

Г.А. Колобов ⁽¹⁾, профессор, к.т.н.

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

ВТОРИЧНЫЙ НИОБИЙ
(Сообщение 3)
ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ НИОБИЙСОДЕРЖАЩИХ СПЛАВОВ
И ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

⁽¹⁾ Запорожская государственная инженерная академия,

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

Розглянуто технології переробки ніобійвміщуючих відходів сплавів ніобій-титан, цирконій-ніобій, уран-ніобій, а також відходів фероніобію, ніобатів свинцю, магнію та літію, твердих сплавів.

Рассмотрены технологии переработки ниобийсодержащих отходов сплавов ниобий-титан, цирконий-ниобий, уран-ниобий, а также отходов феррониобия, ниобатов свинца, магния и лития, твердых сплавов.

К ниобийсодержащим отходам, переработка которых описана ранее в работах [1,2], относятся также отходы сверхпроводящих сплавов, сплавов уран-ниобий, твердых сплавов, феррониобия, отходы ниобатов щелочных и щелочноземельных металлов, возгоны, образующиеся при алюмотермическом восстановлении ниобия из его пентаоксида и другие, переработка которых является предметом настоящего сообщения.

Сплавы ниобий-титан. Отходы сверхпроводящего сплава $Nb-Ti$ при соотношении компонентов 1 : 1 (сплав НТ-50) в виде проволоки в медной оболочке, составляющей 50 % изделия по массе, перерабатывают методом гидрохлорирования по технологической схеме, представленной на рис. 1.

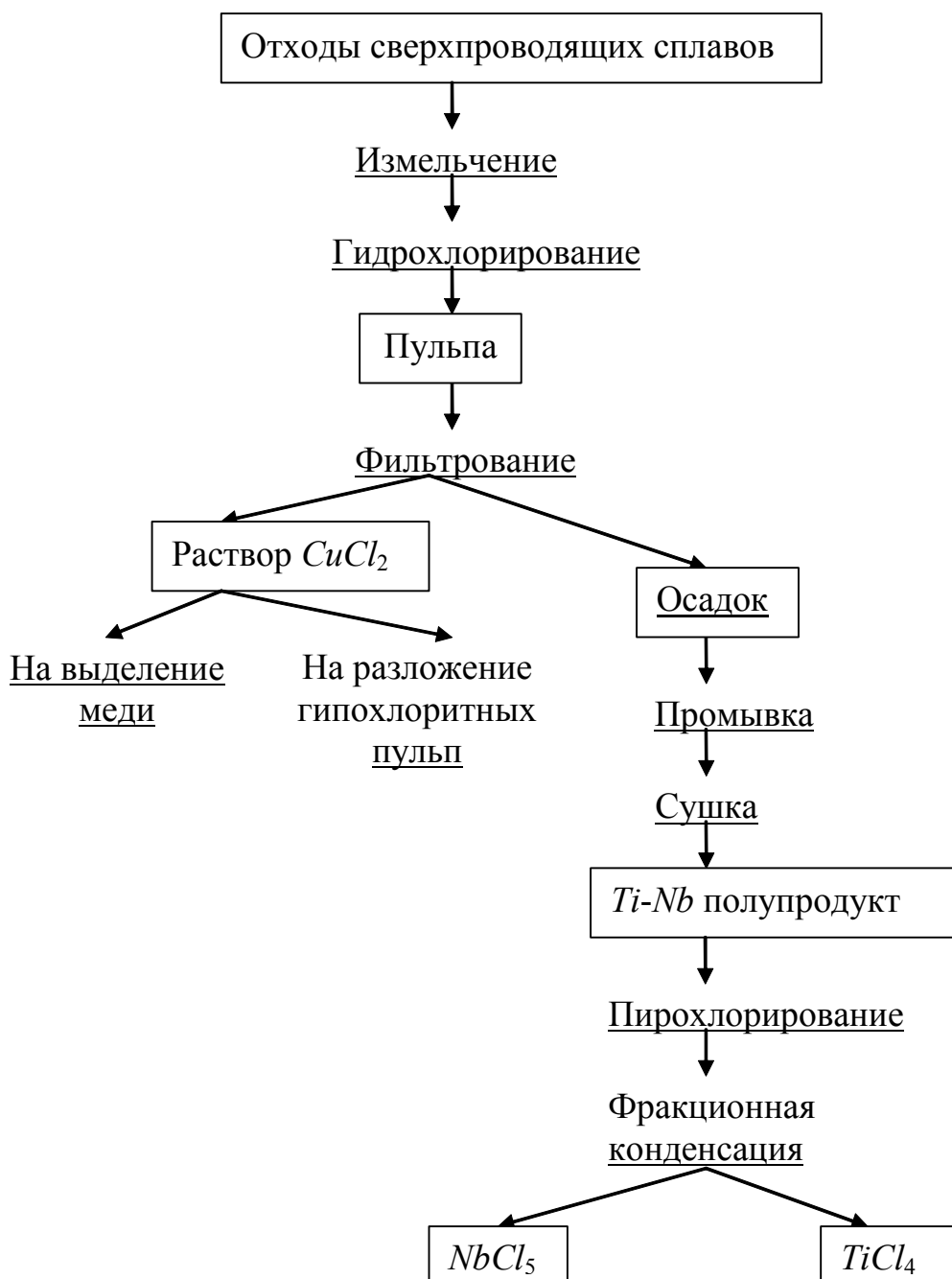


Рисунок 1 – Технологическая схема переработки отходов сверхпроводящих сплавов Nb-Ti

При гидрохлорировании отходов в водной среде обработкой раствора газообразным хлором при температуре 65...95 °С медь из состава отходов переходит в раствор в виде $CuCl_2$. Раствор используют в газоочистках для разложения гипохлоритных пульп или, при достаточно высокой концентрации раствора, из него может быть выделена медь цементацией или электролизом. Нерастворенный остаток, представляющий собой титан-ниобиевый полупродукт, после промывки и сушки подвергают высокотемпературному хлорированию. В системе конденсации смесь хлоридов разделяют на индивидуальные хлориды $NbCl_5$ и $TiCl_4$. В результате хлорирования при температуре 700 °С в течение 60 мин степень превращения достигает 97 % [3].

Медную оболочку с проволоки из сплава НТ-50 можно снимать анодным растворением в сернокислом электролите [4], при этом остатки медного покрытия удаляли кислотной обработкой. Оставшуюся ниобий-титановую основу рекомендуется растворять в соляной или серной кислоте с последующим выделением титана и ниобия из полученных растворов чисто химическими методами.

В работе [5] также использовали анодное растворение в сернокислом электролите медных слоев (наружного и внутреннего) трехслойного материала. Промежуточный слой представлял собой большое число тонких нитей из сверхпроводящего сплава $Nb-Ti$. Основные примеси в отходах такого материала – эмаль и припой. После отделения меди ниобий-титановые нити подвергали хлорированию газообразным хлором с одновременной продувкой аргоном. Начальная температура хлорирования составляла 425 К с подъемом до 900 К за счет самопроизвольного разогрева реакционной смеси. Раздельной конденсацией паров хлоридов получили твердый $NbCl_5$ и жидкий $TiCl_4$, которые очищали дистилляцией.

Окислительную плавку применили при переработке отходов, образующихся при производстве сверхпроводящих материалов, которые представляли собой биметаллические композиции из сплава НТ-50 или интерметаллида Nb_3Sn в медной или бронзовой матрицах соответственно [6]. Соотношение масс матрицы и сверхпроводника составляло от 2 : 1 до 7 : 1. В результате плавки получали черновую медь, соответствующую по составу марке М2, и шлак, в который переходили оксиды ниобия и титана. Для доизвлечения меди и олова и концентрирования ниобия проводили кислотное выщелачивание шлаков.

В работе [7] исследовали процесс утилизации стружки сплавов ниобий-титан методом хлорирования в среде $TiCl_4$ и смеси $TiCl_4-CCl_4$. Сплавы содержали, % мас.: (34...54) Nb , (27,9...35,5) Ti , (7...11) Al , остальное – Zr , V , Mo . Определены оптимальные условия процесса: температура 80...100 °С, концентрация шихты в реакционной среде 1,5...2,0 % мас., содержание CCl_4 в смеси 10...20 % мас., крупность частиц – менее 2,5 мм. В этих условиях степень хлорирования сплавов составила 22...65 %. Разработанная технологическая схема переработки стружки сплавов $Nb-Ti$ включает:

- хлорирование измельченного материала в среде $TiCl_4$ - (10...20 % мас.) CCl_4 ;
- разделение продуктов хлорирования дистилляцией;
- ректификационно-химическую очистку хлоридов титана, ниобия и легирующих элементов;
- переработку кубовых (непрохлорированных) остатков в солевом хлораторе совместно с исходным редкометалльным сырьем.

На стадии электронно-лучевого переплава чернового ниобия, полученного алюмотермическим восстановлением его пентаоксида, образуются *возгоны*, содержащие ниобий и алюминий в виде сплава (30...80 % Nb , 10...60 % Al) с примесями железа, кремния, хрома, молибдена, кальция и др. Для получения кондиционных продуктов в работе [8] предлагается использовать окисление возгонов для перевода основных составляющих в соединения, легко вскрываемые гидрохимическими способами. При окислении возгонов совместно с карбонатами натрия и/или кальция происходит твердофазный переход составляющих ниобий-алюминиевых сплавов в соответствующие соли – ниобаты натрия или кальция (максимально окисленный продукт наблюдают при температуре 900...1000 °С). Полученные в работе [8] результаты подтвердили перспективность предварительной подготовки ниобий-алюминиевых возгонов путем их твердофазного окисления совместно с карбонатами щелочных и щелочноземельных металлов.

Возгоны, образующиеся при алюмотермическом восстановлении пентаоксида ниобия и содержащие до 8...10 % Nb , могут подвергаться 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 прокалики осадка получают технический пентаоксид ниобия.

Аналогично перерабатываются отходы сплава $Zr-20\% Nb$. Образующаяся при хлорировании смесь высших хлоридов циркония и ниобия разделяется на индивидуальные хлориды гидрометаллургическим способом или экстракцией.

Сплавы уран-ниобий. Один из способов переработки отходов сплава $U-Nb$, содержащего 6 % ниобия, предложен в патенте США [9]. Отходы сплава механически смешивают с оловом, плавят и отливают заготовку. Олово при плавке диспергируется вокруг зерен сплава. Заготовку подвергают специальной термообработке (отжиг при температуре 800 °С, закалка в воде и выдержка в атмосфере водорода при температуре 600 °С в течение 4 ч) с целью перевода ниобия в сложный гидрид $Nb_6Sn_2H_2$. При обработке заготовки соляной кислотой уран переходит в раствор, а большая часть ниобия (до 80 %) остается в составе нерастворенного гидрида, который при дегидрировании переходит в соединение Nb_3Sn , обладающее сверхпроводимостью при температуре ≤ 18 К.

В другом патенте США [10] предложено отходы сплава $U-Nb$ разделять на компоненты с получением в качестве конечных продуктов пентаоксид ниобия и UF_4 . Для этого измельченный скрап сплава выщелачивают 25 %-ной соляной или серной кислотой с добавкой 0,5...5,0 % HBF_4 . При этом уран переходит в раствор в форме UF_4 , который после фильтрации осаждают, сушат при температуре 200 °С и прокаливают при температуре 750 °С. Отфильтрованный после первичного кислотного выщелачивания твердый остаток, содержащий оксиды ниобия и урана, обрабатывают 50 %-ной азотной кислотой. Оставшийся в нем уран переходит в раствор, а в осадке остается $Nb_2O_5 \cdot n H_2O$, который после отфильтровывания и промывки прокаливают при температуре 600 °С до пентаоксида ниобия.

Феррониобий. Значительную часть производимого в мире ниобия используют в виде феррониобия для легирования стали. Извлекать ниобий из скрапа феррониобия можно различными способами, например описанными в патентах [11-15].

В патенте Германии [11] предлагается способ получения технического пентаоксида ниобия из феррониобия, содержащего 20...45 % Nb , 40...65 % Fe и примеси Sn , Ta , P , W и др. Технология включает окислительный обжиг феррониобия, шихтовку огарка с углеродистым восстановителем (нефтяным коксом, графитом, мелассой) и плавку. При этом железо восстанавливается до металла, а пентаоксид ниобия отделяется в виде спека, который затем дробится. Содержание FeO в пентаоксиде ниобия не превышает 3 %.

В патентах фирмы «Teledyne Ind.» США [12,13] предложены сходные технологии, включающие операции дробления-измельчения исходного материала до и после его гидрирования, нитрирования и выщелачивания. По патенту [12] получают чистый пентаоксид ниобия. Нитрирование (азотирование) измельченного гидрида проводят в токе азота при температуре 500...800 °С. Смесь нитридов выщелачивают соляной кислотой при температуре 40...60 °С для растворения нитридов железа. Окислительный обжиг остатка проводят на воздухе при температуре 400...1000 °С до превращения нитрида ниобия в его пентаоксид. Этот способ может быть также использован при переработке отходов ферротантала, феррованадия и ферросилиция.

По патенту [13] из феррониобия извлекают чистый металлический ниобий. Вначале тонкоизмельченный материал гидрируют и доизмельчают. Затем смесь ферросплава и гидридов азотируют в атмосфере N_2 , NH_3 или H_2+N_2 при отсутствии окислителя при

температуре 500...1450 °С. Выщелачивание нитрида железа из смеси нитридов проводят концентрированными соляной или серной кислотами. Сочетание операций гидрирования, азотирования и выщелачивания позволяет удалить из феррониобия 89...97 % железа, кремний удаляется на 80 %, а титан – на 50 %. Полученный дендритный продукт, содержащий от 80 до 90 % ниобия, пригоден для переплавки в дуговой, индукционной, плазменной или электронно-лучевой печи.

Способ получения металлического ниобия из феррониобия по патенту Японии [14] так же, как и два предыдущих, предусматривает операции азотирования, выщелачивания и, кроме того, деазотирования. Азотированию при температуре 1100 °С подвергают порошок феррониобия фракции -44 мкм. Спек дробят и повторно азотируют. Полученный материал выщелачивают серной кислотой для растворения железа, кремния, фосфора, серы и других примесей. Нитрид ниобия для удаления азота нагревают в вакууме до температуры 2000 °С. Полученный ниобий по чистоте соответствует техническому металлу.

Технологию хлорирования предлагается использовать для получения оксида ниобия высокой чистоты из феррониобия или скрапа сплава $Ta-Nb$ в патенте Японии [15]. Исходный материал хлорируют при температуре выше 250 °С, хлориды разделяют ректификацией, полученный $NbCl_5$ восстанавливают водородом до Nb_3Cl_8 , растворением в спирте отделяют тантал и получают ниобиевый алкоксид. Последний подвергают гидролизу в присутствии углерода, получая пентаоксид ниобия высокой чистоты.

Ниобаты. Отходы ниобатов, используемых в пьезотехнике, представляющие собой порошок ниобата свинца и магния ($3PbO \cdot MgO \cdot Nb_2O_5$) в смеси со стеклом, содержат, % мас.: 12...15 Nb_2O_5 , 32 PbO , 2...3 MgO . Они могут перерабатываться двумя методами: хлорированием газообразным хлором в расплаве солей или азотнокислым.

При хлорировании ниобатов свинца и магния высококипящие хлориды свинца и магния накапливаются в твердом остатке, а более летучие хлориды ниобия отгоняются в составе парогазовой смеси. Выделенные хлориды ниобия перерабатывают гидролизом на пентаоксид ниобия технической чистоты, используемый для производства феррониобия.

Технологическая схема вскрытия отходов ниобатов свинца и магния азотной кислотой приведена на рис. 2. Для вскрытия отходов используют концентрированную азотную кислоту при отношении Т : Ж = 1 : 2, температура 70 °С. При этом ниобий выпадает в осадок в виде гидроксида $Nb(OH)_5$, а свинец и магний переходят в раствор в виде нитратов. Полученную пульпу разбавляют водой до отношения Т : Ж = 1 : 4 и фильтруют. Выделенный кек гидроксида ниобия подвергают двукратной промывке репульпацией, сушке и прокалке с получением технического пентаоксида (содержащего ~ 95 % Nb_2O_5), который используют для производства феррониобия. Раствор, содержащий нитраты свинца и магния, нейтрализуют 10 %-ным раствором соды с переводом нитратов в карбонаты, из которых прокалкой получают оксиды свинца и магния.

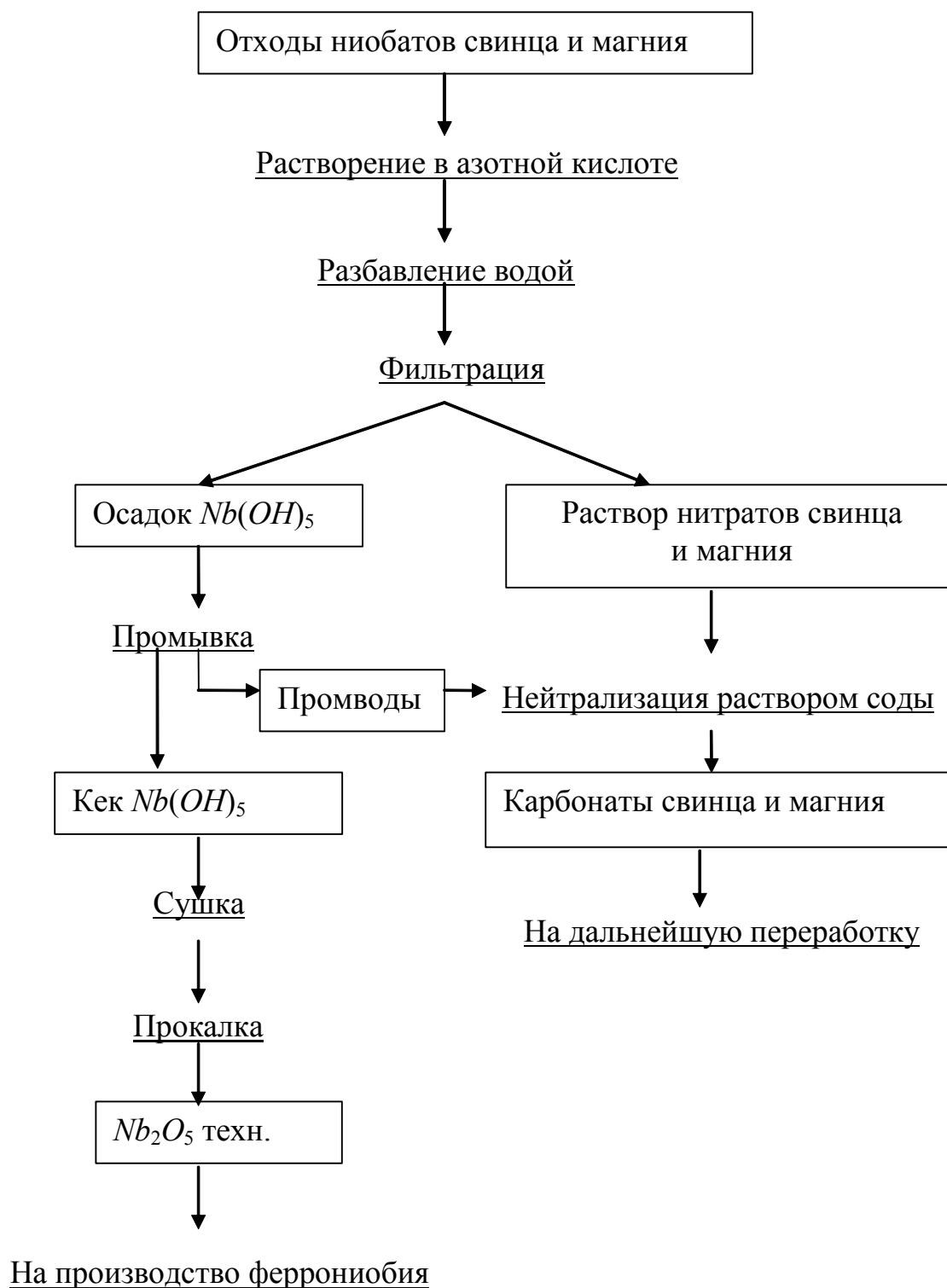


Рисунок 2 – Технологическая схема переработки отходов ниобатов свинца и магния

На различных стадиях производства монокристаллов *ниобата лития* отходы достигают 40 %. При разложении отходов азотной кислотой и смесью серной и плавиковой кислот достигнуто 95 %-ное извлечение ниобия во фторидно-сульфатный раствор [16].

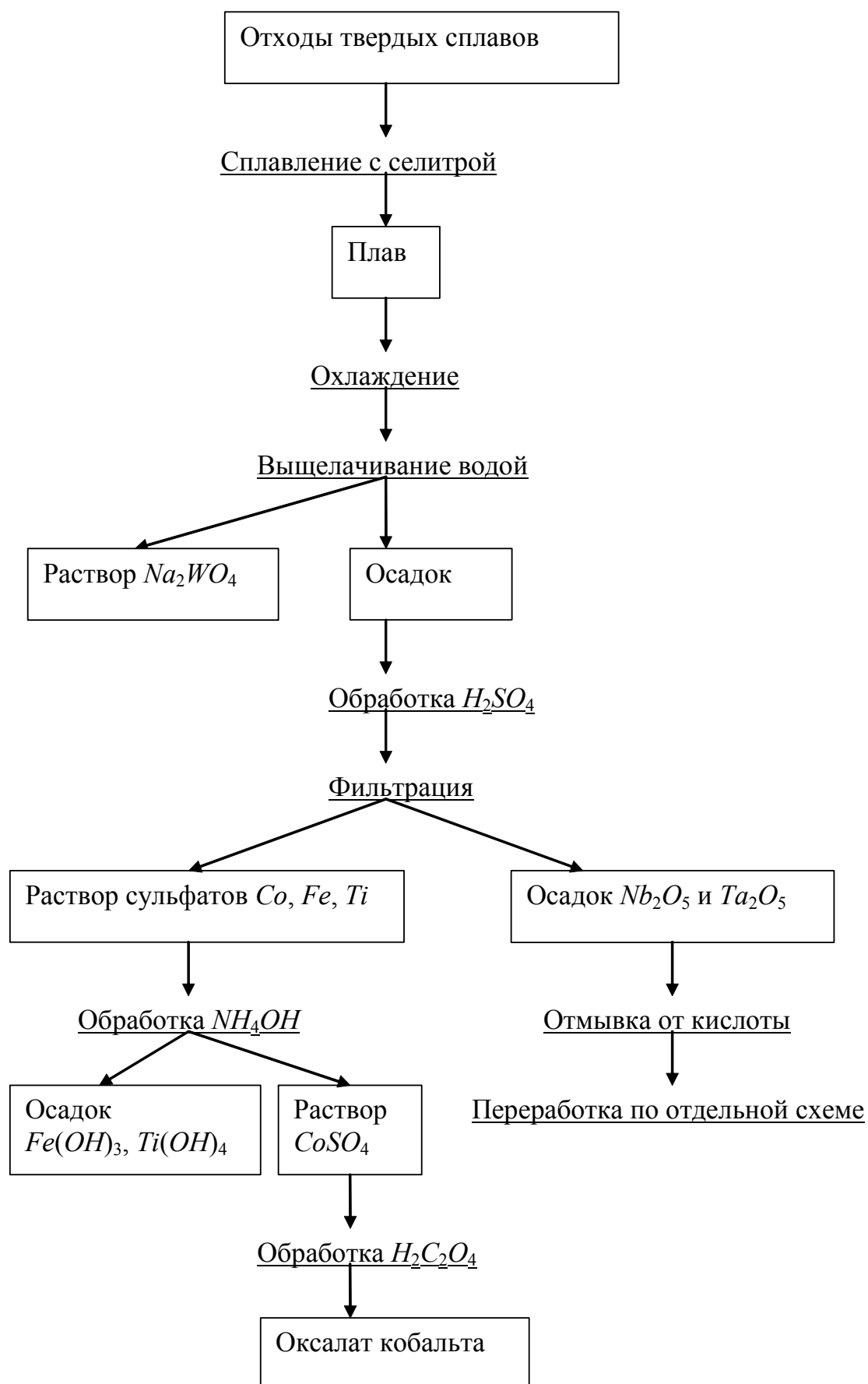


Рисунок 3 – Технологическая схема переработки отходов твердых сплавов

В работе [17] приведены результаты регенерации металлов из отходов ниобата лития восстановлением их водородом и сульфатным способом. По второму варианту получают карбонат лития и аморфный Nb_2O_5 . В другой работе МИСиС [18] исследован вариант вскрытия отходов метаниобата лития спеканием с незначительным избытком карбоната лития. При температуре 700...725 °С по реакции в твердой фазе образуется ортониобат лития, который обрабатывают раствором соляной кислоты. При этом литий переходит в раствор, из которого легко получить карбонат лития. Ниобий осаждают в виде сложных соединений, после прокалки которых получают аморфную форму пентаоксида ниобия. Показано, что при возврате в производство монокристаллов использование аморфной формы пентаоксида ниобия для синтеза метаниобата лития значительно улучшает технологические показатели процесса и выход годного продукта.

Позднее для извлечения ниобия из отходов ниобата лития были использованы экстракционные технологии. При разложении отходов соляной кислотой для экстракции ниобия в работе [19] был применен октанол. Установлено, что наличие хлорида лития в растворах соляной кислоты усиливает экстракцию ниобия.

Экстракционное извлечение ниобия ди-2-этилгексилфосфорной кислотой из концентрированных по металлам (ниобию и литию) солянокислых растворов составляет более 94 % во всем изученном интервале кислотности (1,5...12,0 моль/л) [20]. Достигнута количественная реэкстракция ниобия водой из органической фазы.

Твердые сплавы. Для извлечения ниобия и тантала из отходов твердых сплавов, содержащих, кроме карбида вольфрама, карбиды ниобия, тантала и титана, были опробованы различные методы (кислотное разложение, высокотемпературное окисление, цинк-процесс). Однако наиболее эффективной оказалась технология, максимально приближенная к используемой для переработки отходов вольфрам-кобальтовых твердых сплавов.

Эта технология, схема которой представлена на рис. 3, заключается в следующем [21]. Отходы твердых сплавов сплавляют с $NaNO_2$ или $NaNO_3$, взятыми в количестве с 10...18 %-ным избытком против стехиометрического, необходимого для образования вольфрамата натрия и оксидов кобальта, тантала, ниобия и титана. Солевой плав, разогретый в результате экзотермической реакции окисления отходов до 900 °С, охлаждают до комнатной температуры и выщелачивают из него водой вольфраматы натрия. Нерастворенный остаток обрабатывают серной кислотой для перевода в раствор кобальта, железа и титана в виде сульфатов. После фильтрования к раствору добавляют NH_4OH до pH = 4,5 и при температуре 80 °С осаждают $Fe(OH)_3$ и $Ti(OH)_4$. Далее раствор, содержащий сульфат кобальта, обрабатывают $H_2C_2O_4$, осаждая оксалат кобальта. Нерастворимые в серной кислоте Nb_2O_5 и Ta_2O_5 отмывают от кислоты и перерабатывают известными методами по отдельной схеме.

В работе [22] представлены результаты опытно-промышленного опробования хлорного метода переработки отходов твердых сплавов. Выполненные исследования позволили наметить основные пути для интенсификации процесса хлорирования в солевом расплаве: увеличение реакционной поверхности и турбулизация потока хлорирующего агента. В пробах отработанного расплава отсутствуют ниобий, тантал и вольфрам, что свидетельствует об интенсивности и полноте хлорирования. Установлено, что основная масса тантала и ниобия концентрируется в сухих конденсатах, а вольфрам – в тетрахлориде титана. После ректификации и химико-сорбционной очистки получены индивидуальные хлориды ниобия и тантала высокой чистоты – исходные материалы для получения других соединений этих металлов (оксидов, ниобатов, танталатов и др.), а вольфрам выделен в форме искусственного шеелита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Колобов Г. А. Вторичный ниобий. Сообщение 2. Ч. 1. Электролитическое рафинирование ниобийсодержащих металлических отходов. Ч. 2. Переработка ниобийсодержащих конденсаторных отходов / Г. А. Колобов, А. В. Елютин // *Металургія: наукові праці ЗДІА*. – 2011. – Вип. 23. – С. 68-78.
3. Титов А. А. Основные тенденции в развитии процессов извлечения редких металлов / А. А. Титов, В. А. Крохин // *Цветные металлы*. – 1991. – № 8. – С. 16-19.
4. Матыченко Э. С. Утилизация отходов сплава НТ-50 / Э. С. Матыченко, Л. А. Столярова // *Комплексная переработка Кольского редкометального сырья*. – Апатиты: АН СССР, 1985. – С. 15-18.
5. Sato N. Переработка лома редких металлов / N. Sato, K. Mimura, M. Nanjo // *Today's Technol. Mining and Met. Ind.: IMM Joint Symp.*, Kyoto, 2-4 Oct. 1989. – London, 1989. – С. 603-606.
6. Чумарев В. М. Переработка медьниобийсодержащих металлоотходов / В. М. Чумарев // *Цветные металлы*. – 1998. – № 7. – С. 58-61.
7. Муклиев В. И. Утилизация отходов ниобиевых сплавов / В. И. Муклиев, И. А. Каримов // *Редкие металлы и порошковая металлургия: всерос. научн.-практ. конф., 3-5 декабря 2001 г. – Тезисы докладов*. – М.: МИСиС, 2001. – С. 33.
8. Твердофазное окисление возгонов электронно-лучевого переплава ниобия / В. М. Чумарев, Р. И. Гуляева, В. П. Марьевич [и др.] // Там же. – С. 34.
9. Патент 4412860 США, МКИ С 22 В 34/24. Способ извлечения ниобия из уран-ниобиевых сплавов / S. A. Wallace, E. T. Creech, W. G. Northcutt. U.S. Department of Energy; заявл. 27.09.1982, № 425141, опубл. 01.11.1983. НКИ 75/84.
10. Патент 5084253 США, МКИ⁵ С 01 G 33/00. Способ извлечения ниобия из уран-ниобиевого скрапа / E. N. Pollock, D. S. Schlier, G. G. Shinopulos. Nuclear Metals Inc.; заявл. 13.11.1989, № 455975, опубл. 28.01.1992.
11. Заявка 19519722 Германия, МКИ⁶ С 22 В 34/24. Способ получения оксида ниобия / J. Eckert, J. Weber, K. Rieger, H. C. Starck GmbH & Co KG. – № 195197224; заявл. 30.05.1995, опубл. 05.12.1996.
12. Патент 5211921 США, МКИ⁵ С 01 Q 33/00. Способ получения оксидов ниобия / J. A. Sommers, V. Q. Perkins, Teledyne Ind. Inc. – № 908804; заявл. 07.07.1992, опубл. 18.05.1993. НКИ 423/62.
13. Патент 5322548 США, МКИ⁵ С 01 G 33/00. Извлечение металлического ниобия / B. E. Kieffer, J. R. Peterson, T. R. McQuean [et al]. Teledyne Ind. Inc. – № 721890; заявл. 27.06.1991, опубл. 21.06.1994. НКИ 75/419.
14. Заявка 339426 Япония, МКИ⁵ С 22 В 34/24. Способ получения металлического ниобия / M. Kato, K. Kawasaki, T. Naoyuki, Y. Yano / *Кокай токкё кохо*. – Сер. 3 (4). – 1991. – 11. – С. 149-152.
15. Заявка 326333 Япония, МКИ⁵ С 22 В 34/24. Способ получения ниобия высокой чистоты и его соединений из феррониобия или скрапа / X. Sugawara, T. Matidzava, T. Kamitani. – № 1. – 162579; заявл. 27.06.1989, опубл. 06.02.1991 / *Кокай токкё кохо*. – Сер. 3 (4). – 1991. – 8. – С. 187-192.
16. Сохань В. Ф. Исследование возможностей кислотной переработки отходов ниобата и танталата лития / В. Ф. Сохань, Т. А. Прокофьева, Ю. Г. Бычеля // *Физико-химические исследования соединений металлов и их сплавов*. – Апатиты, 1981. – С. 111-114.
17. Кулифеев В. К. Технология извлечения металлов из отходов приборостроительных предприятий / В. К. Кулифеев, Л. В. Мякишева, С. В. Спасенников // *Экология и бизнес: трансфер технологий: материалы межд. семин., Москва, 4-6 дек. 1995 г.* – М.: 1996. – С. 55-59.
18. Кулифеев В. К. Разработка комплексной технологии утилизации ниобия и лития из отходов и брака производства монокристаллов ниобата лития / В. К. Кулифеев, Л. В. Мякишева //

Проблемы комплексного использования руд: 2-й междунар. симп., Санкт-Петербург, 20-24 мая 1996 г.. – Тезисы докладов. – СПб, 1996. – С. 337-338.

19. Переработка отходов ниобата лития / *Г. С. Скиба*, *Н. Б. Воскобойников*, *Ю. А. Савельев* [и др.] // Новые процессы в металлургии цветных, редких и благородных металлов: сборник научных трудов ИХТРЭМС КНЦ РАН. – Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2001. – С. 89-98.
20. Экстракционное извлечение ниобия из отходов производства метаниобата лития / *Н. И. Касикова*, *С. М. Маслобоева*, *Л. Г. Арутюнян* [и др.] // Там же. – С.76-81.
21. Патент 207932 ГДР, МКИ С 22 В 7/00, С 01 G 51/00. Способ извлечения кобальта, тантала и ниобия из лома твердых сплавов / *G. Baier*, *H. Bernhardt*, *H. Dam*, заявл. 08.04.1982, № 2388638; опубл. 21.03.1984.
22. *Горшков А .В.* Применение хлорного метода для извлечения редких металлов из отходов производства твердых сплавов / *А. В. Горшков*, *Ю. П. Зайков*, *Л. В. Мельников* // Перспективные химические технологии и материалы: межд. научно-техн. конф. – Тезисы докладов. – Пермь, 1997. – С. 87.

Стаття надійшла до редакції 18.03.2011 р.

Рецензент, проф. В.П. Грицай