, — это прежде всего кислород, азот, водород и углерод [13].

Для рафинирования окисленного танталового скрапа предложен способ, включающий измельчение скрапа, смешивание его с углеродистым восстановителем, брикетирование и нагрев в плазменной печи до температуры выше точки плавления тантала под давлением инертного газа для уменьшения летучести оксидов тантала. Количество вводимого углерода должно быть более 90 % от стехиометрического в расчете на образование  $CO$ . В другом способе глубокой очистки металлического тантала от примесей кислорода и углерода применяется плазменное рафинирование с использованием газовой смеси  $He-(3\div 6) \% H_2$ . Снижение содержания кислорода в танталовых порошках может быть достигнуто путем их термообработки в присутствии металлораскислителей, обладающих высоким давлением паров, например магния.

Весьма эффективным является рафинирование танталового скрапа методом ЭЛП. Механизм очистки тантала заключается в дегазации и испарении легколетучих примесей. Применение ЭЛП не обеспечивает глубокой очистки от вольфрама, но эффективно для избавления от примесей внедрения: кислорода, азота, водорода и углерода.

Наиболее систематизированные исследования электролитического рафинирования тантала проведены в институте ГИРЕДМЕТ под руководством

А.В. Елютина [14, 15]. Электролиты были составлены на основе легкоплавких композиций галогенидов щелочных металлов (Li, Na, K, Cs), в которые вводили расчетные количества  $K_2TaF_7$ . В качестве растворимого анода использовали различные черновые материалы, в том числе слитки, полученные плазменной плавкой пылевидных возгонов электронно-лучевых и вакуумно-дуговых печей, содержащих 80–85 % тантала и 2–4 % примесей внедрения, и танталовые отходы (листовая обрезь, прутки, проволока, кусковые отходы слитков, отработанные аноды конденсаторов), содержащие 94,5–99,5 % тантала и 0,05–1,50 % примесей внедрения. Катодами служили никелевые, стальные и молибденовые стержни.

Установлено [14], что с уменьшением радиуса катиона по ряду  $Cs^+ \rightarrow Li^+$  и возрастанием радиуса аниона соли-растворителя по ряду  $F^- \rightarrow Br^-$  дисперсность танталового порошка повышается. Увеличение начальной катодной плотности тока, снижение температуры и концентрации  $K_2TaF_7$ , а также введение в состав электролита кислородсодержащих соединений также способствуют образованию мелкокристаллических порошков. Добавка в электролит 10–12 % NaF, наоборот, приводит к резкому укрупнению кристаллов. Показано также, что выход по току и содержание металла в катодном осадке снижаются при уменьшении концентрации  $K_2TaF_7$  и температуры и росте начальной катодной плотности тока. Введение в состав электролита NaF, увеличение температуры электролиза и концентрации  $K_2TaF_7$  стабилизируют процесс, приближая выход по току к 100 %. Содержание металла в катодном осадке тем выше, чем крупнее кристаллы катодного тантала.

Экспериментально показана [15] возможность глубокой очистки тантала от большинства металлических примесей, углерода, азота, кислорода. Проведение процесса при низкой анодной плотности тока ( $i_a$ ) в электролите, содержащем 7–12 % NaF, позволяет увеличить интервал допустимых значений  $i_a$ , при которых возможно проведение электролиза без загрязнения катодного тантала примесями железа, молибдена и никеля, являющихся материалами элементов конструкции электролизера. Содержание металлических примесей в электролитически рафинированном тантале составило  $10^{-5}$ – $10^{-7}$  %, а примесей внедрения —  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  %. Значение относительного удельного электросопротивления ( $R_{298K}/R_{4,2K}$ ) электролитического металла

в зависимости от чистоты находилось в пределах 150–600, после отжига — 1200–2000.

Тантал самой высокой степени чистоты может быть получен с помощью физических методов рафинирования, например зонной плавки. Она обеспечивает удаление примесей как по механизму зонной перекристаллизации, так и путем их испарения с поверхности расплавленной зоны. До проведения зонной плавки тантала необходима предварительная очистка его от примесей, трудно удаляемых при зонной плавке: Si, C, Mo, W, Nb. После зонной плавки осуществляется финишная очистка тантала от газовых и газообразующих примесей путем высокотемпературного сверхвысоковакуумного ( $1 \cdot 10^{-8}$  Па) отжига.

Тантал высокой чистоты может быть получен цинкотермическим восстановлением его пентахлорида [16]. Восстановление  $KTaCl_6$  протекает в две стадии вначале жидким, а затем газообразным цинком с последующей вакуумной сепарацией продуктов восстановления. В результате получают тантал высокой чистоты, в котором содержание металлических примесей K, Zn, Al, Fe, Si, Ca, W составляет по  $\leq 10$  ppm каждой, Nb — 10–20 ppm,  $O_2$  — 0,2 мас.%. Прямой выход металлического тантала из его пентахлорида достигает 94,5 %.

**Ниобий.** Вторичное ниобийсодержащее сырье представлено отходами производства и применения ниобия и его сплавов — это отходы и брак производства штабиков, слитков и проката металлического ниобия; отходы жаропрочных, сверхпроводящих и других сплавов, содержащих Nb; отходы Nb-содержащих сталей; лом и отходы конденсаторов и твердых сплавов.

Так как сбор отходов по отдельным маркам сплавов ниобия не осуществляется, ГИРЕДМЕТ предложил универсальную технологию переработки смешанных отходов, содержащих  $\geq 99, 90, 80$  и 50 % Nb. Эта технология предусматривает, вне зависимости от содержания Nb в отходах, обязательную операцию предварительного гидрирования отходов с последующим их измельчением, усреднением и отбором пробы для анализа. По результатам анализа выбирается дальнейшее направление переработки порошкообразного материала на товарную продукцию в виде слитков ниобия или его сплавов, штабиков или порошка, лигатур, феррониобия, пентаоксида [17].

Отходы чистого ниобия, содержащие  $\geq 99,0$  % основного металла, в виде стружки, фольги, обрезки

листов, поковок, прутков, кусков слитков, концов штабиков перерабатывают по схеме, включающей операции гидрирования, измельчения, дегидрирования, прессования и спекания и предусматривающей получение в качестве готовой продукции штабиков. Возможно включение в схему электронно-лучевого переплава штабиков с получением слитков ниобия или его сплавов.

Для отходов Nb-сплавов, содержащих  $\geq 90\%$  основного металла (в виде кусков слитков, поковок, пластин, штабиков, прутков, брака полуфабрикатов, утяжных концов, обрезки труб, листов, лент, проволоки, фольги, контрольных образцов, узлов и деталей приборов и машин, высечки), технология переработки развивалась по нескольким направлениям: электролитическое рафинирование, хлорирование и гидрометаллургическая переработка, которые позволяют отделить ниобиевую основу от легирующих элементов и получить чистый ниобий или его химические соединения. Эти способы обладают тем достоинством, что радикально решают вопросы переработки отходов сплавов любых композиций.

Другим путем является переработка отходов сплавов вновь на сплавы ниобия. В этом варианте нет необходимости отделения легирующих элементов от ниобия, а требуется провести, после предварительных операций гидрирования и измельчения, лишь рафинировочную ЭЛП с целью очистки от металлических и газовых примесей. Данный путь, характеризующийся более коротким технологическим циклом, был оценен как более эффективный и внедрен в производство.

Отходы ниобиевых сплавов с  $\geq 80\%$  Nb могут быть переработаны непосредственно на металл методом электролитического рафинирования или на Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> путем окисления с последующим получением лигатур Al—Nb или феррониобия.

Предварительные операции переработки отходов ниобиевых сплавов с  $\geq 50\%$  Nb (в виде стружки, обрезки, брака поковок и сутунок) до получения технического пентаоксида ниобия с примесями тантала, титана, железа и кремния совпадают с описанными ранее для переработки отходов, содержащих  $\geq 80\%$  Nb, а конечные операции, для очистки технического пентаоксида, — гидрометаллургические.

Технология получения ниобиевых гидридных порошков для оксидно-полупроводниковых конденсаторов была разработана и внедрена в производство институтом ГИРЕДМЕТ [18].

На предприятиях электронной промышленности при производстве и эксплуатации электролитических ниобиевых конденсаторов образуется значительное количество отходов в виде брака готовых изделий и амортизационного лома. Содержание Nb в них составляет от 8 до 37,5 %, Ta — до 4,5 %, остальное — Fe, Cu, Mn, Ni, Pb, Sn, Si, C.

В ГИРЕДМЕТе разработаны и внедрены две технологии переработки конденсаторных отходов — гидрометаллургическая и хлорирования [19].

Технологическая схема гидрометаллургической переработки конденсаторов (например, типа К53-4 в оболочке из нержавеющей стали с анодом из прессованного ниобиевого порошка) на кондиционный конденсаторный ниобиевый порошок включает следующие операции: кислотное вскрытие корпусов конденсаторов; галтовку нерастворенного остатка (ниобиевых анодов); щелочную обработку галтованных анодов; дробление и измельчение анодов; кислотную обработку ниобиевого порошка.

Хлорирование конденсаторных отходов газообразным хлором может осуществляться как в солевых расплавах, так и в водной среде. Высокотемпературное хлорирование отходов проводят при температуре 550—750 °С в расплаве хлоридов щелочных металлов. В процессе хлорирования низкокипящие пентахлориды ниобия и тантала и тетрахлорид титана выводят из хлоратора в составе парогазовой смеси в конденсационную систему, где отделяют хлориды ниобия и тантала от хлорида титана. Высокотемпературные хлориды меди, никеля и марганца, а также хлориды железа накапливаются в солевой ванне и в виде расплава периодически выводятся из процесса. Извлечение ниобия и тантала в технические пентахлориды составляет 95 %

При хлорировании в водной среде (гидрохлорировании) при температуре 65—115 °С в солянокислом растворе при pH = 6 в присутствии растворенных хлоридов металлов переменной валентности примесные элементы (Cu, Ni, Fe) взаимодействуют с хлором и переходят в раствор в виде хлоридов, а Nb и Ta в этих условиях с хлором не реагируют и концентрируются в твердом остатке. Ниобий-танталовый полупродукт перерабатывают по гидрометаллургической (экстракционной) схеме либо хлорируют в расплаве солей с получением пентахлоридов ниобия и тантала.

Переработка ниобийсодержащих отходов сверхпроводящих сплавов, сплавов U—Nb, твердых сплавов, феррониобия, отходов ниобатов щелочных и щелочно-земельных металлов, возгонов, образую-

щихся при алюмотермическом восстановлении ниобия из  $Nb_2O_5$ , рассмотрена в работе [20].

Отходы сверхпроводящего сплава Nb—Ti при соотношении компонентов 1 : 1 (сплав НТ-50) в виде проволоки в медной оболочке, составляющей 50 мас.% изделия, перерабатывают методом гидрохлорирования. При гидрохлорировании в водной среде обработкой раствора газообразным хлором при температуре 65—95 °С медь из состава отходов переходит в раствор в виде  $CuCl_2$ . Нерастворенный остаток, представляющий собой титан-ниобиевый полупродукт, после промывки и сушки подвергают высокотемпературному хлорированию. В системе конденсации смесь хлоридов разделяется на индивидуальные хлориды  $NbCl_5$  и  $TiCl_4$ .

Другие технологии переработки отходов сплава Nb—Ti используют методы анодного растворения медных слоев или окислительной плавки с получением черновой меди и шлака, содержащего оксиды ниобия и тантала.

Возгоны, образующиеся при алюмотермическом восстановлении  $Nb_2O_5$  и содержащие до 8—10 % Nb, подвергаются пирохлорированию с получением смеси  $AlCl_3$  и  $NbCl_5$ . При последующем гидролизе смеси хлоридов алюминий переходит в раствор, а ниобий осаждается в виде гидроксида. После прокали осадка получают технический  $Nb_2O_5$ .

Возгоны, образующиеся при электронно-лучевом переплаве чернового ниобия, полученного алюмотермическим восстановлением его пентаоксида, и содержащие Nb и Al в виде сплава, подвергают твердофазному окислению совместно с карбонатами с получением ниобатов натрия или кальция.

Отходы сплавов U—Nb перерабатывают по сложным технологическим схемам с выделением урана и ниобия в отдельные продукты.

Из феррониобия ниобий извлекают окислительным обжигом с последующим углеродотермическим восстановлением огарка (при этом железо восстанавливается до металла, а ниобий отделяется в виде  $Nb_2O_5$ ) по схемам, включающим в различном сочетании операции гидрирования, нитрирования (азотирования) и выщелачивания, а также хлорированием.

Отходы ниобатов свинца и магния, используемых в пьезотехнике, перерабатывают на  $Nb_2O_5$  двумя методами: хлорированием газообразным хлором в расплаве солей и азотно-кислым.

Из отходов твердых сплавов, содержащих карбид ниобия, ниобий извлекают по тем же технологиям,

что и тантал из танталсодержащих твердых сплавов: сплавлением с селитрой и хлорным методом.

*Рафинирование ниобия.* Электролитическому рафинированию подвергают отходы сплавов, содержащих  $\geq 80$  % ниобия, кроме сплавов, богатых по титану и алюминию [21]. Наиболее глубокая очистка достигается по вольфраму, молибдену и цирконии, потенциалы выделения которых далеки от потенциала выделения ниобия. Возможность очистки от этих металлов особенно важна, так как позволяет перерабатывать непосредственно на ниобий отходы жаропрочных сплавов различных марок. Менее эффективна очистка от железа и кислорода, поскольку железо обладает близким к ниобию потенциалом разряда и очистка от него возможна лишь при низкой анодной поляризации, а кислородные соединения ниобия растворимы в электролите и разряжаются на катоде совместно с металлом в виде низших оксидов.

Институтом ГИРЕДМЕТ разработана технология и сконструированы электролизеры для рафинирования ниобия алюмотермического и карботермического восстановления и промышленных отходов Nb-сплавов [22]. Технология рафинирования предполагает проведение процесса под избыточным давлением (1—2 МПа) очищенного аргона или гелия в герметичном электролизере при силе тока до 3 кА. Наиболее приемлемым оказался хлоридно-фторниобатный электролит на основе эквимольной смеси  $KCl$  и  $NaCl$ , содержащий 15—30 %  $K_2NbF_7$  и ~10 %  $NaF$ . Температура электролиза 700—800 °С, рабочая концентрация ионов  $Nb^{4+}$  в электролите 6—8 %, катодная плотность тока 0,3—0,5 А/см<sup>2</sup>, анодная — 0,05—0,1 А/см<sup>2</sup>.

Существуют два направления применения метода электролитического рафинирования ниобиевых отходов. Если ставится задача получения ниобия как конструкционного металла технической чистоты, то проводят одну стадию рафинирования, в результате которой получают порошок или дендритообразный металл, используемые путем их переплава для производства слитков ниобия или сплавов. Содержание в электролитическом металле примесей с низкой упругостью пара при температуре плавки ниобия таково, что обеспечивает получение качественных слитков за один переплав.

Другое направление — получение высокочистого ниобия для сверхпроводящей техники с относительным удельным электросопротивлением 1000—2000. В этом случае электролитическое рафинирование,

проводимое в 2—3 последовательные стадии, входит в комплексный процесс очистки металла в сочетании с завершающей операцией электронно-лучевой плавки.

Метод электролитического рафинирования, как подтвердили результаты промышленных испытаний, оказался исключительно эффективным для переработки отходов конструкционных ниобиевых сплавов, легированных вольфрамом, молибденом, танталом и углеродом. Применение последующей высоковакуумной ЭЛП с безмасляной вакуумной системой обеспечивает возможность получения слитков высокочистого ниобия с относительным электросопротивлением  $R_{298\text{K}}/R_{4,2\text{K}}$  на уровне 800—1200.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Академик РАН, докт. техн. наук А.В. Елютин — создатель научного и технологического направления извлечения редких и полупроводниковых металлов из рудного и вторичного сырья. В статье рассмотрены источники образования и характеристика вторичного сырья тугоплавких редких металлов: циркония, гафния, вольфрама, ниобия, тантала. Описаны технологии переработки различных видов вторичного сырья тугоплавких металлов. Несмотря на отсутствие универсальной технологии, производство тугоплавких редких металлов из вторичного сырья с экономической и экологической позиций представляется перспективным.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Елютин А.В., Колобов Г.А., Давыдов С.И., Печерица К.А. Вторичные тугоплавкие редкие металлы. Запорожье: Просвіта, 2012.
2. Колобов Г.А., Елютин А.В. // Сб. науч. тр. ЗГИА. 2012. Вып. 3(28). С. 69.
3. Колобов Г.А., Елютин А.В., Ракова Н.Н., Бруэк В.Н. Основы рафинирования цветных металлов: Учеб. пос. М.: МИСиС, 2010.
4. Колобов Г.А., Елютин А.В., Колобова А.Г. // Втор. металлы. 2011. № 5(24). С. 54.
5. Колобов Г.А., Грищенко С.Г. // Metallurg. i gornorud. prom-st'. 2011. № 2. С. 72.
6. Елютин А.В., Карцев В.Е. // Цв. металлы. 2006. № 2. С. 52.
7. Колобов Г.А., Панов В.С. // Сб. науч. тр. ЗГИА. 2013. Вып. 1 (29). С. 64.
8. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г., Елютин А.В., Захаров А.М. Ниобий и тантал. М.: Metallurgiya, 1990.
9. Колобов Г.А., Грищенко С.Г. // Metallurg. i gornorud. prom-st'. 2011. № 3. С. 68.
10. Колобов Г.А., Грищенко С.Г. // Там же. № 4. С. 66.
11. Колобов Г.А., Грищенко С.Г. // Там же. № 5. С. 55.
12. Колобов Г.А., Елютин А.В. // Втор. металлы. 2012. № 4 (29). С. 45.
13. Колобов Г.А., Елютин А.В. // Сб. науч. тр. ЗГИА. 2012. Вып. 1 (26). С. 71.
14. Елютин А.В., Карцев В.Е., Ковалев Ф.В. // Цв. металлы. 1996. № 3. С. 48.
15. Елютин А.В., Карцев В.Е., Ковалев Ф.В. // Там же. № 7. С. 45.
16. Елютин А.В., Медведев И.А., Никитин А.Е. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2006. № 2. С. 27.
17. Колобов Г.А., Елютин А.В. // Сб. науч. тр. ЗГИА. 2010. Вып. 21. С. 75.
18. Елютин А.В., Патрикеев Ю.Б., Воробьева Н.С. // Гиредмет — 70 лет в металлургии редких металлов и полупроводников: Сб. статей. М.: ЦИНАО, 2001. С. 291.
19. Колобов Г.А., Елютин А.В. // Сб. науч. тр. ЗГИА. 2011. Вып. 23. С. 72.
20. Колобов Г.А., Елютин А.В. // Там же. Вып. 24. С. 74.
21. Колобов Г.А., Елютин А.В. // Там же. Вып. 23. С. 68.
22. Елютин А.В., Карцев В.Е., Ковалев Ф.В. // Цв. металлы. 1996. № 2. С. 47.