

Г.А. Колобов ⁽¹⁾, профессор, к.т.н.

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

ВТОРИЧНЫЙ НИОБИЙ

(Сообщение 2)

⁽¹⁾ Запорожская государственная инженерная академия,

⁽²⁾ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Россия

Розглянуто технологію електролітичного рафінування металевих відходів ніобію та його сплавів, що містять ≥ 80 % ніобію, з одержанням порошку, а також технології переробки конденсаторних відходів, що містять ніобій, методами гідрометалургії та хлорування у розплаві солей і водному середовищі.

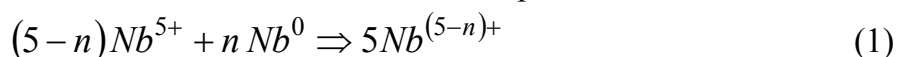
Рассмотрены технология электролитического рафинирования металлических отходов ниобия и его сплавов, содержащих ≥ 80 % ниобия, с получением порошка, а также технологии переработки конденсаторных отходов, содержащих ниобий, методами гидрометаллургии и хлорирования в расплаве солей и водной среде.

Часть 1 Электролитическое рафинирование ниобийсодержащих металлических отходов

Электролитическое рафинирование (электролиз с растворимым анодом в расплавленных солях) является практически обязательным процессом при получении редких тугоплавких металлов высокой чистоты. Электрорафинирование в солевых расплавах позволяет совместить решение двух важных задач: переработку вторичных материалов, содержащих редкие металлы, с их получением в виде порошков. При электрохимическом методе рафинирования можно получать порошки необходимой дисперсности и высокой степени чистоты не только по металлическим, но и по газовым примесям. Что касается электролитического получения и рафинирования ниобия, то теоретические и технологические основы этих процессов изложены в монографиях, изданных в 60-х...80-х годах прошлого столетия [1-3].

В отличие от технологии переработки ниобиевых отходов с использованием операции гидрирования [4], электролитическое рафинирование представляет собой эффективный способ переработки ниобиевых отходов непосредственно на металл. Сущность процесса заключается в анодном растворении отходов в расплавленном электролите с последующим осаждением чистого ниобия на катоде. При этом режим электролиза подбирается таким образом, что электроположительные примеси накапливаются в анодном шламе и не переходят в расплав до тех пор, пока величина анодной поляризации не достигнет значений, соответствующих их электродным потенциалам. Электроотрицательные примеси, растворяясь в электролите, накапливаются в нем до тех пор, пока их концентрация не обеспечит создание электродной поляризации, достаточной для их совместного с ниобием выделения на катоде.

Физико-химические основы процесса. Электролитический процесс при рафинировании ниобиевых отходов складывается из анодного растворения исходного материала с образованием ионов ниобия низших валентностей по реакции



и катодного разряда ионов ниобия по реакции



По анодной реакции образуются преимущественно ионы Nb^{4+} , а с повышением плотности тока средняя валентность ионов ниобия приближается к пяти. Проведение длительного электролиза при низких плотностях тока способствует образованию в расплаве, помимо ионов Nb^{4+} , ионов Nb^{3+} . Средняя валентность ионов ниобия в таких условиях устанавливается на уровне 3,5...3,75.

Валентность металла в электролите играет существенную роль в процессе рафинирования. Наиболее благоприятные условия для получения чистого металла создаются в том случае, когда режим электроосаждения приближается к равновесным условиям. Чем ниже валентность ионов ниобия и анодная поляризация и чем меньше скорость осаждения металла на катоде, тем ближе условия электролиза к равновесным и тем меньше вероятность соосаждения примесей, потенциал выделения которых мало отличается от потенциала выделения ниобия (-1,1 В). Однако реальный процесс должен иметь высокую скорость осаждения основного металла, что влечет за собой повышение анодной поляризации и, следовательно, переход в электролит более электроположительных примесей. Возросшая при этом катодная поляризация создает благоприятные условия для выделения на катоде примесей более электроотрицательных металлов. Поэтому, выбирая анодный материал и режим электрорафинирования, необходимо исходить из требований, предъявляемых к чистоте получаемого металла, и учитывать влияние упомянутых факторов на основные показатели процесса.

Электролитическому рафинированию подвергают отходы сплавов, содержащих ≥ 80 % ниобия, кроме сплавов, богатых по титану и алюминию. Среди примесей и легирующих элементов более электроположительными, чем ниобий, являются вольфрам, молибден, никель, рений, благородные металлы и примеси внедрения: углерод и азот, более электроотрицательными – титан, кремний, цирконий, гафний, щелочноземельные и редкоземельные металлы, ванадий, марганец, алюминий, тантал. Анодное растворение элементов и порядок их выделения на катоде находятся в соответствии с величинами термодинамических характеристик их соединений. Переход в электролит тантала, титана, кремния, циркония до концентрации нескольких процентов не влияет на чистоту получаемого ниобия. При содержании в анодном материале 5...10 % вольфрама и молибдена эти элементы не переходят в электролит и, следовательно, не загрязняют катодный продукт.

Наиболее глубокая очистка достигается по вольфраму, молибдену и цирконию, 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, потому что 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.

Практика электролиза. При рафинировании ниобия в качестве электролитов используют расплавленные соли: хлоридные, фторидные и хлоридно-фторидные, содержащие комплексные соединения ниобия высшей валентности. Наиболее приемлемым оказался хлоридно-фторниобатный электролит на основе эквимольной смеси KCl и $NaCl$, содержащий 15...30 % K_2NbF_7 и ~ 10 % NaF . Фторид натрия вводят в электролит для снижения анодной поляризации, что позволяет повысить степень очистки катодного металла от примесей и увеличить степень выработки анодного металла. Кроме того,

добавка в электролит NaF способствует образованию крупнокристаллического дендритного осадка с малым содержанием солей, хорошо сцепленного с катодом.

Институтом «Гиредмет» разработана технология и сконструированы электролизеры для рафинирования ниобия алюмотермического и карботермического восстановления и промышленных отходов ниобиевых сплавов [5]. Так как в процессе электролиза с растворимым анодом в расплавах, содержащих ионы поливалентных металлов, образуются ионы низших степеней окисления и, следовательно, такие расплавы обладают высокой способностью окисляться, к конструкции электролизера и методике приготовления электролита предъявляют особые требования, а именно: обеспечение герметичности и создание инертной атмосферы в рабочей зоне.

Технология рафинирования, разработанная институтом «Гиредмет», предполагает проведение процесса под избыточным давлением (1...2 МПа) очищенного аргона или гелия в герметичном электролизере при силе тока до 3 кА. Электролизер состоит из следующих основных узлов: охранной реторты из нержавеющей стали, помещенной в печь, обеспечивающую нагрев до температуры 900 °С, механизма подъема и опускания катода, камеры с ножами для срезания катодного осадка, шиберы – вакуумного затвора для изоляции рабочего пространства электролизера от атмосферного воздуха и приемного бункера для катодного осадка. Рабочую никелевую реторту, в которую заливают электролит, помещают в наружную стальную реторту. Анодная корзина представляет собой молибденовый перфорированный цилиндр, размещенный в никелевой реторте. Расположение катода, изготовленного из нержавеющей стали, центральное. Анодный материал, подвергаемый рафинированию, представлен кусками размерами от 10 до 100 мм, прессованной стружкой или обрезью; его загружают в кольцевой зазор, образованный анодной корзиной и ретортой. Загрузка анодного материала составляет до 5,5 т в зависимости от его физического состояния (стружка, обрезь, куски).

Температура электролиза составляет 700...800 °С, причем, чем меньше температура, тем мельче кристаллы, образующиеся на катоде. Рабочая концентрация ионов Nb^{4+} в электролите составляет 6...8 %, катодная плотность тока – 0,3...0,5 А/см², анодная – 0,05...0,1 А/см² (последняя цифра для чистого анодного материала). Выход по току достигает 100 %, то есть растворения катодного металла не наблюдается. Продолжительность единичного цикла электролиза составляет 6...8 ч. Степень выработки анодного металла достигает 80...85 %. При дальнейшей выработке анода растет положительный потенциал, приближаясь к потенциалу растворения никеля, из которого изготовлена рабочая реторта. С какого-то момента содержание никеля в катодном продукте начинает резко возрастать, что является сигналом для прекращения электролиза.

Обработка катодного осадка. Катодный осадок, содержащий 10...20 % электролита, может быть обработан одним из двух способов: гидрометаллургическим или вакуумной дистилляцией. Гидрометаллургическая обработка осадка предусматривает следующие стадии: выщелачивание солей последовательно водой и 5...10 %-м раствором соляной кислоты, промывку металлического порошка, отмытого от солей, последовательно водой и обессоленной водой, сушку порошка в сушильных шкафах при температуре 100...120 °С.

Вакуумную дистилляцию катодного осадка проводят в аппарате, который состоит из дистиллятора, помещенного в печь, холодильника для сбора выплавленного электролита и конденсационной системы. Процесс вакуумной дистилляции проводят в три стадии:

– вакуумирование аппарата при температуре 200...350 °С для удаления воздуха и летучих примесей: паров воды и соляной кислоты (дегазация);

– выплавление в атмосфере аргона солей из катодного осадка при температуре 850...900 °С;

– испарение оставшихся солей в вакууме при температуре 800...950 °С.

Общая продолжительность процесса дистилляции составляет 57 ч.

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 две-три последовательные стадии, входит в комплексный процесс очистки металла в сочетании с завершающей операцией электронно-лучевой плавки.

При однократном рафинировании отходов и лома металлического ниобия и сплавов на его основе получают ниобиевый порошок технической чистоты, в котором содержание контролируемых примесей, согласно ТУ 48-05-102-70, удовлетворяет следующим нормам, % (не более): *Al, W, Mo, Zr, N, H, C* – по 0,01; *K, Na, F* – по 0,02; *Si* – 0,03; *Ni, Ti* – 0,07; *Ta* – 0,10; *O* – 0,30. Этот материал используют для целей порошковой металлургии, или после прессования переплавляют в слитки, или используют как исходный материал для получения высокочистого ниобиевого порошка путем последующего рафинирования.

Высокочистый кристаллический ниобий, полученный после двойного рафинирования, содержит следующее количество примесей, %: *Zr, Hf, Re* < $1 \cdot 10^{-6}$; *W, Mo, Ti, Si, Al* < $1 \cdot 10^{-5}$; *Ta, C, N, Cu* < $1 \cdot 10^{-4}$; *Fe* 0,001...0,030; *O* 0,002...0,020. Высокочистые порошки ниобия могут быть использованы для изготовления мишеней для магнетронного распыления [6]. После переплава в электронно-лучевой печи высокочистый ниобий может быть использован для получения сверхпроводящих сплавов на основе ниобия.

Метод электролитического рафинирования, как подтвердили результаты промышленных испытаний, оказался исключительно эффективным для переработки отходов конструкционных ниобиевых сплавов, легированных вольфрамом, молибденом, танталом и углеродом. Применение высоковакуумной электронно-лучевой плавки с безмаслянной вакуумной системой обеспечивает возможность получения слитков высокочистого ниобия с относительным электросопротивлением RRR 298/4,2 К на уровне 800...1200 [7].

Электролитическое рафинирование ниобия может быть осуществлено и в хлоридных расплавах. В работе [8] исследованы кинетика анодного растворения и катодного восстановления ниобия в системе $Nb-Nb(Cl)_n-(Na-K)Cl_{экс}$. Предложена конструкция электролизера для рафинирования ниобия и разработана технология гидрометаллургической обработки катодного осадка для отделения порошка ниобия от солевого электролита.

Часть 2 Переработка ниобийсодержащих конденсаторных отходов

Оксидно-полупроводниковые конденсаторы (ОПК) являются основой подавляющего большинства современных устройств электротехнической промышленности. Основным материалом для производства ОПК служит тантал, однако

ограниченные сырьевые ресурсы и высокая стоимость металлического тантала ставят задачу поиска материалов, способных заменить тантал в анодах электролитических конденсаторов. Наиболее подходящим материалом для замены тантала при изготовлении ОПК средней емкости в области низковольтных характеристик является ниобий благодаря его меньшей стоимости и массе. Оксидная пленка на поверхности ниобия отличается высокой химической стабильностью и высокими диэлектрическими свойствами.

В работе [9] приведено сопоставление диэлектрических и емкостных характеристик тантала и ниобия и показаны преимущества ниобиевых конденсаторов по сравнению с танталовыми (возможность неограниченной поставки и более низкие цены при сопоставимом качестве) и алюминиевыми (меньшие размеры и лучшая температурная стабильность). Там же описаны процессы получения порошков металлического ниобия, Nb_2O_5 и NbO , а также ниобиевой проволоки для конденсаторов.

Технология получения ниобиевых гидридных порошков для ОПК была разработана и внедрена в производство институтом «Гиредмет» [10]. Ниобиевые аноды электролитических конденсаторов получают путем прессования и спекания ниобиевых порошков и последующего оксидирования (формовки) пористых заготовок [11].

На предприятиях электронной промышленности при производстве и эксплуатации электролитических ниобиевых конденсаторов образуется значительное количество отходов в виде брака готовых изделий и амортизационного лома. Содержание ниобия в них составляет от 8 до 37,5 %, тантала – до 4,5 %, остальное – железо, медь, марганец, никель, свинец, олово, кремний, углерод. Этот вид многокомпонентных ниобийсодержащих отходов в соответствии с ТУ 48-4-302-81 относится к четвертому сорту группы II и является сложным объектом для переработки на кондиционные продукты (металлический ниобий, пентаоксид ниобия). Институтом «Гиредмет» разработаны и внедрены две технологии переработки конденсаторных отходов: гидрометаллургическая и хлорирования.

Гидрометаллургический метод. 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 (рис. 1):

- кислотное вскрытие корпусов конденсаторов;
- галтовка нерастворенного остатка (ниобиевых анодов);
- щелочная обработка галтованных анодов;
- дробление и измельчение анодов;
- кислотная обработка ниобиевого порошка.

Для растворения стальных корпусов конденсаторов используют водный раствор, содержащий 20...30 % H_2SO_4 и 7...10 % KNO_3 – сильного окислителя. Процесс растворения проводят в гуммированной стальной ванне при температуре 80...100 °С. Нерастворенный остаток промывают водой, сушат, после чего подвергают галтовке.

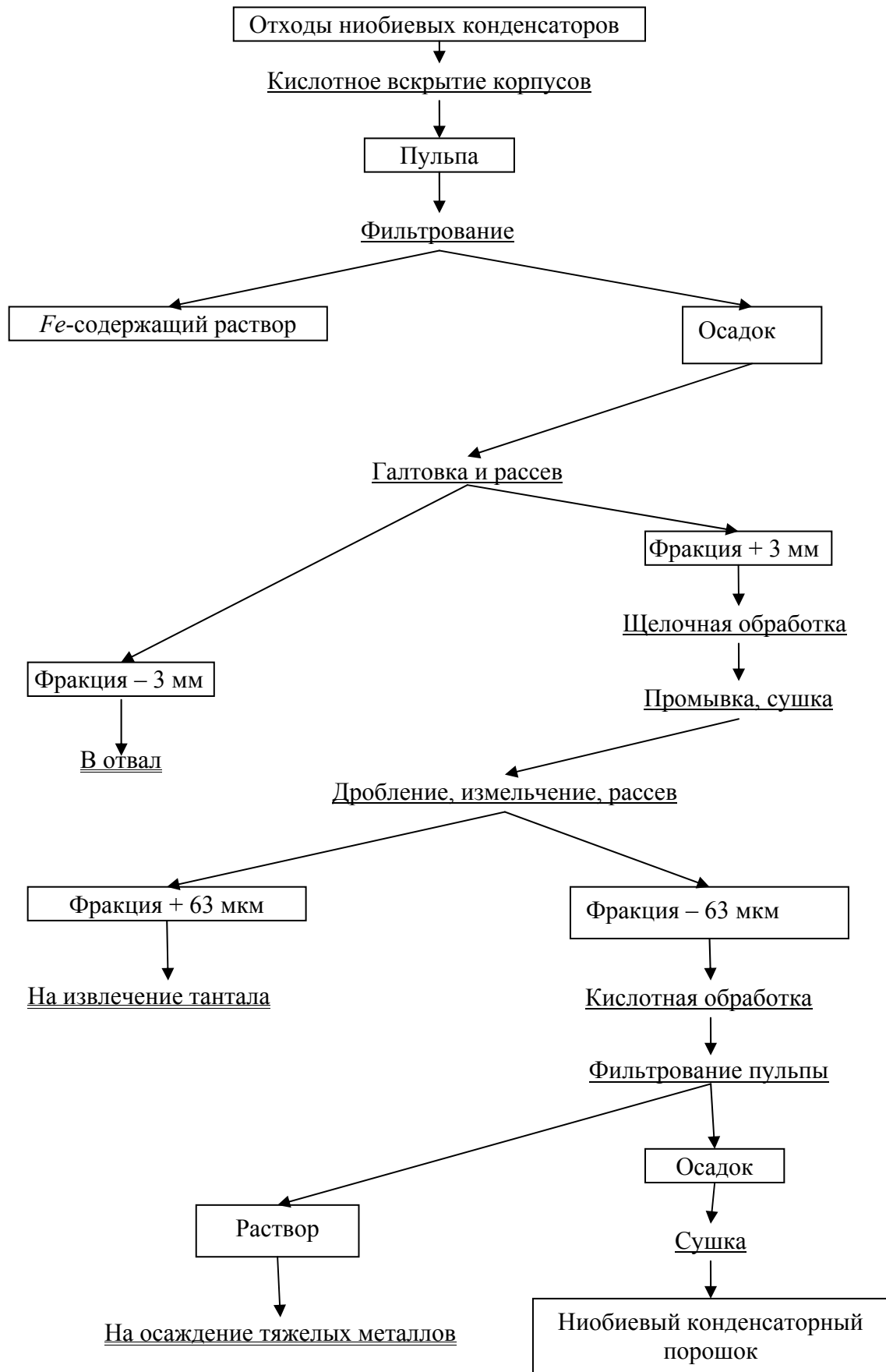


Рисунок 1 – Технологическая схема переработки конденсаторных отходов гидрометаллургическим методом

Галтовку анодов осуществляют в валковой барабанной мельнице с целью удаления слоя коллоидного графита, нанесенного на анод, а также для измельчения стеклянных и фарфоровых изоляторов, укрепленных на танталовом выводе анода.

Продукты галтовки рассеивают на сите с ячейкой 3 мм. Фракцию -3 мм (графит и измельченные стеклянные и фарфоровые кольца) направляют в отвал, а фракцию +3 мм (аноды) подвергают щелочной обработке, которую проводят в стальной ванне в 20...40 %-ном водном растворе едкого кали при комнатной температуре. При щелочной обработке аноды охрупчиваются, а танталовые выводы анодов остаются пластичными. По окончании обработки аноды, извлеченные из ванны, промывают водой и сушат, после чего подвергают дроблению и последующему измельчению. Рабочий раствор щелочи можно использовать повторно.

Охрупченные ниобиевые аноды дробят в щековой дробилке до крупности 2...3 мм, а затем дробленый материал измельчают в валковой барабанной мельнице. Измельченный продукт подвергают рассеиву на сите с ячейкой 63 мкм. Фракцию +63 мкм (неохрупченные танталовые выводы) измельчают повторно и рассеивают на этом же сите, а фракцию -63 мкм направляют на кислотную обработку. Остаток после измельчения анодов, обогащенный танталом, подвергают интенсивному измельчению и последующему рассеиву на сите с ячейкой 0,4 мм с полным отделением танталовых выводов, которые можно переплавить на кондиционный слиток тантала или перевести в Ta_2O_5 сжиганием.

Кислотную обработку фракции -63 мкм осуществляют с целью очистки ниобиевого порошка от примесей марганца, железа, никеля и других металлов, переходящих в раствор. Обработку водным раствором, содержащим 10...15 % HCl и 10...15 % H_2O_2 , проводят в фарфоровой или стальной гуммированной емкости при комнатной температуре с перемешиванием.

Выход в годный продукт по этой технологической схеме находится в пределах 75...85 %. Полученный порошок соответствует ТУ на конденсаторные ниобиевые порошки. Испытания электрических свойств конденсаторов, изготовленных с использованием этих порошков, показали, что их характеристики соответствуют стандарту.

Метод хлорирования. Хлорирование конденсаторных отходов газообразным хлором может осуществляться как в солевых расплавах, так и в водной среде.

Высокотемпературное хлорирование конденсаторных отходов проводят при температуре 550...750 °С в расплаве хлоридов щелочных металлов. Хлорирование в расплаве солей обеспечивает эффективный тепло- и массообмен, высокую скорость протекающих реакций и четкое отделение ниобия и тантала от примесей. 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. Высококипящие хлориды меди, никеля и марганца, а также хлориды железа в виде легкоплавких и высококипящих тетрахлорферриатов щелочных металлов ($NaFeCl_4$ и $KFeCl_4$) с температурой плавления ~ 250 °С и кипения ~ 1100 °С накапливаются в солевой ванне и в виде расплава периодически выводятся из процесса.

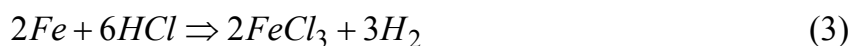
Извлечение ниобия и тантала в технические хлориды составляет 95 %. Удельная скорость хлорирования отходов равна 150...200 кг/(м²·ч), расход хлора составляет 1,5...2,0 кг/кг отходов. Степень очистки хлорида ниобия от железа находится в пределах 95...97 %, от меди, марганца, никеля, титана – 98...99 %. Технический хлорид ниобия в пересчете на оксиды содержит (% по массе): 45...50 Nb_2O_5 , 2...4 Ta_2O_5 , 0,5...1,5 Fe_2O_3 , 0,1 TiO_2 .

Получаемые хлориды ниобия и тантала удобны для последующей переработки как на технические танталсодержащий гидроксид ниобия или пентаоксид ниобия гидролизом, так и на индивидуальные пентахлориды ниобия и тантала высокой чистоты, которые после их разделения и очистки ректификацией могут быть использованы для получения различных высокочистых соединений ниобия и тантала. Отработанный расплав солевой ванны может быть направлен на извлечение меди, никеля, марганца.

Разработанная технология характеризуется высокими технико-экономическими показателями, проста и надежна в аппаратурном оформлении и может быть применена для переработки различных видов отходов ниобия и тантала, содержащих повышенное количество примесей железа, титана и других цветных металлов.

Хлорирование в водной среде (гидрохлорирование) основано на том, что при температуре 65...115 °С в солянокислом растворе при pH = 6 в присутствии растворенных хлоридов металлов переменной валентности примесные элементы (медь, никель, железо) взаимодействуют с хлором и переходят в раствор в виде хлоридов, а ниобий и тантал в этих условиях с хлором не реагируют и концентрируются в твердом остатке.

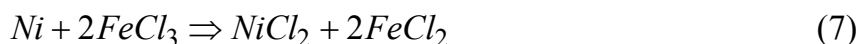
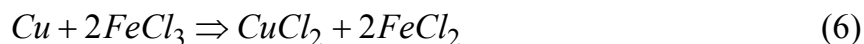
В процессе гидрохлорирования протекают следующие реакции:



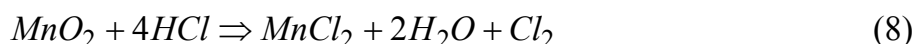
Под действием хлора $FeCl_2$ переходит в $FeCl_3$:



Процесс гидрохлорирования, в котором ионы железа переменной валентности являются переносчиками хлора, является многостадийным. Этим объясняется возможность хлорирования меди и никеля при относительно низких температурах:



Солянокислотная отмывка непрохлорированного твердого остатка позволяет снизить содержание в нем марганца до 0,03 % масс.:



Полученную при гидрохлорировании конденсаторных отходов пульпу направляют на фильтрование. Раствор хлоридов меди, никеля, железа, марганца используют как иницирующую добавку при гидрохлорировании, а также для интенсификации процесса обезвреживания гипохлоритных пульп на газоочистках предприятий хлорной металлургии. Введение в гипохлоритную пульпу растворов хлоридов $Cu(II)$, $Fe(II)$, $Ni(II)$, $Mn(II)$ в количестве 1 л на 1 м³ обеспечивает сокращение продолжительности разложения пульпы в 5...6 раз при высокой степени обезвреживания [12]. Осадок с фильтра промывают, сушат и подвергают воздушной сепарации для отделения легковесных керамических отходов. Оставшийся ниобий-танталовый полупродукт перерабатывают по гидрометаллургической схеме (растворение в плавиковой кислоте) либо хлорируют в расплаве солей с получением $NbCl_5$ и $TaCl_5$ (рис. 2).

В производственных условиях [13] основными технологическими стадиями переработки конденсаторных отходов этим методом являются вскрытие материала гидрохлорированием [реакции (1)-(5)], кислотная обработка непрохлорированного остатка [реакция (6)] и его последующая переработка по экстракционной схеме или по схеме пирохлорирования с получением высших хлоридов ниобия и тантала.

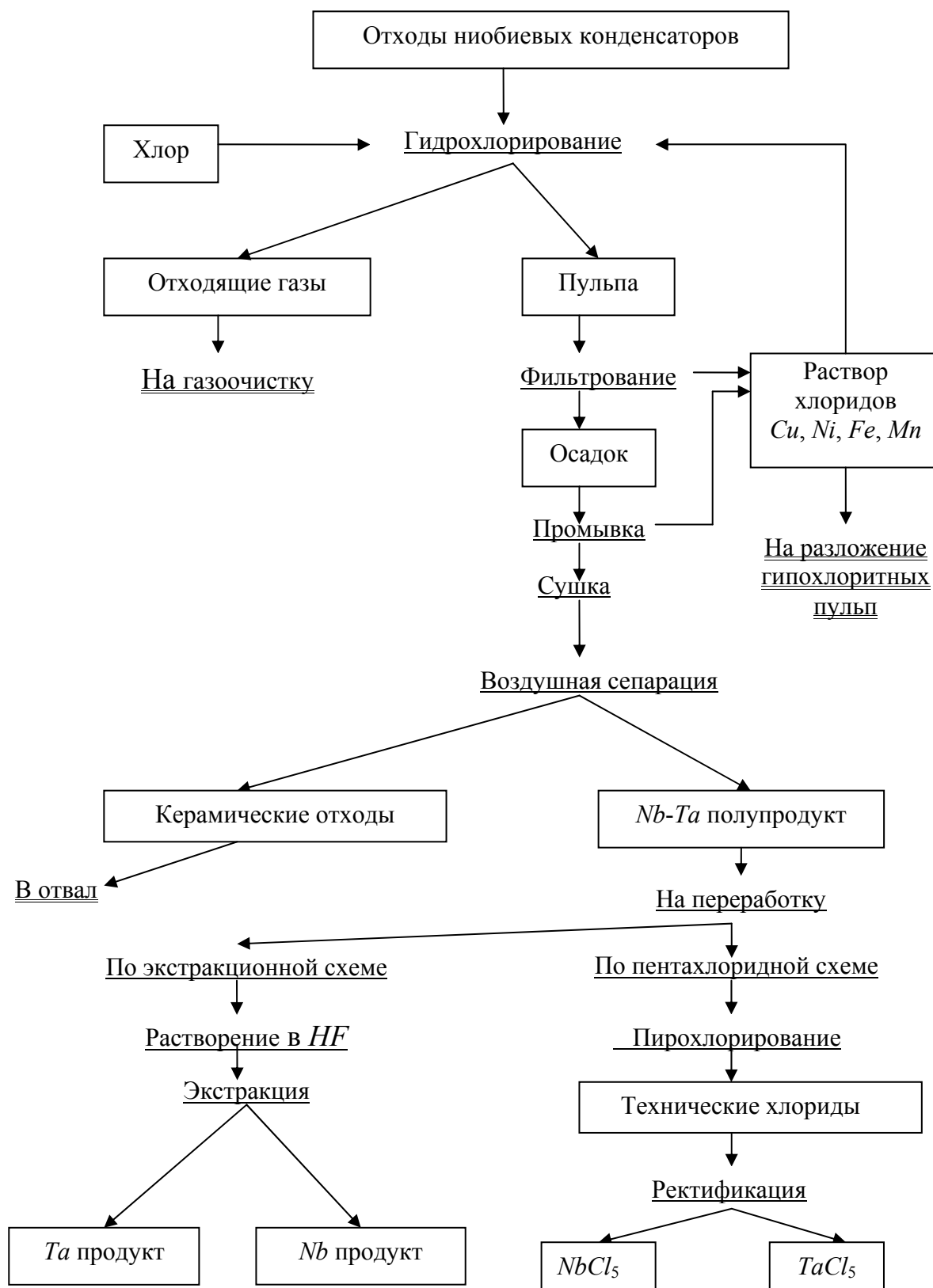


Рисунок 2 – Технологическая схема переработки конденсаторных отходов методом гидрохлорирования

Пирохлорирование проводят при температуре ~ 500 °С, причем дополнительная гидрометаллургическая обработка ниобиевого концентрата позволяет повысить степень хлорирования до 90 %. Без химической обработки степень хлорирования не превышает 50 %, что объясняется наличием примесных компонентов, которые образуют высококипящие

хлориды, затрудняющие массоперенос хлора и снижающие степень хлорирования ниобия и тантала [14].

Технология гидрохлорирования при небольшом объеме переработки отходов проще в эксплуатации, чем хлорирование в расплаве солей. Кроме того, метод гидрохлорирования характеризуется меньшим расходом электроэнергии, легкостью управления процессом и использует более простое технологическое оборудование. Однако необходимо учитывать экзотермичность процесса гидрохлорирования, что может привести в результате повышения температуры к кипению раствора, а иногда – к интенсивному вспениванию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каплан Г. Е. Электролиз в металлургии редких металлов / Г. Е. Каплан, Г. Ф. Силина, Ю. И. Остроушко. – М.: Металлургиздат, 1963. – С. 303-309.
2. Сучков А. Б. Электролитическое рафинирование в расплавленных средах / А. Б. Сучков. – М.: Металлургия, 1970. – 256 с.
3. Константинов В. И. Электролитическое получение тантала, ниобия и их сплавов / В. И. Константинов. – М.: Металлургия, 1977. – 240 с.
4. Колобов Г. А. Вторичный ниобий. Сообщение 1. Переработка ниобийсодержащих металлических отходов / Г. А. Колобов, А. В. Елютин // Металургія: наукові праці ЗДІА. – 2010. – Вип. 21. – С. 75-83.
5. Елютин А. В. Электролитическое рафинирование ниобия и тантала в хлоридно-фторидных расплавах / А. В. Елютин, В. Е. Карцев, Ф. В. Ковалев // Цветные металлы. – 1996. – № 2. – С. 47-54.
6. Елизарова И. Р. Электрорафинирование редких металлов с получением их порошков / И. Р. Елизарова, О. В. Макарова // Редкие металлы и порошковая металлургия: Всерос. научн.-практ. конф., 3-5 дек. 2001 г. – тезисы докладов. – М.: МИСиС, 2001. – С. 18.
7. Получение ниобия высокой чистоты методами электролитического рафинирования с растворимым анодом и электронно-лучевой плавки / Л. И. Вороненко, А. В. Елютин, К. С. Ковалев, Ф. В. Ковалев // Редкозем. мет.: перераб. сырья, пр-во соед. и матер. на их основе: междунар. конф. (11-15 сент. 1995 г. – тезисы докладов. – Красноярск: 1995. – С. 153-154.
8. Мухамадеев А. С. Электролитическое рафинирование ниобия в хлоридных расплавах: автореф. дисс. на соиск. уч. степени канд. хим. наук / А. С. Мухамадеев. – Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2004. – 23 с.
9. Tagusagawa S. Y. Соединения ниобия для конденсаторов / S. Y. Tagusagawa, M. Imagumbai, A. A. Ono // TIC Bull. – 2004. – № 117. – С. 1-4.
10. Елютин А. В. Разработка оксидно-полупроводниковых конденсаторов на основе ниобия / А. В. Елютин, Ю. Б. Патрикеев, Н. С. Воробьева // Гиредмет – 70 лет в металлургии редких металлов и полупроводников: юбилейный сборник. – М.: 2001. – С. 291-306.
11. Левинский Ю. В. Особенности спекания ниобиевых анодов электролитических конденсаторов / Ю. В. Левинский, А. Б. Зайцев // Цветные металлы. – 2006. – № 11. – С. 48-52.
12. Мельников Д. Л. Интенсификация процесса обезвреживания отходов производства, образующихся при очистке отходящих газов от хлора / Д. Л. Мельников, Г. А. Худяков // Цветные металлы. – 1990. – № 10. – С. 65-66.
13. Переработка ниобий-, танталсодержащих отходов сложного состава / Д. Л. Мельников, П. Г. Детков, Г. А. Худяков, А. В. Чуб // Разработка и совершенствование технологии и оборудования по подготовке к плавке трудноперерабатываемого лома и отходов цветных металлов: всесоюз. научн.-техн. совещ., 20-21 сент. 1988 г.: тезисы докладов. – М.: 1988. – С. 26-28.
14. Титов А. А. Основные тенденции в развитии процессов извлечения редких металлов / А. А. Титов, В. А. Крохин // Цветные металлы. – 1991. – № 8. – С. 16-19.

Стаття надійшла до редакції 06.10.2010 р.
Рецензент, проф. О.В. Рабінович