

УДК 669.2:669.054.8

Г.А. Колобов, профессор-консультант, канд. техн. наук
 С.А. Воденников, первый проректор, доктор техн. наук
 Т.Н. Нестеренко, доцент, канд. техн. наук
 А.В. Бубинец, аспирант
 А.К. Печерица, магистрант

НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ВТОРИЧНОГО РЕДКОМЕТАЛЛЬНОГО СЫРЬЯ

Запорожская государственная инженерная академия

Виконано огляд нових публікацій, щодо обсягів виробництва, областей застосування, технологій переробки вторинної сировини рідкісних металів трьох підгруп: тугоплавких рідкісних, розсіяних і легких рідкісних.

Ключові слова: вторинна сировина, скрап, рідкісні метали, технологія переробки, обсяги виробництва, сфери застосування

Выполнен обзор новых публикаций, касающихся вопросов объемов производства, областей применения, технологий переработки вторичного сырья редких металлов трех подгрупп: тугоплавких редких, рассеянных и легких редких.

Ключевые слова: вторичное сырье, скрап, редкие металлы, технология переработки, объемы производства, области применения

The review of new publications concerning production volumes, application areas, technologies of processing of secondary raw materials of rare metals of three groups: refractory rare, scattered and light rare metals is made.

Keywords: secondary raw materials, scrap, rare metals, production volume, application area, technology of processing

Введение. Под вторичным редкометалльным сырьем подразумеваются отходы производства и потребления (амортизационный лом), содержащие в том или ином количестве (но всегда значительно больше, чем в рудном сырье) редкие металлы в виде химических соединений или в металлическом состоянии. Вторичное сырье редких металлов представлено отходами (скрапом) металлов и сплавов в виде кусков, стружки, обрезки листов, прутков и т.д. или изделий из них (отработанные катализаторы, аккумуляторы, дисплеи, солнечные батареи, керамика и др.). В современных условиях вторичное сырье – дополнительный (иногда и основной) источник получения дефицитных и дорогих редких металлов.

Тугоплавкие редкие металлы. В работе [1] описаны технологии извлечения молибдена из вторичного сырья. Отработанные молибденсодержащие катализаторы (ОК) по-прежнему привлекают к себе внимание как вторичное сырье для извлечения молибдена. Оптимальные условия выщелачивания ОК гидроочистки раствором Na_2CO_3 , по результатам работы [2], следующие: температура 85...100 °С, концентрация раствора карбоната натрия 5...10 %, Т:Ж = 1:10, продол-

жительность 60...90 мин. Катализатор предварительно должен быть прокален в окислительной среде при температуре 500...550 °С для выжигания кокса и серы, а также измельчен. При этом извлечение оксида молибдена (VI) в раствор составляет 75...85 %. Из раствора Na_2MoO_4 молибден может быть извлечен как по сорбционной технологии на анионообменных смолах с получением продукционного парамолибдата аммония, так и непосредственным осаждением из раствора в составе молибдата кальция. Остаток после извлечения молибдена представляет собой алюмооксидный носитель, в состав которого входят примеси никеля, кобальта, железа и ванадия.

Для извлечения молибдена (а также ванадия и никеля) из ОК крекинга нефти может быть применено биовыщелачивание [3,4]. Двухстадийное биовыщелачивание в течение 240 ч с использованием культуры *Acidithiobacillus thiooxidans* позволяет извлечь 79 % никеля и 90 % ванадия. В сочетании со щелочным выщелачиванием извлекается 88 % молибдена за 125 ч второй стадии обработки.

Ванадий. В качестве оптимального режима переработки отработанных ванадийсодержащих катализаторов в работе [5] указаны: выщелачивание 2 %-ой щавелевой кислотой при Т:Ж = 1:25, продолжительность 4 ч при температу-

ре 50 °С, крупность выщелачиваемого материала 180...250 мкм. При этих условиях в раствор извлекается, %: 91 ванадия, 92 калия и 63 железа. Очистку полученного раствора от калия и железа выполняли сильно кислыми ионными полимерами.

Ниобий. Крупнейшим в мире производителем феррониобия является Бразилия, в меньших масштабах он выпускается в Канаде, США, Японии, Великобритании и Бельгии [4]. По данным работы [6] основные производители пентаоксида ниобия – Бразилия (60 %) и США (25 %), остальное – ФРГ и Япония. Производство металлического ниобия (без учета сплавов) за рубежом находится на уровне 300 т в год, из них около 150 т приходится на США и по 50 т на Японию, ФРГ и Бразилию.

Ниобий высокой чистоты получают электронно-лучевой плавкой чернового сплава, образующегося при алюмо- или алюмокальцийтермическом восстановлении пентаоксида ниобия. При этом примеси (*Al, Si, Fe, Cr* и др.) вместе с частью ниобия концентрируются в побочном продукте рафинирования – возгонах, которые необходимо перерабатывать. В работе [7] показано, что, в зависимости от исходного содержания ниобия в возгонах, возможны три варианта их переработки. Богатые возгоны (свыше 80 % ниобия) следует использовать как «оборотное» сырье при металлургической выплавке черного ниобия. Для переработки возгонов с содержанием ниобия выше 45 % можно рекомендовать плавку их на феррониобий, бедные возгоны целесообразно перерабатывать по гидрохимической технологии концентрирования ниобия в ниобатном кеке.

Тантал. Мировое производство тантала в натуральном выражении по показателям импорта составляет ~ 4700 т в год [8]. Значительная часть производимого тантала является продуктом переработки отходов, образующихся при промышленном использовании этого металла [4]. При получении пентаоксида тантала Ta_2O_5 из отходов танталового производства используют только гидрометаллургическую часть технологической схемы, которая в общем виде включает растворение исходного сырья, его экстракционную очистку, осаждение и прокалку.

Титан. Технологии переработки вторичного титансодержащего сырья описаны в работах [9,10]. На 12-й Международной конференции «Титан-2014 в СНГ» [11] было констатировано, что мощности по производству губчатого титана в странах СНГ в период с 2006 по 2013 гг. неуклонно возрастали и превысили 45 тыс. т в Рос-

сийской Федерации, 25 тыс. т – в Казахстане и 10 тыс. т – в Украине. В Российской Федерации ключевым производителем слитков титановых сплавов является корпорация ВСМПО-АВИСМА (ее мощности – 68,4 тыс. т), за ней следуют Чепецкий механический завод (5 тыс. т), Ступинская титановая компания (2 тыс. т), Зубцовский машиностроительный завод (0,5 тыс. т) и др. На глобальном рынке, несмотря на все катаклизмы, случившиеся на нем в последние годы, потребность в титане продолжает увеличиваться. Так, в 2011 г. спрос на титан в мире составлял 140 тыс. т, в 2013 г. вышел примерно на 150 тыс. т, а 2014 г. – на 160 тыс. т. В дальнейшем ожидается расширение объема потребления титана, которое в 2016 г. может составить 170 тыс. т, в 2017 г. – 180 тыс. т и в 2018 г. – 184...185 тыс. т. Большую роль на мировом титановом рынке играет Япония. Выпуск титановой губки в Японии с 2003 г. неуклонно возрастал, достигнув в 2008 г. максимума в 38...39 тыс. т, затем он резко снизился до 25 тыс. т. Вскоре объем его производства стал восстанавливаться, достигнув в 2012 г. 55...56 тыс. т. Аналогичным образом обстоят дела с титановыми полуфабрикатами. В их производстве четко выделяются два пика (около 20 тыс. т). Первый был достигнут в 2008 г., второй – в 2011 г. В 2013 г. в Японии было изготовлено только 12,5 тыс. т титановых полуфабрикатов, из них 4 тыс. т поступило на национальный рынок, а 8 тыс. т вывезено за рубеж.

Корпорация ВСМПО-АВИСМА (Российская Федерация) занимает четверть мирового рынка титана. На предприятии освоено выпуск продукции из 33 сплавов на основе титана, созданы целевые сплавы под заданные рабочие характеристики детали. Для кораблестроения специалистами ФГУП ЦНИИКМ «Прометей» были созданы (а корпорацией ВСМПО-АВИСМА освоено их серийное производство) специализированные сплавы: корпусные – ПТ-3В, 17, 5В, 37 с высоким уровнем прочности (до 800 МПа), машиностроительные – 3М, ПТ-3В, 19, трубные – ПТ-1М, ПТ-7М, ПТ-3В и сплавы для сварочной проволоки – ПТ-7Мсв, 2В. Из этих сплавов изготовлен высокопрочный сферический корпус глубоководных обитаемых подводных аппаратов – батискафов (проект «Русь») водоизмещением 25 т и глубиной погружения до 7 км [12]. Для приливных атомных ТЭС титан обеспечивает гарантированный ресурс оборудования на период до 60 лет, что сопоставимо с закладываемым ресурсом работы ядерных реакторов.

На основе систем $Ti-Al$ и $Ti-Ni$ созданы современные жаропрочные сплавы. В работе [13] показаны основные тенденции и перспективы в области разработки жаропрочных интерметаллидных сплавов на основе эквиаомного гамма-алюминиды титана ($TiAl$), предназначенных для авиационных двигателей и энергетических установок. В работе [14] описана технология получения сплавов на основе никелида титана, легированных гафнием и медью, быстрой закалкой (скорость $10^5 \dots 10^6$ К/с) из расплава. Обнаружено, что, в зависимости от содержания легирующих элементов и скоростей охлаждения, сплавы находились либо в аморфном, либо в аморфнокристаллическом состоянии. В работе [15] показано, что добавки молибдена в сплав $Ti-Ni$ с 4,5 % ниобия препятствуют образованию крупных кристаллов $\beta-Nb$ на межфазных границах, за счет чего предел текучести сплава возрастает с 450 до 600 МПа. При содержании 0,5 % молибдена удлинение сплава достигает 18 % и значительно улучшается эффект памяти формы.

Цирконий. Современные технологии переработки вторичного цирконсодержащего сырья описаны в работ [4]. Мировые мощности по производству металлического циркония оцениваются на уровне 15 тыс. т в год. Основные производители – Франция, Российская Федерация, США, Индия и КНР. Около 80 % производимого металла используется в атомной промышленности, где он является единственно возможным материалом для оболочек ядерного топлива из-за малого поперечного сечения захвата нейтронов и высокой коррозионной стойкости [16]. В работе [17] описана технология получения циркония ядерной чистоты из скрапа отработавших оболочек (сплав $Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe$) методом электролитического рафинирования в расплаве $LiF-KF-ZrF_4$.

Сплав $Zr-1\% Nb$ для АЭС Украины был получен методом вакуумной дуговой плавки трехкомпонентной шихты, содержащей, кроме кальциетермического и йодидного циркония, отходы трубного производства [18]. Микроструктура, механические и антикоррозионные свойства этого сплава находятся на уровне известного российского сплава Э110. В работе [19] описана технология получения в электронно-лучевой гарнизажной установке литых заготовок из сплава $Zr-1\% Nb$ путем переплавки литейных отходов циркония.

Отходы и обороты производства йодидного циркония используют как исходный материал для получения высокочистого циркония методом йодидного рафинирования [20]. Одним из

видов цирконийсодержащих отходов является лом бадделеитокорундовых огнеупоров, который после переработки является ценным сырьем для производства вторичных огнеупоров, используемых для футеровки плавильных агрегатов химической, стекольной и керамической промышленности [21].

Рассеянные редкие металлы. Галлий. В производстве полупроводниковых приборов на основе арсенида и фосфида галлия образуются отходы в виде лома монокристаллических пластин [22]. На основании исследований по влиянию расхода реагентов на показатели спекания и выщелачивания спека разработана и освоена в промышленных условиях гидрометаллургическая технология переработки отходов фосфида и арсенида галлия [23]. В работе [24] приведены результаты испытаний по термическому разложению фосфида галлия в вакуумной печи, применяемой для разложения арсенида галлия. Выявлено, что, в отличие от разложения арсенида галлия, степень разложения его фосфида снижается с увеличением длительности и температуры процесса. Различие результатов предположительно объясняется образованием пленки жидкого галлия на поверхности кристаллов фосфида галлия. В связи с этим уточнены оптимальные условия термического разложения отходов фосфида галлия и внесены изменения в конструкцию вакуумной установки и схему ее работы.

Индий. Технологии извлечения индия из вторичного сырья описаны в работе [22]. Эффективным средством для извлечения и концентрирования целевых ионов металлов из больших объемов технологических растворов являются твердые экстрагенты (ТВЭК). Кроме того, ТВЭК имеют такие важные преимущества перед обычной жидкостной экстракцией, как отсутствие использования растворителей и минимизация затрат за счет низкого потребления реагентов и отсутствия инфраструктуры для обеспечения пожаро- и взрывобезопасности, простота автоматизации и т.д. Тестовые испытания ряда современных ТВЭК производства LEWATIT, импрегнированных ди-2-этилгексилфосфорной кислотой (Д2ЭГФК) и би-2,4,4-триметилпентилфосфорной кислотой (CYANEX 272), показали возможность их использования для селективного извлечения индия из сернокислых индийсодержащих технологических растворов, используя простую сорбционную технику ведения процесса [25].

При изготовлении жидкокристаллических дисплеев (ЖКД) широко используются материалы на основе ИТО (оксидов индия и олова). При

переработке скрапа дисплеев возникает проблема отдельного выделения олова и индия. В работе [26] показано, что из хлоридных или сульфатных растворов можно селективно осаждать олово и индий посредством регулирования pH. Более 99,5 % Sn (IV) осаждается при pH = 3,2, при этом концентрация индия в растворе остается прежней. При pH = 6,9 из раствора осаждаются оба гидроксида.

При растворении в концентрированной соляной кислоте скрапа ЖКД образуется раствор хлоридов индия и олова. В работе [27] изучен процесс цементационного осаждения индиевого порошка алюминием. В качестве оптимального предложен процесс цементации при температуре 60 °С в течение 10 мин. При этом из скрапа 70 % индия извлекается в порошок чистотой 99,8 %.

В патенте [28] предложена конструкция электролизера для извлечения индия из индий-содержащего расплава в виде конденсата из вакуумной печи. Электролизер состоит из обогреваемой анодной ванны, катодной ячейки в виде перфорированного цилиндра, имеющего две диафрагмы, токопровод и закрепленную на нем чашу для сбора извлеченного из расплава индия. В анодную ванну из вакуумной печи поступает конденсат, содержащий свинец, висмут, олово и индий. Катодный цилиндр обтянут диафрагмой из кварцевой ткани, снабжен обечайкой и, размещенной в нижней части, цилиндрической вставкой из электроизоляционного материала. Обечайка и цилиндрическая вставка обтянуты диафрагмой из кварцевой ткани с образованием зазора между двумя диафрагмами величиной 2...5 мм в виде кармана для заливки электролита.

Германий. Новые технологии переработки вторичного редкометалльного сырья с извлечением германия представлены в работе [22]. В основу технологии селективного извлечения германия из скрапа солнечных панелей в работе [29] положено его комплексообразование с катехолом. Выщелачивание скрапа проводится 0,1 М HCl, а жидкостная экстракция катехола – реагентом триоктилфосфин оксид с извлечением германия 81 %.

Теллур. Перспективные технологии извлечения теллура из вторичного редкометалльного сырья приведены в работе [22]. Ежегодно в мире потребляется не более 400 т теллура. Основным потребителем теллура является КНР с объемом 80...100 т, на долю США приходится 50...60 т, Российской Федерации – 10 т [30]. Среди отраслей промышленности крупнейшим

потребителем теллура (более 55 % спроса) остается металлургия, где он используется в качестве легирующей добавки к сплавам черных и цветных металлов. Основным сырьем для производства теллура служат медеэлектролитные шламы, образующиеся при электролитическом рафинировании меди и содержащие до 3,5 % теллура преимущественно в виде соединений с благородными металлами.

Рений. Основными видами вторичного сырья рения являются отходы ренийсодержащих сплавов и отработанные (деактивированные) Al-Pt-Re катализаторы (АПК). В работах [22, 31] приведены данные об эффективных способах регенерации рения из обоих видов отходов. Технология селективного извлечения рения из отработанных АПК включает обжиг, кислотное или щелочное выщелачивание с переводом рения в раствор, ионообменное извлечение рения из растворов с последующим получением высокочистого перрената аммония. Переработка отходов W-Re и Mo-Re сплавов осуществляется методом окислительного обжига с последующей ректификационной очисткой технического гептаоксида рения.

Дополнительным сырьем для производства рениевых лигатур служит сырьевой (первичный) перренат аммония (ПРА). Процесс перераспределения ПРА производства ОАО «Алмалыкский ГК», содержащего 69,3 % рения и примеси P, S, Fe, Si, Mn, Mg, Ni, Al, Mo, Ca, Cu, K, Na, описан в работе [32]. Электролизом содержание примесей снижали до «следов» и получали чистый ПРА, пригодный для получения металлического рениевого порошка методом высокотемпературного восстановления в токе водорода. В этой работе рассмотрена и переработка отходов W-Re, Mo-Re и W-Mo-Re сплавов, а также жаропрочных суперсплавов на основе никеля CMSX-4 и CMSX-10, содержащих, кроме рения (3...6 %), Cr, Co, Mo, W, Ta, Al, Ti, Hf, Ni. Отходы сплавов подвергали анодному растворению в растворах (1...7)М KOH при температуре 40...85 °С, анодной плотности тока 0,7 А/см² с выходом по току 95...98 %. Полученный продукт (перренат калия) пропускали через ионообменную смолу Purolite C 100 и на выходе переводили в ПРА. В работе сделан вывод о том, что переработка ренийсодержащих сплавов может быть осуществлена электрохимически с получением соединения Re (VII) и очисткой его электролизом или ионным обменом без использования распространенного метода жидкостной экстракции.

Как сообщается в работе [33], в Чехии производится переработка отходов суперсплавов

CMSX-4 и CMSX-10 и очистка первичного ПРА, закупаемого в Центральной Азии. Отходы сплавов растворяют в электролитах с переводом рения в раствор. Методами электролиза и ионного обмена получают ПРА с содержанием, в частности калия, менее 20 ppm [34]. Из чистого ПРА получают металлический рениевый порошок. Проведенные исследования показали возможность электрохимической переработки отходов сплава $Re-10\% Ni$ с использованием импульсного электрического тока.

Новые технологии переработки отработанных катализаторов АПРК предложены в патентах [35-37]. Технология, описанная в патенте [35], включает растворение платины и рения соляной кислотой, обработку раствора в две ступени: гидроксидом натрия на первой ступени с образованием частиц $Pt(OH)_4$ и тиосульфатом натрия на второй ступени с образованием частиц ReS_2 . Обработку раствора реагентами выполняют в присутствии в нем целлюлозных волокон с образованием твердых продуктов реакций в виде композиционных материалов, состоящих из целлюлозных волокон с иммобилизованными ими частицами $Pt(OH)_4$ и ReS_2 при их химическом осаждении. Выделение композиционных материалов из жидкой фазы на обоих ступенях обработки раствора выполняют методом напорной флотации.

Технология переработки отработанных катализаторов, предложенная в патенте [36], включает их обжиг, выщелачивание обожженного продукта в кислотной среде и введение в полученную пульпу реагентов для улучшения фильтрации. Затем отделяют нерастворимый остаток от раствора фильтрацией и извлекают из раствора металлы платиновой группы и рений. Перед фильтрацией пульпу обрабатывают водным раствором флокулянта катионного типа на основе полиакриламида. Полученную реакционную смесь выдерживают без перемешивания до разделения твердой и жидкой фаз. Затем отделяют осветленную часть раствора декантацией и в сгущенную пульпу вводят бумажную массу в количестве $10...20\text{ кг/м}^3$ пульпы. Полученную смесь перемешивают и разделяют фильтрацией.

Технология, описанная в патенте [37], включает окислительный обжиг, перколяционное выщелачивание огарка водным раствором окислителя или смеси окислителей с получением ренийсодержащего раствора и нерастворимого остатка, сорбцию рения из ренийсодержащего раствора в отдельном аппарате, сушку нерастворимого остатка, последующее шихтование с флюсами и плавку на металлический коллектор.

При этом перколяционное выщелачивание выполняют при значении ОВП, равном $900...1100\text{ мВ}$, и температуре $50...90\text{ }^\circ\text{C}$ с одновременной сорбцией рения, последующей десорбцией и выделением из десорбата соединения рения или металлического рения. Для плавки нерастворимого остатка в качестве флюсов используют плавиковый шпат, карбонат натрия, натриевую селитру. Плавку выполняют при температуре $1200...1800\text{ }^\circ\text{C}$ на металлический коллектор в несколько стадий, сливая после каждой стадии образовавшийся шлак и проплавливая очередную порцию шихты на коллекторе от предыдущей плавки с выделением сплава платиновых металлов с коллектором.

Легкие редкие металлы. Литий. В последнее десятилетие литий получил ряд важных промышленных применений, особенно в производстве аккумуляторных батарей для электронных устройств и средств передвижения [22]. В связи с этим прогнозируется увеличение потребления лития к 2020 г. на $30...60\%$ [38].

Мировое потребление лития в последние десять лет возрастало в среднем на $5,5\%$ ежегодно, в отдельные годы – на 12 и 18% . Наиболее быстрыми темпами (более 30% в год) возрастал рынок перезаряжаемых батарей для электротранспорта [39]. Литий-ионные батареи широко используются для электротранспортных средств из-за их высокой удельной емкости. В работе [40] рассмотрены основные технологии извлечения компонентов из использованных батарей: кислотное и биовыщелачивание, жидкостная экстракция.

В настоящее время литий-ионные аккумуляторы являются основным видом энергоснабжения электромобилей. В работе [41] представлена технологическая схема извлечения Li , Co , Cu , Ni и Mn из отработанных аккумуляторов, включающая механическое разделение компонентов и дальнейшую гидрометаллургическую переработку электродного шлама. Ее выполняют выщелачиванием в H_2SO_4 с добавкой H_2O_2 , цементацией меди железным порошком, осаждением алюминия и железа нейтрализацией, осаждением марганцевых оксидов, никелевых и кобальтовых солей с последующей кристаллизацией карбоната лития.

Для извлечения лития сорбцией из растворов, образующихся при переработке отработанных литий-ионных аккумуляторов электромобилей, исследованы четыре вида сорбентов: смола Amberlite IR 120, молекулярное сито 13X, алюмосиликат МСМ 41 и активированный уголь [42]. Максимальная емкость по литию выявлена

у смолы *Amberlite IR 120* (20...25 мг/г), также молекулярного сита 13X.

Процесс выщелачивания кобальта и лития из скрапа литий-ионных аккумуляторных батарей органическими кислотами (лимонной, яблочной и аспартовой) в присутствии H_2O_2 изучен в работе [43]. Установлена хорошая растворимость кобальта и лития в лимонной и яблочной кислотах с извлечением их в раствор более чем на 90 %. При этом активный катодный материал $LiCoO_2$ превращается в хелаты кобальта и цитраты лития. Процесс благоприятен с точки зрения экологии, так как не связан с выделением токсичных и парниковых газов.

Технология рециклирования литий-ионных батарей с выделением лития и кобальта в раствор при помощи диализа с биполярной мембраной, соединенного с хелатообразованием, предложена в работе [44]. Как комплексообразователь использовали ЭДТА, которая в растворе с ионами кобальта и лития образовывала комплексные соединения с Co^{2+} при $pH = 4$, в то время как ионы лития Li^+ трудно взаимодействовали с ЭДТА. Электродиализ раствора выполняли в электродиализаторе с тремя ячейками, каждая из которых содержала две ионообменные мембраны и одну биполярную. Под действием электрического поля литий и кобальт направлялись каждый в свою ячейку. Селективность извлечения металлов составляла 99 %.

Биовыщелачивание использованных литий-ионных аккумуляторных батарей проводили бактериями *Thiobacillus ferrooxidans*. Наилучшие результаты были достигнуты при температуре 35 °С, начальной pH в диапазоне 1,5...2,5, концентрации иона железа в растворе, равной 45 г/л, и увеличенной скорости встряхивания раствора. Объем пульпы, инокуляция, добавление серы к выщелачивающему раствору не оказывали влияния на процесс выщелачивания [45].

Технология утилизации отработанных литий-титанатных батарей, основанная на сернокислотном выщелачивании $Li_4Ti_5O_{12}$, предложена в работе [46]. Извлечение титана и лития на уровне 97 % достигается при следующем оптимальном режиме: содержание 4М H_2SO_4 в растворе – 20 % (об.), Т:Ж = 0,025 г/мл, температура 80 °С, продолжительность 4 ч. Далее следует жидкостная экстракция титана с извлечением 99 %. Экстрагент – 30 %-ый раствор первичного амина *N1923* в керосине, соотношение фаз О:В = 2:1, контактное время 10 мин при комнатной температуре. При этом экстрагируется не более 1,4 % лития. Рафинат концентрировали упариванием с 0,74 до 1,11 г/л. Затем осаждали Li_2CO_3

раствором Na_2CO_3 с выходом 85 %. Из органической фазы десорбировали титан раствором 2М H_2SO_4 (98 %) и осаждали порошок TiO_2 крупностью 0,1...0,2 мкм.

Бериллий. Современные технологии извлечения бериллия из вторичного редкометалльного сырья описаны в работе [22]. Низкая плотность ($\rho = 1850 \text{ кг/м}^3$) и высокий модуль упругости ($E = 290 \text{ ГПа}$) обеспечивают бериллию превосходное значение удельного модуля упругости (E/ρ), которое в шесть раз выше, чем у сталей, титановых и алюминиевых сплавов. К недостаткам бериллия следует отнести его сравнительно низкие пластичность и технологичность, а также токсичность при обработке [47].

Кроме традиционных областей применения бериллия в металлургии в виде медно-бериллиевых и алюмо-бериллиевых лигатур, в настоящее время реализуется еще одна (уникальная) сфера применения – облицовка первой стенки вакуумной камеры международного термоядерного экспериментального реактора ИТЭР, который строится во Франции [48]. Для облицовки будут использоваться пластины бериллия от трех производителей: США, К и ФГУП «Базальт» (Российская Федерация). Исходные слитки бериллия поставляет казахстанское АО «УМЗ».

Для комплексной защиты бериллиевых сплавов от окисления и сублимации токсичных паров бериллия в работе [49] предложено двухслойное покрытие, состоящее из пассивирующей пленки и неорганического высокотемпературного жаростойкого слоя. Основное назначение пассивирующей пленки – защита бериллия от окисления на начальных стадиях (400...600 °С) и создание промежуточного слоя, обеспечивающего прочное сцепление покрытия с бериллием и повышение температуростойкости жаропрочного покрытия. Основные требования к двухслойному покрытию: регулирование химических процессов, происходящих на границе разделов «металл - пассивирующая пленка - жаростойкое покрытие»; тщательная подготовка поверхности образцов под пассивирование (химическое или электрохимическое); обязательная термическая обработка пассивирующего слоя в целях повышения защитных свойств пассивной пленки и обеспечения качества сцепления на границах «металл - пассивирующая пленка - жаростойкое покрытие».

Новая технология переработки отходов металлического бериллия и спецкерамики на основе диоксида бериллия с получением соединений бериллия высокой чистоты предложена в патен-

те [50]. При гидрометаллургической переработке отходов образуется раствор фторбериллата аммония (ФБА). Очистка ФБА осуществляется в режиме перекристаллизации методом изменения состава микропримесей. Это изменение достигается при внесении небольших добавок реагента, образующего прочные малорастворимые комплексные соединения с элементами-примесями. В процессе выпаривания эти соединения выделяются вместе с первичными кристаллами ФБА. При последующем растворении кристаллов в условиях повышенного содержания фтора в растворе примеси остаются в осадке, который отфильтровывают. Из фильтрата выпариванием получают вторичные кристаллы ФБА высокой

чистоты – исходный материал для получения металлического бериллия.

Заключение. Для переработки вторичного редкометалльного сырья в настоящее время используют новейшие как гидрометаллургические (выщелачивание и биовыщелачивание, химическое осаждение, цементация, экстракция, сорбция, ионный обмен, электролиз и электродиализ), так и пирометаллургические (обжиг, термическое разложение, высокотемпературное восстановление, плавка) технологии, позволяющие селективно или коллективно извлекать редкие металлы в виде химических соединений или элементарном виде.

Библиографический список

1. **Колобов, Г. А.** Вторичные редкие металлы (тугоплавкие, редкоземельные, радиоактивные) [Текст] / Г. А. Колобов. – Запорожье : ЗГИА, 2016. – 244 с. – Библиогр.: с. 215-244. – 300 экз. – ISBN 978-617-685-020-5.
2. **Лайнер, Ю. А.** Получение молибденсодержащих продуктов при комплексной переработке отработанных катализаторов гидроочистки [Текст] / Ю. А. Лайнер, С. П. Перехода, Б. Г. Балмаев и др. // Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР: труды науч.-практ. конф. – Екатеринбург, 03-05.06.2015 г. – С. 576-581. – Библиогр.: с. 581.
3. **Haragobinda, S.** An integrated sequential biological leaching process for enhanced recovery of metals from de-coked spent petroleum refinery catalyst: A comparative study [Text] / S. Haragobinda, S. Sradhanjali, B. Kyle etc. // Int. J. Miner. Process. – 2015. – 134. – Pp. 66-73. – Bibliog.: p. 73.
4. **Елютин, А. В.** Вторичные тугоплавкие редкие металлы (цирконий, гафний, ванадий, ниобий, тантал) [Текст] / А. В. Елютин, Г. А. Колобов, С. И. Давыдов, К. А. Печерица. – Запорожье : Просвіта, 2012. – 120 с. – Библиогр.: с. 103-119. – 120 экз. – ISBN 978-966-653-318-3.
5. **Mazurek, K.** Recovery of vanadium, potassium and iron from a spent vanadium catalyst by oxalic acid solution leaching, precipitation and ion exchange processes [Text] / K. Mazurek // Hydrometallurgy. – 2013. – Vol. 134-135. – P. 26-31. – Bibliog.: p. 31.
6. **Рожко, В. В.** Производство металлических ниобия и тантала: обзорная информация. [Текст] / В. В. Рожко. – М. : ВНИИМ, 2013. – Вып. 1. – 87 с. – Библиогр. с. 85-87.
7. **Уполовникова, А. Г.** Новые технологические решения для переработки металлоотходов рафинирования черного ниобия [Текст] / А. Г. Уполовникова, Л. Ю. Удоева, В. М. Чумарев // Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР: труды науч.-практ. конф. – Екатеринбург, 03-05.06.2015 г. – С. 588-590. – Библиогр.: с. 590.
8. **Глуценко, Ю. Г.** Вопросы технологии и экономики переработки техногенного сырья для получения пентаоксида тантала [Текст] / Ю. Г. Глуценко, А. А. Копьрин, А. В. Нечаев / 19-й Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тезисы докладов. – Волгоград, 25-30.09.2011 г. – Т. 3. – С. 453.
9. **Колобов, Г. А.** Титан вторичный. Часть 1 [Текст] / Г. А. Колобов, В. И. Пожуев, В. В. Тэлин. – Запорожье : ЗГИА, 2006. – 124 с. – Библиогр.: с. 113-123. – 300 экз. – ISBN 966-7101-81-9.
10. **Колобов, Г. А.** Титан вторичный. Часть 2 [Текст] / Г. А. Колобов, В. И. Пожуев, В. В. Тэлин. – Запорожье : ЗГИА, 2007. – 126 с. – Библиогр.: с. 107-124. – 300 экз. – ISBN 978-966-7101-88-6.
11. **Хазанов, Л.** 12-я Международная конференция «Титан-2014 в СНГ» [Текст] / Л. Хазанов. – Н. Новгород, 25-28.05.2014 г. // Металлоснабжение и сбыт. – 2014. – С. 126-128.
12. **Корпорация ВСМПО-АВИСМА:** индустриальное применение титановой продукции [Текст] // Металл Евразии. – 2015. – № 3. – С. 74-77. – Библиография отсутствует.
13. **Ночовная, Н. А.** Современные жаропрочные сплавы на основе гамма-алюминиды титана: перспективы разработки и применения [Текст] / Н. А. Ночовная, П. В. Панин, А. С. Кочетков, К. А. Боков // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2014. – № 7. – С. 23-27. – Библиогр.: с. 27.
14. **Кунцевич, Т. Э.** Микроструктура и свойства сплавов на основе никелида титана, полученных быстрой закалкой из расплава [Текст] / Т. Э. Кунцевич, А. В. Пушкин, В. Г. Пушкин // Письма в ЖТФ. – 2014. – Т. 40, № 10. – С. 88-94. – Библиогр.: с. 94.
15. **Haichang, J.** Effect of Mo addition on the microstructure and properties of TiNiNb alloy [Text] / J. Haichang, C. Ying, S. Hongding etc. // Acta met. sin. – 2014. – Vol. 27, No. 2. – Pp. 217-222. – Bibliog.: p. 222.

16. **Ремизова, Л.** Циркон: от избытка к дефициту [Текст] / Л. Ремизова // *Металл Евразии*. – 2014. – № 6. – С. 56-59. – Библиогр.: с. 59.
17. **Kyoung Tae, P.** Purification of nuclear grade Zr scrap as the high purity dense Zr deposits from Zirio scrap by electrorefining in LiF-KF-ZrF₄ molten fluorides [Text] / P. Kyoung Tae, L. Tae Hyuk, J. Nam Chan etc. // *J. Nucl. Mater.* – 2013. – Vol. 436, No. 1-3. – Pp. 130-138. – Bibliog.: p. 138.
18. **Ажажа, В. М.** Сплав цирконий-ниобий для АЭС Украины [Текст] / В. М. Ажажа, Б. В. Борц, И. Н. Бутенко и др. // *Все материалы. Энциклопед. справочник* – 2012. – № 8. – С. 34-42. – Библиогр.: с. 42.
19. **Ладохин, С. В.** Использование литейных отходов циркония для выплавки сплава системы Zr-1Nb в электронно-лучевой гарнисажной установке [Текст] / С. В. Ладохин, Н. И. Левицкий, Т. В. Лапшук // *Процессы литья*. – 2014. – № 4. – С. 73-78. – Библиогр.: с. 78.
20. **Лавриков, С. А.** Автоматизация процесса получения высокочистого циркония из отходов и оборотов производства в промышленных печах СКБ-5025 и аппаратах Ц-40М [Текст] / С. А. Лавриков, М. Л. Коцарь, А. О. Лapidус и др. // *Вопросы атомной науки и техники* – 2014. – № 2. – С. 89-96. – Библиогр.: с. 96.
21. **Соколов, В. А.** Цирконийсодержащие отходы и их использование [Текст] / В. А. Соколов // *Вестник МГОУ. Серия техн. и технол.* – 2013. – № 3. – С. 19-22. – Библиогр.: с. 22.
22. **Колобов, Г. А.** Вторичные рассеянные и легкие редкие металлы [Текст] / Г. А. Колобов. – Запорожье : ЗГИА, 2014. – 234 с. – Библиогр.: с. 205-233. – 300 экз. – ISBN 978-617-685-001-4.
23. **Дьяков, В. Е.** Разработка и освоение технологии переработки фосфид-арсенидных отходов галлия [Текст] / В. Е. Дьяков // *Цветная металлургия*. – 2014. – № 2. – С. 66-71. – Библиогр.: с. 71.
24. **Дьяков, В. Е.** Разработка и освоение вакуумной переработки отходов фосфида галлия [Текст] / В. Е. Дьяков // *Цветная металлургия*. – 2015. – № 1. – С. 46-52. – Библиогр.: с. 52.
25. **Усольцев, А. В.** Извлечение индия твердыми экстрагентами из промрастворов [Текст] / А. В. Усольцев / *Создание высокоэффективных производств на предприятиях горно-металлургического комплекса: доклады междунар. науч.-практ. конф.* - В. Пышма, 03-04.09.2013. – Екатеринбург: 2013. – С. 144-145.
26. **Kazuya, K.** Выделение индия и олова из водных растворов посредством их нейтрализации [Text] / K. Kazuya, T. Mikiya // *Rept. Chiba Inst. Technol.* – 2014. – No. 61. – Pp. 37-40. – Bibliog.: p. 40.
27. **Lee, S.** Recovery of indium powders from indium chloride solutions by cementation [Text] / S. Lee, G.H. Kim, S.S. Ryu, H.S. Hong // *Can. Met. Quart.* – 2014. – Vol. 53, No. 2. – Pp. 232-239. – Bibliog.: p. 239.
28. **Пат. 2490375 Российская Федерация, МПК С 25 В 9/04.** Электролизер для извлечения индия из индийсодержащего расплава в виде конденсата из вакуумной печи / Б. Н. Дьяков. – № 2012128709/02. – Заявл. 09.07.2012, опублик. 20.08.2013.
29. **Keisuke, K.** Recovery of germanium from waste solar panels using ion-exchange membrane and solvent extraction [Text] / K. Keisuke, O. Shin-ichiro, M. Shintaro etc. // *Miner. Eng.* – 2014. – Vol. 55. – Pp. 181-185. – Bibliog.: p. 185.
30. **Резцова, Л.** Выгодный попутчик меди [Текст] / Л. Резцова // *Металл Евразии*. – 2013. – № 6. – С. 46-47. – Библиография отсутствует.
31. **Почтарев, А. Н.** Селективное извлечение рения из различных видов вторичного сырья [Текст] / А. Н. Почтарев, М. В. Истрашкина, В. С. Калимулин, В. Е. Карцев / *Рений. Научные исследования, технологические разработки, промышленное применение: материалы междунар. науч. – практ. конф.* – Москва, 21-22.03.2013 г. – С. 58-59.
32. **Гуро, В. П.** Переочистка перрената аммония и извлечение рения из отходов ренийсодержащих сплавов [Текст] / В. П. Гуро, А. А. Белов / *Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр: материалы 11-й междунар. конф.* – Москва-Усть-Каменогорск, 17-21.09.2012 г. – С. 165-166.
33. **Гуро, В. П.** Переработка отходов ренийсодержащих сплавов с получением чистого перрената аммония [Текст] / В. П. Гуро, П. Ю. Штырлов // *Цветная металлургия*. – 2013. – № 6. – С. 52-57. – Библиогр.: с. 57.
34. **Шакирова, Д. Т.** Электрохимическая переработка ренийсодержащих сплавов на основе никеля с использованием импульсного тока [Текст] / Д. Т. Шакирова / *Наукоемкие химические технологии* – 2013: тезисы докладов 5-й молодежной науч.-техн. конф. – Москва, 01-02.11.2013 г. – С. 122.
35. **Пат. 2493276 Российская Федерация, МПК С 22 В 11/00 (2006.01), С 22 В 61/00 (2006.01), С 22 В 3/44 (2006.01).** Способ переработки отработанных платинорениевых катализаторов / Л. А. Мазитов, А. Н. Финатов, И. Л. Финатова. – № 2012127146/02. – Заявл. 29.06.2012, опублик. 20.09.2013.
36. **Пат. 2490342 Российская Федерация, МПК С 22 В 11/00 (2006.01), С 22 В 61/00 (2006.01).** Способ переработки дезактивированных катализаторов на носителях из оксида алюминия, содержащих металлы платиновой группы и рений / В. Д. Ильяшевич, С. Н. Мамонов. Заявитель и патентообладатель ОАО «Красноярский завод цветных металлов имени В. Н. Гулидова». – № 2012121804/02. – Заявл. 25.05.2012, опублик. 20.08.2013.
37. **Пат. 2525022 Российская Федерация, МПК С 22 В 11/00 (2006.01), С 22 В 61/00 (2006.01), С 22 В 3/04 (2006.01), С 22 В 7/00 (2006.01).** Способ извлечения рения и платиновых металлов из отработанных катализаторов на носителях из оксида алюминия / В. С. Сонькин, С. В. Ковалев, Е. Г. Сидин. Заявитель и патентообладатель ОАО Приокский завод цветных металлов – № 2013118620/02. – Заявл. 23.04.2013, опублик. 16.08.2014.

38. **Talens, P. L.** Lithium: Sources, Production, Uses, and Recovery Outlook [Text] / P. L. Talens, M. G. Villalba, R. U. Ayres // JOM: J. Miner., Metals and Mater. Soc. – 2013. – Vol. 65, No. 8. – Pp. 986-996. – Bibliog.: p. 996.
39. **Зуева, Т. И.** Литий. Минерально-сырьевая база и перспективы развития мирового рынка [Текст] / Т. И. Зуева // Повышение инвестиционной привлекательности комплексных редкометалльных месторождений с целью подготовки их к лицензированию и освоению: материалы Всерос. науч. практ. конф. – Москва, 24-25.04.2014 г. – С. 20-21.
40. **Chagnes, A.** A brief review on hydrometallurgical technologies for recycling spent lithium-ion batteries [Text] / A. Chagnes, B. Pospiech // J. Chem. Technol. And Biotechnol. – 2013. – Vol. 88, No. 7. – Pp. 1191-1199. – Bibliog.: p. 1199.
41. **Honggang, W.** Innovative recycling of Li-based electric vehicle batteries [Text] / W. Honggang, F. Bernd // Erzmetall. – 2013. – Vol. 66, No. 3. – Pp. 161-167. – Bibliog.: p. 167.
42. **Lemaire, J.** Lithium recovery from aqueous solution by sorption/desorption [Text] / J. Lemaire, L. Svecova, F. Lagallarde etc. // Hydrometallurgy. – 2014. – Vol. 143. – Pp. 1-11. – Bibliog.: p. 11.
43. **Li, L.** Recovery of metals from spent lithium-ion batteries with organic acids as leaching reagents and environmental assessment [Text] / L. Li, J. B. Dunn, X.X. Xiao etc. // J. Power Sources. – 2013. – Vol. 233. – Pp. 180-189. – Bibliog.: p. 189.
44. **Iizuka, A.** Separation of lithium and cobalt from waste lithium-ion batteries via bipolar membrane electro dialysis coupled with chelation [Text] / A. Iizuka, Y. Yamashita, H. Nagasawa etc. // Separ. And Purif. Technol. – 2013. – Vol. 113. – Pp. 33-41. – Bibliog.: p. 41.
45. **Xiaorong, D.** Оптимизация условий биовыщелачивания использованных литиево-ионных батарей бактерией Thiobacillus ferrooxidans. [Text] / D. Xiaorong, Z. Guisheng, L. Zhuo, L. Lei // Huanjing huaxue = Environ. Chem. – 2012. – Vol. 31, No. 9. – Pp. 1381-1386. – Bibliog.: p. 1386.
46. **Wenjiang, T.** Recovery of Ti and Li from spent lithium titanate cathodes by a hydrometallurgical process [Text] / T. Wenjiang, C. Xiangping, Z. Tao etc. // Hydrometallurgy. – 2014. – Vol. 147-148. – Pp. 210-216. – Bibliog.: p. 216.
47. **Каськов, В. С.** Бериллий – конструкционный материал для многофазовой космической системы [Текст] / В. С. Каськов / Труды ВИАМ : сборник статей. – М. : 2014. – С. 25-38. – Библиогр.: с. 38.
48. **Семенов, А.** Бериллий раскрывает свой потенциал [Текст] / А. Семенов, Г. Николаев, В. Матясова и др. // Металл Евразии. – 2014. – № 6. – С. 28-32. – Библиогр.: с. 32.
49. **Розененкова, В. А.** Комплексная защита бериллиевых сплавов от окисления и сублимации токсичных паров бериллия [Текст] / В. А. Розененкова, С. С. Солнцев, Н. А. Миронова / Труды ВИАМ : сборник статей. – М. : 2014. – С. 50-54. – Библиогр.: с. 54.
50. **Пат. 2493101 Российская Федерация, МПК С 01 F 3/00 (2006.01).** Способ переработки отходов металлического бериллия и спецкерамики на основе оксида бериллия / В. Е. Матясова, М. Л. Коцарь, В. И. Никонов, А. Н. Борсук. Заявитель и патентообладатель АО «ВНИИХТ» – № 2012120267/05. – Заявл. 16.05.2012, опубл. 20.09.2013.

Стаття надійшла до редакції 01.11.2016 р.
Рецензент, проф. В.С. Ігнат'єв