

## Очистка и переработка отходов

УДК 669.054:669.293

**Ляшок Л.В.**, канд. техн. наук, проф., **Бровин А.Ю.**, канд. техн. наук,  
**Ташликович Е.Н.**

**Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»**

ул. Багалия, 21, 61002 Харьков, Украина, e-mail: Lyashok@kpi.kharkov.ua, postreader@ukr.net

### Рециклинг ниобия из техногенных отходов

Рассмотрены технологии рециклинга ниобийсодержащих отходов с использованием различных методов. Показаны преимущества гидрометаллургического метода переработки техногенного сырья. Рассчитаны термодинамические характеристики процесса выщелачивания. Определены параметры режимов перевода ниобия в раствор. Предложены варианты получения металлического ниобия в виде порошка различной степени дисперсности. Исследованы процессы рафинирования ниобия с использованием бескислородных ионных расплавов, которые позволяют выделять ниобий в виде порошка или компактных гальванических покрытий. Установлено влияние плотности тока, температуры и концентрации компонентов электролита на выход по току и характеристики покрытий. Увеличение плотности тока и соответственно толщины покрытия приводит к получению крупнокристаллических осадков. Осаждение ниобия на медь дает покрытия с незначительной взаимной диффузией. Предложенные методы рафинирования ниобия позволяют получать металл высокой степени чистоты в компактном или порошкообразном виде. *Библ. 5, рис. 2, табл. 1.*

**Ключевые слова:** ниобий, рециклинг, переработка вторичного сырья, рафинирование, ионный расплав, гальваническое покрытие.

В настоящее время во всем мире наблюдается увеличение спроса на высокочистый ниобий. Востребованность ниобия обусловлена его уникальными физико-химическими свойствами: высокими температурами плавления и кипения, прочностью, высочайшей радиационной и коррозионной стойкостью [1–3].

Мировой и отечественный опыт свидетельствует о высокой эффективности использования металлических отходов ниобия как потенциальных источников сырья. Необходимость переработки отходов ниобия, который относится к группе тугоплавких редких металлов и является

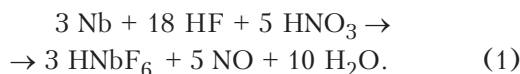
весьма дорогостоящим, не вызывает сомнений, однако выбор оптимального и экономически целесообразного способа зависит от многих факторов. Не существует единого метода, который позволил бы решить проблему в целом, поэтому сочетание химических и электрохимических способов является наиболее рациональным.

Для рафинирования отходов ниобия и его сплавов, которые образуются у производителей и потребителей продукции химической, электронной и других областей машиностроения, а также отходов ниобиевых конденсаторов, содержащих 60–80 % ниобия, наибольшее распро-

странение получили следующие методы: хлорирование, гидрометаллургический и рафинирование в ионных расплавах.

**Хлорный метод** рафинирования позволяет с помощью единых технологических приемов и оборудования перерабатывать разные виды сырья и получать различные по целевому назначению продукты. Однако, при хороших технологических показателях данного метода следует отметить громоздкость оборудования для хлорных систем, а также трудности, связанные с агрессивностью и токсичностью хлора и хлоридов, необходимостью использования коррозионно-стойких конструкционных материалов и затратами на реагенты.

**Гидрометаллургический метод** эффективен для рафинирования ниобийсодержащих отходов. После необходимых для каждого вида сырья подготовительных операций наиболее целесообразно использовать кислотное выщелачивание [4]. Однако, кроме ниобия, в раствор переходят другие компоненты, содержащиеся во вторичном сырье. Ниобий при растворении образует комплексные кислоты:



Выбор состава раствора и режима проведения процесса следует из термодинамических расчетов (таблица).

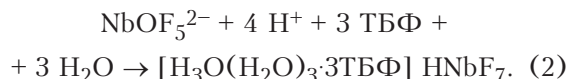
#### Термодинамические характеристики процесса выщелачивания ниобия

| Характеристики                                      | Температура раствора, К |          |          |          |
|---|-------------------------|----------|----------|----------|
|   | 303                     | 323      | 343      | 373      |
| Тепловой эффект реакции $\Delta U$ , кДж/моль       | -2873,61                | -2879,66 | -2883,72 | -2887,81 |
| Изменение энергии Гельмгольца $\Delta F$ , кДж/моль | -2506,92                | -2482,77 | -2458,95 | -2423,79 |

Расчет термодинамических характеристик процесса выщелачивания ниобия в интервале температур раствора 303–373 К показал, что реакция (1) — экзотермическая ( $\Delta U < 0$ ), протекает самопроизвольно в прямом направлении ( $\Delta F < 0$ ,  $K_c > 1$ ) и практически необратимая. Оптимальный температурный режим проведения процесса составляет 343–363 К.

Для селективного извлечения ниобия из раствора выщелачивания эффективным является метод экстракции [5]. Для экстракционного извлечения ниобия целесообразно использовать нейтральный экстрагент — трибутилфосфат (ТБФ). Ниобий экстрагируется при концентрации  $\text{HF} > 4$  моль/дм<sup>3</sup>, так как он в слабокис-

лых растворах находится в виде оксофторидных ионов:



Коэффициент распределения ниобия в зависимости от концентрации водородных ионов выражается уравнением:

$$D_{\text{Nb}} = K_{\text{Nb}} [\text{H}^+]_{\text{воды}}^4 \cdot [\text{ТБФ}]_{\text{органики}}^3,$$

где  $K_{\text{Nb}}$  — константа равновесия реакции.

При концентрации  $\text{HF} < 4$  моль/дм<sup>3</sup> ниобий экстрагируется в малой степени. Однако с возрастанием концентрации  $\text{HF}$  коэффициент распределения быстро увеличивается в соответствии с уравнением (2). На стадии экстракции рекомендуется ниобий извлекать при высокой кислотности с целью его отделения от примесей, находящихся в растворе выщелачивания, коэффициенты распределения которых низкие [5].

Далее следует стадия реэкстракции — избирательное извлечение ниобия водой. Из реэкстракта осаждаются чистые гидратированные оксиды ниобия при добавлении 10–15 % раствора аммиака. Содержание примесей в  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  менее 0,003 %. Металлический ниобий из  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  можно получить любым из известных способов.

**Метод рафинирования в расплавленных солях** целесообразно использовать, кроме гидрометаллургического метода, для получения ниобия высокой чистоты из отходов. Электролиз с растворимым анодом позволяет совместить решение двух важных задач: переработку вторичных материалов, содержащих ниобий, с его получением в виде порошка.

Электрохимический процесс при рафинировании ниобиевых отходов состоит из анодного растворения исходного материала с образованием ионов ниобия низших валентностей и их разряда на катоде. При анодном растворении образуются преимущественно ионы  $\text{Nb}^{4+}$ , 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  $\text{Nb}^{4+}$ ) ионов  $\text{Nb}^{3+}$ .

При рафинировании ниобия в качестве электролитов используют расплавленные соли: хлоридные, фторидные и хлоридно-фторидные, содержащие комплексные соединения ниобия высшей валентности. Наиболее приемлемым является хлоридно-фторидный электролит на основе эквимольной смеси  $\text{KCl}$  и  $\text{NaCl}$ , содержащий 10–30 %  $\text{K}_2\text{NbF}_7$  и 10 %  $\text{NaF}$ . Температура электролиза составляет 700–800 °С, причем,

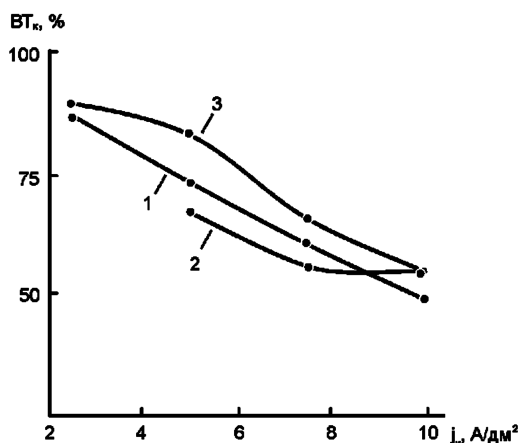


Рис.1. Зависимость катодного выхода по току ниобия от плотности тока и содержания в электролите  $K_2NbF_7$ , %: 1 – 10; 2 – 15; 3 – 25.

чем меньше температура, тем мельче кристаллы, образующиеся на катоде. Катодная плотность тока – 0,30–0,55 А/см<sup>2</sup>, анодная – 0,05–0,10 А/см<sup>2</sup>. Растворение катодного металла не наблюдается, и выход по току достигает 100 %.

При электрохимическом выделении ниобия из ионных расплавов с нерастворимым анодом целесообразны также бескислородные электролиты. Конечным продуктом рафинирования ниобия является порошкообразный металл. Варьируя режимами электролиза на катоде, можно получать порошки различной степени дисперсности.

Одним из перспективных направлений рециклинга ниобия, извлеченного из техногенных отходов, является его использование в виде покрытий различных металлов.

Преимущества нанесения тугоплавких металлов в виде покрытий, в частности, ниобия:

- отсутствие значительных механических напряжений, высокая чистота и пластичность, возможность осаждения покрытий заданной толщины;
- высокая скорость осаждения;
- возможность экономного использования дорогостоящих металлов;
- высокая рассеивающая способность расплавленных электролитов.

Недостатки электролитического способа осаждения ниобия:

- затраты на оборудование;
- длительность процесса, связанная с извлечением катода из расплавленной соли.

В данной работе в качестве подложки использовали медь, электролитом служили расплавленные хлоридные, фторидные или хлоридно-фторидные соли с добавлением 10, 15 и 25 % (мас.)  $K_2NbF_7$ .

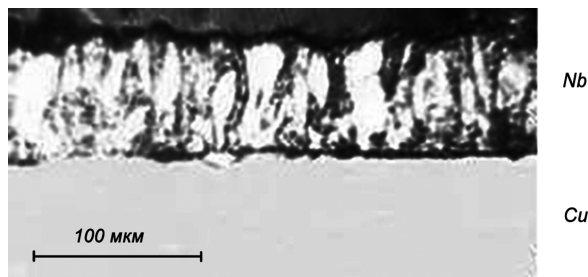


Рис.2. Микрошлиф образца меди, покрытого ниобием.

ридно-фторидные соли с добавлением 10, 15 и 25 % (мас.)  $K_2NbF_7$ . Электролиз проводили при катодной плотности тока  $j_k = 5,0; 7,5; 10$  А/дм<sup>2</sup> и температурах 500, 700, 800 и 850 °С. Время электролиза варьировали от 30 мин до 3 ч. Количество пропущенного электричества составляло  $Q = 2,5; 5,0; 10,0$  А·ч/дм<sup>2</sup>. Толщина покрытия изменялась от 20 до 100 мкм.

В хлоридно-фторидном расплаве при  $t = 750$  °С выход по току изменяется в зависимости от плотности тока и концентрации  $K_2NbF_7$ .

Основная причина возможных остаточных напряжений в покрытиях – это охлаждение металла вместе с подложкой.

Микрофотография поперечного шлифа (рис.2) показывает, что первый слой ниобия начинает кристаллизоваться на медной подложке в форме мелких зерен, которые в процессе роста исчезают или увеличиваются в результате геометрического отбора, образуя типичную столбчатую структуру. Второй катодный слой имеет более крупное зерно. Количество центров кристаллизации в этом случае значительно меньше, зерна первого слоя продолжают расти во втором. В результате структура поверхности многослойных покрытий становится все более и более грубой. При общей толщине 0,5 мм появляются несрастающиеся борозды и поры. Полировка поверхности перед осаждением каждого слоя несколько снижает этот нежелательный эффект. Подобным образом можно осажать на меди ниобиевые покрытия толщиной более 0,5 мм.

Микротвердость покрытий, осажденных из бескислородных фторидных электролитов, составляет 1,18–1,25 ГПа, из хлоридно-фторидных – 1,25–1,39 ГПа и практически не зависит от режима осаждения.

Изучение поперечных шлифов на рентгеноспектральном микроанализаторе типа MS-46 фирмы «Сатеса» при локальности луча около 3 мкм указывает на выраженный переход от меди к ниобию, что свидетельствует о незначительной взаимной диффузии покрытия в основу.

**Выводы**

Унифицированной схемы передела для любого вторичного сырья не существует. Выбор эффективных методов рафинирования определяется составом сырья и требованиями к конечному продукту. Для рафинирования ниобия наиболее предпочтительными являются химический метод выщелачивания и электрохимический способ осаждения металла с использованием ионных расплавов в виде компактного покрытия или порошка. Преимуществом электрохимического метода рафинирования ниобия является возможность получать металл высокой степени чистоты не только по металлическим, но и по газовым примесям.

**Список литературы**

1. Коровин С.С., Дробот Д.В., Федоров П.И. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. — М. : Моск. ин-т стали и сплавов, 1999. — 461 с.
2. Байрачний Б.І., Ляшок Л.В. Рідкісні розсіяні і благородні елементи. Технологія виробництва та використання : Підруч. — Харків : НТУ «ХПІ», 2007. — 288 с.
3. Савицкий Е.М., Бурхалов Г.С. Тугоплавкие металлы и их сплавы. — М. : Металлургия, 1986. — 331 с.
4. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ : Учеб. пособие для вузов. — М. : Химия, 2000. — 480 с.
5. Зеликман А.Н. Металлургия тугоплавких редких металлов. — М. : Металлургия, 1986. — 440 с.

Поступила в редакцию 08.11.16

**Ляшок Л.В.**, канд. техн. наук, проф., **Бровін О.Ю.**, канд. техн. наук,  
**Ташилович К.М.**

**Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»**  
вул. Багалия, 21, 61002 Харків, Україна, e-mail: lyashok@kpi.kharkov.ua, postreader@ukr.net

**Рециклінг ніобію з техногенних відходів**

Розглянуто технології рециклінгу ніобійвмісних відходів з використанням різних методів. Показано переваги гідрометалургійного методу переробки техногенної сировини. Розраховано термодинамічні характеристики процесу вилуговування. Визначено параметри режимів переведення ніобію в розчин. Запропоновано варіанти отримання металевого ніобію у вигляді порошку різного ступеня дисперсності. Досліджено процеси рафінування ніобію з використанням безкисневих іонних розплавів, які дозволяють вилучати ніобій у вигляді порошку або компактних гальванічних покриттів. Встановлено вплив густини струму, температури та концентрації компонентів електроліту на вихід за струмом та характеристики покриттів. Збільшення густини струму й відповідно товщини покриття призводить до отримання крупнокристалічних покриттів. Осадження ніобію на мідь дає покриття з незначною взаємною дифузією. Запропоновані методи рафінування ніобію дозволяють одержати метали високого ступеня чистоти у компактному або у порошкоподібному вигляді. *Бібл. 5, рис. 2, табл. 1.*

**Ключові слова:** ніобій, рециклінг, переробка вторинної сировини, рафінування, іонний розплав, гальванічне покриття.

**Lyashok L.V.**, Candidate of Technical Sciences, Professor,  
**Brovin A.Yu.**, Candidate of Technical Sciences, **Tashlykovych K.N.**  
**National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute»**  
 21, Bagalei Str., 61002 Kharkiv, Ukraine, e-mail: lyashok@kpi.kharkov.ua, postreader@ukr.net

## Niobium Recycling from the Industrial Wastes

Recycling technologies of the wastes containing niobium with using various methods are considered. Advantages of the hydrometallurgical method of industrial wastes treatment are shown. Thermodynamic characteristics of the leaching process are calculated. The process parameters of niobium compound dissolution are determined. Some methods of production of metallic niobium powder of various dispersions are proposed. Niobium refining processes using oxygen-free ionic melts, which allow extraction of niobium powder or compact electrochemical niobium coatings, are investigated. The influence of current density, temperature and electrolyte components concentration on a current efficiency and characteristics of coatings are established. Increasing of current density and coating thickness, respectively, leads to the deposition of macrocrystalline coatings. Niobium deposition on copper leads to deposition of coatings with a slight interdiffusion. The proposed niobium refining methods allow receiving high purity metal in a compact or powder form. *Bibl. 5, Fig. 2, Tab. 1.*

**Key words:** niobium, recycling, industrial wastes treatment, refining, ionic melt, electrochemical coating.

### References

1. Korovin S.S., Drobot D.V., Fedorov P.I. [Rare and dispelled elements. Himija i tehnologija], Moscow : Moskovskij institut stali i splavov, 1999, 461 p. (Rus).
2. Bajrachnij B.I., Ljashok L.V. [Rare and dispelled elements. The Technology of Production and Use], Kharkov : Nacional'nyj tehničeskij universitet «Har'kovskij politehničeskij institut», 2007, 288 p. (Ukr).
3. Savickij E.M., Burhalov G.S. [Refractory metals and their alloys], Moscow : Metallurgija, 1986, 331 p. (Rus).
4. Lidin R.A., Molochko V.A., Andreeva L.L. [Chemical properties of mineral substances], Moscow: Himija, 2000, 480 p (Rus).
5. Zelikman A.N. [Metallurgy of refractory rare metals], Moscow : Metallurgija, 1986, 440 p. (Rus).

Received November 8, 2016

Подписывайтесь на журнал  
**«Энерготехнологии и ресурсосбережение»** (индекс 74546)  
 на 2017 г. по Сводному Каталогу агентства  
**«УКРИНФОРМНАУКА»**

По вопросам организации подписки обращайтесь по адресам:

**в Украине**

**ООО «Укринформнаука»**  
 Директор «Укринформнаука»  
 Яцкив Татьяна Михайловна  
 Тел.: +38 (044) 288-03-46  
 e-mail: innovation@nas.gov.ua  
 http://u-i-n.com.ua

**в России**

**ООО «Информнаука»**  
 начальник отдела по работе с издателями  
 Богачева Екатерина Сергеевна  
 Тел.: +7 (495) 787-38-73  
 Моб.: +7 (916) 668-26-07  
 ICQ: 643180321  
 e-mail: e-bogacheva@viniti.ru  
 http://www.informnauka.com