

**Интенсификация измельчения материалов системы  $Al_2O_3 - MgO - SiO_2 - ZrO_2$  при введении добавки на основе полиэтиленгликоля / Е.Г. ЛЕДОВСКАЯ, Е.А. СВЕТИЧНЫЙ, Л.Н. ЛЕДОВСКАЯ // Вісник НТУ «ХПІ». – 2012. – № 63 (969). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 72 – 77. – Библиогр.: 10 назв.**

Приведено результати дослідження впливу добавки на основі поліетиленгліколю на подрібнення матеріалів системи  $Al_2O_3 - MgO - SiO_2 - ZrO_2$ , термооброблених при температурі 1200 °С. Показано, що введення цієї добавки в кількості 0,5 % сприяє значному прискоренню помелу матеріалу (~ в 2 рази). Подрібнений до переважаючого розміру частинок < 5 мкм матеріал є перспективним для виробництва керамічних виробів.

**Ключові слова:** радіоактивні відходи, керамічні матеріали, подрібнення, добавка, кордієрит.

The results of polyethylene glycol-based additive influence on grinding of materials based on  $Al_2O_3 - MgO - SiO_2 - ZrO_2$  system that were heat-treated under 1200 °C are shown. It is mentioned that adding of this additive in 0.5% amount leads to activation of material grinding (~ in double-quick time). Material that is ground to dominant size < 5 μm is the most prospective for production of ceramic products.

**Keywords:** radioactive wastes, ceramic materials, grinding, additive, cordierite.

**Л.В. ЛЯШОК**, канд. техн. наук, проф., НТУ «ХПІ»,

**И.А. ТОКАРЕВА**, асп., НТУ «ХПІ»,

**И.А. ДМИТРОВСКАЯ**, канд. техн. наук, ас., НТУ «ХПІ»,

**А.В. ЮДИНА**, магистрант, НТУ «ХПІ»

## РАФИНИРОВАНИЕ НИОБИЯ ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ

В статье рассмотрены технологии рафинирования металлических отходов ниобия с использованием методов кислотного выщелачивания и рафинирования в ионных расплавах. Показаны преимущества электрорафинирования в солевом расплаве, позволяющего получать металлический ниобий в виде порошка.

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

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].

© Л.В. Ляшок, И.А. Токарева, И.А. Дмитриовская, А.В. юдина, 2012

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 химического, электронного и других областей машиностроения, а также отходов ниобиевых конденсаторов, содержащих 60 – 80 % ниобия, наибольшее распространение получили методы: *хлорирование, гидрометаллургические и рафинирование в ионных расплавах.*

Использование *хлорного способа* 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 специальных коррозионостойких материалов для аппаратуры и затратами на реагенты.

*Гидрометаллургический метод* эффективен для рафинирования ниобий-содержащих 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).

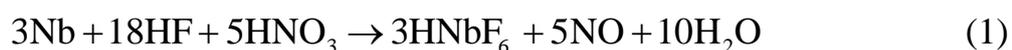
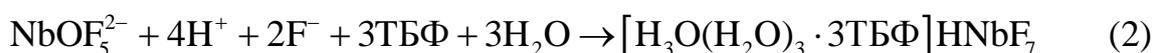


Таблица – Термодинамические характеристики процесса выщелачивания ниобия

Характеристики	Температура раствора, К			
	303	323	343	373
Тепловой эффект реакции $\Delta U$ , Дж/моль	-2873,61	-2879,66	-2883,72	-2887,81
Изменение энергии Гельмгольца $\Delta F$ , Дж/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 необратима. 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 слабокислых растворах находится в виде оксофторидных ионов:



Коэффициент распределения ниобия от концентрации водородных ионов выражается уравнением:

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

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. Далее следует стадия реэкстракция – 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.

Для получения ниобия высокой чистоты из отходов целесообразно использовать метод *рафинирования в расплавленных солях*. Электролиз с растворимым анодом позволяет совместить решение двух важных задач: переработку вторичных материалов, содержащих ниобий, с его получением в виде порошка [6 – 7]. Электрохимический процесс при рафинировании ниобиевых отходов состоит из анодного растворения исходного материала с образо-

ванием ионов ниобия низших валентностей и их разряда на катоде. При анодном растворении 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  $Nb^{3+}$ . При рафинировании ниобия в качестве электролитов используют расплавленные соли: хлоридные, фторидные и хлоридно-фторидные, содержащие комплексные соединения ниобия высшей валентности [6]. Наиболее приемлемым является хлоридно-фторидный электролит на основе эквимольной смеси  $KCl$  и  $NaCl$ , содержащий 10 – 30 %  $K_2NbF_7$  и 10 %  $NaF$ .

Температура электролиза составляет 700 – 800 °С, причем, чем меньше температура, тем мельче кристаллы, образующиеся на катоде. Катодная плотность тока – 0,3 – 0,55 А/см<sup>2</sup>, анодная – 0,05 – 0,1 А/см<sup>2</sup>. Растворение катодного металла не наблюдается и выход по току достигает 100 %.

Таким образом, унифицированной схемы передела для вторичного сырья не существует. Выбор эффективных методов рафинирования определяется составом сырья и требованием к конечному продукту. Для рафинирования ниобия наиболее предпочтительными являются химический метод и электрохимический с использованием ионных расплавов.

**Список литературы:** 1. Коровин С.С. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология / С.С. Коровин, Д.В. Дробот, П.И. Федоров. – М.: МИСИС, 1999. – 461 с. 2. Байрачний Б.І. Рідкісні розсіяні і благородні елементи. Технологія виробництва та використання: підручник / Б.І. Байрачний, Л.В. Ляшок. – Х.: НТУ «ХП», 2007. – 288 с. 3. Савицкий Е.М. Тугоплавкие металлы и их сплавы / Е.М. Савицкий, Г.С. Бурхалов. – М.: Металлургия, 1986. – 331 с. 4. Лидин Р.А. Химические свойства неорганических веществ: учеб. пособие для вузов / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. – М.: Химия, 2000. – 480 с. 5. Зеликман А.Н. Металлургия тугоплавких редких металлов / А.Н. Зеликман. – М.: Металлургия, 1986. – 440 с. 6. Поляков Е.Г. Ниобий в расплавленных солях: состояние и электрохимическое поведение / Е.Г. Поляков // ЖПХ, 1998. – Т. 71, № 2. – С. 181 – 193. 7. Константинов В.И. Электрохимическое получение тантала, ниобия и их сплавов / В.И. Константинов. – М.: Металлургия, 1977. – 240 с.

*Поступила в редколлегию 12.11.12*

УДК 669.054:669.293

**Рафинирование ниобия из техногенных отходов / Л.В. ЛЯШОК, И.А. ТОКАРЕВА, И.А. ДМИТРОВСКАЯ, А.В. ЮДИНА // Вісник НТУ «ХП». – 2012. – № 63 (969). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 77 – 81. – Библиогр.: 7 назв.**

У статті розглянуто технології рафінування металевих відходів ніобію з використанням методів кислотного вилугування і рафінування в іонних розплавах. Показано переваги електрорафінування в сольовому розплаві, що дозволяє отримувати металевий ніобій у вигляді порошку.

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

The technology of refining scrap metal niobium using the methods of acid leaching and refining in ionic melts are represented. The benefits of a salt electrolytic refining melt, allowing to obtain niobium metal in powder form, are showed.

**Keywords:** niobium, recycling of secondary raw materials, refining, ionic melt.

УДК 661.56

**Г.И. ГРИНЬ**, д-р техн. наук., проф., НТУ «ХПИ»;

**В.А. ПОНОМАРЕВ**, инж., Частное АО «Северодонецкий ОРГХИМ»;

**А.Я. ЛОБОЙКО**, д-р техн. наук., проф., НТУ «ХПИ»;

**Н.В. КОШОВЕЦ**, канд. техн. наук., Частное АО «Северодонецкий ОРГХИМ»

## **ИЗУЧЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА ИЗ РАСТВОРОВ $\text{HNO}_3 - \text{N}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{HF} - \text{H}_3\text{PO}_4$ МЕТОДОМ ОТДУВКИ**

В статье рассмотрен процесс извлечения фтористого водорода методом отдувки воздухом из системы  $\text{HNO}_3 - \text{N}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{HF} - \text{H}_3\text{PO}_4$ . Рассмотрена зависимость степени извлечения от ряда технологических параметров (линейной скорости потока, концентрации кислоты, плотности орошения, числа единиц переноса и т. д.)

**Ключевые слова:** нитратная кислота, утилизация, фтористый водород, оксиды азота, выделение.

**Вступление.** Некондиционные растворы  $\text{HNO}_3 - \text{N}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{HF} - \text{H}_3\text{PO}_4$  экономически выгодно перерабатывать на действующем агрегате производства неконцентрированной нитратной кислоты. Однако при этом возникает проблема использования продукционной кислоты, содержащей фтористый водород, а также в процессе разбавлении раствора очень резко возрастает коррозия конструкционного материала абсорбционной колонны.

Одним из решений поставленной задачи является предварительное извлечение фтористого водорода в продуваемой воздухом колонне, что позво-

© Г.И. Гринь, В.А. Пономарев, А.Я. Лобойко, Н.В. Кошовец, 2012