

Г.А. Колобов⁽¹⁾, профессор, к.т.н.

А.В. Елютин⁽²⁾, зав. кафедрой, профессор, д.т.н., академик РАН

ВТОРИЧНЫЙ НИОБИЙ

(Сообщение 1)

ПЕРЕРАБОТКА НИОБИЙСОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОТХОДОВ

⁽¹⁾Запорожская государственная инженерная академия,

⁽²⁾Московский государственный институт стали и сплавов-Технологический университет

Розглянуто технології переробки металевих відходів ніобію та його сплавів, що містять ≥ 99 ; 90; 80 і 50% ніобію, з одержанням злитків ніобію або його сплавів, лігатур, фероніобію та пентаоксиду ніобію.

Рассмотрены технологии переработки металлических отходов ниобия и его сплавов, содержащих ≥ 99 ; 90; 80 и 50% ниобия, с получением слитков ниобия или его сплавов, лигатур, феррониобия и пентаоксида ниобия.

Ниобий относится к группе тугоплавких редких металлов и обладает высоким уровнем физико-механических и технологических свойств [1-3]. Поскольку содержание ниобия в рудах мало, а технология извлечения его с доведением до металлического состояния достаточно сложна, ниобий является весьма дорогостоящим металлом. Получение ниобия из вторичного сырья – дополнительный источник для обеспечения отраслей промышленности ниобиевой продукцией. Кроме того, ниобиевая продукция, произведенная из вторичного сырья, имеет гораздо меньшую себестоимость по сравнению с такой же по качеству, но полученной из рудного сырья.

Вторичное ниобийсодержащее сырье представлено отходами производства и применения ниобия и его сплавов. Это – металлические отходы и брак при производстве штабиков, слитков и проката; отходы сверхпроводящих сплавов, содержащих ниобий, и жаропрочных ниобийсодержащих сплавов и сталей; лом и отходы конденсаторов и твердых сплавов. Все отходы металлического ниобия и сплавов на его основе, а также отходы сверхпроводящих сплавов и ниобиевых конденсаторов, содержащие более 8% ниобия, в соответствии с ТУ 48-4-302-81 отнесены по физическим признакам к классу А «Лом, кусковые и другие отходы ниобия и его сплавов», который по химическому составу разделен на две группы: группа I «Ниобий нелегированный» и группа II «Ниобий и его сплавы». По показателям качества группа I представлена одним сортом, группа II – четырьмя.

Так как сбор отходов по отдельным сплавам ниобия не осуществляется, ГИРЕДМЕТ предложил универсальную технологию переработки смешанных отходов, содержащих ≥ 99 ; 90; 80 и 50% ниобия, то есть отходов первого сорта группы I и первого-третьего сортов группы II. Эта технология предусматривает, вне зависимости от содержания ниобия в отходах, обязательную операцию предварительного гидрирования отходов с последующим их измельчением, усреднением и отбором пробы для анализа. По результатам анализа выбирают дальнейшее направление переработки порошкообразного материала на товарную продукцию в виде слитков ниобия или его сплавов, штабиков или порошка, лигатур, феррониобия и пентаоксида ниобия.

Компактный ниобий активно растворяет водород при температурах выше 300 °С с образованием твердого α -раствора внедрения. При переходе через границу растворимости (0,065...0,07% по массе водорода) образуется вторая, β -фаза (гидрид

ниобия) – соединение, отвечающее составу NbH_x (где $x = 0,7 \dots 1,0$). Образование твердых растворов внедрения водорода в ниобии и, особенно, вторых фаз сопровождается, как и в случае титана, циркония и других тугоплавких редких металлов, резким повышением твердости и прочности со снижением пластичности и ударной вязкости вплоть до нулевых значений и переходом металла из пластичного в хрупкое состояние (так называемый эффект «водородной хрупкости» ниобия).

Процесс растворения водорода в ниобии является обратимым. В отличие от других примесей внедрения, растворимость водорода в ниобии с повышением температуры не увеличивается, а уменьшается и при температуре выше $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ становится близкой к нулю. Нагревание гидрированного (насыщенного водородом) ниобия в вакууме при температуре $800 \dots 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ (дегидрирование) приводит к практически полному удалению водорода из металла. Таким образом, операция «гидрирование-дегидрирование» ниобия может быть выражена схемой:



Поскольку гидрированный металл хрупок и легко измельчается, способ гидрирования может быть использован для получения порошков ниобия из компактного металла или его отходов [4]. При необходимости водород может быть легко удален из порошка вакуумным отжигом или в процессе вакуумной плавки.

Отходы чистого ниобия, содержащие $\geq 99,0\%$ основного металла (отходы первого сорта группы I), в виде стружки, фольги, обрезки листов, поковок, прутков, кусков слитков, концов штабиков перерабатывают по схеме (рис. 1), 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.

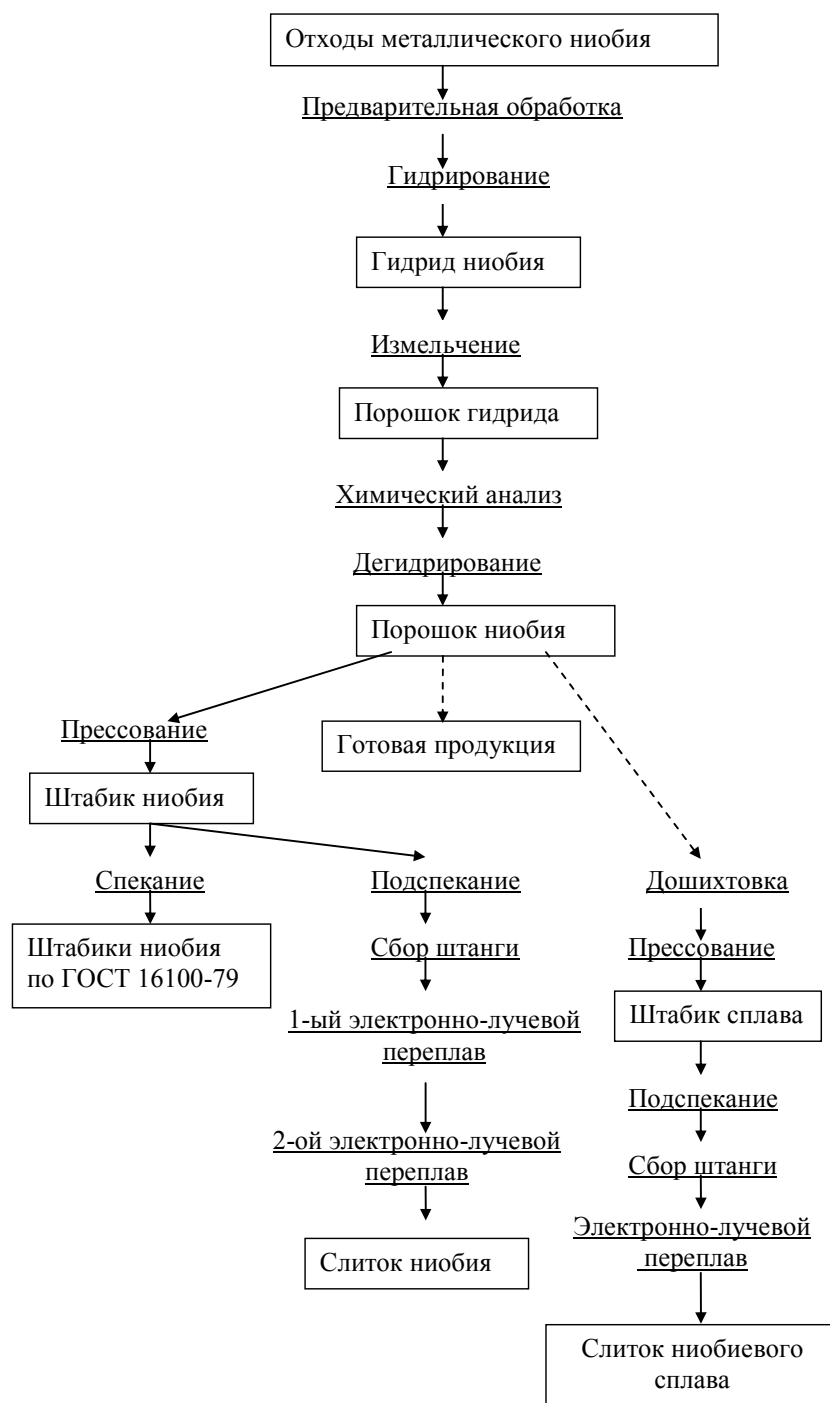


Рисунок 1 – Технологическая схема переработки отходов, содержащих $\geq 99\%$ ниобия

Предварительно отходы очищают от смазки, эмульсий и других органических примесей термическим (обжиг) или гидрохимическим способом. В последнем случае отходы обрабатывают водными растворами щелочей, затем отмывают последовательно в технической горячей и дистиллированной воде и сушат. Обезжиренные стружку и тонколистовые отходы брикетируют.

Кусковые отходы и брикеты направляют на операцию гидрирования, которую проводят при температуре 380 ± 20 °С в токе водорода в течение 12...24 ч. Затем гидрированный материал измельчают до порошка требуемой крупности. Для производства штабиков применяют порошок фракции -180 +40 мкм, причем фракции -40 мкм должно быть не более 10%. На этой стадии проводят химический анализ порошка на

наличие газовых и металлических примесей.

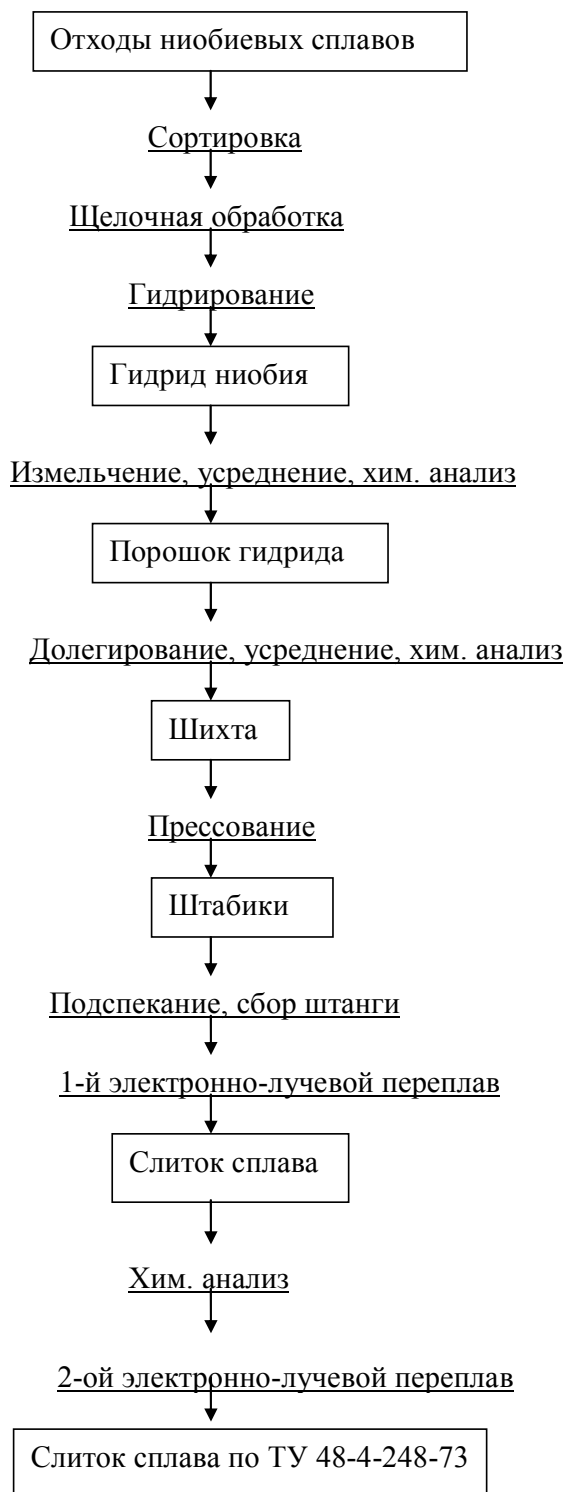


Рисунок 2 – Технологическая схема переработки отходов сплавов, содержащих $\geq 90\%$ ниобия

После дегидрирования порошок металла просеивают, усредняют и прессуют в штабики сечением 20 x 25 мм, длиной 700...800 мм и массой 2,5...5,0 кг.

Спекают штабики в вакууме прямым пропусканием тока через штабик ($U = 20...40$ В, $I = 2\,000...2500$ А) с выдержками при температурах 1700, 1800, 1900, 2000 и 2020 °С. Спеченные штабики подвергают правке и обрубке неспеченных концов.

Измельченный гидрид ниобия может быть также использован для получения

ниобиевого металлического порошка или слитков, но только в том случае, если содержание в нем примесей вольфрама, молибдена и тантала удовлетворяет требованиям стандарта на порошок и слитки.

Для получения слитков используют электронно-лучевую плавку штабиков, которые подспекают в вакууме при температуре 1500...1700 °С и затем собирают в штангу (заготовку) сечением 120 x 120 мм и длиной 2000 мм. При повышенном содержании кислорода и углерода в слитке первого перепада его подвергают второму перепаду, который, кроме того, обеспечивает получение структуры слитка, благоприятной для дальнейшей обработки давлением.

При дошихтовке порошкового материала необходимыми легирующими элементами он может быть использован для выплавки низколегированных ниобиевых сплавов.

Для отходов ниобиевых сплавов, содержащих $\geq 90\%$ основного металла (отходы первого сорта группы I), 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 (рис. 2). В этом варианте нет необходимости отделения легирующих элементов от ниобия, а требуется провести лишь рафинировочную электронно-лучевую плавку с целью очистки от металлических и газовых примесей. Данный путь, характеризующийся более коротким технологическим циклом, был оценен как более эффективный и внедрен в производство.

Предварительная обработка отходов заключается в их сортировке, обезжиривании, гидрировании и измельчении. Отходы сортируют по форме, массе, засоренности и, желательно, по маркам сплавов. Технологии щелочного обезжиривания, гидрирования и измельчения аналогичны описанным для переработки отходов, содержащих $\geq 99,0\%$ ниобия.

После подготовки отходы (уже в виде порошка) формируют в укрупненные партии, которые усредняются в смесителях. После усреднения от партии отбирают представительную пробу для анализа на содержание основы, а также металлических и газовых примесей.

По результатам анализа проводят долегиrowание партии недостающими компонентами с целью получения в дальнейшем сплава заданного состава. Для каждого легирующего компонента установлен свой шихтовочный коэффициент, который определяется величиной упругости пара элемента при температуре плавления сплава. Долегиrowание осуществляют оксидами, карбидами, гидридами или металлическими порошками требуемых элементов. После долегиrowания шихту вновь усредняют.

Затем шихту прессуют в штабики, которые собирают в заготовки и переплавляют. Полученный слиток анализируют на содержание легирующих элементов, кислорода и углерода, корректируют режим второго перепада и плавят в тех же печах.

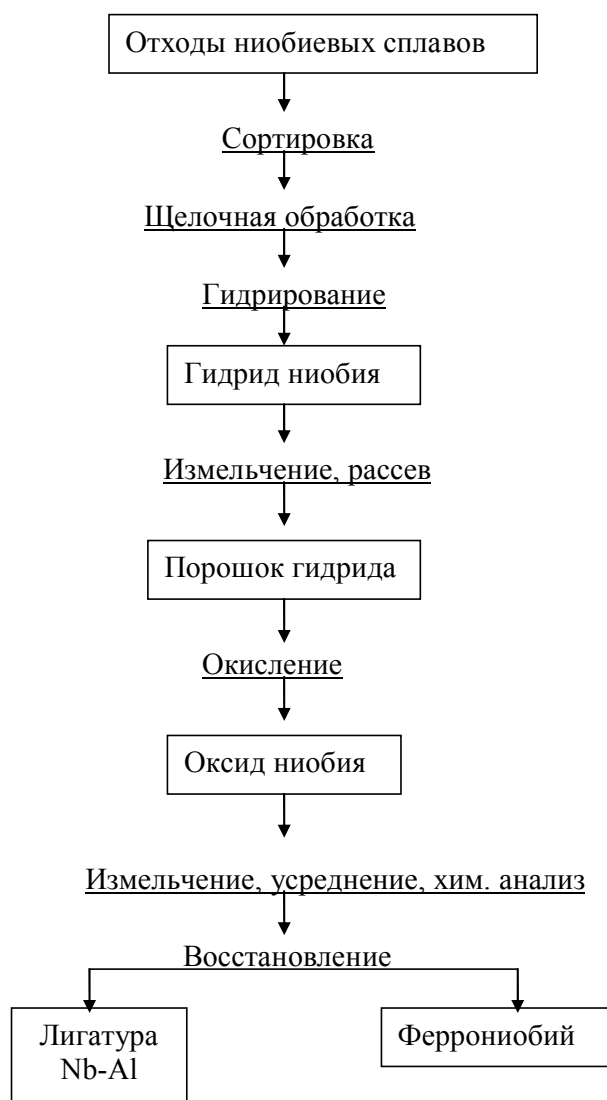


Рисунок 3 – Технологическая схема переработки отходов сплавов, содержащих $\geq 80\%$ ниобия

Отходы ниобиевых сплавов с содержанием $\geq 80\%$ ниобия (отходы второго сорта группы II) могут быть переработаны непосредственно на металл методом электролитического рафинирования или на пентаоксид (Nb_2O_5) путем окисления с последующим получением лигатур или феррониобия. Последняя технология внедрена в производство и заключается в следующем (рис. 3).

Кусковые отходы подвергают предварительной обработке в щелочном растворе при температуре $80...95\text{ }^{\circ}\text{C}$, гидрированию и измельчению. Стружка и тонколистовой материал, которые охрупчиваются в результате щелочной обработки, могут направляться на измельчение, минуя операцию высокотемпературного гидрирования.

Отходы, измельченные до крупности $\sim 1000\text{ мкм}$, просеивают и окисляют при температуре $700...850\text{ }^{\circ}\text{C}$ в печах сопротивления муфельного типа в условиях свободного доступа воздуха. Продолжительность операции определяется крупностью материала и его массой. Процесс может быть интенсифицирован, если проводить его во вращающихся печах с принудительной подачей воздуха или кислорода.

Полученный в результате окисления порошок гидроксида пентаоксида ниобия измельчают до крупности $\sim 180\text{ мкм}$. Отдельные партии порошка оксида укрупняют, усредняют и по результатам анализа направляют либо на производство лигатуры $Nb-Al$, либо на производство феррониобия [5].

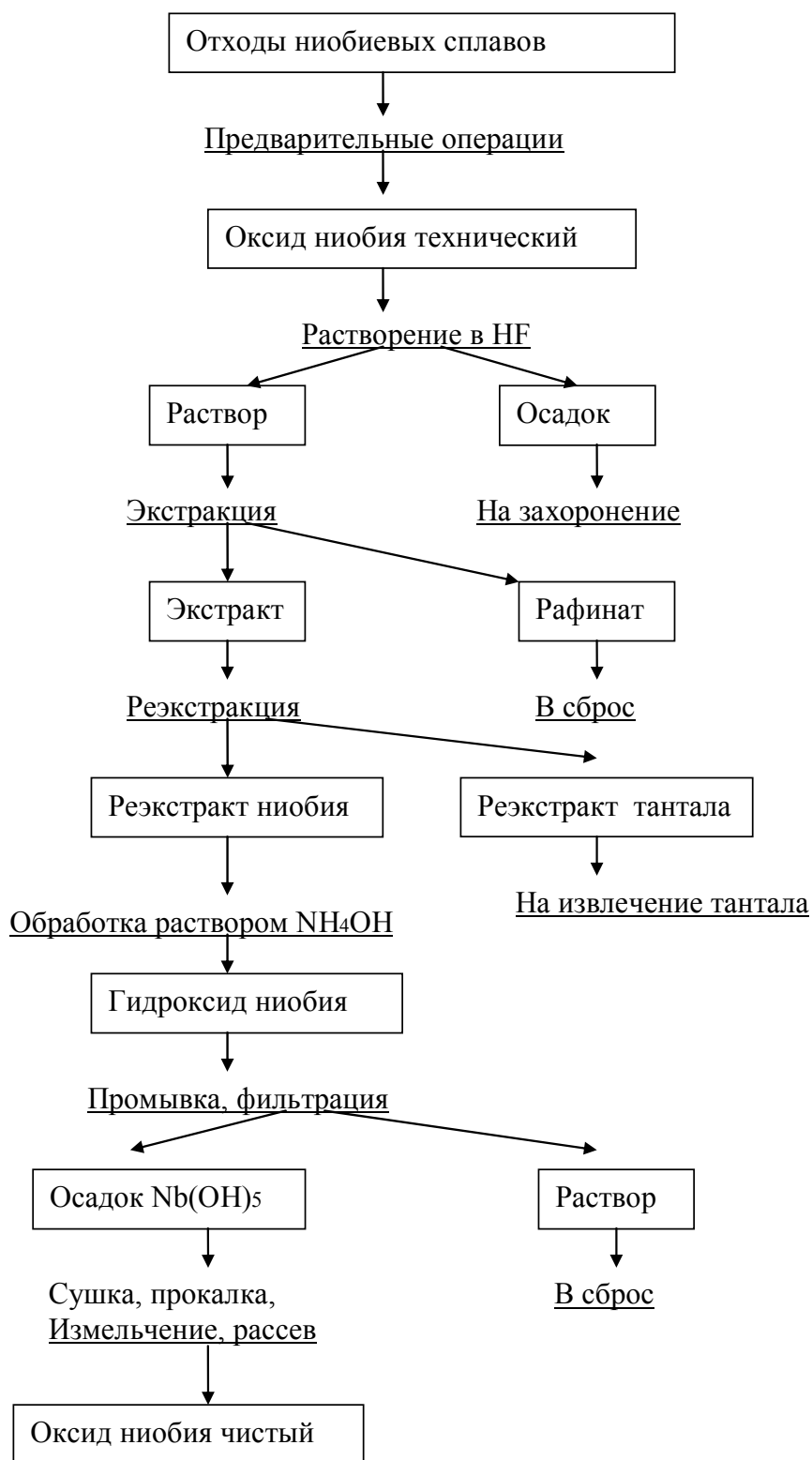
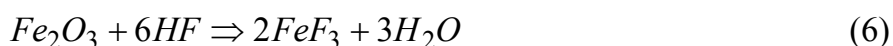
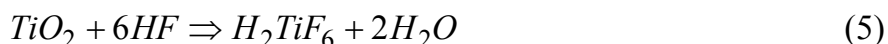
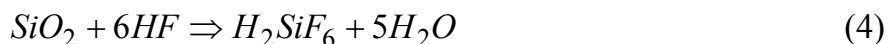
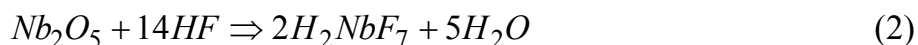


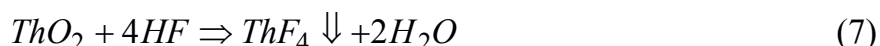
Рисунок 4 – Технологическая схема переработки отходов сплавов, содержащих $\geq 50\%$ ниобия

Отходы ниобиевых сплавов, содержащие $\geq 50\%$ ниобия, в виде стружки, обрезки, брака поковок и сутунок относятся к отходам третьего сорта группы II. Предварительные операции переработки до получения технического пентаоксида ниобия с примесями тантала, титана, железа и кремния совпадают с описанными ранее для переработки отходов, содержащих $\geq 80\%$ ниобия, а конечные, для очистки технического пентаоксида, гидрометаллургические (рис. 4).

Технический Nb_2O_5 , полученный в результате высокотемпературного окисления порошкообразных отходов, растворяют в 40...50%-ной HF . Количество HF рассчитывают по стехиометрии реакций растворения



и создания избыточной кислотности по HF 40 г/л. По окончании засыпки материала в реактор заливают 92,5...97%-ную серную кислоту из расчета создания избыточной кислотности по H_2SO_4 300 г/л. Затем в реактор добавляют воду до получения раствора с концентрацией суммы кислот 160 ± 10 г/л. После отстаивания пульпы на нутч-филт্রে отделяют нерастворимый осадок, в составе которого находится ThF_4 , образующийся по реакции



Осадок направляют на захоронение. Осветленный раствор поступает на экстракцию. Экстракционную очистку ниобия от примесей титана, железа и кремния производят непрерывным противоточным жидкостно-жидкостным методом с применением в качестве экстрагента трибутилфосфата (ТБФ). Извлечение ниобия (и тантала, если перерабатываются смешанные ниобий-танталовые отходы) из технологического раствора в органическую фазу происходит за счет образования комплексных соединений ниобия и тантала с ТБФ, а примеси титана, кремния и железа остаются в водной фазе. Разделение ниобия и тантала производят путем избирательной реэкстракции вначале ниобия, а затем тантала из органической фазы растворами солей. Ниобий в виде соединения H_2NbF_7 извлекается в реэкстракт промывкой органической фазы водой, а затем азотнокислым аммонием концентрации 100 г/л при $pH = 5$. Из реэкстракта раствором аммиачной воды осаждают гидроксид ниобия, из которого прокаликой при температуре 950 °С получают чистый Nb_2O_5 .

Заключение. Отходы металлического ниобия и его сплавов, смешанные по маркам сплавов, могут быть переработаны на ниобиевую продукцию по технологическим схемам, объединяющим моментом которых является наличие в них предварительных операций гидрирования, измельчения и усреднения отдельных партий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мальцев М. В. Технология производства ниобия и его сплавов / М. В. Мальцев, А. И. Байков, В. Я. Соловьев. – М.: Металлургия, 1966. – 291 с.
2. Киффер Р. Ванадий, ниобий, тантал / Р. Киффер, Х. Браун; пер. с немец. Р. С. Минца под ред. Е. М. Савицкого. – М.: Металлургия, 1968. – 311 с.
3. Ниобий и тантал / А. Н. Зеликман, Б. Г. Коршунов, А. В. Елютин, А. М. Захаров. – М.: Металлургия, 1990. – 296 с.
4. Колобов Г. А. Водородные технологии во вторичной металлургии редких металлов / Г. А. Колобов // Водородная обработка материалов-95: сборник информ. материалов 1-ой междунар. научн.-техн. конф. (20-22 сент. 1995 г., Донецк): тезисы докл. – Донецк: ДНТУ, 1995. – С. 26-27.

5. *Гасик М. И.* Теория и технология электрометаллургии ферросплавов [учебник для вузов] / М. И. Гасик, Н. П. Лякишев. – М.: СП Интермет Инжиниринг, 1999. – С. 604.

Стаття надійшла до редакції 16.12.2009 р.
Рецензент, проф. В.П. Грицай