

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи

Тарганов Игорь Евгеньевич

**Сорбция рения и кобальта при комплексной переработке
шлифотходов никелевых суперсплавов**

2.6.8 Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва – 2024

Работа выполнена на кафедре технологии редких элементов и наноматериалов на их основе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Трошкина Ирина Дмитриевна, профессор кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Герман Константин Эдуардович, заведующий лабораторией химии технеция федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук

кандидат технических наук
Соловьев Алексей Александрович, начальник технологической лаборатории научно-исследовательского отдела гидрометаллургических технологий акционерного общества «Ведущий проектно-исследовательский и научно-исследовательский институт промышленной технологии»

Ведущая организация: Акционерное общество «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии»

Защита состоится «24 мая 2024 г. в 15-00 часов на заседании диссертационного совета РХТУ 2.6.04 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» по адресу: 125480 г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1, конференц-зал имени академика В.А. Легасова ИМСЭН-ИФХ.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре и на официальном сайте федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»
https://www.muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/.

Автореферат диссертации разослан «_____» _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета РХТУ.2.6.04
кандидат технических наук, доцент

М.А. Вартамян

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертационной работы обусловлена необходимостью обеспечения сырьевой базы Российской Федерации критически важным редким металлом – рением, который применяется при производстве специальных жаропрочных сплавов для авиакосмической отрасли, производстве катализаторов риформинга в нефтеперерабатывающей промышленности, электронике. При прогнозной потребности России в 22 т/г к 2032 г., отсутствии на ее территории традиционных сырьевых источников первичного рения – молибденовых и медных сульфидных руд и зависимости от импортных поставок становится более востребованной переработка вторичного рениевого сырья. Поскольку ~80 % рения используется в виде суперсплавов, объем отходов при изготовлении или утилизации изделий из них значителен.

Наибольшее распространение получили суперсплавы на основе никеля, в которых кобальт – второй по массовой доле элемент. Исторически важным сектором его потребления было их производство. В настоящее время основное потребление кобальта (70 %, 2022 г.) связано с изготовлением для автомобильной промышленности литий-ионных аккумуляторных батарей с катодным материалом кобальтом.

Экономика замкнутого цикла требует создания и оптимизации уже существующих технологий переработки вторичного сырья. Поскольку рений и кобальт востребованы на рынке и имеют высокую стоимость, то выделение их из отходов актуально.

Степень разработанности темы. Имеющиеся технологические схемы извлечения рения и других металлов из отходов суперсплавов, разработанные в ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН (Палант А.А., Брюквин А.М., Левин А.М.), Кольском научном центра РАН (Касиков А.Г., Петрова А.М.), АО «Институт «Гинцветмет» (Гедгагов Э.И.), ИОНХ АН РУз (Гуро В.П.), ИМиО Республика Казахстан (Агапова Л.Я., Абишева З.С.), основаны на анодном разложении кусковых отходов и гидрометаллургических методах извлечения и разделения металлов из образующихся растворов, в основном, жидкостной экстракции.

Наряду с кусковыми отходами при полировании заготовок лопаток турбин образуются шлифотходы, которые целесообразно растворять без применения электрохимического метода. Поскольку экстракция – пожаровзрывоопасный процесс, актуально использование вместо нее сорбции. Сведения по сорбционному извлечению рения и других металлов из растворов выщелачивания шлифотходов суперсплавов на основе никеля с использованием ионитов, углеродных материалов, импрегнатов и ТВЭКСов практически отсутствуют.

Цель работы – сорбционное извлечение рения и кобальта при комплексной переработке шлифотходов рений-никелевого суперсплава.

Задачи работы:

1. Установление основных закономерностей окислительного выщелачивания рения растворами минеральных кислот из шлифотходов рений-никелевого суперсплава.

2. Получение сорбционных характеристик экстрагентосодержащих материалов при извлечении рения из растворов комплексной переработки отходов рений-никелевого суперсплава.

3. Определение условий сорбции кобальта из солянокислых растворов анионитами различного состава и его отделения от никеля.

4. Проведение укрупненных лабораторных испытаний комплексообразующего сорбента ТВЭКС-ДИДА для извлечения рения и слабоосновного анионита Indion 850 для извлечения кобальта из солянокислых растворов выщелачивания шлифотходов рений-никелевого суперсплава с получением перрената аммония и оксида кобальта.

Научная новизна диссертационной работы.

1. Впервые изучены сорбционно-десорбционные характеристики комплексообразующего ионита ТВЭКСа-ДИДА, содержащего диизододециламин, и макропористого анионита марки Indion 850 с функциональными группами третичных и четвертичных аминов при извлечении рения и кобальта, соответственно, из растворов комплексной переработки шлифотходов никелевых суперсплавов.

2. Определены кинетические характеристики сорбции рения ТВЭКСом-ДИДА из раствора выщелачивания рения при комплексной переработке шлифотходов никелевых суперсплавов: время полусорбции – $9,90 \cdot 10^2$ с, константа скорости – $6,70 \cdot 10^{-3}$ г·мг⁻¹·мин⁻¹, эффективный коэффициент диффузии – $7,57 \cdot 10^{-12}$ м²/с.

3. Определены кинетические характеристики сорбции кобальта при температуре 70 °С из модельного раствора выщелачивания цветных металлов из шлифотходов никелевых суперсплавов с помощью макропористого анионита марки Indion 850 с функциональными группами третичных и четвертичных аминов: время полусорбции – $2,64 \cdot 10^3$ с, константа скорости – $6,97 \cdot 10^{-5}$ г·мг⁻¹·мин⁻¹, эффективный коэффициент диффузии – $2,56 \cdot 10^{-12}$ м²/с.

Теоретическая и практическая значимость работы.

1. Определены оптимальные условия окислительного выщелачивания рения растворами соляной кислоты из шлифотходов рений-никелевого суперсплава.

2. Показана возможность количественного извлечения рения комплексообразующим сорбентом ТВЭКС-ДИДА и кобальта макропористым анионитом Indion 850 из солянокислых растворов комплексной переработки шлифотходов рений-никелевого суперсплава.

3. Предложена блок-схема сорбционного извлечения рения и кобальта при комплексной переработке шлифотходов рений-никелевого суперсплава.

4. Проведены укрупненные лабораторные испытания сорбционного извлечения рения и кобальта из солянокислых растворов выщелачивания шлифотходов рений-никелевого суперсплава с получением продуктов: перрената аммония и оксида кобальта, что позволяет рекомендовать выбранные в работе сорбенты для комплексной переработки шлифотходов рений-никелевых суперсплавов.

Методология и методы исследований. Методологическая основа диссертации представлена анализом современной научной литературы и общепринятыми методами проведения лабораторных экспериментов. В работе для анализа растворов применяли методы титриметрии, фотометрии, масс-спектрометрии; для изучения свойств сорбентов – ИК-Фурье спектрометрию.

Положения, выносимые на защиту:

1. Закономерности окислительного выщелачивания рения растворами минеральных кислот из шлифотходов рений-никелевого суперсплава.
2. Сорбционные характеристики ионитов при извлечении рения и кобальта из растворов комплексной переработки отходов рений-никелевого суперсплава.
3. Результаты математической обработки равновесных, кинетических и динамических данных по сорбции рения и кобальта выбранными материалами (ТВЭКСом-ДИДА и анионитом Indion 850, соответственно) из солянокислых растворов выщелачивания шлифотходов рений-никелевого суперсплава.
4. Результаты укрупненных лабораторных испытаний сорбции рения и кобальта из солянокислых растворов выщелачивания шлифотходов рений-никелевого суперсплава с получением перрената аммония и оксида кобальта.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на Международных конгрессах молодых ученых по химии и химической технологии МКХТ (Москва, 2019 г., 2021 г., 2022 г., 2023 г.), VI и VII Всероссийских конференциях с международным участием «Техническая химия. От теории к практике» (Пермь, 2019 г., 2022 г.), XIX Всероссийской конференции-конкурсе студентов и аспирантов «Актуальные проблемы недропользования» (Санкт-Петербург, 2021), 1 и 2-ой международных научно-практических конференциях «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение», Сажинские чтения (Москва, 2021 г., 2022 г.), Республиканской научно-практической конференции с международным участием «Инновационные технологии переработки минерального и техногенного сырья химической, металлургической, нефтехимической отраслей и производства строительных материалов» (Ташкент, Республика Узбекистан, 2022 г.), VI международная научная конференция «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва, 2022 г.), XX Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2023 г.).

Личный вклад автора. Автор работы принимал непосредственное участие в планировании, постановке методик эксперимента, аналитическом контроле содержания цветных и редких элементов, выборе выщелачивающих агентов, сорбентов, изучении их характеристик и проведении лабораторных испытаний выщелачивания рения из шлифотходов, сорбции рения и кобальта, подготовке и оформлении материалов исследований для публикации в научных изданиях и представлении результатов исследований в виде докладов на конференциях.

Исследовательская работа проведена в течение обучения в очной аспирантуре в период 2020–2024 гг. в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 17 научных работ, в том числе в изданиях из перечня ВАК – 1 статья, в журналах, входящих в базы данных научного цитирования Scopus – 2 статьи, в материалах и тезисах конференций – 13.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы, Работа изложена на 160 страницах машинописного текста, содержит 32 таблицы, 62 рисунка. Список литературы включает 141 работу отечественных и зарубежных авторов.

Обоснованность научных положений и выводов и достоверность полученных данных базируется на применении комплекса современных методов исследований (фотометрии, масс-спектрометрии, ИК-Фурье спектрометрии и др.), результаты которых подтверждают и взаимно дополняют, а также согласованностью результатов с результатами других авторов.

Автор выражает благодарность АО «Галион» за предоставление образцов шлифотходов и ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева за помощь в выполнении анализов продуктов физико-химическими методами.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность рассматриваемой проблемы, сформулированы цель и задачи работы, положения, выносимые на защиту, определены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, приведены сведения об апробации работы.

В **литературном обзоре (глава 1)** осуществлен анализ данных, отражающих современное состояние работ по комплексной переработке вторичного ренийевого сырья, который показал, что для извлечения рения и других ценных компонентов используются электрохимические, экстракционные и другие гидрометаллургические методы, при этом информация по сорбционному выделению рения из отходов суперсплавов ограничена, а иониты, селективные на рений, в настоящее время в Российской Федерации не выпускаются.

В **методической части (глава 2)** дана характеристика используемых материалов и реактивов, описаны основные методы проведения анализов и исследований, приведены уравнения для математической обработки экспериментальных данных по растворению и сорбции. Анализ рения и кобальта в модельных растворах осуществляли фотометрическим методом с использованием концентрационного фотоэлектрического фотометра КФК-3М (Россия), никеля в технологических растворах – титриметрическим методом с использованием мурексида, рения – методом ICP-MS (масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой iCAP-Qc фирмы Thermo Fisher Scientific (США). Концентрацию кислоты определяли с помощью потенциометра «Иономер универсальный ЭВ-74» или

pH-метра «SevenEasy pH» (компания «Mettler Toledo»). При изучении динамических характеристик материалов отбор проб осуществляли с помощью универсального коллектора фракций Eldex R (U-200) (США). ИК-спектры сорбентов снимали с использованием ИК-Фурье спектрометра Nicolet 380 (Thermo Scientific, США) в области 4000-400 см⁻¹.

В работе использовали отходы механической подготовки (шлифотходы) изделий из суперсплава ЖС-32 на основе никеля следующего элементного состава, мас. %: 1,84 Re; 6,7 Co; 6,17 W; 0,6 Al; 4,75 Cr; 2,00 Ta; 1,04 Nb; 1,89 Mo; 47,50 Ni.

Ниже приведены результаты ситового анализа шлифотходов:

Класс	+2	-2	+1,2	-1,2	+1	-1	+0,5	-0,5	+0,1	-0,1	+0,071	-0,071
крупности, мм												
Выход, мас. %	3,1		0,7		2,0		1,1		24,7		19,2	49,2

В экспериментах использовали фракцию шлифотходов -0,071 мм с наибольшим выходом (49,2 мас. %).

Для сорбции рения и кобальта применяли сорбенты различного типа, основные характеристики некоторых из них представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристики сорбционных материалов

Сорбент	Тип матрицы	Тип сорбента	Дисперсность рабочей фракции, мм	ПОЕ по Сl-иону, мг-экв/г	Функциональные группы
Lewatit MP 800	Гелевая	Сильно-основной	0,6–0,7	1,0	Четвертичный аммоний
Axionit VPA G.2.4			0,8–2,0	4,0	Пиридиниевые
Indion 850	Макропористая	Слабо-основной	0,32–1,25	1,5	Третичный амин и четвертичный аммоний
ТВЭКС-ДИДА		Комплексообразующий	0,4-0,6	–	Диизододецил-амин

В главе 3 представлены результаты по выбору выщелачивающего агента и условий проведения выщелачивания для извлечения рения и никеля из шлифотходов ренийсодержащего суперсплава. В качестве выщелачивающего агента использовали минеральные кислоты – соляную и серную, в том числе, в присутствии окислителя – пероксида водорода (30 %). В агитационном режиме исследована возможность окислительного выщелачивания рения из шлифотходов в присутствии соляной кислоты. Процесс осуществляли в двух вариантах: в первом – шлифотходы контактировали с раствором соляной кислоты при температуре ~100 °С, после охлаждения раствора выщелачивания в него добавляли раствор пероксида водорода; во втором – выщелачивание проводили с применением раствора соляной кислоты с порционным добавлением раствора пероксида водорода. Наибольшее значение степени извлечения

рения (91,0 %) достигнуто при выщелачивании, осуществляемому по первому варианту, в следующих условиях: начальная концентрация соляной кислоты – 8 М, соотношение фаз шлифотход : HCl – 1 : 100 (г : мл), мольное соотношение добавляемых реагентов HCl : H₂O₂ – 2,7 : 1,0.

При выщелачивании раствором серной кислоты (3М) (соотношение фаз 1 : 10, температура 85 °С, время – 3 ч) степень извлечения никеля в раствор составила ~99 %, рений практически не выделяется. Изучена кинетика выщелачивания никеля в диапазоне температур 55–85 °С, значение $E_{акт}$, рассчитанное с использованием уравнения Аррениуса, составило $47,5 \pm 0,5$ кДж/моль, что указывает протекание процесса в кинетической области и согласуется с результатами математической обработки кинетических данных.

При использовании раствора соляной кислоты (6М) (соотношение фаз 1 : 50, температура 70 °С, время – 10 ч) извлекается 82,2 % никеля. Изучение кинетики выщелачивания никеля раствором соляной кислоты (6 М) при температуре 70 °С и соотношении фаз шлифотход : раствор, равном, 1 : 50 (г : мл) (рисунок 1) показало, что равновесие наступает через ~10 ч.

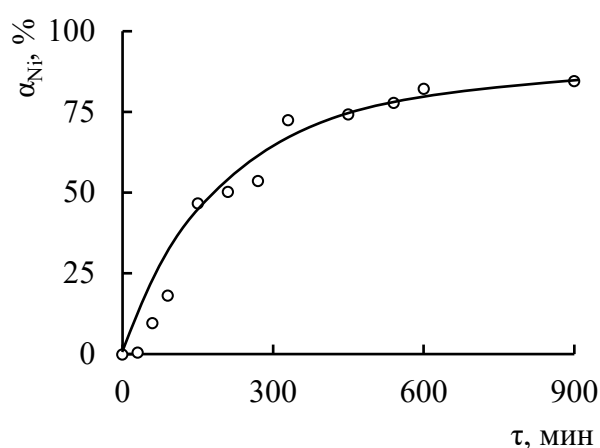


Рисунок 1 – Зависимость степени выщелачивания Ni солянокислым раствором (6М) при температуре 70 °С от времени

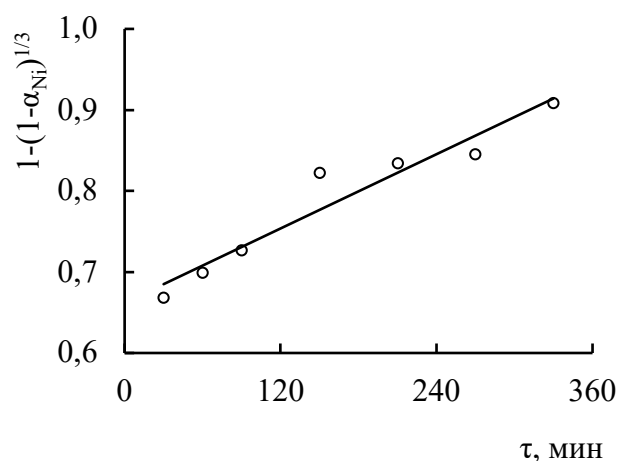


Рисунок 2 – Линейризация кинетических данных выщелачивания Ni солянокислым раствором (6М) при температуре 70 °С по уравнению «сжимающейся сферы»

Кинетические данные выщелачивания никеля из шлифотходов с высоким коэффициентом детерминации R^2 (0,933) линейризуются по уравнению «сжимающейся сферы» (рисунок 2), что указывает на протекание процесса в кинетической области реагирования. Это подтверждается значением показателя n – 1,56 при обработке данных по уравнению Казеева–Ерофеева (таблица 2).

При последующем контакте твердого остатка, образующегося при выщелачивании никеля, с 30 % раствором H₂O₂ извлекается ~99 % рения.

Таблица 2 – Кинетические характеристики выщелачивания рения из твердого остатка солянокислого выщелачивания никеля и никеля из шлифотходов, полученные при использовании различных моделей

Элемент	Уравнение «сжимающейся сферы»		Уравнение Гинстлинга–Броунштейна		Уравнение Казеева–Ерофеева	
	$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k\tau$		$1 - (2/3)\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = k\tau$		$\ln(-\ln(1 - \alpha)) = n \ln \tau + \ln k_\tau$	
Ni	$k \cdot 10^4$, мин ⁻¹	R^2	$k \cdot 10^4$, мин ⁻¹	R^2	n	R^2
	8	0,933	3	0,883	1,56	0,849
Re	$k \cdot 10^2$, мин ⁻¹	R^2	$k \cdot 10^3$, мин ⁻¹	R^2	n	R^2
	1,2	0,488	4,7	0,986	0,9	0,958

Исследование кинетики выщелачивания рения пероксидом водорода из твердого остатка солянокислого выщелачивания никеля из шлифотходов в присутствии соляной кислоты (рисунок 3) свидетельствует о извлечении рения за время, равное ~1 ч.

Кинетические данные по окислительному выщелачиванию рения из твердого остатка выщелачивания никеля с большим коэффициентом детерминации R^2 (0,986) линейризуются при использовании уравнения Гинстлинга–Броунштейна (рисунок 4), описывающего процессы в диффузионной области реагирования.

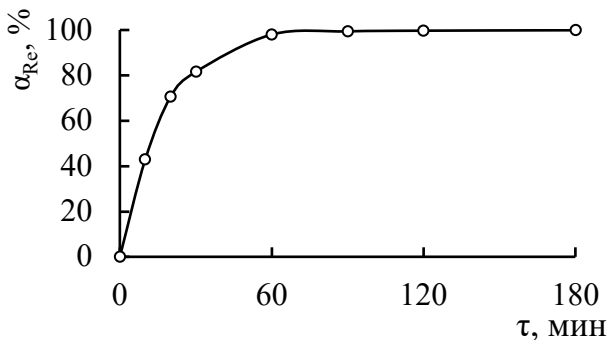


Рисунок 3 – Зависимость степени выщелачивания Re пероксидом водорода (30 %) в присутствии соляной кислоты (2М) от времени

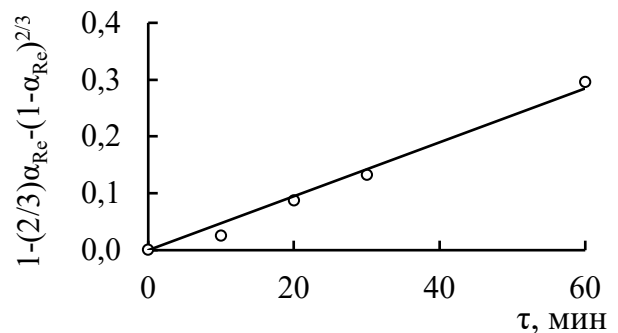


Рисунок 4 – Линейризация кинетических данных окислительного выщелачивания Re из концентрата по модели Гинстлинга–Броунштейна

Значение показателя n при обработке данных по уравнению Казеева–Ерофеева, составило менее 1, что подтверждает предположение о лимитировании процесса диффузией пероксида водорода в твердом концентрате.

В главе 4 представлены результаты по сорбционному извлечению рения с использованием материалов с подвижной фазой экстрагента на основе алкиламинов из растворов окислительного выщелачивания рения из шлифотходов. Относительно высокое содержание рения в этих растворах (>1 г/л) предполагает осуществление экстракционного передела, однако высокие требования пожаровзрывобезопасности, предъявляемые к

экстракционным производствам, оказывают влияние на выбор в пользу использования сорбционных материалов с подвижной фазой экстрагента.

Методом переменных объемов получена изотерма сорбции рения ТВЭКСом-ДИДА, а также построена ее анаморфоза в координатах Ленгмюра (рисунки 5 и 6, соответственно).

Обработка данных изотермы по уравнению Ленгмюра позволила определить константу сорбционного равновесия, значение которой составило 0,026 мл/г.

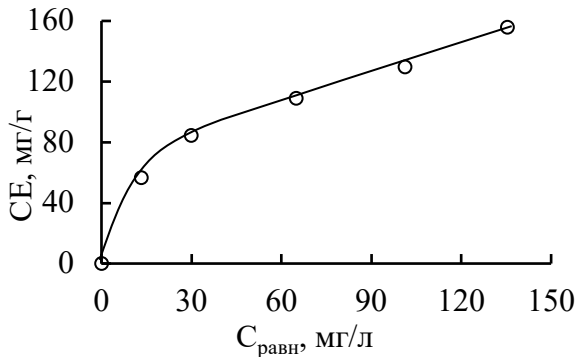


Рисунок 5 – Изотерма сорбции рения ТВЭКСом-ДИДА

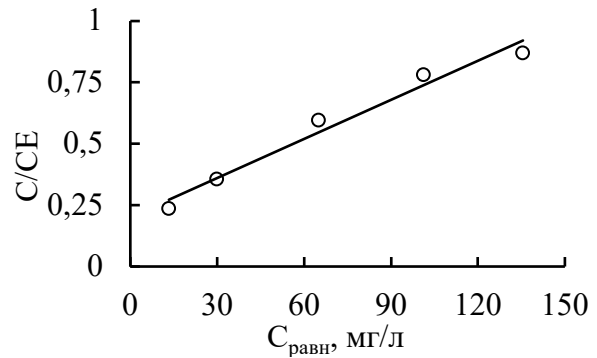


Рисунок 6 – Анаморфоза изотермы сорбции рения ТВЭКСом-ДИДА

Обработку кинетических данных сорбции рения ТВЭКСом-ДИДА осуществляли по известным моделям (таблица 3). Процесс сорбции рения характеризуется высокой скоростью и лимитируется в диффузионной области.

Таблица 3 – Значения констант скоростей сорбции рения ТВЭКСом-ДИДА

Модель псевдо-первого порядка		Модель псевдо-второго порядка		Модель внутренней диффузии		Модель Еловича	
$k_1, \text{мин}^{-1}$	R^2	$k_2, \text{г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	R^2	$k_p, \text{мг} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-0,5}$	R^2	$\beta, \text{г} \cdot \text{мг}^{-1}$	R^2
0,0117	0,920	0,0067	0,998	5,05	0,867	0,042	0,949

Выходные кривые сорбции рения с помощью ТВЭКСа-ДИДА и его десорбции получены при скорости пропускания раствора 1 и 0,5 м/ч, соответственно (рисунок 7).

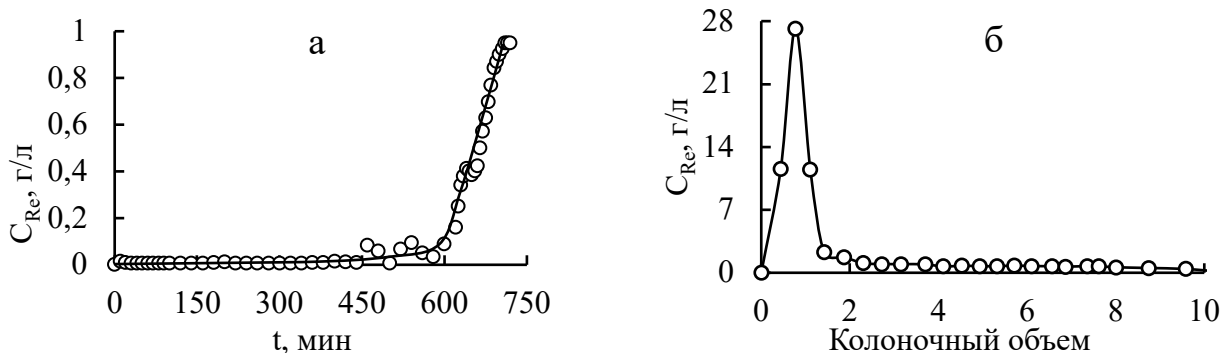


Рисунок 7. Выходная кривая сорбции (а) и десорбции (б) рения с использованием ТВЭКСа-ДИДА

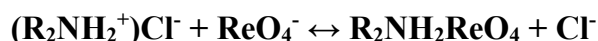
Динамические характеристики сорбции рения ТВЭКСом-ДИДА представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Динамические характеристики ТВЭКСа-ДИДА при сорбции рения из солянокислого раствора

ПДОО		Количество удельных объемов до полного насыщения ионита	Рабочее время сорбции, ч	Коэффициент концентрирования	Кинетический коэффициент β , ч
мг/мл	мг/г				
55	105	70	11,8	55,0	0,05

Максимальное значение концентрации рения в элюате составило 27 г/л, основное количество рения (80 %) концентрируется в двух удельных объемах.

Методом ИК-спектроскопии установлено: для образца ТВЭКСа-ДИДА в хлоридной форме присутствует полоса поглощения 1678,07 см⁻¹, отнесенная к деформационным колебаниям N-H аминогрупп; при насыщении рением в спектре ТВЭКСа-ДИДА наблюдается смещение этой полосы в область 1653,13 см⁻¹, а также появление полосы поглощения 925,61 см⁻¹, отнесенной к колебаниям перренат-ионов. Кроме того в ИК-спектре ТВЭКСа-ДИДА в хлоридной форме присутствует полоса поглощения 3419,52 см⁻¹, отнесенная к валентным колебаниям =NH аминогрупп, которая при насыщении ТВЭКСа рением смещается в область 3388,08 см⁻¹, что может указывать на ионообменное взаимодействие перренат-иона с хлорид-ионом, связанным с функциональной группой ТВЭКСа-ДИДА в соответствии с уравнением:



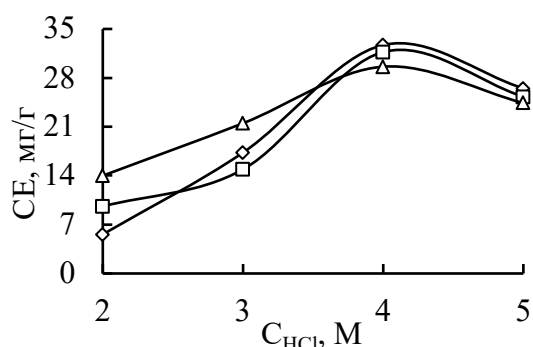
В главе 5 приведены результаты по сорбции кобальта при комплексной переработке шлифотходов никелевого суперсплава анионитами различного типа.

При сорбции из модельного раствора с концентрацией кобальта и соляной кислоты 5 г/л и 4 М, соответственно, и повышенной температуре (70 °С) значение сорбционной ёмкости анионитов по кобальту увеличивается в ряду: Tokem 400 < Purolite A600 < Lewatit MonoPlus M 800 < Ambersep 920U < Tokem 845 < Indion GS 400 < Indion 830 < Lewatit K 6367 < АМП < АМ–2Б < Purolite A500U < Lewatit MonoPlus MP 800 < Indion 850 < Axionit VPA G.2.4. Для проведения дальнейших экспериментов были выбраны три последних анионита с наибольшей сорбционной ёмкостью по кобальту.

Максимальное значение сорбционной ёмкости этих анионитов наблюдается при концентрации соляной кислоты, равной 4 М (рисунок 8). Методом переменных объемов получены изотермы сорбции кобальта анионитами марок Axionit VPA G.2.4, Indion 850 и Lewatit MP 800 (рисунок 9) при этой концентрации.

Изотерма сорбции кобальта на анионите Axionit VPA G.2.4 имеет вогнутый характер и была линеаризована в координатах Фрейндлиха, значение параметра n составило 0,51,

константы Фрейндлиха – $9,6 \pm 0,3$ мг/г. Значение константы Ленгмюра при сорбции кобальта анионитом Indion 850 составило 0,21 мл/г, для анионита марки Lewatit MP 800 – 0,19 мл/г.



◇ – Indion 850, △ – Lewatit MP 800, □ – Axionit VPA G2.4

Рисунок 8 – Влияние концентрации HCl на емкость анионитов по кобальту

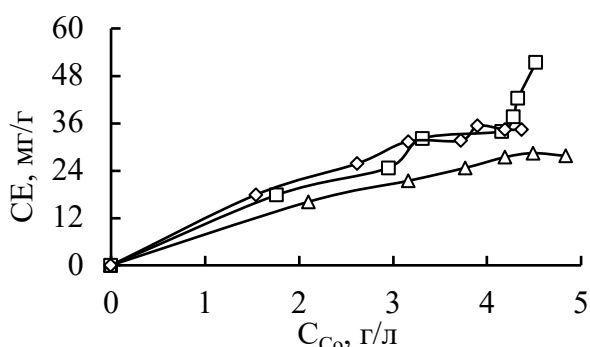


Рисунок 9 – Изотермы сорбции кобальта анионитами из солянокислых растворов

Выходные кривые сорбции и десорбции кобальта анионитом марки Indion 850 получены при скорости пропускания раствора 1 и 0,5 м/ч, соответственно (рисунок 10).

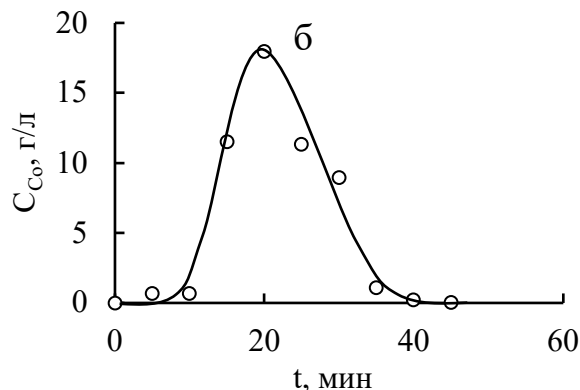
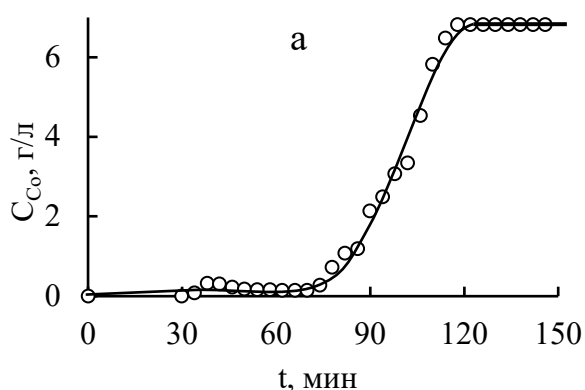


Рисунок 10. Выходные кривые сорбции (а) и десорбции (б) кобальта с использованием анионита Indion 850

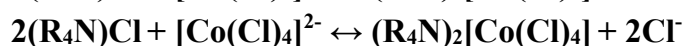
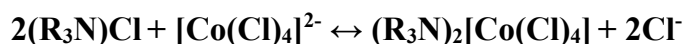
Динамические характеристики сорбции кобальта анионитом марки Inion 850 представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Динамические характеристики анионита Indion 850 при сорбции кобальта из солянокислого раствора

ПДОЕ		Количество удельных объемов до полного насыщения ионита	Рабочее время сорбции, ч	Коэффициент концентрирования	Кинетический коэффициент β , ч
мг/мл	мг/г				
38,5	87,8	10	2	5,6	0,085

Максимальное значение концентрации кобальта в элюате составило 18 г/л, основное его количество (90 %) концентрируется в 2,5 удельных объемах элюата.

Методом ИК-спектроскопии установлено смещение полосы поглощения 2694,66 см⁻¹ для образца ионита в Cl⁻–форме до 2700,37 см⁻¹ для образца насыщенного кобальтом, отнесенной к валентным колебаниям N⁺–H протонированных низкоосновных аминогрупп в ионитах, что может указывать на протекание сорбции кобальта по механизму ионного обмена комплексного аниона кобальта (II) с хлорид-ионом, связанным с функциональными группами анионита Indion 850 по уравнению:



При изучении возможности количественного сорбционного извлечения кобальта были использованы аниониты марок Axionit VPA G.2.4 и Indion 850. Для извлечения кобальта из смешанного никель-кобальтового раствора при использовании анионита марки Indion 850 требуется 7 сорбционно-десорбционных циклов (рисунок 11а), анионита марки Axionit VPA G.2.4 – 8 (рисунок 11б).

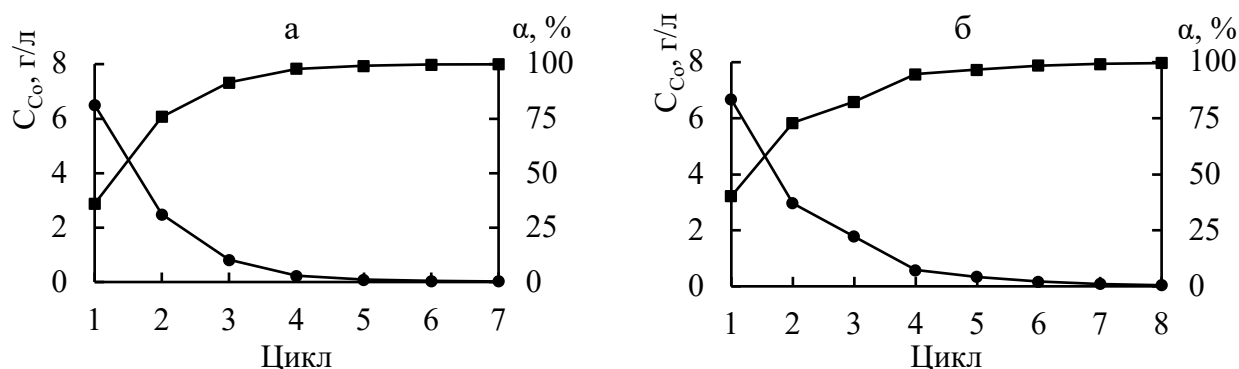


Рисунок 11 – Зависимость равновесной концентрации (●) кобальта и степени его извлечения (■) при сорбции Indion 850 (а) и Axionit VPA G2.4 (б) в циклах

Глава 6. На основании результатов, полученных в работе, проведены укрупненные лабораторные испытания и составлена принципиальная технологическая схема сорбционного извлечения рения и кобальта при комплексной переработке шлифотходов никелевых суперсплавов (рисунок 12).

При использовании фракции элюата с наибольшим содержанием рения методом кристаллизации был получен перренат аммония и определен его примесный состав, %: Re – 65,24; Al – 0,004; Ca – 0,056; K – 0,025, Na – 0,014; Ni – 0,001; Fe – 0,007; Mg – 0,003; Si – 0,136; содержание P, S, Cu, Mn в пробе – ниже предела обнаружения. В соответствии с ГОСТом 31411-2009 качество полученного перрената аммония по содержанию рения (не менее 69,0 %) на 94,5 % соответствует марке AP-1.

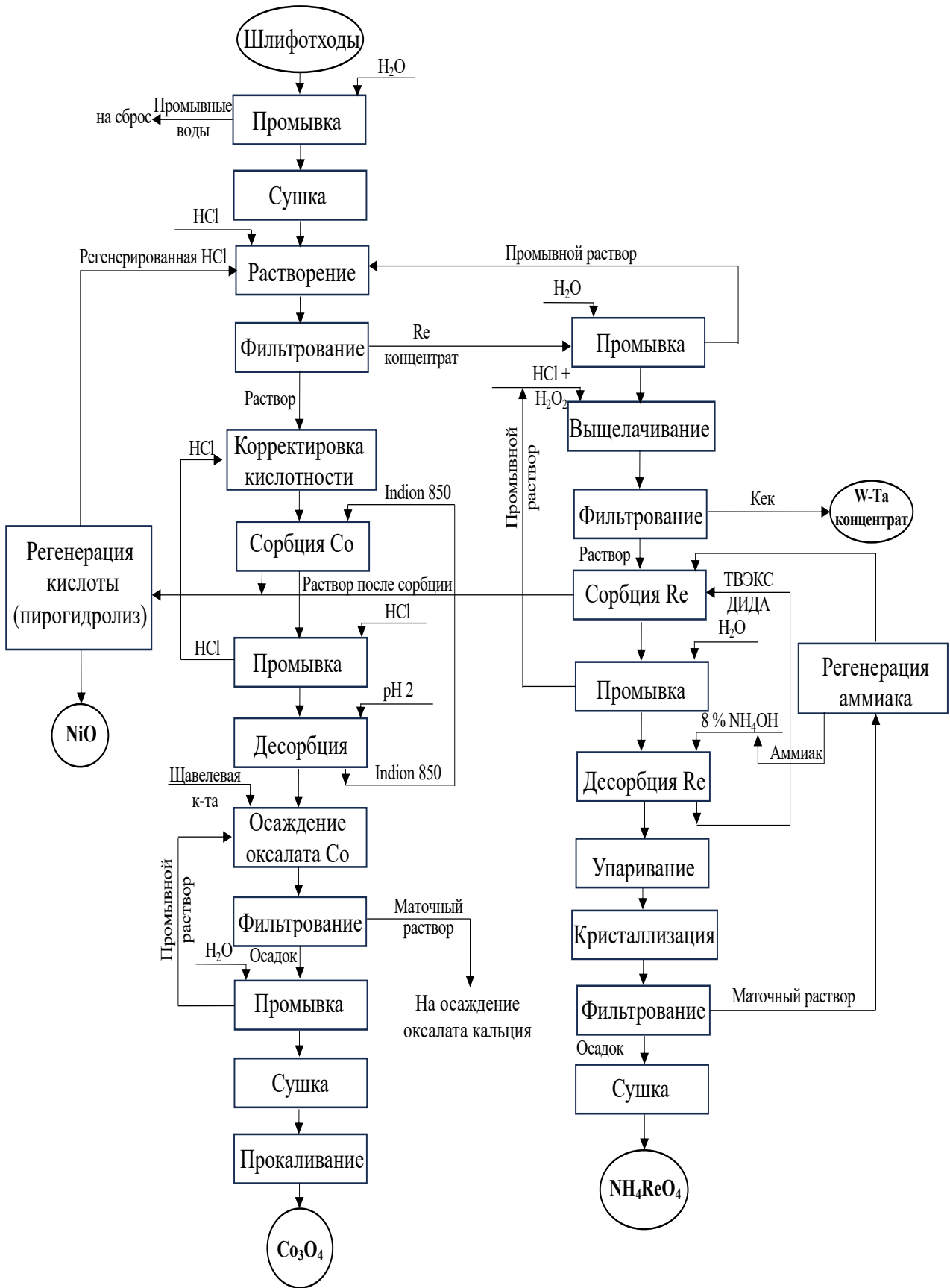


Рисунок 12 – Принципиальная технологическая схема сорбции рения и кобальта при комплексной переработке шлифотходов никелевых суперсплавов

Из кобальтового элюата раствором щавелевой кислоты был осажден оксалат кобальта(II), прокаливанием которого был получен оксид кобальта(II, III) состава, %: Са – $4,59 \cdot 10^{-2}$, Си – $1,28 \cdot 10^{-2}$, Fe – $4,26 \cdot 10^{-2}$, Ni – $4,37 \cdot 10^{-1}$, Со – 63,97. В соответствии с ГОСТом 18671-73 качество полученного оксида кобальта по содержанию кобальта (не менее 65 %) на 98,4 % соответствует марке КО-2.

Повышение качества полученного продукта может быть достигнуто за счет использования большего объема раствора на стадии промывки насыщенного ионита перед десорбцией, а также применения деионизованной воды для приготовления элюента.

В соответствии проведенной технико-экономической оценкой прибыль при переработке 1 тонны шлифотходов без учета стоимости оборудования составит 1,2 млн руб.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований, направленных на сорбционное извлечение рения и кобальта при комплексной переработке шлифотходов никелевых суперсплавов, выявлены сорбенты с лучшими емкостными характеристиками:

- материал с подвижной фазой экстрагента на основе вторичного амина ТВЭКС-ДИДА для сорбции рения;
- слабоосновный макропористый анионит с функциональными группами третичных и четвертичных аминов марки Indion 850 для сорбции кобальта при повышенной температуре (70 °С).

Выводы

1. Получены кинетические данные выщелачивания никеля из шлифотходов никелевых суперсплавов в растворах серной и соляной кислот, которые обработаны с использованием математических уравнений «сжимающейся сферы», Гинстлинга-Броунштейна и Казеева-Ерофеева. Значение $E_{\text{акт}}$, рассчитанное по уравнению Аррениуса, для выщелачивания никеля серной кислотой – 47,5 кДж/моль свидетельствует о лимитировании процесса в кинетической области реагирования.

2. Анализ математической обработки кинетических данных выщелачивания рения раствором пероксида водорода в соляной кислоте (2М) из твердого остатка солянокислого выщелачивания никеля из шлифотходов по диффузионным и кинетическим моделям показал, что скорость выщелачивания лимитирует диффузия пероксида водорода в твердом концентрате.

3. В статических и динамических условиях изучена сорбция рения экстрагентосодержащими ионитами (ТВЭКСом-ДИДА и импрегнатами, содержащими ДИДА и ТАА) из солянокислых растворов (0,16 М) комплексной переработки шлифотходов никелевых суперсплавов и получены равновесные, кинетические и динамические характеристики.

4. Значение полной динамической емкости ТВЭКСа-ДИДА по рению при сорбции из солянокислых растворов выщелачивания шлифотходов ренийсодержащего сплава

составило 105 мг/г, кинетического коэффициента при значении сбросной концентрации 15 мг/л – 0,05 ч. Выходная кривая сорбции рения описывается по модели Юна-Нельсона ($R^2 = 0,916$) со значением константы $0,0091 \text{ мин}^{-1}$. Получены динамические характеристики десорбции рения 8 % аммиаком с ТВЭКСа-ДИДА при скорости пропускания раствора 1 м/ч: максимальная концентрация рения в элюате – 27 г/л, основное количество рения (80 %) концентрируется в двух удельных объемах элюата.

5. Установлено, что фазовая стабильность ТВЭКСа-ДИДА выше, чем импрегнатов на основе ДИДА и ТАА. Относительное снижение содержания экстрагента за 9 циклов сорбции-десорбции в комплексообразующих ионитах находится в диапазоне 11,2–34,0 %, при этом для ТВЭКС-ДИДА и И-ДИДА 21 % и оно не превышает 12 %.

6. Методом ИК-спектроскопии показано, что взаимодействие рения с функциональными группами ТВЭКСа-ДИДА и кобальта с функциональными группами анионита Indion 850 протекает по механизму ионного обмена.

7. Установлено, что наибольшая сорбционная емкость по кобальту наблюдается при концентрации соляной кислоты 4 М и температуре 70 °С. Сравнением равновесных характеристик сорбции кобальта из солянокислого раствора материалами различного типа (14 марок) выявлен макропористый анионит с функциональными группами третичных и четвертичных аминов марки Indion 850, обладающий лучшими емкостными свойствами.

8. Получены динамические характеристики сорбции кобальта анионитом Indion 850 из солянокислого раствора выщелачивания шлифотходов ренийсодержащего сплава: полная динамическая обменная емкость анионита по кобальту – 38,5 мг/мл, значение кинетического коэффициента сорбции при значении сбросной концентрации 90 мг/л – 0,085 ч. При десорбции солянокислым раствором (рН 2) максимальная концентрация кобальта в элюате составила 18 г/л, основное его количество (90 %) концентрируется в 2,5 удельных объемах элюата.

9. Предложена и апробирована в укрупненном лабораторном масштабе принципиальная схема сорбционного извлечения рения и кобальта при комплексной переработке шлифотходов никелевых суперсплавов с использованием выбранных ренийселективного ТВЭКСа-ДИДА и кобальтселективного анионита Indion 850. Получены продукты – перренат аммония с содержанием рения $65,24 \pm 0,14$ % и оксид кобальта Co_3O_4 с содержанием кобальта $64,0 \pm 0,5$ %.

Полученные научные результаты могут быть использованы для разработки новых пожаровзрывобезопасных и ресурсосберегающих методов комплексной переработки первичного и вторичного рений- и/или кобальтсодержащего сырья. Перспективы практического использования результатов работы связаны с получением товарных продуктов (перрената аммония и оксида кобальта) при проведении опытно-промышленных и промышленных испытаний и внедрении сорбционного извлечения рения и кобальта при комплексной переработке шлифотходов никелевых суперсплавов.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ:

1. **Тарганов И.Е.**, Трошкина И.Д. Кинетика серно-кислотного выщелачивания никеля из шлифотходов ренийсодержащих суперсплавов // Известия вузов. Цветная металлургия. 2021. Т. 27, № 4. С. 24–31. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-4-24-31. (*Scopus*).
2. **Тарганов И.Е.**, Бардыш А.В., Трошкина И.Д. Сорбция рения из маточных кобальт-никелевых растворов комплексной переработки отходов ренийсодержащих суперсплавов // Журн. прикладн. химии. 2022. Т. 95. Вып. 11–12. С. 1439–1447. DOI: dx.doi.org/10.31857/S0044461822110081; EDN: GQZVJH. (*Scopus*).
3. **Тарганов И.Е.**, Солодовников М.А., Трошкина И.Д. Окислительное выщелачивание рения из шлифотходов ренийсодержащих суперсплавов // Известия вузов. Цветная металлургия. 2023. Т. 29. № 5 С. 25–33. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2023-5-25-33 (ВАК).
4. **Targanov I.E.**, Buintseva E.A., Troshkina I.D. Sorption of cobalt by anion exchangers from solutions for complex processing of rhenium-containing superalloys waste // Journal of Advanced Materials and Technologies. 2023. Vol. 8. № 3. P. 217–226. DOI: dx.doi.org/10.17277/jamt.2023.03.pp.217-226.
5. Трошкина И.Д., Балановский Н.В., Вацура Ф.Я., Жукова О.А., Пьяе Пьо Аунг, **Тарганов И.Е.** Импрегнаты и твэкс в технологии редких элементов // Успехи в химии и химической технологии. 2019. Т. XXXIII, № 1 (211). М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2019. С. 66–67.
6. Вацура Ф.Я., **Тарганов И.Е.**, Субботина И.А., Шляпникова А.А., Жукова О.А., Трошкина И.Д. Сорбция рения импрегнатами на основе вторичных и третичных аминов // Тезисы VI Всероссийской конференции с международным участием «Техническая химия. От теории к практике», посвященной 85-летию со дня рождения чл.-корр. РАН Ю.С. Клячкина (1934-2000): Сб. тезисов. П.: Институт технической химии УРО РАН – филиал ПФИЦ Уро РАН, 2019. С. 99.
7. Вацура Ф.Я., **Тарганов И.Е.**, Кадирбеков А.А., Пьяе Пьо Аунг, Трошкина И.Д. Адсорбционная очистка рафинатов, содержащих амин // Успехи в химии и химической технологии. 2019. Т. XXXIII, № 9 (219). М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2019. С. 37–39.
8. **Тарганов И.Е.** Растворение ренийсодержащих шлифотходов суперсплава на основе никеля // XIX Всероссийская конференция-конкурс студентов и аспирантов «Актуальные проблемы недропользования», 14-16 апреля 2021 г. // Тезисы докладов. Санкт-Петербургский горный университет, 2021. С. 175–177.
9. **Тарганов И.Е.**, Вацура Ф.Я., Трошкина И.Д. Исследование анодного растворения шлифотходов ренийсодержащих суперсплавов // Успехи в химии и химической технологии. 2021. Т. XXXV, № 9 (244). М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2021. С. 112–114.
10. **Тарганов И.Е.**, Трошкина И.Д., Полькин В.Э., Солодовников М.А. Химическое растворение шлифотходов ренийсодержащих никелевых суперсплавов // Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение. РедМет–2021

(«Сажинские чтения»). Сборник тезисов. Москва. 9–10 декабря 2021 г. М.: WAYprint, 2021. С. 147–148.

11. Трошкина И.Д., **Тарганов И.Е.**, Гакиев А.Л., Солодовников М.А. Сорбционное извлечение рения импрегнатами // Сборник материалов Республиканской научно-практической конференции с международным участием «Инновационные технологии переработки минерального и техногенного сырья химической, металлургической, нефтехимической отраслей и производства строительных материалов». Институт общей и неорганической химии АН РУз. Ташкент, 12-14 мая 2022 г. С. 774–775.

12. **Тарганов И.Е.**, Бардыш А.В., Трошкина И.Д. Сорбция рения из маточных растворов осаждения цветных металлов, образующихся при комплексной переработке отходов ренийсодержащих суперсплавов // Тезисы VII Всероссийской конференции с международным участием «Техническая химия. От теории к практике», посвященной 50-летию академической науки на Урале: Сб. тезисов / под ред. Г.В. Черновой; Институт технической химии УрО РАН – филиал ПФИЦ УрО РАН. Пермь, 2022. С. 31.

13. **Тарганов И.Е.**, Гакиев А.Л., Солодовников М.А., Трошкина И.Д. Сорбционное извлечение никеля из растворов выщелачивания ренийсодержащих шлифотходов // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXVI, № 9 (258). М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2022. С. 67–69.

14. **Targanov I.E.**, Troshkina I.D., Gakiev A.L. Features of the kinetics of impregnation of a polymer carrier trialkylamine // The Sixth International Scientific Conference «Advances in Synthesis and Complexing»: the book of abstracts of the Sixth International Scientific Conference «Advances in Synthesis and Complexing». Moscow, RUDN University, 26-30 September 2022 г. М.: RUDN University, 2022. С. 414.

15. **Тарганов И.Е.**, Бардыш А.В., Трошкина И.Д. Сорбционное извлечение рения из маточных растворов осаждения никель-кобальтового концентрата при комплексной переработке отходов жаропрочных суперсплавов // 2-ая Международная научно-практическая конференция «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение» памяти академика Н.П. Сажина (РЕДМЕТ–2022). Сборник тезисов. Москва. 23–25 ноября 2022 г. М.: АО «Гиредмет», 2022. С. 35–36.

16. **Тарганов И.Е.**, Буинцева Е.А., Солодовников М.А., Трошкина И.Д. Сорбционное извлечение кобальта при комплексной переработке отходов ренийсодержащих суперсплавов // Успехи химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXVII, № 9 (273). М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2023. С. 80–82.

17. **Тарганов И.Е.** Адсорбционное извлечение первичных и третичных алкиламинов из водных растворов // XX Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Сб. трудов. Москва. 17–20 октября 2023 г. М.: ИМЕТ РАН, 2023. С. 335.