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

На правах рукописи

Солодовников Максим Александрович

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ВОЛЬФРАМА, МОЛИБДЕНА И ТАНТАЛА ИЗ ПОЛУПРОДУКТА КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РЕНИЙ-НИКЕЛЕВОГО СУПЕРСПЛАВА

2.6.8 Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук,

профессор Трошкина И. Д.

Москва − 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 7

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 14

1.1. Пирометаллургические методы переработки отходов суперсплавов 15

1.2. Комбинированные пиро-гидрометаллургические методы извлечения вольфрама, молибдена и тантала 17

1.3. Электрохимические методы 18

1.4. Гидрометаллургические методы извлечения вольфрама, ... 20

молибдена и тантала 20

1.5. Заключение к литературному обзору 42

ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ 46

2.1. Исходные вещества и реактивы 46

2.1.1. Химические вещества 46

2.1.2. Характеристики сорбентов 47

2.1.3. Методика определения физико-химических характеристик W-Mo-Ta-полупродукта 48

2.1.4. Методика получения импрегната на основе октанола-1 48

2.2. Методики анализов и экспериментов 49

2.2.1. Анализ растворов на содержание вольфрама 49

2.2.2. Анализ растворов на содержание молибдена 49

2.2.3. Анализ растворов на содержание тантала 49

2.2.4. Определение содержание вольфрама, молибдена, тантала и других элементов в технологических растворах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой 50

2.2.5. Методика спекания W-Mo-Ta-полупродукта с щелочными реагентами и добавками окислителей 50

2.2.6. Методика водного выщелачивания спеков 50

2.2.7. Методика проведения окислительного обжига W-Mo-Ta-полупродукта в воздушной среде 50

2.2.8. Методика выщелачивания окисленного полупродукта раствором гидроксида натрия 51

2.2.9. Методика изучения кинетики водного выщелачивания спеков полупродукта с щелочными реагентами 51

2.2.10. Методика изучения кинетики водного выщелачивания спеков полупродукта с щелочными реагентами 52

2.2.11. Методика осаждения кремниевой кислоты 52

2.2.12. Методика осаждения вольфрамовой кислоты 52

2.2.13. Методика проведения аммиачной очистки вольфрамовой кислоты 52

2.2.14. Методика выщелачивания тантала из Ta-полупродукта смесью плавиковой и серной кислот 53

2.2.15. Методика осаждения гептафтортанталата калия 53

2.2.16. Методика получения пентаоксида тантала из гептафтортанталата калия 53

2.2.17. Методика изучения сорбции и десорбции в статических условиях 54

2.2.18. Методика получения изотерм сорбции 55

2.2.19. Методика изучения кинетики сорбции 55

2.2.20. Методика определения кинетики насыщения синтетической матрицы октанолом-1 56

2.2.21 Методика изучения экстракции и реэкстракции тантала 56

2.2.22. Методика ИК-спектроскопических исследований 57

2.3. Обработка экспериментальных данных 58

2.3.1. Математическая обработка данных выщелачивания по кинетическим и диффузионным моделям 58

2.3.2. Математическая обработка изотерм сорбции 59

2.3.3. Математическая обработка интегральных кинетических кривых сорбции 60

2.3.4. Методика расчёта термодинамических характеристик процессов спекания и выщелачивания 61

ГЛАВА 3. СПЕКАНИЕ W-MO-TA-ПОЛУПРОДУКТА С ЩЕЛОЧНЫМИ РЕАГЕНТАМИ 66

3.1. Определение элементного, фазового и гранулометрического состава W-Mo-Ta-полупродукта 66

3.2. Солянокислое выщелачивание цветных металлов, титана и циркония из W-Mo-Ta-полупродукта 69

3.3. Спекание W-Mo-Ta-полупродукта с гидроксидом натрия 71

3.4. Спекание W-Mo-Ta-полупродукта с карбонатом натрия 74

3.5. Спекание W-Mo-Ta-полупродукта с карбонатом натрия и окислителями 78

3.6. Выводы к главе 3 82

ГЛАВА 4. ИЗВЛЕЧЕНИЕ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА ИЗ W-Mo-Ta-ПОЛУПРОДУКТА 84

4.1. Влияние технологических параметров на степень извлечения вольфрама и молибдена в процессе водного выщелачивания спеков с щелочными реагентами ... 84

4.2. Кинетика водного выщелачивания спеков W-Mo-Ta-полупродукта с гидроксидом и карбонатом натрия 86

4.3. Термодинамический анализ водного выщелачивания спеков W-Mo-Ta-полупродукта с гидроксидом и карбонатом натрия 89

4.4. Выщелачивание окисленного W-Mo-Ta-полупродукта растворами гидроксида натрия 89

4.5. Определение лимитирующей стадии выщелачивания вольфрама и молибдена из окисленного W-Mo-Ta-полупродукта раствором гидроксида натрия 91

4.6. Очистка раствора вольфрамата натрия от примесей кремния..... 94

4.7. Солянокислое осаждение вольфрамовой кислоты 95

4.9. Сорбционное извлечение молибдена из маточных солянокислых растворов осаждения вольфрамовой кислоты..... 95

4.10. Выводы к главе 4 104

ГЛАВА 5. ИЗВЛЕЧЕНИЕ ТАНТАЛА ИЗ Ta-СОДЕРЖАЩЕГО ПОЛУПРОДУКТА КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ РЕНИЙ-НИКЕЛЕВОГО СУПЕРСПЛАВА..... 107

5.1. Плавиково-сернокислотное выщелачивание тантала из Ta-полупродукта..... 107

5.2. Экстракционное извлечение тантала из плавиково-сернокислого раствора выщелачивания Ta-полупродукта 111

5.3. Сорбционное извлечение тантала из плавиково-сернокислого раствора выщелачивания Ta-полупродукта 116

5.4. Осадительное извлечение тантала из плавиково-сернокислого раствора выщелачивания Ta-полупродукта 126

5.5. Выводы к главе 5 129

ГЛАВА 6. УКРУПНЕННЫЕ ЛАБОРАТОРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ВОЛЬФРАМА, МОЛИБДЕНА И ТАНТАЛА ИЗ W-Mo-Ta-ПОЛУПРОДУКТА..... 131

6.1. Принципиальная технологическая схема переработки W-Mo-Ta-полупродукта с сорбционным выделением тантала..... 131

6.2. Укрупненные лабораторные испытания извлечения вольфрама и молибдена из W-Mo-Ta-полупродукта..... 134

6.3. Технико-экономическая оценка технологии переработки W-Mo-Ta-полупродукта 138

ЗАКЛЮЧЕНИЕ 141

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 144

ПРИЛОЖЕНИЕ 1 169

ПРИЛОЖЕНИЕ 2 197

ПРИЛОЖЕНИЕ 3 200

ПРИЛОЖЕНИЕ 4 204

ВЕДЕНИЕ

Актуальность темы диссертационной работы обусловлена растущей потребностью мировой и российской промышленности в стратегически важных металлах − вольфраме, тантале, молибдене и рении. Благодаря высокой температуре плавления, коррозионной стойкости и механической прочности они незаменимы при производстве легирующих добавок к сплавам, танталовых электролитических конденсаторов, режущего инструмента и коррозионностойкого химического оборудования. Эти металлы являются компонентами рений-никелевых суперсплавов, применяемых в авиационно-космической и энергетической отраслях для производства лопаток и дисков двигателей в авиации, а также стационарных газовых турбин в энергетике.

Суперсплавы на основе никеля содержат 3−9 % рения, 4−9 % вольфрама, 1−4 % тантала и 0,5−2 % молибдена. По данным ФГУП «ВИАМ» в России ежегодно образуется 25−35 т отходов, значительная часть которых − кусковой лом деталей ГТД и мелкодисперсные шлифотходы. За рубежом (США, Германия, Япония) объёмы отходов ренийсодержащих никелевых суперсплавов значительно выше. Отходы перерабатывают с использованием пиро- и гидрометаллургических, а также электрохимических методов, в результате чего накапливаются полупродукты, обогащенные вольфрамом, танталом и молибденом. Данные по их извлечению ограничены.

Преимущество освоения процессов переработки техногенного W-Mo-Ta-полупродукта заключается в уменьшении воздействия на природную среду и вовлечении стратегических металлов в оборот.

Дополнительным стимулом к организации переработки таких отходов может рассматриваться относительно небольшой масштаб производства и, как следствие, малые капитальные затраты.

Степень разработанности темы.

В России исследования по переработке отходов рений-никелевых суперсплавов активно ведутся в ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, Кольском научном центре РАН,

ВИАМ и РХТУ им. Д.И. Менделеева. Производство рения из вторичного сырья осуществляется также на ООО «Молирен» (г. Рошаль). Работы Паланта А.А., Левина А.М. (ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН) посвящены электрохимической переработке кусковых отходов с получением перрената аммония и концентрата тугоплавких металлов. Касиков А.Г. и Петрова А.М. (КНЦ РАН) разработали кислотное вскрытие шлифотходов серной и соляной кислотами, переводящее Re и Ni в раствор при концентрировании W и Ta в остатке. Во ФГУП «ВИАМ» разработана технология рафинирующего переплава отходов рений-никелевых суперсплавов в вакуумных индукционных печах. Тарганов И.Е. и Трошкина И.Д. (РХТУ им. Д.И. Менделеева) предложили окислительное пероксидно-солянокислое выщелачивание рения, кобальта и никеля с последующим сорбционным разделением.

За рубежом подобные исследования проводятся в США (Okon Recycling, Monico Alloys), Германии (H.C. Starck Tungsten), Китае (Jinchuan Group, Институт металловедения КАН) и других странах с развитой авиационной промышленностью, где основное внимание уделяется комбинированным пиро- и гидрометаллургическим процессам.

Однако комплексные технологии извлечения вольфрама, тантала и молибдена из полупродуктов переработки рений-никелевых суперсплавов в российской практике разработаны недостаточно.

Цель работы – разработка технологии извлечения вольфрама, тантала и молибдена из полупродукта комплексной переработки отходов рений-никелевого суперсплава с получением товарных продуктов.

Задачи работы:

1. Установление основных закономерностей спекания W-Mo-Ta-содержащего полупродукта с щелочными реагентами. Определение оптимальных условий последующего водного выщелачивания спеков с гидроксидом и карбонатом натрия.

2. Выщелачивание предварительно окисленного в воздушной среде W-Mo-Ta-полупродукта растворами гидроксида натрия и оптимизация условий его проведения.

3. Оптимизация условий селективного осаждения вольфрамовой кислоты из растворов выщелачивания спеков W-Mo-Ta-полупродукта с щелочными реагентами и извлечения молибдена из маточных растворов фосфорсодержащими сорбентами.

4. Определение условий плавиково-сернокислого выщелачивания тантала из Ta-полупродукта с последующей апробацией экстракционного, сорбционного и осадительного методов его извлечения из образующихся растворов.

5. Получение импрегната на основе октанола-1 и определение его сорбционных характеристик при извлечении тантала из раствора переработки Ta-полупродукта.

6. Разработка принципиальной технологической схемы извлечения вольфрама, тантала и молибдена из W-Mo-Ta-полупродукта с получением товарных продуктов.

Научная новизна диссертационной работы.

1. Установлено, что изменение энтальпии щелочного выщелачивания вольфрама и молибдена из окисленного W-Mo-Ta-полупродукта в интервале температур 40÷120 °C составляет −113,1 и −69,6 кДж/моль, энтропии – +109,7 и +50,3 Дж/(моль·К) при изменении энергии Гиббса −84,6 ÷ −145,8 кДж/моль, соответственно. Определено значение кажущейся энергии активации процесса, составившее 26,0±1,3 и 24,5±1,2 кДж/моль, соответственно, что подтверждает лимитирование процесса химической реакцией.

2. Выявлено повышение сорбционной емкости по молибдену бинарного ТВЭКСа−Д2ЭГФК+ФОР за счёт комбинированного катионообменного и сольватационного механизма извлечения молибденил-ионов из солянокислых маточных растворов осаждения вольфрамовой кислоты. Емкость по молибдену достигает 205 мг/г, что в 1,8 раза выше, чем при применении ТВЭКС–Д2ЭГФК.

3. Константа скорости насыщения стиролдивинилбензольной пористой матрицы октанолом-1 при получении импрегната составила $(5{,}2\pm0{,}5)\cdot10^{-3}$ мин$^{-0,5}$. Равновесная ёмкость при сорбции им тантала из сульфатно-фторидного раствора по гидратно-сольватному механизму, подтвержденному методом ИК-спектроскопии, достигает 440 мг/г.

Теоретическая и практическая значимость работы.

1. Определены оптимальные условия спекания W-Mo-Ta-полупродукта с щелочными реагентами.

2. Показана возможность сорбционного извлечения молибдена из маточного солянокислого раствора осаждения вольфрамовой кислоты с использованием ТВЭКСов, содержащих фосфорорганические экстрагенты.

3. Показана возможность экстракционного, осадительного и сорбционного извлечения тантала из сульфатно-фторидного раствора выщелачивания Ta-полупродукта комплексной переработки отходов рений-никелевого суперсплава.

4. Получен импрегнат на основе октанола-1 с высокими емкостными и кинетическими характеристиками, выявленными при оптимизации его состава, для сорбции тантала из плавиково-сернокислых сред с повышенной пожаро-взрывобезопасностью процесса в сравнении с жидкостной экстракцией.

5. Разработана и апробирована принципиальная технологическая схема извлечения W, Ta и Mo из W-Mo-Ta-содержащего полупродукта с получением их товарных продуктов.

Новизна технического решения по использованию импрегната на основе октанола-1 для извлечения тантала подтверждена выдачей патента РФ № 2835950 с приоритетом от 15 июля 2024 г.

Методология и методы исследований.

Методологическая основа диссертации базируется на анализе современной научной литературы по переработке отходов рений-никелевых суперсплавов и применении стандартных, общепринятых методов проведения лабораторных экспериментов. В работе для анализа состава растворов использовали фотометрические методы и масс-спектрометрию. Характеристики твердых фаз определяли методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионной приставкой. Для подтверждения механизмов сорбции и экстракции использовали метод ИК-Фурье спектроскопии.

Положения, выносимые на защиту.

1. Закономерности спекания W-Mo-Ta-содержащего полупродукта комплексной переработки отходов рений-никелевого суперсплава с щелочными реагентами и добавками азотсодержащих окислителей.

2. Закономерности выщелачивания предварительно окисленного W-Mo-Ta-содержащего полупродукта комплексной переработки отходов рений-никелевого суперсплава растворами гидроксида натрия.

3. Сорбционные характеристики ТВЭКСов при извлечении молибдена из маточного солянокислого раствора осаждения вольфрамовой кислоты.

4. Емкостные и кинетические характеристики сорбентов при извлечении тантала из сульфатно-фторидных растворов выщелачивания Ta-полупродукта комплексной переработки отходов рений-никелевого суперсплава. Механизм сорбции тантала на импрегнате−октанол-1 (50 мас. %).

5. Принципиальная технологическая схема переработки W-Mo-Ta-полупродукта и результаты укрупненных лабораторных испытаний.

Степень достоверности результатов.

Достоверность результатов обеспечивается корректным применением методов обработки экспериментальных данных, применением комплекса современных методов исследований (фотометрия, титриметрия, сканирующая электронная микроскопия, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, ИК-спектроскопия).

Апробация работы. Результаты диссертации представлены на 13 международных и всероссийских конференциях, в том числе на: XVII Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия - 2022» (Москва, 2022 г.); Республиканской научно-практической конференции с международным участием «Инновационные технологии переработки минерального и техногенного сырья химической, металлургической, нефтехимической отраслей и производства строительных материалов» (г. Ташкент, РУз, 2022 г.); 1, 2, 3 и 4–ой международных научно-практических конференциях «Редкие металлы и материалы на их основе:

технологии, свойства и применение» (Сажинские чтения) (Москва, 2021 г., 2022 г., 2024 г., 2026 г.); XX Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2023 г.); Международных конгрессах молодых ученых по химии и химической технологии МКХТ (Москва, 2022 г., 2024 г., 2025 г.); 12-ом Международном симпозиуме по технецию и рению (Москва, 2025 г.); XVI Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 175-летию открытия явления ионного обмена и 25-летию журнала «Сорбционные и хроматографические процессы» (Воронеж, 2025 г.); V Всероссийской конференции с международным участием «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов», посвященной 90-летию со дня рождения академика РАН Владимира Трофимовича Калинникова (Апатиты, 2025 г.).

Личный вклад автора. Автор диссертации непосредственно участвовал в планировании экспериментов, разработке и постановке методик, аналитическом контроле содержания целевых и примесных элементов, подборе выщелачивающих реагентов, сорбентов и экстрагентов, изучении их физико-химических характеристик, а также в проведении лабораторных исследований. Кроме того, автор осуществлял подготовку и оформление материалов для публикации в рецензируемых научных изданиях и представление результатов исследований в форме докладов на научных конференциях.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 21 научная работа, в том числе в изданиях, входящих в международные базы данных научного цитирования − 4 статьи, в материалах и тезисах конференций − 16. Получен 1 патент.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы и четырех приложений. Работа изложена на 207 страницах машинописного текста, содержит 23 таблицы, 32 рисунка. Список литературы включает 238 работ отечественных и зарубежных авторов.

Обоснованность научных положений и выводов и достоверность полученных данных основывается на использовании современных методов

исследований (спектрофотометрии, масс-спектрометрии, спектроскопии ядерного магнитного резонанса, ИК-Фурье спектрометрии и др.), результаты которых подтверждают и взаимно дополняют, а также согласованностью результатов с результатами других авторов.

Автор выражает благодарность ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева за помощь в выполнении анализов продуктов физико-химическими методами, а также компании «Галион» за предоставленную партию отходов рений-никелевого суперсплава.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Отходы суперсплавов возникают на этапах производства (стружка, брак литья, обрезки) и эксплуатации (отработанные детали) и содержат значительные количества ценных и стратегических металлов: никель (до 60−70 %), рений (до 3−6 %), кобальт, хром, вольфрам, молибден, тантал, ниобий и другие редкие и цветные металлы [1]. Переработка таких отходов имеет высокую экономическую и экологическую значимость: она позволяет возвращать в производство дефицитные металлы, снижать зависимость от первичной добычи, минимизировать накопление техногенных отходов и уменьшать энергозатраты по сравнению с получением металлов из руд. В настоящее время разработан ряд технологических подходов к рециклингу отходов суперсплавов, которые отличаются по принципам обработки, селективности извлечения и применимости к различным типам лома [2−5]. Классифицируют следующие основные методы переработки: гидрометаллурические, пирометаллургические, электрохимические и комбинированные.

Первые основаны на селективном реагентном выщелачивании металлов из отходов с использованием водных растворов кислот (серной, соляной, азотной), щелочей или комплексообразователей (аммиак, цианиды в редких случаях). После растворения применяют процессы экстракции, ионного обмена, осаждения или цементации для разделения и получения индивидуальных металлов или их соединений. Они обеспечивают высокую селективность извлечения никеля, кобальта, рения и других элементов, но часто ограничены образованием пассивирующих оксидных пленок на поверхности тугоплавких металлов (W, Ta, Nb), что требует предварительной механической или химической активации отходов, включая ультразвуковую обработку [6].

Пирометаллургические методы основаны на высокотемпературной переплавке отходов в вакуумных индукционных, дуговых или электроплавильных печах, часто с использованием плавки на штейн или электрошлакового переплава. Они эффективны для относительно чистого лома и позволяют получать вторичный сплав, близкий по

составу к первичному, но сопровождаются высокими энергозатратами и потерями ряда редких металлов за счет летучести их соединений [7].

Комбинированные пиро-гидрометаллургические сочетают предварительную пирометаллургическую обработку (плавку, окисление, сульфидирование или обработку в солевых расплавах) с последующим выщелачиванием. Такой подход повышает селективность извлечения отдельных элементов, в частности редких и тугоплавких, и применяется для отходов сложного состава с высоким содержанием рения [8].

Электрохимические методы включают анодное растворение отходов в водных или солевых электролитах, электролиз или электрорафинирование. Они обеспечивают высокую чистоту продуктов и возможность селективного извлечения ценных компонентов при относительно низких температурах, минимизируя экологические риски [9−11].

Выбор способа переработки зависит от состава отходов, содержания рения, степени загрязнения лома, а также требований к чистоте вторичных материалов и экологическим нормам. Гидрометаллургические и комбинированные методы в последние годы получают всё большее распространение, благодаря возможности высокоселективного извлечения стратегических металлов и снижению энергозатрат [8, 12]. В следующих подразделах эти методы будут рассмотрены более подробно, включая параметры процессов, а также анализ их преимуществ и недостатков.

1.1. Пирометаллургические методы переработки отходов суперсплавов

Пирометаллургическая переработка является основным способом переработки отходов суперсплавов, особенно для относительно чистого лома (стружки, обрезков, брака производства), не содержащего значительных количеств рения или имеющего его низкую концентрацию (менее 3 %) [13]. Методы основаны на высокотемпературной обработке в контролируемой атмосфере, позволяющей получать вторичный сплав, пригодный для повторного использования в производстве двигателей.

Наиболее распространенной технологией является вакуумная индукционная плавка (Vacuum Induction Melting, VIM), часто сочетаемая с последующим вакуумным дуговым переплавом (Vacuum Arc Remelting, VAR) или электрошлаковым переплавом (Electroslag Remelting, ESR) [14−17]. Процесс VIM проводится в вакуумных индукционных печах при остаточном давлении 10^{-2}–10^{-4} Па и температурах 1450−1650 °C. Лом загружают в тигель, обычно графитовый или керамический, где электромагнитная индукция обеспечивает равномерный нагрев и перемешивание расплава. Создание вакуума способствует дегазации и удалению летучих примесей, а также минимизирует окисление тугоплавких элементов [18].

Для повышения чистоты расплава применяют дополнительные операции: окислительное рафинирование с введением кислорода или воздуха для перевода неметаллических включений в шлак, а также вакуумную дистилляцию для удаления летучих оксидов. В случае загрязненного лома используют плавку на штейн (matte smelting) − процесс сульфидирования с добавлением сульфидов или элементарной серы, позволяющий отделить никель и кобальт в штейн. Методы особенно эффективны для отходов суперсплавов прошлых поколений (Inconel 718, CM−247LC без рения), где достигается степень извлечения основных металлов (Ni, Co, Cr) до 95−98 % [19, 20]. Однако для ренийсодержащих суперсплавов (CMSX−4, René N5, ЖС32, ЖС36) применение чисто пирометаллургических подходов ограничено из-за высокой летучести рения в форме его гептаоксида Re_2O_7 при температуре выше 800−1000 °C, что приводит к его потерям до 50−80 % [21−23]. В таких случаях пирометаллургические методы используют как предварительный этап для консолидации лома перед гидрометаллургической доработкой.

Преимущества пирометаллургических методов включают высокую производительность, возможность переработки крупных фракций лома и получение сплава, близкого по составу к первичному. К недостаткам относятся высокие энергозатраты (до 5−10 кВт·ч/кг), потери редких металлов и необходимость строгого контроля загрязнений кремнием, серой или фосфором [24, 25]. В современных

технологиях акцент делается на ресурсосберегающие варианты с рециркуляцией до 70 % лома в шихте без значительного ухудшения свойств вторичного сплава [26, 27].

1.2. Комбинированные пиро-гидрометаллургические методы извлечения вольфрама, молибдена и тантала

Комбинированные пиро-гидрометаллургические методы представляют собой наиболее перспективный вариант переработки отходов суперсплавов сложного состава, (с содержанием Re 3−6 %), где пирометаллургические подходы приводят к значительным потерям рения из-за его летучести, а гидрометаллургические не эффективны из-за пассивации поверхности тугоплавких металлов [28]. Эти методы сочетают высокотемпературную предварительную обработку для консолидации лома, разделение фаз и перевод ценных компонентов в доступную форму с последующим селективным гидрометаллургическим выщелачиванием [29, 30].

Одним из классических вариантов является плавка на штейн с последующей гидрометаллургической доработкой. Отходы суперсплавов плавят при температурах 1200−1500 °C с добавлением сульфидизаторов (элементарной серы, пирита или сульфидов железа/меди), в результате чего, образуется сульфидная фаза, обогащенная Ni, Co, Re и силикатная, содержащая W, Ta, Nb, Al. Рений частично переходит в штейн в форме сульфидов или остается в газовой фазе как оксид, который улавливают в скрубберах и затем подвергают окислительному обжигу или прямому выщелачиванию серной/азотной кислотой для перевода рения в растворимую форму ReO_4^-, с последующей экстракцией или сорбцией [31, 32].

Другой подход включает окислительную плавку в солевых расплавах Na_2CO_3 или NaOH при 800−1100 °C, где рений окисляется до растворимых перренатов щелочных металлов, а основа – никель-кобальтовая матрица остается в металлической или оксидной фазе. Полученный спек затем выщелачивают водой или слабокислыми растворами для селективного извлечения рения [33]. Для ультразвукового усиления или предварительной активации иногда применяют механическую обработку или высокотемпературное сульфидирование [34].

Комбинированные методы особенно эффективны для смешанного лома (стружка, шлифовальная пыль, отработанные лопатки), позволяют извлекать не только рений, но и другие металлы: Ni и Co − в катодные осадки, W и Ta − в шлак для дальнейшей переработки [35, 36]. В современных разработках делается упор на минимизацию отходов: рециркуляцию растворов, улавливание летучих оксидов рения и интеграцию с экологически безопасными реагентами [37].

Преимущества комбинированных методов − высокая селективность по рению (до 98 %), возможность переработки загрязненного лома и снижение общих энергозатрат по сравнению с чисто пирометаллургическими подходами. Недостатки включают многостадийность процесса, образование вторичных отходов (шлаков, газовых выбросов) и необходимость тщательного контроля параметров для предотвращения потерь [38, 39].

1.3. Электрохимические методы

Электрохимическая переработка отходов суперсплавов представляет собой группу методов, основанных на контролируемом анодном растворении лома под действием электрического тока в водных или солевых электролитах с последующим электролитическим осаждением или рафинированием металлов [40]. Такой способ переработки особенно актуален для ренийсодержащих суперсплавов (ЖС32, CMSX−4, PWA 1484, GH4738), где традиционные подходы приводят к потерям рения из-за его летучести [41, 42].

Основным процессом является анодное растворение, при котором отходы, такие как стружка, шлифотходы, крупные куски или компактированные брикеты, выступают в роли растворимого анода в электролизёре с инертным катодом из титана, платины или нержавеющей стали. Типичными электролитами являются растворы серной кислоты (50−200 г/дм^3 H_2SO_4), соляной кислоты (1−5 М HCl) или азотной кислоты, иногда с добавками (нитрат-ионы для окисления) [43, 44]. При анодной плотности тока 100−800 А/м² и потенциале 0,5−2,0 В происходит селективное окисление Ni, Co, Cr с переводом их в раствор в форме катионов, в то время как рений

окисляется до перренат-ионов [45]. Тугоплавкие элементы часто пассивируются, образуя анодный шлам, который подвергают дальнейшему щелочному выщелачиванию или плавке [46, 47].

Для преодоления пассивации оксидных пленок, особенно на поверхности отработанных лопаток с алюминидными покрытиями, применяют импульсный режим электролиза, ультразвуковую активацию или чередование анодного и катодного потенциалов [48]. В щелочных электролитах, происходит перевод рения и вольфрама в растворимые анионы [49]. После растворения рений извлекают сорбцией на анионитах, экстракцией (трибутилфосфат или амины) или осаждением в форме перрената аммония [50, 51].

Использование электрорафинирования позволяет получать катодные осадки никеля и кобальта чистотой >99,9 %, а тугоплавкие металлы в анодном шламе [52]. Патентованные технологии включают процессы в расплавленных солях или с использованием мембран для разделения потоков [53−56].

В последние годы развиваются более экологичные варианты с использованием в электрохимических процессах органических кислот (лимонной, щавелевой), а также биоэлектрохимических методов, снижающих кислотные отходы и энергопотребление до 1−3 кВт·ч/кг [57, 58]. Электрохимические методы интегрируются с другими (пиро- или гидрометаллургическими), позволяя обеспечить комплексную переработку смешанного лома с извлечением до 95 % стратегических металлов [59, 60]. Их преимуществами являются, высокая селективность по рению, экологичность, возможность автоматизации и переработки загрязненного лома. К недостаткам можно отнести относительно низкую производительность по сравнению с плавкой, необходимость подготовки лома − компактирование, чувствительность к составу электролита и образование анодного шлама, требующего дополнительной переработки [61]. Несмотря на это, методы активно внедряются в промышленности для рециклинга авиационных отходов [62].

1.4. Гидрометаллургические методы извлечения вольфрама, молибдена и тантала

Гидрометаллургические методы играют ключевую роль в извлечении тугоплавких металлов − вольфрама, молибдена и тантала из отходов суперсплавов, особенно из шлифотходов, анодного шлама, шлаков или полупродуктов после пирометаллургической или электрохимической обработки [63, 64]. Эти металлы присутствуют в суперсплавах в значительных количествах: W до 8−15 мас. %, Mo до 2−10 мас. %, Ta до 4−9 мас. % и характеризуются высокой химической инертностью, что требует селективных реагентов и поиска условий для их перевода в раствор [65−67]. Гидрометаллургические методы позволяют достигать высокой степени извлечения (до 95−99 %) при относительно низких температурах, минимизировать энергозатраты и потери по сравнению с пирометаллургическими [68].

Процесс обычно включает стадии выщелачивания для перевода металлов в растворимую форму и последующего селективного разделения с использованием экстракции или ионного обмена. Выбор метода зависит от формы присутствия металлов (оксиды, карбиды, интерметаллиды) и сопутствующих элементов, таких как Ni, Co, Re, Cr.

В последние годы акцент делается на комплексную переработку и замкнутые циклы для снижения отходов [69−71].

Выщелачивание представляет собой стадию гидрометаллургической переработки отходов суперсплавов, направленную на селективный перевод тугоплавких металлов из твердой фазы − анодного шлама, пирометаллургических шлаков или полупродуктов в растворимую форму [72, 73]. Эти металлы в суперсплавах часто находятся в виде оксидов, карбидов, интерметаллидов или твердых растворов [74−76].

Кислотное выщелачивание предпочтительно для тантала, а щелочное для вольфрама и молибдена [77, 78]. В современных технологиях применяют интенсификацию (ультразвук, микроволны, механическую активацию) для ускорения диффузии и снижения расхода реагентов [79, 80]. Важным аспектом является

управление пассивацией поверхности − оксидные пленки на частицах шлама замедляют процесс, требуя предварительной обработки, окисления и измельчения до <100 мкм [81].

Кислотное выщелачивание вольфрама из отходов суперсплавов характеризуется ограниченной эффективностью вследствие высокой химической инертности вольфрамсодержащих соединений в кислых средах и склонности вольфрама к образованию нерастворимых поливольфраматов и вольфрамовой кислоты [82−84]. В суперсплавах вольфрам существует в нескольких основных формах: в твердом растворе в γ- и γ'-фазах никелевой матрицы, в карбидах (преимущественно M_6C или MC, где M − W, Ta, Mo, Ti, Nb), а также в оксидных формах, образующихся в результате окислительной обработки вторичного сырья [85]. В растворах H_2SO_4, HCl, HNO_3 или их смесях вольфрам преимущественно переходит в нерастворимую форму − H_2WO_4 или изополианионы, что приводит к низкой степени извлечения и делает метод вспомогательным для обогащения остатка перед щелочным выщелачиванием [83, 86].

При выщелачивании оксидных форм вольфрама, образующихся после окислительного обжига полупродуктов или шлама при 800−900 °C в кислой среде, происходит протонирование поверхности с образованием вольфрамовой кислоты:

$$WO_3 + H_2O \rightarrow H_2WO_4, \quad (1)$$

где H_2WO_4 представляет собой желтый или белый осадок, практически нерастворимый при pH <4 [87]. При дальнейшем подкислении и нагреве до 60−100 °C вольфрамовая кислота полимеризуется в $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$ или метавольфрамат-ионы $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$, которые также выпадают в осадок или остаются в коллоидной форме, ограничивая растворимость вольфрама до 10^{-4}–10^{-5} моль/л [84]. Мономерные вольфрамат-ионы WO_4^{2-} в кислой среде практически отсутствуют, равновесие смещено в сторону поливольфраматов, что объясняется поликонденсацией по механизму оксоляции с образованием мостиковых W−O−W связей [88]. Степень

извлечения в таких условиях низкая (<40 %). Метод используется, главным образом, для удаления матричных металлов − никеля и кобальта, при этом вольфрам остается в осадке [89].

Кислотное выщелачивание WC или сложного карбида (W, Ta, Nb)C требует сильных окислителей, поскольку карбиды инертны к неокисляющим кислотам [90]. В системах HNO_3 + HCl или H_2SO_4 + H_2O_2 происходит окисление карбида:

$$WC + 10[O] \rightarrow WO_3 + CO_2, \quad (2)$$

с последующей гидратацией до H_2WO_4 [91]. Реакция протекает в две стадии, сначала поверхностное окисление с образованием WO_3, затем полимеризация в поливольфраматы при избытке H^+. Формы в растворе − преимущественно коллоидные или осадки H_2WO_4 и $[W_{12}O_{41}]^{10-}$ [84]. Степень выщелачивания достигает 50−70 % при температуре 80−100 °C и добавках окислителей, но пассивация продуктами (вольфрамовая кислота на поверхности карбида) замедляет кинетику, описываемую моделью сжимающегося ядра с диффузионным контролем [83]. Ультразвуковая активация частично разрушает пассивирующий слой с повышением степени его извлечения на 15−20 % [88].

При кислотном выщелачивании элементов из твердого раствора в сплаве происходит переход никеля в жидкую фазу, вольфрам остается в кеке в металлической или субоксидной форме, которая окисляется до WO_3 и/или H_2WO_4:

$$Ni(W) + H_2SO_4 + [O] \rightarrow NiSO_4 + WO_3/H_2WO_4. \quad (3)$$

Предварительный окислительный обжиг необходим для перевода металлического W в оксид, без него он остается в твердом остатке. В раствор вольфрам практически не переходит, его формы ограничены нерастворимыми поливольфраматами или гетерополикислотами при наличии примесей фосфора,

мышьяка, кремния [84]. Общая степень извлечения низкая (30−60 %), метод служит для селективного удаления никеля и кобальта [92].

Таким образом, выщелачивание вольфрама определяется доминированием поликонденсации в кислой среде с образованием нерастворимых изополианионов, что делает процесс неэффективным для полного извлечения, однако, он может быть рассмотрен как предварительный этап перед щелочным выщелачиванием, где W переводится в растворимые формы [83, 87, 93].

Кислотное выщелачивание молибдена из отходов суперсплавов, как и в случае с вольфрамом, требует окислителей для перевода Mo в высшую степень окисления (VI). В сплавах он присутствует в различных формах − твердый раствор в никелевой матрице, в виде карбидов (M_6C или сложных карбидов с W, Ta) и оксидов, образующихся, после предварительной обработки [94]. В кислых средах молибден окисляется до Mo^{6+}, образуя в растворе мономерные молибдат-ионы MoO_4^{2-} при pH >6 или полимолибдаты $[Mo_7O_{24}]^{6-}$, $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ при pH 2−6, с возможным осаждением молибденовой кислоты H_2MoO_4 при pH <2 [95]. Степень извлечения металла в раствор достигает 80−95 % при температурах 60−100 °C в присутствии окислителей, без последних процесс лимитируется пассивацией поверхности [96].

При выщелачивании оксидных форм молибдена в кислой среде с добавками окислителей происходит растворение с образованием молибденовой кислоты, затем при избытке H_2O_2 образуются пероксомолибдатные комплексы $[MoO_2(O_2)_2]^{2-}$ или мономер MoO_4^{2-} в слабокислой среде [97]. В растворах pH <3 доминируют полимолибдаты, такие как парамолибдат $[H_3Mo_7O_{24}]^{3-}$ или гептамолибдат $[Mo_7O_{24}]^{6-}$, образующиеся по механизму конденсации с мостиковыми Mo−O−Mo связями и протонированием терминальных кислородов.

Формы в растворе − преимущественно анионные полимеры при pH 2−5, мономер MoO_4^{2-} преобладает только при pH >6. В смеси серной кислоты и пероксида водорода достигается степень извлечения >95 %, но без добавления окислителя осаждается H_2MoO_4 [98].

Для выщелачивания молибдена из его карбидных соединений требуется введение окислителя, поскольку карбиды устойчивы к неокисляющим кислотам. В HNO_3 или смеси $H_2SO_4 + H_2O_2$ проходит реакция:

$$Mo_2C + [O] \rightarrow MoO_3 + CO_2, \quad (4)$$

с последующим растворением MoO_3 до полимолибдатов [95]. Реакция многостадийная, в первую очередь протекает поверхностное окисление до шестивалентного состояния, далее гидратация и полимеризация в $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ или $[HMo_7O_{24}]^{5-}$ при pH 3−5. Катионные формы MoO_2^{2+} и анионные полимеры в растворе присутствуют при значении pH ≤2, пассивация оксидным слоем замедляет кинетику. Извлечение составляет 70−90 % при добавке H_2O_2, процесс характеризуется энергией активации в ~50 кДж/моль [99].

Кислотное выщелачивание элементов из твердого раствора в сплаве приводит к растворению матрицы Ni/Co, высвобождая Mo, который окисляется до Mo(VI):

$$Mo\ (в\ сплаве) + H_2SO_4 + [O] \rightarrow H_2MoO_4/MoO_4^{2-}. \quad (5)$$

В присутствии окислителей H_2O_2 или HNO_3 происходит образование полимолибдата $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ при pH 1−4. Формы существования − преимущественно полимерные анионы, с возможным осаждением смешанных оксидов Mo(V)/Mo(VI) при неполном окислении [100]. Степень выщелачивания молибдена в раствор составляет 85−95 % [101].

Химия кислотного выщелачивания молибдена определяется равновесием мономер-полимер в зависимости от pH и окислителя, с преобладанием полимолибдатов в кислой среде, что облегчает последующее извлечение, но требует контроля для предотвращения осаждения [99].

Плавиковокислое извлечение тантала из отходов суперсплавов является высокоэффективным процессом, обеспечивающим степень извлечения Ta более

98−99 % благодаря способности HF образовывать стабильные растворимые фторкомплексы пятивалентного тантала, которые характеризуются высокой константой устойчивости (log K >10−15) и координационным числом 7−8 [102, 103].

В никелевых суперсплавах тантал присутствует в различных исходных состояниях – твердом растворе в γ'-фазе ($Ni_3(Al, Ta)$), первичных или смешанных карбидах TaC/(Ta,Nb,W)C, соответственно, и оксидных формах, образующихся на стадиях обработки изделий из спецсплавов [104, 105].

Химическое взаимодействие соединений тантала с плавиковой кислотой основано на замещении кислородных лигандов в оксидах фторид-ионами с образованием мономерных анионных комплексов, стабильных в кислой среде благодаря высокой энергии связи Ta-F (~600 кДж/моль) и экранированию заряда [106]. Основными реагентами являются смеси HF (10−40 % масс.) с H_2SO_4 или HNO_3 для предотвращения гидролиза и повышения растворимости. Выщелачивание проводят при температуре 60−100 °C и времени 0,5−4 ч [107].

Оксидные формы тантала представлены Ta_2O_5 или гидратированными оксидами, преобладающими в анодном шламе после электрохимической обработки или окислительного обжига. Реакция протекает с образованием гептафтортанталат-иона по уравнению:

$$Ta_2O_5 + 14HF \rightarrow 2H_2[TaF_7] + 5H_2O, \quad (6)$$

где $[TaF_7]^{2-}$ имеет структуру пентагональной бипирамиды [108]. В растворе доминирует $[TaF_7]^{2-}$ при концентрации фторид-ионов 5−10 М, с переходом к октафтортанталату $[TaF_8]^{3-}$ в высококонцентрированном растворе HF (>20 М); комплексы стабильны при pH 0−4, гидролиз подавлен избытком плавиковой кислоты, предотвращающим образование $Ta(OH)_5$ или полимерных оксофторидов $[TaOF_5]^{2-}$ [109]. Кинетика процесса поверхностно-контролируемая (E_a ~30−50 кДж/моль), пассивация минимальна благодаря полной растворимости продуктов, степень извлечения тантала − >99 % за 30−60 мин [110].

Карбидные формы тантала TaC/(Ta,W,Nb)C требуют предварительного окисления для разрушения прочной углерод ной решетки: в HF с $H_2SO_4/HNO_3/H_2O_2$ протекает реакция:

$$TaC + [O] + HF \rightarrow H_2[TaF_7] + CO_2 + H_2O, \quad (7)$$

где сначала окисляется углерод, высвобождая Ta(V) для координации [108]. В растворе преобладает $[TaF_7]^{2-}$, с возможными промежуточными оксофторкомплексами $[TaOF_5]^{2-}$ или $[TaOF_6]^{3-}$ при недостатке F^-, координация Ta-F предотвращает полимеризацию, в отличие от Nb или W [109, 110]. Степень извлечения тантала в раствор − 95−99 % с ультразвуковой активацией, разрушающей карбидную матрицу [111].

Для форм твердого раствора в сплаве (Ta замещает Al в γ'-фазе) выщелачивание начинается с растворения никелевой матрицы, высвобождая Ta, который быстро окисляется и образует комплексное соединение:

$$Ta\ (в\ сплаве) + HF + [O] \rightarrow H_2[TaF_7]. \quad (8)$$

В растворе доминирует $[TaF_7]^{2-}$, стабильный благодаря стерическим факторам и экранированию заряда [109]. Степень выщелачивания тантала − >98 % при измельчении сырья до размера фракции <100 мкм и нагреве, скорость процесса поверхностно-контролируемая [112].

Кислотное выщелачивание тантала определяется аффинностью пятивалентного Ta к фторид-ионам с образованием мономерных фторкомплексов, обеспечивающих высокую растворимость и селективность по сравнению с W и Mo, склонными к полимеризации [113, 114].

Использование щелочей при извлечении вольфрама из вторичного сырья обеспечивает степень извлечения элемента (92−99 %) в автоклавах за счёт перевода его в растворимые мономерные вольфрамат-ионы или пара-вольфраматы в щелочной

среде [84, 115]. Традиционно используют растворы NaOH (200−500 г/л), но всё чаще применяют Na_2CO_3 как более дешевый реагент [116]. Карбонатное выщелачивание позволяет снизить агрессивность процесса, минимизировать коррозию оборудования и облегчить рециркуляцию реагентов, хотя требует использования более высоких температур или предварительного окислительного обжига для полного перевода W в Na_2WO_4 с выделением CO_2 [117].

Оксидные формы − WO_3 или смешанные оксиды, преобладающие в анодном шламе после электрохимической или пирометаллургической обработки, выщелачиваются раствором гидроксида натрия по реакции:

$$WO_3 + 2NaOH \rightarrow Na_2WO_4 + H_2O, \quad (9)$$

с образованием мономерного вольфрамат-иона WO_4^{2-} в растворе при pH>9 и температуре >100 °C [118]. При использовании Na_2CO_3 процесс часто включает предварительное спекание при температуре 800−900 °C:

$$WO_3 + Na_2CO_3 \rightarrow Na_2WO_4 + CO_2, \quad (10)$$

с последующим водным или автоклавным выщелачиванием Na_2WO_4. В растворе содержится преимущественно WO_4^{2-} с минимальной долей паравольфрамат-иона $[W_7O_{24}]^{6-}$ благодаря высокой концентрации CO_3^{2-}/OH^-, подавляющих полимеризацию [84]. Использование Na_2CO_3 позволяет снизить расход щелочи и упрощает очистку от примесей кремния и алюминия за счёт образования нерастворимых карбонатов [115].

Карбидные формы вольфрама инертны к щелочи без окисления, поэтому процесс требует добавок окислителей для NaOH-варианта:

$$WC + 4[O] + 10NaOH \rightarrow Na_2WO_4 + Na_2CO_3 + 5H_2O. \quad (11)$$

При карбонатном выщелачивании эффективным вариантом является спекание с Na_2CO_3 при температуре 800−900 °C:

$$WC + Na_2CO_3 + [O] \rightarrow Na_2WO_4 + CO_2, \quad (12)$$

с последующим водным растворением спека. В ходе реакции происходит разрушение карбидной решетки, вольфрам переходит в Na_2WO_4 при отсутствии избыточной щелочи. Степень извлечения вольфрама в раствор составляет 90−96 % при проведении процесса в автоклавах или после спекания в окислительной среде [116].

Для форм твердого раствора в сплаве (исходный лом − стружка или брак, где W растворен в никелевой матрице) щелочное выщелачивание начинается с растворения Ni/Co в горячей щелочи, после чего, происходит окисление W до WO_4^{2-} [86]:

$$W \text{ (в сплаве)} + 2NaOH + [O] \rightarrow Na_2WO_4 + H_2. \quad (13)$$

Аналогично протекает спекание с Na_2CO_3:

$$W + Na_2CO_3 + [O] \rightarrow Na_2WO_4 + CO_2, \quad (14)$$

с последующим водным выщелачиванием. В растворе доминирует мономерный WO_4^{2-} благодаря буферному эффекту карбоната, минимизирующему локальные колебания pH, при охлаждении системы возможно выпадение пара-вольфрамата натрия [84]. Степень выщелачивания − 92−99 % в автоклавах или спекании с окислителями [82−85].

Использование Na_2CO_3 при извлечении вольфрама является перспективной альтернативой NaOH, особенно для карбидных и металлических форм, благодаря меньшей агрессивности, возможности спекания с выделением CO_2. Механизм взаимодействия определяется мономеризацией анионов в карбонатной среде, обеспечивающей высокую растворимость и селективность [119, 120].

При использовании щелочного выщелачивания молибдена из производственных отходов достигается степень извлечения >99 % благодаря его переводу в растворимый мономерный молибдат-ион MoO_4^{2-} в сильнощелочной среде (pH>12), где полимеризация подавлена избытком OH^- [97].

Процесс основан на окислении Mo до степени +6 и координации в мономерный анион с использованием растворов NaOH (100−400 г/л) или Na_2CO_3 при температуре 100−200 °C, часто в автоклавах с добавками окислителей для разрушения инертных форм [99]. Карбонатное выщелачивание применяется как более дешевая альтернатива, особенно с предварительным окислительным обжигом [121].

Оксидные формы молибдена − MoO_3 или гидратированные оксиды, преобладающие в анодном шламе после электрохимической обработки, наиболее реакционноспособны. Реакция с NaOH протекает по уравнению:

$$MoO_3 + 2NaOH \rightarrow Na_2MoO_4 + H_2O, \quad (15)$$

с образованием мономерного молибдат-иона MoO_4^{2-} тетраэдрической структуры в растворе при pH >10 и температуре >100 °C [118]. При карбонатном выщелачивании или спекании с Na_2CO_3 с последующим водным растворением протекает реакция:

$$MoO_3 + Na_2CO_3 \rightarrow Na_2MoO_4 + CO_2. \quad (16)$$

В растворе доминирует MoO_4^{2-} благодаря карбонатному буферу, подавляющему образование полимолибдат-ионов $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ или $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ даже при охлаждении [97]. Степень извлечения молибдена в раствор − >95 % за 1−3 ч, окислители требуются не всегда [121].

Карбидные формы молибдена в отработанных лопатках инертны к щелочи без окисления, поэтому процесс требует добавок окислителей при использовании гидроксида натрия:

$$2MoC + 8NaOH + 5O_2 \rightarrow 2Na_2MoO_4 + 2Na_2CO_3 + 4H_2O. \quad (17)$$

Эффективен вариант спекания вторичного сырья с Na_2CO_3 при температуре 700−900 °C:

$$2MoC + 2Na_2CO_3 + 5O_2 \rightarrow 2Na_2MoO_4 + 4CO_2, \quad (18)$$

с последующим водным выщелачиванием [122]. В растворе преобладает MoO_4^{2-} при высоком pH, с подавлением полимеризации избытком CO_3^{2-}/OH^-, формы − мономерные MoO_4^{2-} с минимальной долей гептамолибдатов $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ [97].

Использование карбоната натрия предпочтительно для снижения агрессивности среды и стоимости процесса [121].

Для форм, где Mo растворен в никелевой матрице, щелочное выщелачивание начинается с растворения Ni/Co в горячей щелочи с последующим окислением металлического молибдена до MoO_4^{2-} [118]:

$$Mo\ (в\ сплаве) + 2NaOH + [O] \rightarrow Na_2MoO_4 + H_2. \quad (19)$$

Использование карбоната натрия включает спекание для окисления и описывается следующим уравнением:

$$Mo\ (в\ сплаве) + Na_2CO_3 + [O] \rightarrow Na_2MoO_4 + CO_2. \quad (20)$$

Щелочное выщелачивание тантала из минерального сырья и отходов характеризуется низкой эффективностью, степень извлечения Ta в раствор обычно составляет <10−30 % даже в жестких условиях, поскольку оксид тантала Ta_2O_5 обладает высокой химической инертностью к щелочам, в отличие от вольфрама и молибдена, которые легко образуют растворимые вольфраматы и молибдаты [269, 270]. Это свойство делает щелочное выщелачивание эффективным для селективного

извлечения W и Mo, тантал при этом остается в твердом остатке, для его извлечения требуется последующая кислотная (HF-содержащая) обработка [83, 97, 123].

В отходах суперсплавов тантал присутствует в различных исходных состояниях: Ta_2O_5 или гидратированные оксиды, в карбидных формах − TaC или смешанных карбидах (Ta,Nb,W)C, а также в виде твердого раствора − в γ'-фазе (Ni_3(Al,Ta)) никелевой матрицы [124, 125]. Перевод тантала в раствор ограничивается поверхностной адсорбцией OH^- или образованием нерастворимых танталатов. В агрессивных условиях − высокая температура (>500 °C), концентрированная щелочь в автоклавах, Ta преимущественно остается в твердой фазе как Ta_2O_5 или $NaTaO_3$ при спекании [126]. При высоком значении pH и температуры в растворе присутствуют следовые количества $[Ta(OH)_6]^-$ или политанталатов, которые обладают низкой растворимостью ($<10^{-5}$ моль/л) [127, 128].

Оксиды тантала инертны к щелочи. При стандартных условиях автоклавного выщелачивания (150−250 °C) тантал остается в твердой фазе в виде аморфного или кристаллического пентаоксида [129]. При использовании Na_2CO_3 и спекании при температуре 800−1000 °C возможно образование метатанталата:

$$Ta_2O_5 + Na_2CO_3 \rightarrow 2NaTaO_3 + CO_2, \quad (21)$$

но он малорастворим в воде или слабой щелочи [130]. В растворе при pH >14 и высокой температуре формы существования тантала ограничены следовыми количествами $[Ta(OH)_6]^-$, но равновесие сильно смещено в сторону твердой фазы из-за низкой константы растворимости Ta_2O_5 (K_p ~10^{-38}) и отсутствия полимеризации [127]. Степень извлечения Ta не превышает 5 %. Процесс используется для очистки от W/Mo, тантал концентрируется в остатке [126, 130].

Карбидные формы тантала, такие как TaC или сложные карбиды (Ta, W, Nb)C высокоустойчивы к щелочи даже при введении в систему окислителей. Карбидная решетка с энергией связи Ta-C ~500 кДж/моль не разрушается NaOH или Na_2CO_3 при

температуре 200−250 °C, что вызывает необходимость проведения спекания при T >800 °C для окисления [131, 132]:

$$TaC + Na_2CO_3 + O_2 \rightarrow NaTaO_3 + CO_2. \quad (22)$$

В щелочной раствор тантал практически не переходит, наблюдаются микро-количества $[TaO_4]^{3-}$ при экстремальных условиях [128]. Степень извлечения − <15−20 %, пассивация карбид/оксидным слоем делает процесс диффузионно-контролируемым. Спекание с карбонатом предпочтительно для частичного окисления карбида до пентаоксида.

Для металлической фазы, где Ta замещает Al в γ'−фазе $Ni_3(Al,Ta)$, в щелочи протекает растворение никелевой матрицы при высокой температуре [131]:

$$Ni + 2NaOH \rightarrow Na_2NiO_2 + H_2, \quad (23)$$

тантал остается в виде нерастворимого оксида:

$$Ta + [O] \rightarrow Ta_2O_5. \quad (24)$$

При спекании с карбонатом натрия Ta окисляется до малорастворимого в воде $NaTaO_3$. Метод позволяет селективно удалить Ni, Co, W и Mo, оставляя в остатке Ta для последующей его переработки [132].

Жидкостная экстракция является наиболее эффективным и широко используемым в промышленности методом селективного разделения вольфрама и молибдена, а также последующего извлечения тантала из растворов сложного состава после предварительного отделения W и Mo. Метод основан на различиях в коэффициентах распределения ионов металлов между водной и органической фазами, определяемых стабильностью комплексов, pH среды, природой экстрагента и модифицирующими добавками. Преимуществами метода являются высокая

производительность, возможность многостадийной противоточной работы, регенерация экстрагента и достижение коэффициентов разделения $\beta_{Mo/W}$ или $\beta_{W/Mo}$ до 10^4–10^6 при минимальных потерях [133, 134].

Основная трудность разделения W и Mo связана с их химическим сродством: в щелочных растворах − моноанионы WO_4^{2-} и MoO_4^{2-}, в слабокислых − изополианионы $H_2W_{12}O_{42}^{10-}$ для W, $HMo_{12}O_{40}^{3-}$ для Mo, в сильнокислых − катионные формы MoO_2^{2+} или оксокатионы, вольфрам гидролизуется с образованием нерастворимой кислоты H_2WO_4 (или гидратированных форм $WO_3 \cdot nH_2O$) [84, 97]. Различия проявляются в стабильности пероксо-, тио- и полимерных комплексов, а также в сродстве к экстрагентам различной основности [134, 135]. Тантал на стадии разделения вольфрама и молибдена обычно уже отсутствует, остается в нерастворимом осадке при щелочном выщелачивании, его экстракция проводится отдельно из фторидных растворов.

Первичные амины ($R{-}NH_2$, R = алкил C_8–C_{12} или разветвленный C_{19}–C_{23}) − наиболее распространенные экстрагенты для селективного извлечения молибдена из кислых растворов (pH 1−4) по механизму анионного обмена:

$$R{-}NH_{2\,(org)} + H^+_{(aq)} + A^-_{(aq)} \rightleftharpoons R{-}NH_3^+A^-_{(org)}, \quad (25)$$

$$2R{-}NH_3^+A^-_{(org)} + MoO_4^{2-}{}_{(aq)} \rightleftharpoons (R{-}NH_3)_2MoO_{4\,(org)} + A^-_{(aq)}. \quad (26)$$

В случае присутствия молибденсодержащих изополианионов в органической фазе образуется $(R{-}NH_3)_3HMo_{12}O_{40\,(org)}$. Вольфрам остается в рафинате в виде крупных ионов $H_2W_{12}O_{42}^{10-}$, хуже взаимодействующих с амином из-за большего заряда и размера − $\beta_{Mo/W}$ > 500−1000. Оптимальные условия проведения экстракции − 10−30 об. % амина в керосине или алифатическом разбавителе, 5−10 % модификатора (изооктанол, н−деканол) для предотвращения третьей фазы, О:В = 1:1−1:5, 2−5 ступеней экстракции. Степень извлечения Mo − 98−99,9 %, соэкстракция W <0,1−1 % [87, 136−138]. В российских и китайских промышленных схемах для глубокой

очистки вольфраматных растворов от примеси Mo (до <0,001 % Mo в рафинате), применяется экстрагент N1923 с последующей аммиачной реэкстракцией вольфрама (степень извлечения >99 %) за 1−3 ступени [139, 140]:

$$(R{-}NH_3)_2MoO_{4\,(org)} + 4NH_4OH_{\,(aq)} \rightleftharpoons 2R{-}NH_{2\,(org)} + (NH_4)_2MoO_{4\,(aq)} + 2H_2O. \qquad (27)$$

Вторичные амины менее селективны, но используются для экстракции вольфрама из щелочных сред [141].

Добавление H_2O_2 переводит металлы в пероксоанионы различной стабильности − молибден образует устойчивый $[Mo(O_2)_4]^{2-}$-ион, вольфрам − менее стабильные $[W(O_2)_4]^{2-}$-ионы или смешанные формы. Четвертичные аммониевые соли, такие как Aliquat 336 − метилтриоктиламмоний хлорид, Alamine 336, селективно экстрагируют пероксомолибдат по схеме:

$$MoO_4^{2-} + 4H_2O_2 \rightleftharpoons [Mo(O_2)_4]^{2-} + 4OH^-, \qquad (28)$$

$$2R_4N^+Cl^-_{(org)} + [Mo(O_2)_4]^{2-}_{(aq)} \rightleftharpoons (R_4N)_2Mo(O_2)_{4\,(org)} + 2Cl^-_{(aq)}. \qquad (29)$$

Оптимальные условия проведения процесса, следующие: 0,5−2,0 М H_2O_2, pH 1−3, 10−25 % экстрагента в керосине, 3−6 ступеней. Коэффициенты разделения $\beta_{Mo/W}$ составляют 10^4−10^5, извлечение молибдена − >99,5 %, содержание вольфрама в органической фазе − <0,01 %. Реэкстракцию проводят нагреванием экстрагента, тем самым инициируя разложение пероксо-форм, или разбавленным аммиаком [142−144].

Метод особенно эффективен для переработки отработанных катализаторов, где пероксидная обработка позволяет полностью удалить Mo из вольфраматных растворов [145, 146].

Кислотные фосфорорганические экстрагенты, такие как Д2ЭГФК, Cyanex 272, РС−88А, экстрагируют молибденил-ионы в сильнокислой среде с pH <2:

$$2(RO)_2POOH_{(org)} + MoO_2^{2+}{}_{(aq)} \rightleftharpoons ((RO)_2POO)_2MoO_{2(org)} + 2H^+{}_{(aq)}. \quad (30)$$

Насыщение экстрагента по молибдену составляет 80−120 г/л, селективность высока при предварительной полимеризации вольфрама. Бинарные системы − N1923 + ТБФ или амин + нейтральный фосфинат проявляют синергетный эффект, повышая $\beta_{Mo/W}$ до 10^4 без использования пероксида водорода [147, 148].

Гидразиды третичных кислот − Versatic 10, Versatic 911 экстрагируют оба металла из кислых растворов с регулируемой селективностью [149]. Современные функционализированные ионные жидкости [A336][P204], [A336][CA-12] позволяют осуществлять безпероксидное разделение с коэфициентом $\beta > 10^3$ [150−152].

После полного отделения вольфрама и молибдена экстракцию тантала проводят из растворов 1−10 М HF + 1−5 М H_2SO_4, где Ta образует устойчивый комплекс:

$$Ta_2O_5 + 14HF \rightleftharpoons 2H_2TaF_7 + 5H_2O. \quad (31)$$

Экстракцию зачастую осуществляют такими экстрагентами как метилизобутилкетон (МИБК), октанол-1, триизоамилфосфат (ТИАФ), трибутилфосфат (ТБФ). Механизм процесса − гидратно-сольватный:

$$H_2TaF_{7\,(aq)} + 3ТВР_{(org)} \rightleftharpoons H_2TaF_7 \cdot 3ТБФ_{(org)}, \quad (32)$$

$$[TaF_6]^-{}_{(aq)} + H_3O^+{}_{(aq)} \rightleftharpoons \{[H_3O^+][TaF_6]^-\}_{(org)}, \quad (33)$$

$$[TaF_7]^{2-}{}_{(aq)} + 2H_3O^+{}_{(aq)} \rightleftharpoons \{[H_3O^+]_2[TaF_7]^{2-}{}_{(org)}. \quad (34)$$

Оптимальные условия − [HF], 5−8 М; О : В − 1:1−1:4; 4−8 ступеней. Степень экстракции Ta − >99 %, $\beta_{Ta/Nb}$ >30−60, примеси титана циркония и кремния остаются в рафинате. Реэкстракцию проводят водой или 0,5−1 М HF [153−156].

Российские разработки предполагают использование экстрагентов ТИАФ и октанол-1 из-за лучшей селективности относительно ниобия и меньшей растворимости по сравнению с МИБК [157, 158].

Кроме указанных экстрагентов в гидрометаллургии тантала применяют другие органические соединения, хотя они реже используются в промышленности из-за экономических или технологических ограничений. Триоктилфосфиноксид (ТОФО) − нейтральный экстрагент, часто применяемый в смеси с МИБК или керосином, обеспечивает высокие коэффициенты распределения тантала (D_{Ta}>1000 в оптимальных условиях), но отличается высокой стоимостью, склонностью к образованию третьей фазы и гидролизу в средах с высоким содержанием свободной плавиковой кислоты [159].

Алифатические амины, такие как Alamine 336 и Alamine 304, работают по анионообменному механизму и эффективны для экстракции TaF_7^{2-} в виде ионных пар, их используют для доочистки, однако они требуют предварительной нейтрализации и обладают высокой вязкостью [160].

Циклогексанон и диизобутилкетон выступают аналогами МИБК с похожим механизмом сольватации, но характеризуются меньшей растворимостью и пожароопасностью, их применяли ранее, хотя они уступают октанолу по общим характеристикам [161].

В последние годы интерес представляют ионные жидкости на основе функционализированных катионов, которые демонстрируют высокую селективность, низкую растворимость в воде и возможность многократной регенерации, но пока остаются на стадии лабораторных и пилотных исследований из-за высокой стоимости и вязкости [162]. Также развиваются комбинированные системы, такие как ТБФ + октанол-1 или МИБК с модификаторами, которые улучшают фазовое разделение, снижают потери экстрагента [163].

Процесс реэкстракции тантала основан на снижении кислотности или изменении равновесия фторокомплексов, что приводит к гидролизу или диссоциации экстрагируемых форм, таких как $H_2TaF_7 \cdot nS$ или $\{[H_3O^+]_2[TaF_7]^{2-}\}$. Наиболее

распространённым и простым агентом реэкстракции выступает дистиллированная вода − при соотношении О:В − 1:1−1:2 и 2-4 ступенях противотока достигается степень извлечения тантала более 99 %. Растворы HF (0,1−1 М, чаще около 0,5 М) применяют для более полного вымывания фтортанталатов из фазы экстрагента и сохранения фторидной формы тантала для прямой кристаллизации, в таких условиях степень реэкстракции Ta превышает 98 % [164, 165]. Растворы H_2SO_4 (0,5−2 М) используют в определённых схемах, обеспечивая высокую полноту процесса [166]. Аммиачные растворы (5−10 % NH_4OH) применяют редко, но они позволяют напрямую осаждать гидроксид $Ta(OH)_5$ из органической фазы, минуя промежуточный водный раствор, этот подход упрощает схему, однако требует тщательной промывки от остаточных фторидов [167]. Количество ступеней реэкстракции обычно составляет 2−6, температура − 20−60 °С, ее повышение ускоряет кинетику. После реэкстракции органическую фазу регенерируют простой промывкой и возвращают в цикл, потери экстрагента минимальны у октанола-1 (менее 0,01 %). Полученный реэкстракт с концентрацией 50−150 г/л по Ta_2O_5 направляют на нейтрализацию аммиаком или гидроксидом калия для выделения оксида или товарных солей, соответственно. [166].

Ионный обмен является методом селективного разделения вольфрама и молибдена при очистке от микропримесей цветных металлов и кремния. Метод основан на различии в сродстве их анионов к функциональным группам смол, что определяется зарядом, размером иона, поляризуемостью и способностью к координационному взаимодействию. Коэффициенты разделения $\beta_{Mo/W}$ или $\beta_{W/Mo}$ достигают 10^5−10^8, что позволяет обеспечивать глубину очистки [168−172].

Аналогия в поведении вольфрама и молибдена проявляется в образовании идентичных по заряду моноанионов WO_4^{2-} и MoO_4^{2-} в щелочной среде, изополианионов в нейтральной и слабокислой $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$ и $[HMo_{12}O_{40}]^{3-}$ и катионных форм в сильнокислой. Различия возникают из-за большей поляризуемости Mo(VI), что усиливает электростатическое и донорно−акцепторное взаимодействие с функциональными группами смол [173].

Сильноосновные аниониты с четвертичными аммониевыми группами − R_4N^+, предпочтительно сорбируют молибдат- и вольфрамат-анионы в интервале pH 6−9, где оба металла существуют как моноанионы:

$$2R_4N^+Cl^-_{(s)} + MoO_4^{2-}{}_{(aq)} \rightleftharpoons (R_4N)_2MoO_{4\,(s)} + 2Cl^-_{(aq)}, \quad (35)$$

$$2R_4N^+Cl^-_{(s)} + WO_4^{2-}{}_{(aq)} \rightleftharpoons (R_4N)_2WO_{4\,(s)} + 2Cl^-_{(aq)}. \quad (36)$$

Константа обмена для Mo выше из-за большей поляризуемости молибдат-иона, что приводит к коэффициентам разделения $\beta_{Mo/W}$, равным 10^6–10^8, при использовании макропористых смол АМ-п и АМ-2Б. Полная обменная емкость по молибдену достигает 150−220 мг/г, по вольфраму − 300−400 мг/г. Оптимальные условия проведения сорбции в динамическом режиме − скорость фильтрации 0,5−2,0 объемов к.о./ч, интервал температур − 20−60 °C, предварительная нейтрализация раствора до pH 7−8 [174−176].

В российских работах показано количественное удаление примеси молибдена из вольфраматных растворов автоклавно-содового выщелачивания (содержание Mo 0,01−1 % от W) при использовании анионитов АВ-17 и АМ-п. Десорбцию проводили с использованием растворов 4−8 М NH_4OH:

$$(R_4N)_2MoO_{4\,(s)} + 4NH_4OH_{\,(aq)} \rightleftharpoons 2R_4N^+OH^-_{(s)} + (NH_4)_2MoO_{4\,(aq)} + 2H_2O. \quad (37)$$

За 3−5 К.О. элюента, достигается практически полное удаление молибдена, вольфрам остается на смоле и далее десорбируется концентрированным аммиаком или при подкислении [177, 178]. Метод применяется на предприятиях для получения вольфрамата аммония с содержанием Mo менее 0,0005 %.

Хелатные смолы с аминофосфонатными или полигидроксильными группами − D403, АМ−10, наоборот, селективны к вольфраму при pH>8−9 за счет координационного связывания с кислородными атомами WO_4^{2-}:

$$R{-}CH_2{-}N(CH_2PO_3H_2)_{2\,(s)} + WO_4^{2-}{}_{(aq)} + 2H^+ \rightleftharpoons$$
$$\rightleftharpoons R{-}CH_2{-}N(CH_2PO_3H)_2WO_{4\,(s)} + H_2O, \quad (38)$$

Метод используется для очистки молибдатных растворов от следов вольфрама, особенно в производстве молибденовой проволоки и катализаторов [179, 180].

Слабоосновные и среднеосновные аниониты, такие как АН−31 и ЭДЭ−10П соответственно, сорбируют полимерные формы в слабокислой среде, но с меньшей селективностью.

Импрегнированные смолы − Solvent-Impregnated Resins (SIR) и ТВЭКС − Levextrel Resin (LR) содержат фиксированный экстрагент (Д2ЭГФК, Cyanex 272, Aliquat 336, ТБФ) в макропористой полимерной матрице. Механизм аналогичен жидкостной экстракции. Для кислотных экстрагентов (Cyanex 272 в SIR):

$$2(RH)_{(s)} + MoO_2^{2+}{}_{(aq)} \rightleftharpoons (R_2MoO_2)_{(s)} + 2H^+{}_{(aq)}. \quad (39)$$

Селективность к молибдену высока при pH 1−3 ($\beta_{Mo/W} > 10^5{-}10^6$), емкость 120−180 мг/г по Mo. Десорбцию молибдена ведут растворами щелочей или аммиаком [181]. Сорбент ТВЭКС с Aliquat 336 эффективен при извлечении пероксоформ Mo:

$$R_4N^+Cl^-{}_{(s)} + [Mo(O_2)_4]^{2-}{}_{(aq)} \rightleftharpoons [R_4N^+]_2Mo(O_2)_{4\,(s)} + 2Cl^-{}_{(aq)}. \quad (40)$$

Добавление H_2O_2 (~1,0 моль/л) обеспечивает селективность извлечения.

Для сорбции тантала используют сильноосновные аниониты, такие как АВ−17, Purolite A600:

$$2R_4N^+Cl^-{}_{(s)} + TaF_7^{2-}{}_{(aq)} \rightleftharpoons (R_4N)_2TaF_{7(s)} + 2Cl^-{}_{(aq)}. \quad (41)$$

Оптимальное содержание [HF] составляет 2−6 М, pH <1, $\beta_{Ta/Nb}$ >50−200, равновесная сорбционная емкость по Ta – 80−150 мг/г. Примеси Ti, Zr элюируются быстрее, Si

остается в растворе как H_2SiF_6. Десорбцию проводят разбавленными растворами NH_4F [182−184].

Промышленные схемы сочетают статический и динамический режимы: сорбция на сильноосновных анионитах с последующей тонкой очисткой на ТВЭКСах. В России на производствах АО «Гидрометаллург» и Кировградского завода твердых сплавов ионный обмен обеспечивает получение вольфрамата и парамолибдата аммония с чистотой >99,99 % при переработке шеелит-молибденитовых концентратов [185, 186]. Комбинация с экстракцией минимизирует объемы смолы и реагентов.

Сравнение смол показывает, что сильноосновные аниониты находят широкое применение на стадиях первичной очистки, импрегнаты и ТВЭКСы − высокоселективной очистки [187, 188].

Осадительные методы занимают важное место в гидрометаллургической переработке вольфрама и молибдена благодаря простоте аппаратурного оформления, низким капитальным затратам и возможности проведения процессов в стандартных реакторах с мешалками. Они основаны на различиях в растворимости соединений металлов при изменении pH, температуры, окислительно-восстановительного потенциала или введении специфических осадителей. Несмотря на многостадийность и образование значительных объемов осадков, они обеспечивают высокую степень разделения и широко применяются в промышленности как для первичных стадий разделения, так и для получения конечных товарных продуктов [189−191].

Основная сложность разделения W и Mo связана с близкой растворимостью их оксо-анионов в широком диапазоне pH и склонностью к соосаждению. Различия проявляются в скорости образования сульфидов, MoS_3 значительно менее растворим чем WS_3, в поведении при кристаллизации паравольфраматов аммония. Тантал на этой стадии обычно уже полностью отделен, остается в нерастворимом осадке при щелочном выщелачивании, а его осаждение проводится отдельно из сульфатно-фторидных растворов.

Наиболее распространенный в российской промышленности метод − селективное осаждение молибдена в виде сульфида MoS_3 из нейтральных или слабощелочных вольфрамат-молибдатных растворов (pH 7−9) добавлением сульфида натрия или сероводорода. Механизм процесса включает перевод молибдена в тиомолибдат с последующим гидролизом:

$$MoO_4^{2-} + 4S^{2-} + 4H_2O \rightleftharpoons MoS_4^{2-} + 8OH^-, \quad (42)$$

$$MoS_4^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons MoS_3 + H_2S. \quad (43)$$

Вольфрам не образует устойчивого тиовольфрамата и остается в растворе как WO_4^{2-}. Константа растворимости MoS_3 (K_{sp} ~10^{-20}–10^{-22}) значительно ниже, чем у аналогичных соединений вольфрама, что обеспечивает высокие степени извлечения Mo (>99,5−99,9 %) при 3−5−кратном избытке Na_2S. Оптимальные условия: температура 60−80 °C, время выдержки 1−2 ч, pH поддерживается добавлением NaOH или HCl, осадок отфильтровывается горячим для минимизации соосаждения вольфрама [192−194].

В промышленных схемах осадок MoS_3 промывают горячей водой, а вольфраматный раствор направляют на кристаллизацию паравольфрамата аммония. Потери W с осадком MoS_3 минимальны при контроле окислительно−восстановительного потенциала (E_h > −200 мВ), чтобы избежать восстановления вольфрама. Метод высокоэффективен при содержании Mo 1−20 % относительно W и применяется в России благодаря доступности реагентов [195].

Селективное осаждение паравольфрамата аммония (ПВА) из подкисленных растворов − стандартный способ получения товарного вольфрамата с минимальным содержанием Mo:

$$12WO_4^{2-} + 10(NH_4)_2SO_4 + 14H_2O \rightleftharpoons (NH_4)_{10}[H_2W_{12}O_{42}]\cdot 4H_2O + 10SO_4^{2-} + 18NH_4^+. \quad (44)$$

Процесс проводят при pH 7,0−7,5, нагревании до кипения (90−100 °C) и выдержке 2−4 ч. При кристаллизации ПВА соосаждение Mo составляет <0,005−0,01 % после чего, из маточного раствора Mo извлекают сульфидным методом или экстракцией [196, 197].

Для тантала основным методом является осаждение двойной соли фтортанталата калия K_2TaF_7 добавлением KCl или KF:

$$Ta_2O_5 + 14HF \rightleftharpoons 2H_2TaF_7 + 5H_2O, \quad (45)$$

$$H_2TaF_7 + 2K^+ \rightleftharpoons K_2TaF_7 + 2H^+. \quad (46)$$

Процесс проводят при нагревании до температуры 80−100 °C для полного растворения Ta, затем охлаждении до 20−30 °C. Константа растворимости K_2TaF_7 (K_{sp} ~10^{-6}–10^{-7}) значительно ниже, чем у аналогичных соединений ниобия, титана и циркония, что обеспечивает высокие степени осаждения Ta (>98−99,5 %) при 1,2−1,5−кратном избытке K^+. Примеси Nb частично соосаждаются, $\beta_{Ta/Nb}$ ~20−50, но повторная перекристаллизация повышает чистоту до >99,99 %. Кремний предварительно удаляется нагреванием раствора SiF_4 [198−200].

В российских схемах осадок K_2TaF_7 промывают холодной водой или разбавленным HF, прокаливают до Ta_2O_5. Метод часто используется при содержании Ta 50−150 г/л и [HF] 4−8 М [201, 202].

1.5. Заключение к литературному обзору

Проблема комплексной переработки отходов рений-никелевых суперсплавов обусловлена стратегической значимостью вольфрама, тантала, молибдена и рения для авиационно-космической и энергетической отраслей, а также ограниченностью минерально-сырьевой базы этих металлов в России. Отходы суперсплавов, кусковой лом, шлифотходы, отработанные детали представляют собой ценный вторичный источник сырья, содержащий до 3−9 % Re, 4−9 % W, 1−4 % Ta и 0,5−2 % Mo на фоне

никель-кобальтовой матрицы. Ежегодные объёмы таких отходов в России оцениваются в 25−35 т, что делает их рециклинг приоритетным направлением.

Анализ существующих методов переработки показывает, что ни один из них в полной мере не обеспечивает комплексное извлечение этих стратегических металлов.

Пирометаллургические методы VIM, VAR, ESR, плавка на штейн, эффективны для чистого лома и возврата Ni, Co, Cr, но сопровождаются высокими энергозатратами и значительными потерями рения (до 50−80 %) из-за летучести Re_2O_7. Комбинированные пиро-гидрометаллургические методы повышают селективность по рению (до 98 %), но являются многостадийными и генерируют дополнительные вторичные отходы.

Электрохимические методы перспективны благодаря высокой селективности по Re (92−98 %) и экологичности, однако лимитированы производительностью. При ээтом W, Ta и Mo не могут быть извлечены этим методом из образующегося анодного шлама.

Гидрометаллургические методы наиболее пригодны для извлечения тугоплавких металлов из полупродуктов (анодных шламов, кеков, шлифотходов). Плавиковокислое выщелачивание эффективно для тантала за счёт образования стабильных фторкомплексов $[TaF_7]^{2-}$, в некоторых схемах может быть использовано для молибдена, но малоэффективно для вольфрама из-за полимеризации и осаждения H_2WO_4. Щелочное выщелачивание обеспечивает высокое извлечение W и Mo (92−99 %) в форме мономерных анионов WO_4^{2-}/MoO_4^{2-}.

Последующие стадии разделения − жидкостная экстракция, ионный обмен, осаждение, позволяют достигать высокой селективности: коэффициенты разделения Mo/W до 10^4−10^8, Ta/Nb до 30−200. Наиболее широко распространенные в промышленности способы − экстракция первичными аминами и четвертичными аммониевыми солями, сорбция на сильноосновных анионитах и осаждение вольфрамовой кислоты, молибдена в виде сульфида, тантала в форме гептафтортанталата калия.

Основной выявленный недостаток современных технологий переработки отходов жаропрочных сплавов – отсутствие комплексности. Большинство схем ориентированы на приоритетное извлечение рения и никеля, при этом, вольфрам, тантал и молибден остаются в труднопереработываемых полупродуктах. Комплексные технологии совместного извлечения всех трёх тугоплавких металлов из таких полупродуктов в российской и зарубежной практике разработаны недостаточно, особенно для мелкодисперсных шлифотходов и анодных шламов.

Таким образом, литературный обзор обосновывает актуальность разработки гидрометаллургической технологии извлечения вольфрама, тантала и молибдена из полупродукта комплексной переработки отходов рений-никелевых суперсплавов, что будет спообствовать снижению зависимости России от импорта.

Цель работы − разработка технологии извлечения вольфрама, тантала и молибдена из полупродукта комплексной переработки отходов рений-никелевого суперсплава, с получением товарных продуктов.

На основании проведенного литературного обзора были сформулированы следующие задачи исследования:

1. Установление основных закономерностей спекания W-Mo-Ta-содержащего полупродукта с щелочными реагентами. Определение оптимальных условий последующего водного выщелачивания спеков с гидроксидом и карбонатом натрия.

2. Выщелачивание предварительно окисленного в воздушной среде W-Mo-Ta-полупродукта растворами гидроксида натрия и оптимизация условий его проведения.

3. Оптимизация условий селективного осаждения вольфрамовой кислоты из растворов выщелачивания спеков W-Mo-Ta-полупродукта с щелочными реагентами и извлечения молибдена из маточных растворов фосфорсодержащими сорбентами.

4. Определение условий плавиково-сернокислого выщелачивания тантала из Ta-полупродукта с последующей апробацией экстракционного, сорбционного и осадительного методов его извлечения из образующихся растворов.

5. Получение импрегната на основе октанола-1 и определение его сорбционных характеристик при извлечении тантала из раствора переработки Ta-полупродукта.

6. Разработка принципиальной технологической схемы извлечения вольфрама, тантала и молибдена из W-Mo-Ta-полупродукта с получением товарных продуктов.

ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Исходные вещества и реактивы

2.1.1. Химические вещества

Экспериментальные исследования и сопутствующие аналитические работы выполняли с применением следующих веществ и реагентов:

1. Плавиковая кислота HF, марки х.ч.
2. Соляная кислота HCl, марки ч.д.а.
3. Азотная кислота HNO_3, марки ч.д.а.
4. Ортофосфорная кислота H_3PO_4, марки ч.д.а.
5. Серная кислота H_2SO_4, марки ч.д.а.
6. Гидроксид натрия NaOH, марки х.ч.
7. Карбонат натрия Na_2CO_3, марки х.ч.
8. Нитрит натрия $NaNO_2$, марки х.ч.
9. Нитрат натрия $NaNO_3$, марки х.ч.
10. Пероксид водорода H_2O_2, ГОСТ 177−88
11. Аммиак водный NH_4OH, марки ч.д.а.
12. Ванадат натрия $NaVO_3$, марки х.ч.
13. Роданид аммония NH_4SCN, марки х.ч.
14. Железо-аммонийные квасцы $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, марки х.ч.
15. Сульфат меди $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, марки х.ч.
16. Тиомочевина CH_4N_2S, марки х.ч.
17. Хлорид титана (III) $TiCl_3$, марки ч.д.а.
18. Фторид натрия NaF, марки ч.д.а.
19. Аммоний виннокислый $(NH_4)_2C_4H_4O_6$, марки ч.д.а.
20. Малахитовый зеленый $C_{23}H_{25}ClN_2$, марки ч.д.а.
21. Ацетон, марки ч.д.а.
22. Толуол, марки ч.д.а.
23. Октанол-1, технический.
24. Метилизобутилкетон, технический.

2.1.2. Характеристики сорбентов

В таблице 1 приведены характеристики используемых сорбентов [32].

Таблица 1 − Характеристики сорбентов, используемых в работе

Характеристики	Марка сорбента		
	Lewatit K6367	Purolite A600	Axionit VPA G.2.4
Производитель	Lanxess, Германия	Purolite Ltd. Великобритания	«Аксион РДМ» Россия
Функциональная группа	Четвертичный аммоний типа I		Пиридиниевая
Структура	Гелевая		
Массовая доля влаги, %	45−50	43−50	35−65
ПОЕ по хлорид иону, мг−экв/г, не менее	1	1,4	4
Механическая прочность, %, не менее	95	98	95
Форма поставки	Cl^-		SO_4^{2-}

Для сорбции молибдена из солянокислой среды, а также тантала из плавиково-сернокислых растворов были использованы твердые экстрагенты (ТВЭКСы), характеристики которых представлены в таблице 2.

Таблица 2 − Характеристики ТВЭКСов, использованных в работе

Параметры	ТВЭКС		
	Д2ЭГФК	Д2ЭГФК+ФОР	ТБФ
1	2	3	4
Производитель	ВНИИХТ		
Матрица	Сшитый полистирол		

Продолжение таблицы 2.

1	2	3	4
Функциональная группа	Фосфорильная группа в форме фосфоната	Фосфорильная в форме фосфоната + фосфорильная	Сложноэфирная фосфатная
Структура	Макропористая		
Содержание экстрагента, %	20	20/30	55
Размер гранул, мм	0,3−1,6	0,5−1,0	1,0−1,5

2.1.3. Методика определения физико-химических характеристик W-Mo-Ta-полупродукта

Определение гранулометрического состава осуществляли ситовым анализом «сухим» методом. Оценку основных фаз во фракциях определяли сочетанием методов рентгенофазового анализа и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Съемку РФА-спектров проводили с импользованием дифрактометра Bruker D8 Advance (CuKα−излучение, λ 1,5406 Å) в диапазоне 2θ 5−80°. Энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию выполняли на сканирующем электронном микроскопе JEOL «JSM−5900LV», оснащённом ЭДС приставкой.

Влажность W-Mo-Ta-полупродукта определяли при использовании двух навесок с массой каждой 150 г. Пробы сушили в муфельной печи до постоянной массы в следующем режиме: скорость нагрева − 15 град/мин, изотермическая выдержка при 90±5 °С, продолжительность − 8 ч.

2.1.4. Методика получения импрегната на основе октанола-1

В работе был приготовлен импрегнированный сорбент на основе октанола-1 в трёх сериях с различным содержанием экстрагента.

Навески полимерного носителя отбирали на аналитических весах ГОСМЕТР ВЛК-124С-И и помещали в стеклянные пробирки. Для достижения требуемой

концентрации экстрагента рассчитывали необходимые объёмы чистого октанола-1 и добавляли их непосредственно к носителю.

Пробирки плотно закрывали и выдерживали в течение 24 ч при комнатной температуре для полного пропитывания полимерной матрицы. В процессе импрегнирования содержимое периодически перемешивали вручную. После завершения пропитки сорбент промывали 100 мл дистиллированной воды для удаления избытка экстрагента с поверхности, а затем сушили в сушильном шкафу при 30 °C до постоянной массы.

Содержание октанола-1 в импрегнированном сорбенте определяли гравиметрическим методом по приросту массы, расчет вели по формуле:

$$\omega = (m_{импр} - m_{нсх}) / m_{импр} \cdot 100\ \%, \qquad (1)$$

где ω − массовая доля экстрагента в сорбенте, %; $m_{импр}$ − масса сорбента после импрегнирования и сушки, г; $m_{исх}$ − исходная масса сухого полимерного носителя, г.

2.2. Методики анализов и экспериментов

2.2.1. Анализ растворов на содержание вольфрама

Содержание вольфрама в растворах определяли фотоколориметрическим методом анализа по ГОСТ 9853.16−96 [203].

2.2.2. Анализ растворов на содержание молибдена

Содержание молибдена в растворах определяли фотоколориметрическим методом анализа по ГОСТ 15934.3−80 [204].

2.2.3. Анализ растворов на содержание тантала

Содержание тантала в растворах определяли фотоколориметрическим методом анализа по ГОСТ 17051−82 [205].

2.2.4. Определение содержание вольфрама, молибдена, тантала и других элементов в технологических растворах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой

Элементный анализ образцов методом ICP-MS проводили с использованием масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой Thermo XSERIES 2 ICP-MS (Thermo Scientific Inc., США). Вскрытие твердых образцов осуществляли с использованием системы микроволнового разложения проб Mars 6 (CEM Corporation, США).

2.2.5. Методика спекания W-Mo-Ta-полупродукта с щелочными реагентами и добавками окислителей

Спекание проводили по следующей методике: в никелевые тигли переносили W-Mo-Ta-полупродукт (массой от 0,5 до 5 г) и смешивали при различных массовых соотношениях с реагентами (NaOH, Na_2CO_3), в том числе с окислителями ($NaNO_2$, $NaNO_3$). Далее проводили спекание шихты при выбранной температуре в печи марки СНОЛ 10/11 (Россия).

2.2.6. Методика водного выщелачивания спеков

Выщелачивание проводили в термостатированной ячейке, погружая в нее тигель. В качестве перемешивающего устройства использовали верхнеприводную мешалку STEGLER MB-6. Соотношение фаз Т (г) : Ж (мл) составляло 1:10, скорость перемешивания − 2000 об/мин.. Содержание вольфрама, молибдена и тантала, а также сопутствующих элементов в полученных после фильтрования растворах определяли по методике, описанной в п. 2.2.4.

2.2.7. Методика проведения окислительного обжига W-Mo-Ta-полупродукта в воздушной среде

Окислительный обжиг W-Mo-Ta-полупродукта осуществляли в лабораторной электропечи сопротивления СНОЛ 10/11 (Россия). Нагрев осуществляли со

скоростью, обеспечивающей достижение температуры 800 °С за 1 ч. После достижения заданной температуры образец выдерживали при 800 °С в течение 1 ч в воздушной атмосфере.

2.2.8. Методика выщелачивания окисленного полупродукта раствором гидроксида натрия

Окисленный в воздушной среде при 800 °С W-Mo-Ta-полупродукт помещали в емкость и выщелачивали раствором гидроксида натрия с концентрацией 400 г/л в термостатированной ячейке при 115 °С, возврат конденсата в систему контролировали использованием обратного холодильника. В качестве перемешивающего устройства использовали верхнеприводную мешалку STEGLER MB-6. Соотношение фаз Т : Ж составляло 1 : 3 (г : мл), скорость перемешивания − 2500 об/мин. По окончании процесса пульпу отфильтровывали на вакуум-фильтре и раствор анализировали на содержание металлов по методике, описанной в п. 2.2.4.

Степень извлечения металла в раствор α, % вычисляли по уравнению:

$$\alpha = \frac{m_{\text{мет. р−р}}}{m_{\text{мет. исх}}} \cdot 100\ \%, \qquad (2)$$

где $m_{\text{мет. р−р}}$ − масса металла в растворе, г, $m_{\text{мет. исх}}$ − исходная масса металла в навеске полупродукта, г.

2.2.9. Методика изучения кинетики водного выщелачивания спеков полупродукта с щелочными реагентами

В тигель со спеком приливали воду в соответствии со значением Т : Ж и проводили выщелачивание вольфрама/молибдена при заданной температуре, через определенные временные отрезки отбирали пробу раствора и анализировали в соответствии с п. 2.2.4. Степень извлечения металла в раствор α, % вычисляли по уравнению 1.

2.2.10. Методика изучения кинетики водного выщелачивания спеков полупродукта с щелочными реагентами

Навеску окисленного в воздушной среде W-Mo-Ta-полупродукта помещали в фторопластовую емкость, приливали раствор гидроксида натрия известной концентрации в соответствии со значением Т:Ж и проводили выщелачивание вольфрама/молибдена при заданной температуре, через определенные временные отрезки отбирали пробу раствора и анализировали в соответствии с п. 2.2.4. Степень извлечения металла в раствор α, % вычисляли по уравнению 1.

2.2.11. Методика осаждения кремниевой кислоты

С целью удаления из растворов щелочного выщелачивания кремния в виде соединения H_2SiO_3 проводили медленное подкисление раствора до pH 8−9 и последующее кипячение при температуре 100 °С. После остывания до комнатной температуры раствор отстаивали в течение 12 ч. Полученную суспензию отфильтровывали на вакуум-фильтре.

2.2.12. Методика осаждения вольфрамовой кислоты

К раствору, полученному после удаления кремния, приливали раствор соляной кислоты с концентрацией 11 М. При pH 1,5−2,5 наблюдалось выпадение желтого, хлопьевидного осадка. Далее доводили значение pH до 1,5, после чего полученную вольфрамовую кислоту отфильтровывали на вакуум-фильтре.

2.2.13. Методика проведения аммиачной очистки вольфрамовой кислоты

Аммиачную очистку вольфрамовой кислоты от сопутствующих примесей проводили растворением свежеосажденного продукта в водном растворе аммиака (25 мас. %) с избытком 20 %. Последующее осаждение H_2WO_4 осуществляли в соответствии с методикой, описанной в п. 2.2.12.

2.2.14. Методика выщелачивания тантала из Ta-полупродукта смесью плавиковой и серной кислот

Навеску Ta-полупродукта помещали в термостойкий фторопластовый стакан и вливали предварительно приготовленную охлажденную смесь концентрированных кислот H_2SO_4 и HF в объемном соотношении 1:2 при постоянном перемешивании. Выщелачивание проводили при нагреве до 90−100 °C в течение 6 ч до полного вскрытия образца. По окончании процесса пульпу охлаждали и фильтровали под вакуумом через мембранный ПТФЭ-фильтр, осадок на фильтре промывали 5 % раствором HF для предотвращения гидролиза тантала.

2.2.15. Методика осаждения гептафтортанталата калия

Исходный фторидный раствор, содержащий тантал в форме H_2TaF_7, помещали в термостойкий фторопластовый стакан, корректировали концентрацию плавиковой кислоты до 5−10 % и нагревали до 60−80 °C при непрерывном перемешивании. Рассчитанное с 20 %-ным избытком количество KCl растворяли в минимальном объёме горячей дистиллированной воды и медленно приливали по каплям к нагретому раствору при интенсивном перемешивании. После 30−60 минут перемешивания пульпу медленно охлаждали до комнатной температуры, осадок K_2TaF_7 отфильтровывали под вакуумом через мембранный ПТФЭ-фильтр. Осадок промывали 2−3 раза холодным 1 % раствором HF и 1−2 раза ацетоном. Полноту осаждения контролировали анализом маточного раствора и промывных вод на остаточное содержание тантала.

2.2.16. Методика получения пентаоксида тантала из гептафтортанталата калия

После получения и очистки гептафтортанталата калия проводили его переосаждение с целью удаления примесей и перевода тантала в оксидную форму. Навеску высушенного K_2TaF_7 растворяли при нагревании в минимальном объёме 3−5 % раствора плавиковой кислоты, охлаждали до комнатной температуры и при интенсивном перемешивании медленно прибавляли 12 мас. % раствор аммиака до pH

8−9, осаждая гидратированный пентаоксид тантала $Ta_2O_5 \cdot nH_2O$. Полученный осадок фильтровали, промывали слабоаммиачной водой до отрицательной реакции на фторид-ионы, сушили при 100−110 °С и прокаливали при 800−900 °С для получения кристаллического Ta_2O_5.

2.2.17. Методика изучения сорбции и десорбции в статических условиях

Сорбенты контактировали с раствором, имеющим аналогичную исходному раствору для сорбции концентрацию кислоты, в течение 4 ч. Перемешивание проводили на орбитальном шейкере марки LOIP ЛАБ−ПУ−01 (АО «Лабораторное оборудование и приборы», РФ) до установления равновесия, после чего раствор декантировали и определяли в нем содержание элементов по методикам, приведенным в пп. 2.2.1− 2.2.4.

Сорбционную емкость сорбента по элементу (СЕ, мг/г) рассчитывали по уравнению:

$$\mathrm{CE} = \left(\mathrm{C_{исх}} - \mathrm{C_{равн}}\right) \cdot \frac{\mathrm{V}}{\mathrm{m}}, \qquad (3)$$

где $\mathrm{C_{исх}}$ − исходная концентрация элемента в растворе, мг/л, $\mathrm{C_{равн}}$ − равновесная концентрация элемента в растворе, V − объем раствора на сорбцию, мл, m − масса сорбента, г.

Коэффициент распределения металла в сорбенте (K_d, мл/г) рассчитывали по уравнению:

$$K_d = \frac{\mathrm{CE_{равн}}}{\mathrm{C_{равн}}} \cdot 1000, \qquad (4)$$

где $\mathrm{CE_{равн}}$ − равновесная сорбционная емкость, мг/г, $\mathrm{C_{равн}}$ − равновесная концентрация металла в растворе, мг/л.

Степень десорбции металла (γ) рассчитывали по уравнению:

$$\gamma = \frac{C_{\text{элем}} \cdot V}{CE_{\text{равн}} \cdot m}, \quad (5)$$

где $C_{\text{элем}}$ − концентрация элемента в растворе, мг/л, $\text{CE}_{\text{равн}}$ − равновесная сорбционная емкость, мг/г, V − объем раствора на десорбцию, мл, m − масса сорбента, г.

2.2.18. Методика получения изотерм сорбции

В серию емкостей помещали точные навески сорбента одинаковой массы и заливали их различными объемами исходного раствора с концентрацией $\text{C}_{\text{исх}}$, изменяя соотношение фаз Т : Ж (г : мл) от минимального до максимального значения. Емкости помещали на орбитальный шейкер LOIP ЛАБ−ПУ−01 (АО «Лабораторное оборудование и приборы», РФ), где проводили перемешивание до достижения сорбционного равновесия. По окончании процесса растворы отделяли от сорбента фильтрованием и анализировали на содержание определяемого компонента для нахождения равновесной концентрации $\text{C}_{\text{равн}}$ и сорбционной емкости CE.

2.2.19. Методика изучения кинетики сорбции

Кинетику сорбции при различных температурах изучали методом ограниченного объема раствора. Сорбенты контактировали с растворами на орбитальном шейкере LOIP ЛАБ−ПУ−01 (АО «Лабораторное Оборудование и Приборы», РФ) или в термостатируемой ячейке при перемешивании мешалкой, отбирая пробу раствора через определенные временные интервалы для определения концентрации элементов по методикам, приведенным в пп. 2.2.1. − 2.2.4. Изменение объема раствора при отборе проб на анализ не превышало 5 %.

2.2.20. Методика определения кинетики насыщения синтетической матрицы октанолом-1

Степень насыщения (мас. %) определяли на приборе синхронного термического анализа (ДСК/ТГ) Netzsch STA 449 F3 Jupiter (Germany). Исследуемый образец (10−12 мг) помещали в корундовый тигель с крышкой. В качестве образца сравнения использовали аналогичный пустой тигель. Температурная программа включала в себя нагрев со скоростью 10 К/мин в интервале температур от 25 до 250 °С.

Для определения соответствия потери массы в образце сорбента испарению октанола-1 использовали хроматомасс-спектрометрическую приставку Agilent 8890B GC − Jeol Q 1500 MS к STA 449. Отбор проб осуществляли автоматически во время термолиза смолы в дифференциально-сканирующем калориметре порциями через равные промежутки времени.

Для количественного определения массовой концентрации октанола-1 ($C_8H_{17}OH$, температура кипения 195 °С) в плавиково-сернокислых растворах в процессе циклов сорбция−промывка−десорбция применяли метод газожидкостной хроматографии на газовом хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000» с пламенно-ионизационным детектором.

2.2.21 Методика изучения экстракции и реэкстракции тантала

Экстракцию тантала из сульфатно-фторидных растворов проводили с использованием октанола-1 и метилизобутилкетона (МИБК). В делительную воронку из фторопласта помещали аликвоту исходного раствора с оптимальной кислотностью (1−3 М H_2SO_4 и 1−2 М HF), затем добавляли равный объем органической фазы − октанола-1 или МИБК, предварительно насыщенных смесью кислот при соотношении О : В − 1 : 1 (мл : мл) для стабилизации объема фаз. Смесь встряхивали на механическом шейкере в течение 2−5 мин. до достижения экстракционного равновесия, после чего оставляли для расслаивания. После разделения фаз отбирали пробы для анализа: водную фазу анализировали согласно п. 2.2.4, органическую подвергали реэкстракции водным раствором фторида аммония с концентрацией 100

г/л или водой. Концентрацию тантала в реэкстрактах определяли методом, описанным в п. 2.2.4, рассчитывали коэффициенты распределения (D) и разделения ($\beta_{A/B}$), а также степень извлечения E, % по уравнениям 6–8, соответственно.

$$D = \frac{C_{орг}}{C_{водн}}, \quad (6)$$

$$\beta_{A/B} = \frac{D_A}{D_B}, \quad (7)$$

$$E = \frac{D}{D + \frac{V_{водн}}{V_{орг}}} \cdot 100\ \%, \quad (8)$$

где $C_{орг}$ и $C_{водн}$ − равновесные концентрации тантала в органической и водной фазах соответственно, мг/л, $V_{водн}/V_{орг}$ − соотношение объемов фаз, мл/мл.

2.2.22. Методика ИК-спектроскопических исследований

Образцы сорбентов исследовали методом ИК−спектроскопии с использованием ИК-Фурье-спектрометра Nicolet 380 (Thermo Fisher Scientific Inc., США), оснащённого приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Работы выполняли на оборудовании Центра коллективного пользования имени Д.И. Менделеева.

Перед анализом образцы высушивали до постоянной массы, затем тщательно растирали в агатовой ступке. Полученный порошок смешивали с бромидом калия и прессовали в диски толщиной 0,8−1,0 мм [206−208]. Содержание исследуемого материала в таблетке составляло 1−2 %.

2.3. Обработка экспериментальных данных

2.3.1. Математическая обработка данных выщелачивания по кинетическим и диффузионным моделям

Для установления лимитирующей стадии процессов выщелачивания вольфрама, молибдена и тантала кинетические данные были обработаны с привлечением следующих математических моделей [209–211]:

– модель сжимающейся сферы (уравнение Грея-Веддингтона) описывает процессы, когда реакция протекает на поверхности сферического твёрдого тела, которое уменьшается в размере при образовании слоя продукта. Это уравнение применимо для процессов, протекающих в кинетической области реагирования, и имеет вид:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k\tau, \quad (9)$$

где α – степень выщелачивания, k – константа скорости реакции, мин$^{-1}$, τ – время, мин.

– модель Яндера применяется для описания диффузии реагента через слой твёрдого продукта реакции для сферических частиц:

$$1 - (1 - \alpha)^{2/3} = k\tau, \quad (10)$$

где α – степень выщелачивания, k – константа скорости реакции, мин$^{-1}$, τ – время, мин.

– модель Гистлинга-Броунштейна представляет собой уточнённую трёхмерную диффузионную модель, учитывающую изменение геометрии частицы в ходе реакции:

$$1 - \frac{2}{3} \cdot \alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = k\tau, \quad (11)$$

где α − степень выщелачивания, k − константа скорости реакции, мин$^{-1}$, τ − время, мин.

− модель Праута-Томпкинса используется для описания процессов с автокаталитическим характером или ускорением на начальной стадии:

$$\ln\frac{\alpha}{1-\alpha} = k\tau, \quad (12)$$

где α − степень выщелачивания, k − константа скорости реакции, мин$^{-1}$, τ − время, мин.

− модель реакции первого порядка предполагает, что скорость процесса пропорциональна количеству непрореагировавшего вещества:

$$-\ln(1-\alpha) = k\tau, \quad (13)$$

где α − степень выщелачивания, k − константа скорости реакции, мин$^{-1}$, τ − время, мин.

Энергию активации (E_a) определяли по уравнению Аррениуса в линейном виде:

$$\ln(k) = \frac{E_a}{RT} + \ln(A), \quad (14)$$

где E_a − энергия активации, кДж/моль, A − предэкспоненциальный множитель.

2.3.2. Математическая обработка изотерм сорбции

Исходя из характера полученных в ходе работы изотерм для математической обработки была выбрана модель Ленгмюра, предполагающая образование мономолекулярного слоя сорбата на поверхности сорбента и наличие на ней адсорбционных центров. Линеаризованное уравнение Ленгмюра имеет вид:

$$\frac{C}{CE} = C \cdot \frac{1}{CE_{\infty}} + \frac{1}{CE_{\infty} \cdot K_L}, \quad (15)$$

где C – равновесная концентрация элемента в растворе, мг/л, CE – сорбционная ёмкость, мг/г, CE_{∞} – ёмкость сорбционного монослоя, мг/г, K_L – константа адсорбционного равновесия, л/г.

2.3.3. Математическая обработка интегральных кинетических кривых сорбции

Кинетические данные сорбции молибдена и тантала обрабатывали с использованием следующих математических моделей:

– модель псевдо-первого порядка, предложенная Лагергреном рассматривает процесс сорбции как квазихимическую реакцию первого порядка, скорость которой пропорциональна количеству свободных адсорбционных центров на поверхности сорбента, то есть разности между достигнутой и равновесной сорбционной емкостью [212]. Линейная форма уравнения Лагергрена выражается зависимостью:

$$\log(\overline{CE} - CE_{\tau}) = \log CE_{\tau} - \frac{k_1}{2{,}303} \cdot \tau, \quad (16)$$

где $\overline{CE}$ – равновесная сорбционная емкость, мг/г, CE_{τ} – сорбционная емкость в момент времени τ, мг/г, k_1 – констата скорости псевдо-первого порядка, мин$^{-1}$, τ – время, мин.

– модель псевдо-второго порядка, предложенная Хо и Маккеем, предполагает лимитирование сорбции поверхностной химической реакцией между сорбатом и сорбционным центром сорбента в отношении 1 к 1 (квазихимической реакцией второго порядка) [213]. Уравнение модели псевдо-второго порядка в линейной форме имеет вид:

$$\frac{\tau}{CE_{\tau}} = \frac{1}{k_2 \cdot \overline{CE}^2} + \frac{1}{\overline{CE}} \cdot \tau, \quad (17)$$

где $\overline{CE}$ – равновесная сорбционная емкость, мг/г, CE_τ – сорбционная емкость в момент времени τ, мг/г, k_2 – констата скорости псевдо-второго порядка, г·мг$^{-1}$·мин$^{-1}$, τ – время, мин.

– модель внутренней диффузии, предложенная Вебером и Моррисом, используется для определения механизма массопереноса. Согласно ей, если скорость процесса лимитируется диффузией сорбируемых ионов внутрь пор сорбента, то сорбционная емкость линейно зависит от квадратного корня из времени [214]. Уравнение модели выражается формулой:

$$\frac{\tau}{CE_\tau} = k_{ID} \cdot \sqrt{\tau}, \quad (18)$$

где CE_τ – сорбционная емкость в момент времени τ, мг/г, k_{ID} – констата скорости модели внутренней диффузии, мг·г$^{-1}$·мин$^{-0,5}$, τ – время, мин.

– модель внешней диффузии, предложенная Бойдом, Адамсом и Майерсом, позволяет установить, является ли скорость процесса контролируемой пленочной диффузией или внутридиффузионным переносом [215]:

$$B_t = -0{,}4977 - \ln(1 - F), \quad (19)$$

где F– степень достижения равновесия в момент времени τ.

Энергию активации (E_a) определяли по уравнению Аррениуса в линейной форме (методика п. 2.3.1.)

2.3.4. Методика расчёта термодинамических характеристик процессов спекания и выщелачивания

Спекание

Для определения стандартных термодинамических функций химических реакций, протекающих при спекании полупродукта с щелочными реагентами (изменения энтальпии $\Delta H^0(T)$, изменения энтропии $\Delta S^0(T)$ и изменения энергии

Гиббса $\Delta G^0(T)$) в зависимости от температуры использовали метод, основанный на совместном применении уравнений Шомате и Кирхгофа [216]. Из справочных термодинамических баз данных [217] для каждого участника реакции − реагента и продукта, отбирали стандартные величины при 298 K: энтальпию образования ΔH^0_f (кДж/моль) и абсолютную энтропию S^0 (Дж/(моль·K)), а также коэффициенты уравнения Шомате A, B, C, D, E, F, G, H:

$$C_p^0(T) = A + B \cdot t + C \cdot t^2 + D \cdot t^3 + \frac{E}{t^2}, \qquad (20)$$

где t − T/1000, K, T- температура, K, $C_p^0(T)$ стандартная теплоёмкость при постоянном давлении (Дж/(моль·K)), A, B, C, D, E эмпирические коэффициенты уравнения Шомате.

По закону Гесса вычисляли стандартные изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса реакции при 298,15 K:

$$\Delta H^0_{298,15} = \sum \nu_i H_f^0 \text{ (продукты)} - \sum \nu_i H_f^0 \text{ (реагенты)}, \qquad (21)$$

где ΔH^0_{298} − стандартная энтальпия реакции (кДж/моль) при 298,15 К, H_f^0 − стандартная энтальпия образования вещества i из простых веществ (кДж/моль) при 298,15 К и 1 атм., ν_i − стехиометрический коэффициент вещества i в уравнении реакции (положительный для продуктов, отрицательный для реагентов).

$$\Delta S^0_{298,15} = \sum \nu_i S^0 \text{ (продукты)} - \sum \nu_i S^0 \text{ (реагенты)}, \qquad (22)$$

где ΔS^0_{298} − стандартное изменение энтропии реакции (Дж/(моль·К)) при 298,15 К, S^0 − стандартная абсолютная энтропия вещества i (Дж/(моль·К)) при 298,15 К и 1 атм.,

ν_i – стехиометрический коэффициент вещества i в уравнении реакции (положительный для продуктов, отрицательный для реагентов).

Для каждого температурного интервала, в котором все участники реакции находятся в одинаковых фазовых состояниях определяли изменение теплоёмкости реакции $\Delta C_p(T)$ как разность сумм теплоёмкостей продуктов и реагентов, с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta C_p(T) = \sum \nu_i C_{pi}\,(T)\ (\text{продукты}) - \sum \nu_i C_{pi}\,(T)\ (\text{реагенты}), \qquad (23)$$

где $\Delta C_p(T)$ – изменение теплоемкости реакции (Дж/(моль·К)) при температуре Т, К, $\Delta C_{pi}(T)$ – теплоемкость вещества i (Дж/(моль·К)) при температуре Т, К, заданная уравнением Шомате, ν_i – стехиометрический коэффициент вещества i в уравнении реакции.

В результате представления $\Delta C_p(T)$ в виде полинома:

$$\Delta C_p(T) = \Delta A + \Delta B \cdot t + \Delta C \cdot t^2 + D \cdot t^3 + \frac{\Delta E}{t^2}, \qquad (24)$$

с коэффициентами:

$$\Delta A = \sum \nu_i A_i\ (\text{продукты}) - \sum \nu_i A_i\ (\text{реагенты}), \qquad (25)$$

где ΔB, ΔC, ΔD, ΔE рассчитываются аналогично.

Изменения энтальпии и энтропии реакции при произвольной температуре Т (внутри выбранного интервала) вычисляли по уравнению Кирхгофа:

$$\Delta H^0(T) = \Delta H^0_{298,15} + \int_{298}^{T} \Delta C_p(T)\,dT, \qquad (26)$$

$$\Delta S^0(T) = \Delta S^0_{298,15} + \int_{298}^{T} \frac{\Delta C_p(T)}{T}\, dT, \quad (27)$$

Расчёт изменения энергии Гиббса при заданной температуре Т, К:

$$\Delta G^0(T) = \Delta H^0(T) - T\Delta S^0(T), \quad (28)$$

где $\Delta G^0(T)$ − изменение энергии Гиббса при заданной температуре Т, кДж/моль, $\Delta H^0(T)$ − изменение энтальпии реакции при температуре Т, кДж/моль, $\Delta S^0(T)$ − изменение энтропии реакции при температуре Т , Дж/(моль·К), Т− температура, К.

Выщелачивание вольфрама и молибдена из щелочных спеков [218, 219]

Для расчета стандартных термодинамических функций химических реакций, протекающих при водном выщелачивания спеков W-Mo-Ta-полупродукта с щелочными реагентами АВ (где А − катион, В − анион) использовали метод, основанный на определении растворимости, расчёте произведения растворимости и последующем вычислении стандартных термодинамических функций.

Исходя из стехиометрии растворения, определяются равновесные концентрации ионов: для вещества типа A_2B концентрация катиона $[A^+] = 2S$, а концентрация аниона $[B^{2-}] = S$.

Произведение растворимости ПР вычисляется как произведение концентраций ионов:

$$ПР = [A^+]^2 \cdot [B^{2-}] = (2S)^2 \cdot S = 4S^3, \quad (29)$$

Стандартная энергия Гиббса растворения $\Delta G^0(T)$, кДж/моль рассчитывается по уравнению изотермы Вант-Гоффа:

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln(ПР), \quad (30)$$

где R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К), Т – абсолютная температура, К, ln (ПР) – натуральный логарифм произведения растворимости.

Для определения стандартных энтальпии ΔH^0 и энтропии ΔS^0 растворения используется уравнение Вант-Гоффа в линейной форме:

$$\ln (ПР) = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}, \quad (31)$$

По экспериментальным данным при двух температурах T_1 и T_2, с соответствующими значениями $ПР_1$, и $ПР_2$, стандартная энтальпия рассчитывается по формуле:

$$\Delta H^0 = R \cdot \left(\frac{\left(\ln \left(\frac{ПР_2}{ПР_1}\right)\right.}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}\right), \quad (32)$$

Далее по уравнению 28 вычисляется значение стандартной энтропии ΔS^0.

ГЛАВА 3. СПЕКАНИЕ W-Mo-Ta-ПОЛУПРОДУКТА С ЩЕЛОЧНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

Исходя из имеющихся в литературе методов по извлечению вольфрама и молибдена из концентратов, выбран процесс спекания полупродукта с гидроксидом натрия и карбонатом натрия. Предварительно изучали элементный и фазовый состав W-Mo-Ta-полупродукта по методикам, представленным в п.п. 2.1.3 и 2.2.4.

3.1. Определение элементного, фазового и гранулометрического состава W-Mo-Ta-полупродукта

Анализ элементного состава (таблица 3) показывает, что полупродукт обогащён целевыми металлами − вольфрамом (15,8 мас. %), танталом (14,4 мас. %) и молибденом (4,1 мас. %).

Таблица 3 − Элементный состав усредненной пробы W-Mo-Ta-полупродукта

Элемент	W	Mo	Zr	Al	Ta	Ti
Содержание, мас. %	15,8	4,1	1,6	6,2	14,4	2,9
Элемент	Ni	Co	Cr	Si	C	O
Содержание, мас. %	12,1	2,7	1,6	4,3	12,0	22,3

Примеси цветных металлов Ni, Co, Cr составляют около 16 мас. %, что обусловлено неполным их извлечением на предшествующих стадиях переработки отходов сплава. Высокое содержание кислорода − 22,3 мас. % свидетельствует о преобладании оксидных форм металлов, а углерода − 12,0 мас. % − о возможном присутствии карбидных фаз, образовавшихся в процессе термической обработки сплава. Алюминий (6,2 мас. %), титан (2,9 мас. %) и цирконий (1,6 мас. %) являются легирующими добавками сплава и требуют удаления для дальнейшего концентрирования W, Mo, Ta и получения продуктов высокой степени чистоты.

Рентгенофазовый анализ (РФА) усреднённого образца W-Mo-Ta полупродукта, полученного после извлечения рения и большей части никеля и кобальта [32], выполнен по методике, описанной в п. 2.1.3 (рисунок 1).

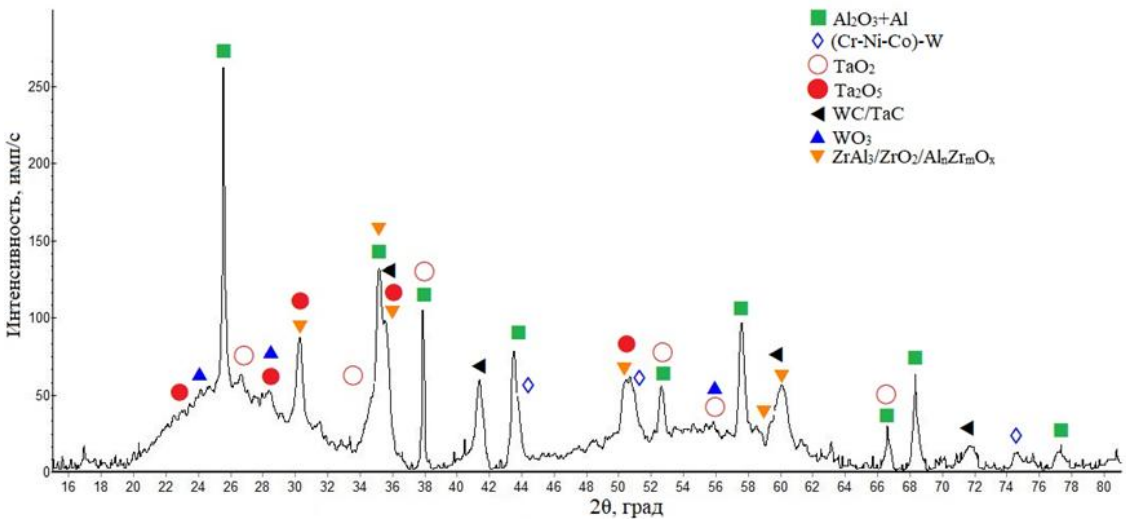


Рисунок 1 − Дифрактограмма усредненного образца W-Mo-Ta-полупродукта

Анализ дифрактограммы показал наличие следующих фаз:

− Al_2O_3 (корунд) + металлический Al − наиболее интенсивные рефлексы (зелёные квадраты), доминирующие в области 2θ ~ 25−26°, 35−38°, 43−44°, 57−58° и 68−69°.

− Ta_2O_5 − чётко идентифицируется по характерным рефлексам (красные заполненные круги) при 2θ ~ 22,9°, 28,3°, 36,7°, 46,8°, 55,5° и 71,5°.

− TaO_2 − присутствует в меньшем количестве (красные открытые круги) с основными пиками при 2θ ~ 26,5°, 33,8°, 48,0° и 62,0°.

− WO_3 − рефлексы (синие треугольники) при 2θ ~ 23,1°, 33,3°, 49,9° и 55,9°.

− WC/TaC − идентифицированы по чёрным треугольникам при 2θ ~ 35,6°, 48,3°, 65,7° и 73,1°.

− Твёрдый раствор (Cr-Ni-Co)-W − слабые рефлексы (синие ромбы) в области 2θ ~ 40−44° и 58−60°.

− $ZrAl_3$, ZrO_2, $Al_6Zr_4O_x$ − отмечены оранжевыми треугольниками при 2θ ~ 30,2°, 34,8°, 50,5°, 60,2° и 72,5°.

Количественная оценка по методу Ритвельда [220] показала, что основную массу образца (~ 35−40 мас. %) составляют оксиды алюминия и металлический алюминий. Содержание танталсодержащих фаз (Ta_2O_5 + TaO_2) составляет 18−22 мас. %, вольфрамсодержащих фаз (WO_3 + WC + твёрдый раствор) −

12−15 мас. %. Остальное приходится на цирконий- и хром-никель-кобальтсодержащие фазы.

Определение гранулометрического состава (таблица 4) осуществляли по методике, описанной в п. 2.1.3.

Таблица 4 − Гранулометрический состав W-Mo-Ta-полупродукта

Фракция, мм	Выход фракции, %
+0,5	9,4
−0,5 +0,2	25,4
−0,2 +0,1	27,4
−0,1	37,2
Итого	100,0

Гранулометрический состав показывает, что полупродукт преимущественно состоит из мелких фракций: 64,6 % частиц имеют размер менее 0,2 мм. Крупная фракция (+0,5 мм) составляет 9,4 %, что может быть связано с агломерацией оксидных фаз.

Оценку основных фаз во фракциях определяли сочетанием методов рентгенофазового анализа и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии по методике, описанной в п. 2.1.3 (таблицы 5 и 6).

Таблица 5 − Элементный состав фракций W-Mo-Ta-полупродукта

Фракция, мм	Содержание, мас. %											
	W	Ta	Mo	Si	Co	Cr	Ni	Zr	Al	Ti	C	O
+0,5	10,3	11,9	5,2	3,2	2,3	0,7	10,8	5,2	8,9	0,6	10,4	30,5
−0,5 +0,2	16,4	13,4	4,3	1,1	1,3	1,9	11,7	0,3	7,6	2,1	9,7	30,2
−0,2 +0,1	14,6	17,9	3,2	2,5	4,1	2,6	14,4	2,1	2,8	4,7	15,2	15,9
−0,1	17,0	15,4	4,0	5,6	2,1	1,0	12,6	0,2	5,2	1,3	14,4	21,8

Таблица 6 − Расчетное содержание основных W-Mo-Ta-содержащих фаз во фракциях полупродукта

Фракция, мм	Содержание, мас. %									
	WO_3	WC	(Cr-Ni-Co)-W	MoO_3	MoC	(Cr-Ni-Co)-Mo	Ta_2O_5	TaC	(Cr-Ni-Co)-Ta	TaO_2
≥0,5	10,5	−	2,0	6,8	−	0,7	9,7	−	0,5	4,0
0,5−0,2	18,0	−	2,2	5,4	−	0,7	11,0	−	0,6	4,5
0,2−0,1	12,3	1,9	3,1	2,8	0,4	1,0	17,7	2,8	0,8	−
<0,1	18,6	−	2,3	4,8	−	0,8	13,2	−	0,6	5,2

Анализ элементного и фазового состава фракций показал зависимость распределения целевых и сопутствующих фаз от размера частиц. Наиболее обогащённой вольфрамом фракцией является мелкая (<0,1 мм), где содержание WO_3 достигает максимального значения 18,6 мас. %. В этой же фракции отмечается повышенное количество Ta_2O_5 (13,2 мас. %) и TaO_2 (5,2 мас. %). В средней фракции (0,2−0,1 мм) наблюдается максимальная концентрация оксида тантала Ta_2O_5 (17,7 мас. %), а также присутствуют карбидные фазы WC (1,9 мас. %) и TaC (2,8 мас. %). Крупные фракции (≥0,5 мм и 0,5−0,2 мм) характеризуются относительно низким содержанием WO_3 (10,5−18,0 мас. %) и преобладанием Ta_2O_5 и TaO_2, что свидетельствует о большей устойчивости танталсодержащих оксидов к измельчению.

Влажность W-Mo-Ta-полупродукта определяли по методике (п. 2.1.3). Значение выхода сухого порошка составило 75 %, влажность − 25 %.

3.2. Солянокислое выщелачивание цветных металлов, титана и циркония из W-Mo-Ta-полупродукта

Элементный анализ W-Mo-Ta-полупродукта показал наличие в нем цветных металлов, титана и циркония, мешающих последующей переработке сырья с

получением продуктов достаточной степени чистоты, в связи с чем проводили солянокислое выщелачивание Ni, Co, Cr, Al, Ti, Zr. Процесс вели при температуре 70 °С [32], при этом протекали химические реакции, приводящие к образованию средних солей: $AlCl_3$, $NiCl_2$, $CoCl_2$, $CrCl_2$, $CrCl_3$, $TiCl_4$, $ZrCl_4$.

Для определения оптимальной концентрации раствора HCl снимали зависимость, представленную на рисунке 2 а. Процесс проводили при комнатной температуре, соотношении фаз Т : Ж − 1 : 3 (г : мл), перемешивание осуществляли верхнеприводной мешалкой.

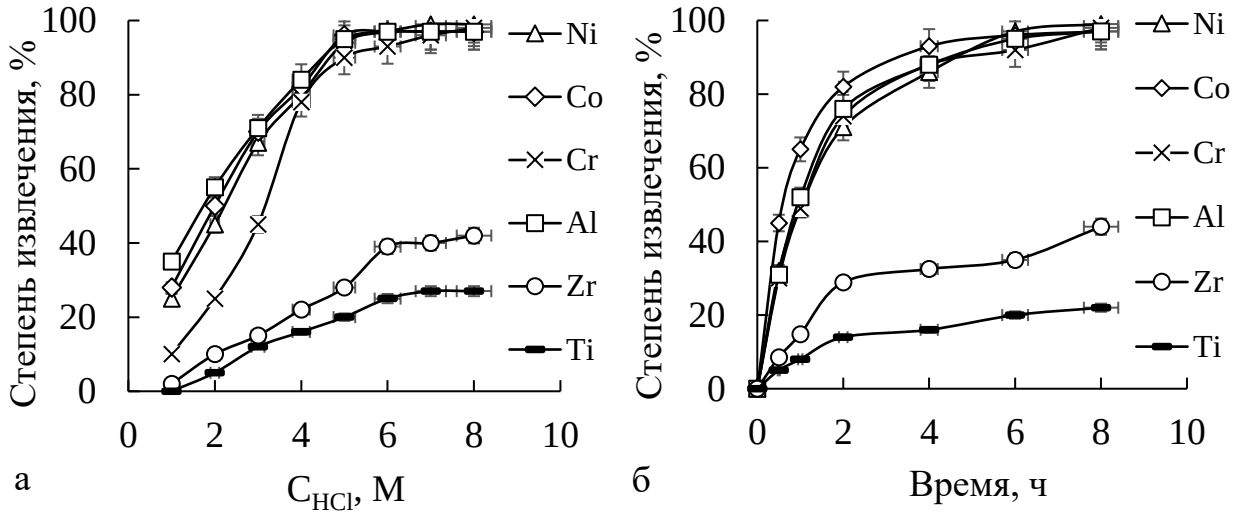


Рисунок 2 − Влияние концентрации соляной кислоты (а) и времени протекания выщелачивания (б) на степень извлечения цветных металлов, титана и циркония

Для выявления времени выщелачивания элементов в статических условиях при комнатной температуре и соотношении фаз Т : Ж − 1 : 3 (г : мл), получены интегральные кинетические кривые (рисунок 2 б).

Анализ зависимостей (рисунок 2 а) показывает, что степень извлечения Ni, Co, Cr и Al растёт с увеличением концентрации HCl, достигая максимума при концентрации 6 М. Поведение Ti и Zr отличается: их извлечение остаётся на уровне 20−30 % даже при концентрации соляной кислоты 6 М, что обусловлено образованием пассивирующих оксидных плёнок на поверхности частиц, препятствующих дальнейшему растворению [28, 83]. Выбор концентрации 6 М HCl как оптимальной

обоснован достижением количественного извлечения цветных металлов при минимальном потреблении реагента и сохранении целевых металлов в твёрдой фазе.

Из рисунка 2 (б) видно, что степень выщелачивания Ni, Co, Cr и Al достигает плато (>95 %) через 6 ч, что указывает на завершение реакции. Скорость процесса для Ti и Zr более медленная, степень их извлечения не превышает 25−35 % за 8 ч без тенденции к росту. Цветные металлы полностью переходят в раствор, в то время как Ti и Zr в основном остаются в твёрдой фазе.

3.3. Спекание W-Mo-Ta-полупродукта с гидроксидом натрия

После удаления цветных металлов твердый остаток высушивали и проводили спекание в воздушно-кислородной среде по методике, описанной в п. 2.2.5, при этом происходило окисление металлических и карбидных фаз вольфрама и молибдена. Оксиды и карбиды тантала, циркония и титана взаимодействуют с расплавом щёлочи, образуя нерастворимые в воде натриевые соединения. Форма этих соединений зависит от температуры процесса. При температуре 500−600 °C тантал присутствует в виде остаточных оксидов Ta_2O_5 и TaO_2, однако уже при 650 °C и выше основным продуктом взаимодействия становится танталат натрия $NaTaO_3$. Цирконий в диапазоне температур 500−650 °C находится преимущественно в форме ZrO_2 с частичным образованием Na_2ZrO_3. При температуре 700−900 °C основным соединением является натрий-цирконат Na_2ZrO_3. Титан при температуре 500−700 °C образует натрий-титанат Na_2TiO_3. В интервале температурр 750−900 °C Na_2TiO_3 остаётся главной фазой, хотя при значительном избытке щёлочи могут появляться полимерные титанаты типа $Na_2Ti_3O_7$ или $Na_2Ti_6O_{13}$ [221−223].

При спекании вольфрам и молибден окисляются до оксидов, при взаимодействии которых с щелочными реагентами образуется вольфраматы и молибдаты − соли вольфрамовой и молибденовой кислот соответственно.

Полученные спеки выщелачивали по методике, описанной в п. 2.2.6, и определяли содержание вольфрама и молибдена в растворе.

Для выявления оптимального соотношения фаз проводили эксперименты по

выбору условий спекания этого полупродукта с гидроксидом натрия (рисунок 3). После спекания осуществляли выщелачивание по методикам, описанным в пунктах 2.2.6 и 2.2.4, контролировали содержание вольфрама и молибдена в растворе.

Условия эксперимента следующие: температура – 600 °С, время выхода на температуру спекания − 1 ч, время выдержки при температуре спекания − 1 ч, соотношение фаз при выщелачивании − спек : вода −1 : 10 (г : мл).

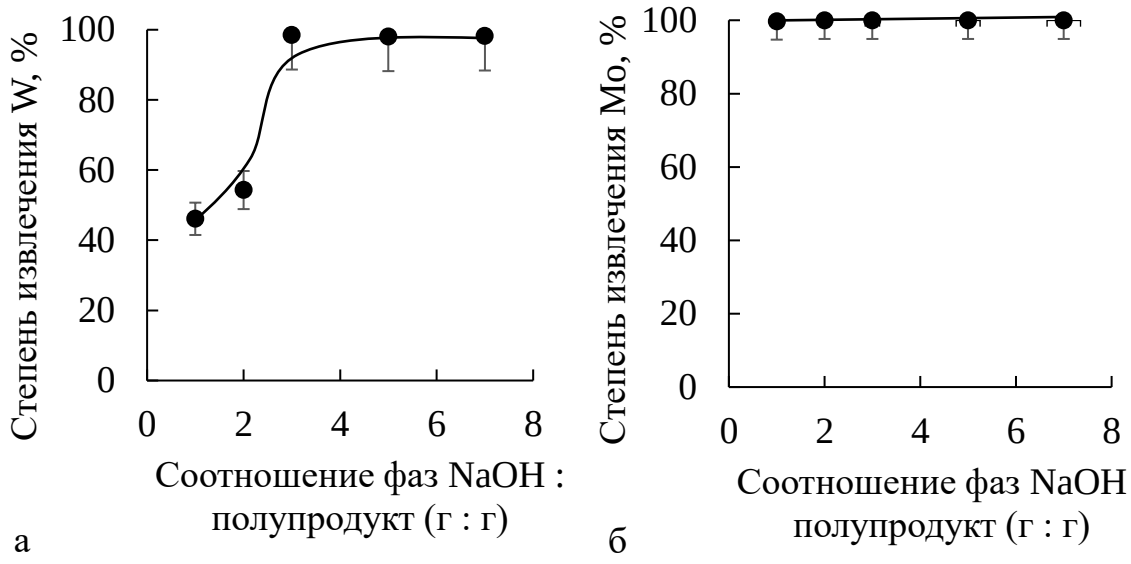


Рисунок 3 − Зависимость степени извлечения вольфрама (а) и молибдена (б) от соотношения фаз гидроксид натрия: W-Mo-Ta-полупродукт

Анализ зависимостей (рисунок 3 а) показывает, что степень извлечения W возрастает с увеличением количества NaOH от 46,1 % при соотношении 1:1 до 99,9 % при 1:4. Это обусловлено полным переводом WO_3 в Na_2WO_4, требующим стехиометрического количества щёлочи (2 моля NaOH на 1 моль WO_3). При недостатке NaOH (1:1−1:2) реакция протекает не до конца, что приводит к низкой степени извлечения. Для молибдена (рисунок 3 б) степень извлечения стабильно высокая (99,0−99,8 %) уже при массовом соотношении 1 : 1, поскольку MoO_3 более реакционноспособен по отношению к NaOH, и высокие степени извлечения молибдена достигаются даже при минимальном количестве щёлочи [224].

Оптимальное массовое соотношение − 1 : 3 обеспечивает баланс между степенью извлечения W (98,5 %) и Mo (99,8 %) при минимальном расходе NaOH.

Для определения оптимальной температуры спекания, процесс проводили в интервале температур 450−900 ºС (рисунок 4).

Условия проведения процесса: соотношение фаз полупродукт : NaOH − 1 : 3 (г : г), время выхода на температуру спекания − 1 ч, время выдержки при температуре спекания − 1 ч, соотношение фаз при выщелачивании − спек : вода − 1 : 10 (г: мл)

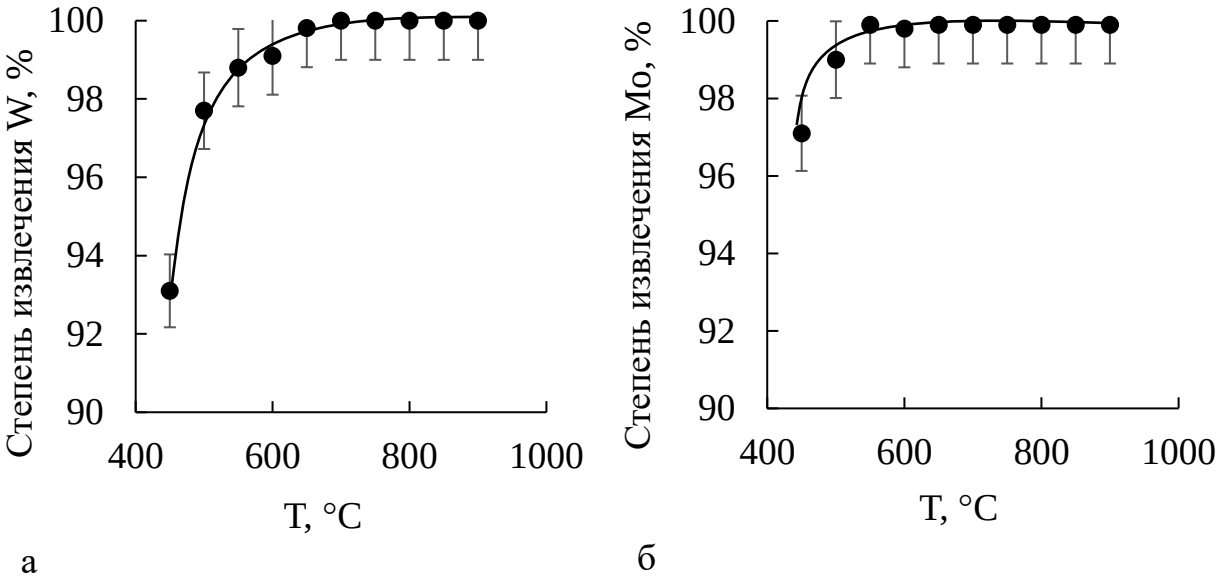


Рисунок 4 – Зависимость степени извлечения вольфрама (а) и молибдена (б) от температуры спекания

Данные, представленные на рисунке 4, показывают, что степень извлечения W возрастает с 97,7 % при 500 °C до 99,4 % при 550 °C, а затем стабилизируется на уровне 99,8−99,9 % при 600−900 °C. Для Mo степень извлечения высока уже при 500 °C (99,0 %) и остаётся стабильной (99,0−99,9 %). Это обусловлено более низкой температурой активации реакции MoO_3 с NaOH по сравнению с WO_3 [84, 115, 224]. Дальнейшее повышение температуры >550 °C нецелесообразно, поскольку различия в степени извлечения ≤1 % и нивелируются погрешностью определения вольфрама в водных растворах (± 5 %).

Термодинамический анализ процесса спекания W-Mo-Ta-полупродукта с гидроксидом натрия

В соответствии с методикой (п. 2.3.4) проведён термодинамический анализ реакций, протекающих при спекании W-Mo-Ta-полупродукта с гидроксидом натрия в присутствии кислорода в интервале 450−900 °C (приложение 1 таблицы 1−6) Значения стандартной энергии Гиббса ΔG^0 (T) для реакций окисления W, Mo, WC, MoC, WO_3 и MoO_3 отрицательны во всём диапазоне, что характеризует данные процессы как термодинамически-выгодные.

Для реакций окисления металлов ΔH^0_W составляет −1868 ÷ −1908 кДж/моль, ΔH^0_{Mo} −1804 ÷ −1843 кДж/моль, ΔS^0 в случае обоих элементов изменяется в интервале −240 ÷ −274 Дж/(моль·K). Значения ΔG^0_W и ΔG^0_{Mo} составили −1705 ÷ −1589 кДж/моль, −1641 ÷ −1529 кДж/моль соответственно. При окислении карбидов − ΔH^0_{WC} −2575 ÷ −2605 кДж/моль, ΔH^0_{MoC} −2505 ÷ −2535 кДж/моль, ΔS^0 изменяется от −415 ÷ −438 Дж/(моль·K), а ΔG^0 −2280 ÷ −2091 кДж/моль для WC и от −2214 ÷ −2027 кДж/моль для MoC. В случае щелочного разложения оксидов: ΔH^0_{WO3} −28 до −20 кДж/моль, ΔH^0_{MoO3} −42 ÷ −34 кДж/моль для MoO_3, ΔS^0_{WO3} и ΔS^0_{MoO3} возрастают в промежутках +45 ÷ +54 и от +39 ÷ +48 Дж/(моль·K) соответственно, а ΔG^0 лежит в интервале от −61 до −83 кДж/моль для WO_3 и от −70 до −90 кДж/моль в случае MoO_3.

Несмотря на то, что с ростом температуры абсолютное значение ΔG° для металлов и карбидов уменьшается, при температуре 600 °C оно остаётся достаточно высоким. При температуре 600 °C гидроксид натрия находится в жидком состоянии (температура плавления 323 °C), что обеспечивает хороший контакт реагентов и высокую скорость массообмена.

3.4. Спекание W-Mo-Ta-полупродукта с карбонатом натрия

Спекание с Na_2CO_3 проводили при температуре 1000 ºC по методике, описанной в п. 2.2.5.

Эксперимент проводили для определения оптимального соотношения фаз при спекании этого полупродукта с карбонатом натрия. Для этого после спекания

проводили выщелачивание по методике, описанной в пункте 2.2.6. Результаты представлены на рисунке 5.

Условия проведения процесса, следующие: температура – 1000 °С, время выхода на температуру спекания − 1 ч, время выдержки при температуре спекания − 1 ч, соотношение фаз при выщелачивании − спек: вода − 1: 10 (г: мл)

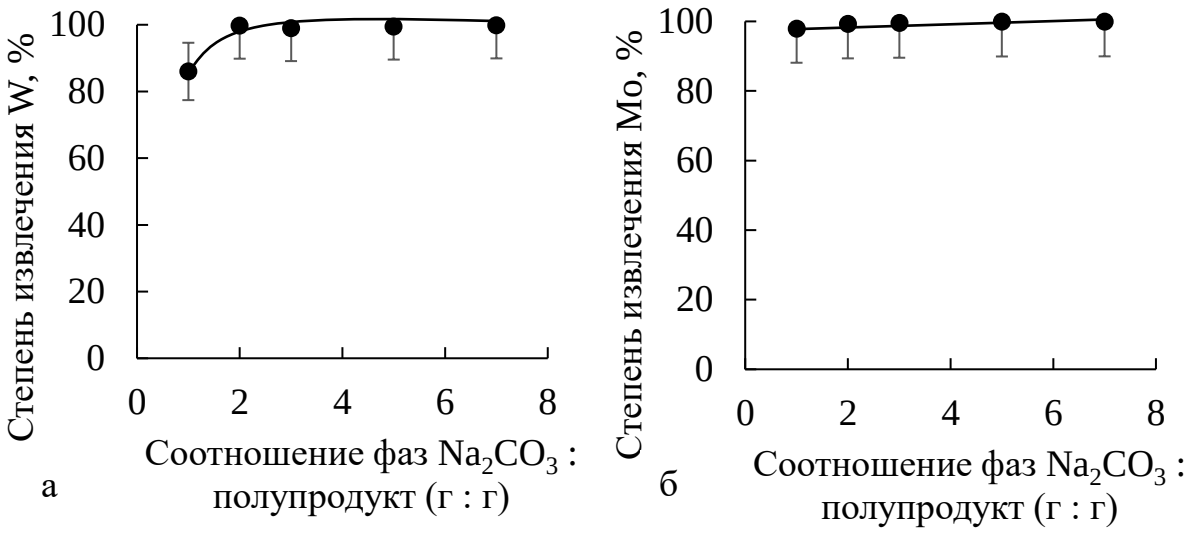


Рисунок 5 – Зависимость степени извлечения вольфрама (а) и молибдена (б) от соотношения фаз карбонат натрия: полупродукт

Анализ зависимостей показывает, что степень извлечения вольфрама резко возрастает при переходе от массового соотношения 1 : 1 к 1 : 2 с 86,0 до 98,8 %. Для молибдена уже при соотношении 1 : 1 она составляет 97,9 %. Дальнейшее увеличение количества карбоната натрия до соотношения фаз 1 : 7 не даёт значимого прироста извлечения обоих металлов. Теоретически на 1 г металлического вольфрама требуется 0,58 г Na_2CO_3, однако полупродукт содержит значительное количество карбидной фазы WC, окисление которой требует дополнительного расхода реагента для полного разрушения прочной связи Me−C и удаления углерода в виде CO_2. При массовом соотношении фаз 1 : 1 Na_2CO_3 становится лимитирующим реагентом, часть W остаётся в непрореагировавшей форме WO_3 или WC в связи с чем степень извлечения снижается до 86,0 %.

Молибден и его соединения значительно более реакционноспособны: MoO_3 обладает более выраженными кислотными свойствами и, следовательно, легче и полнее реагирует с основаниями, чем WO_3, а карбид молибдена легче окисляется [84, 97]. Для молибдена уже при соотношении фаз 1:1 достигается более высокая степень извлечения в сравнении с вольфрамом.

Переход к соотношению 1 : 2 создаёт необходимый избыток Na_2CO_3 (~ 80−100 %), что обеспечивает полное смачивание частиц расплавом карбоната натрия (при 1000 °C Na_2CO_3 находится в жидком состоянии) и компенсацию расхода соды на взаимодействие с примесями.

При дальнейшем увеличении количества карбоната натрия степень извлечения практически не растёт, поскольку процесс достигает предела конверсии, весь доступный вольфрам и молибден уже переведены в растворимые Na_2WO_4 и Na_2MoO_4.

Таким образом, соотношение 1 : 2 − оптимальное массовое соотношение фаз W-Mo-Ta-полупродукт : Na_2CO_3.

Температуру спекания полупродукта с карбонатом натрия определяли методом ее варьирования в диапазоне 450−900 ºС (рисунок 6). Условия проведения процесса следующие: соотношение фаз W-Mo-Ta-полупродукт : Na_2CO_3 − 1 : 2 (г : г), время выхода на температуру спекания − 1 ч, время выдержки при температуре спекания − 1 ч, соотношение фаз при выщелачивании − спек : вода − 1 : 10 (г : мл).

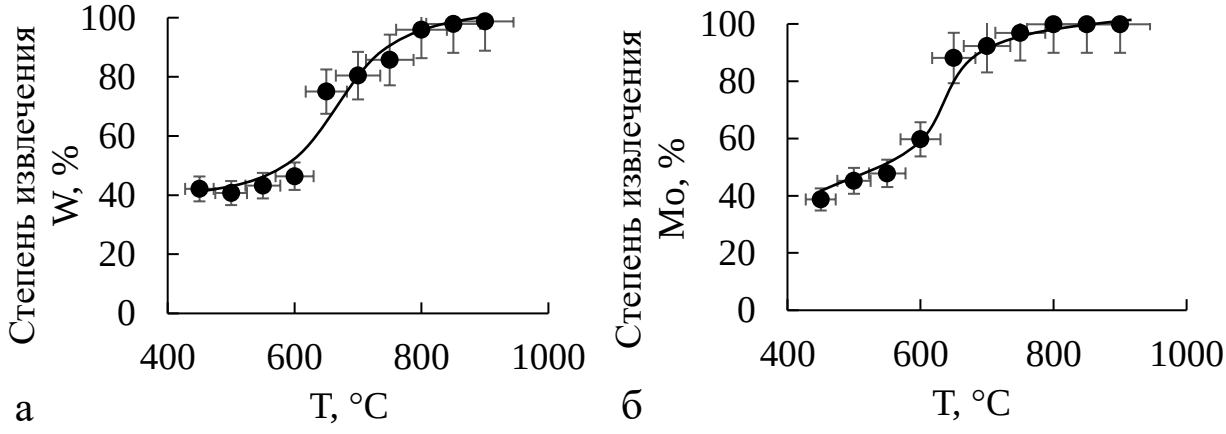


Рисунок 6 − Зависимость степени извлечения вольфрама (а) и молибдена (б) от температуры спекания W-Mo-Ta-полупродукта с Na_2CO_3

Для вольфрама заметный рост степени извлечения начинается с 650 °C, а ее значения >95 % достигаются при 800 °C и выше. Для молибдена интенсивное извлечение начинается с 650 °C. При температуре 850−900 °C достигается практически полное извлечение W (97,9−98,7 %) и Mo (~100 %).

Различие в температурном пороге начала более активного перехода целевых элементов в водорастворимые формы при спекании полупродукта с карбонатом натрия по сравнению со спеканием с гидроксидом натрия обусловлено различиями в механизме протекающих реакций, агрегатном состоянии щелочных реагентов и величинах энергии активации процессов. В случае Na_2CO_3 процесс протекает через карбонатный механизм, включающий дополнительный разрыв связи C−O в карбонате и выделение CO_2, что требует большей энергии активации.

Гидроксид натрия плавится при температуре 323 °C, что приводит к образованию жидкого расплава в интервале 450−550 °C и обеспечивает высокую скорость массопереноса и смачивания частиц полупродукта. Карбонат натрия переходит в жидкое состояние лишь при 851 °C [225], до этой температуры спекание с Na_2CO_3 осуществляется в твердофазном режиме, где скорость реакции лимитируется диффузией через твёрдую фазу. Именно поэтому заметный рост степени извлечения вольфрама начинается с 650 °C, а значения выше 95 % достигаются только после начала плавления карбоната при 800−850 °C. Для молибдена рост степени извлечения начинается раньше вследствие большей реакционной способности MoO_3 по сравнению с WO_3 и меньшей энергии активации соответствующих реакций [84, 97].

Термодинамический анализ процесса спекания W-Mo-Ta-полупродукта с карбонатом натрия

В соответствии с методикой (п. 2.3.4) проведён термодинамический анализ реакций, протекающих в процессе спекания W-Mo-Ta-полупродукта с карбонатом натрия в присутствии кислорода при 450−900 °C (приложение 1, таблицы 7−12).

При окислении металлов значения ΔG^0_W составляют −910 ÷ −827 кДж/моль, ΔG^0_{Mo} −841 ÷ −760 кДж/моль. В ходе процесса поглощается газообразный кислород,

что приводит к уменьшению числа молей газа и снижению энтропии (ΔS^0 −180 ÷ −203 Дж/(моль·K)). Вследствие этого при повышении температуры термодинамическая выгодность уменьшается на 80−90 кДж/моль. Тем не менее, значения энергии Гиббса остаются достаточно отрицательными, обеспечивая высокую степень превращения металлов в вольфраматы и молибдаты натрия.

Реакции окисления карбидов характеризуются наиболее интенсивным тепловыделением (ΔH^0 −1700 ÷ −1815 кДж/моль), что обусловлено совместным окислением металла и углерода. Значения ΔG^0_W и ΔG^0_{Mo} составляют −1546 ÷ −1409 кДж/моль, −1480 ÷ −1345 кДж/моль соответственно.

Углерод окисляется до диоксида и удаляется из реакционной зоны в газовой фазе. Значения энтропии этих реакций также отрицательны (ΔS^0 −310 ÷ −346 Дж/(моль·K)), поэтому с ростом температуры выгодность снижается на 130−140 кДж/моль.

Реакции щелочного разложения оксидов протекают с небольшим тепловым эффектом (ΔH^0 −46 ÷ −68 кДж/моль) и сопровождаются выделением диоксида углерода. Значения ΔG^0_{WO3} и ΔG^0_{MoO3} составляют −95 ÷ −121 кДж/моль, −103 ÷ −126 кДж/моль соответственно. Энтропия этих процессов положительна (ΔS^0 +48 ÷ +64 Дж/(моль·K)), вследствие чего повышение температуры увеличивает их термодинамическую выгодность на 20−25 кДж/моль.

3.5. Спекание W-Mo-Ta-полупродукта с карбонатом натрия и окислителями

Для снижения температуры спекания и ускорения окисления металлических вольфрама, молибдена и карбидных фаз (W/MoC) в состав шихты вводили дополнительные окислители − нитрит натрия ($NaNO_2$) и нитрат натрия ($NaNO_3$) совместно с карбонатом натрия.

Сравнение степени конверсии вольфрама и молибдена в присутствии нитрита и нитрата натрия проводили для выбора наиболее экономичного окислителя. Оптимальное количество добавки и влияние температуры определяли при проведении процесса в следующих условиях: температура – 700 °C, соотношение фаз

полупродукт : Na_2CO_3 – 1 : 2 (г : г), время выхода на температуру спекания – 1 ч, время выдержки при температуре спекания – 1 ч, соотношение фаз при выщелачивании – спек : вода – 1 : 10 (г : мл) (рисунок 7).

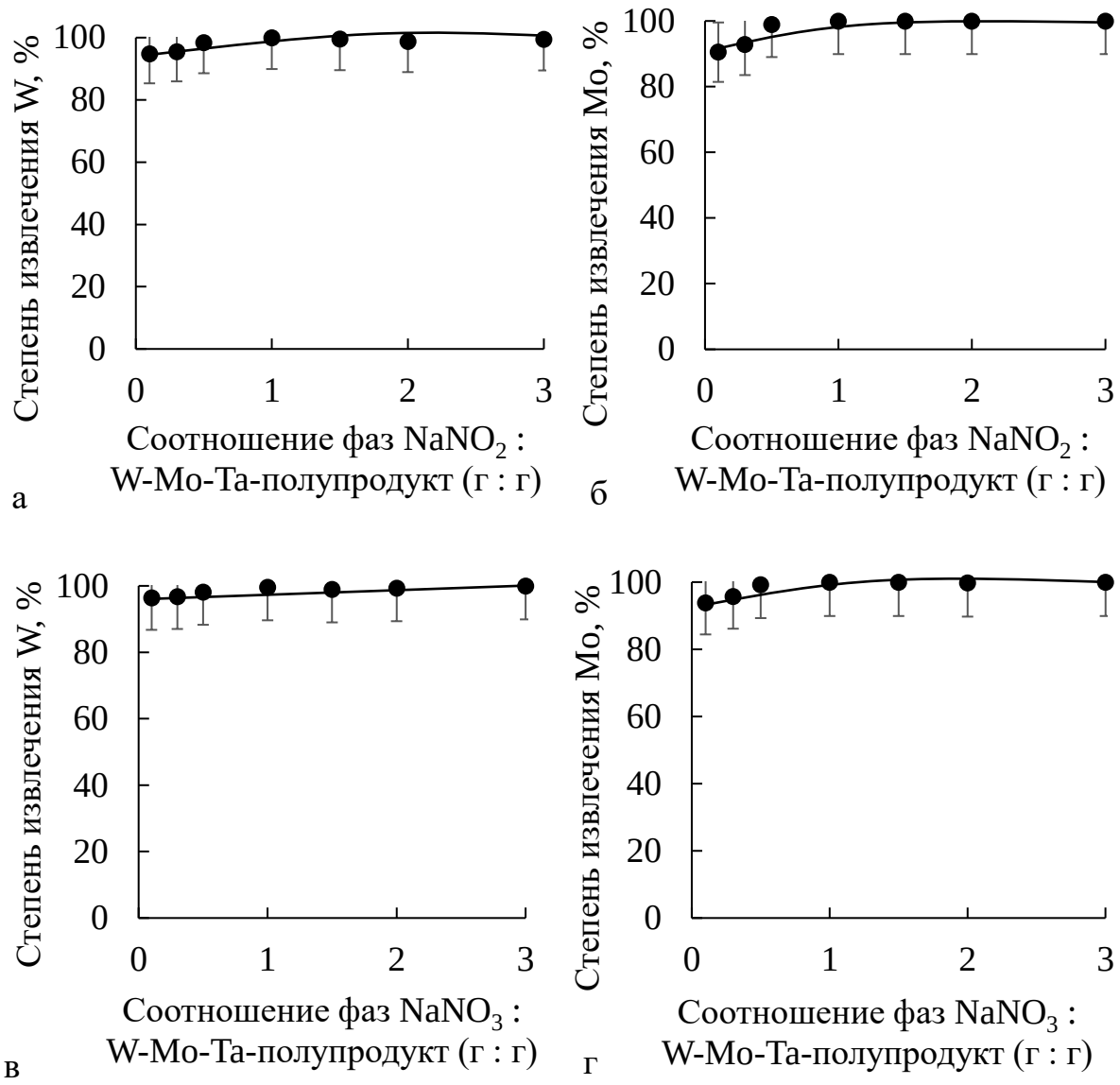


Рисунок 7 – Влияние соотношения фаз W-Mo-Ta-полупродукт: нитрит натрия (а, б) / нитрат натрия (в, г) на степень извлечения вольфрама и молибдена в выщелачивающий раствор, соответственно

На основании экспериментальных данных, представленных на рисунке 7, установлено, что оптимальное соотношение W-Mo-Ta-полупродукт : окислитель составляет 1 : 0,5 (г : г) как для $NaNO_2$, так и для $NaNO_3$. При этом достигается степень

извлечения вольфрама 98,4 % и 98,1 %, молибдена − 98,9 % и 99,2 % соответственно.

Выбор оптимальной температуры проведения процесса проводили при соотношении W-Mo-Ta-полупродукт: Na_2CO_3 : окислитель − 1 : 2 : 0,5 (г : г : г) (рисунок 8). Условия проведения спекания следующие: соотношение фаз W-Mo-Ta-полупродукт: Na_2CO_3 : $NaNO_2$ / $NaNO_3$ – 1 : 2 : 0,5 (г : г : г), время выхода на температуру спекания – 1 ч, время выдержки при температуре спекания – 1 ч, соотношение фаз при выщелачивании – спек : вода – 1 : 10 (г : мл).

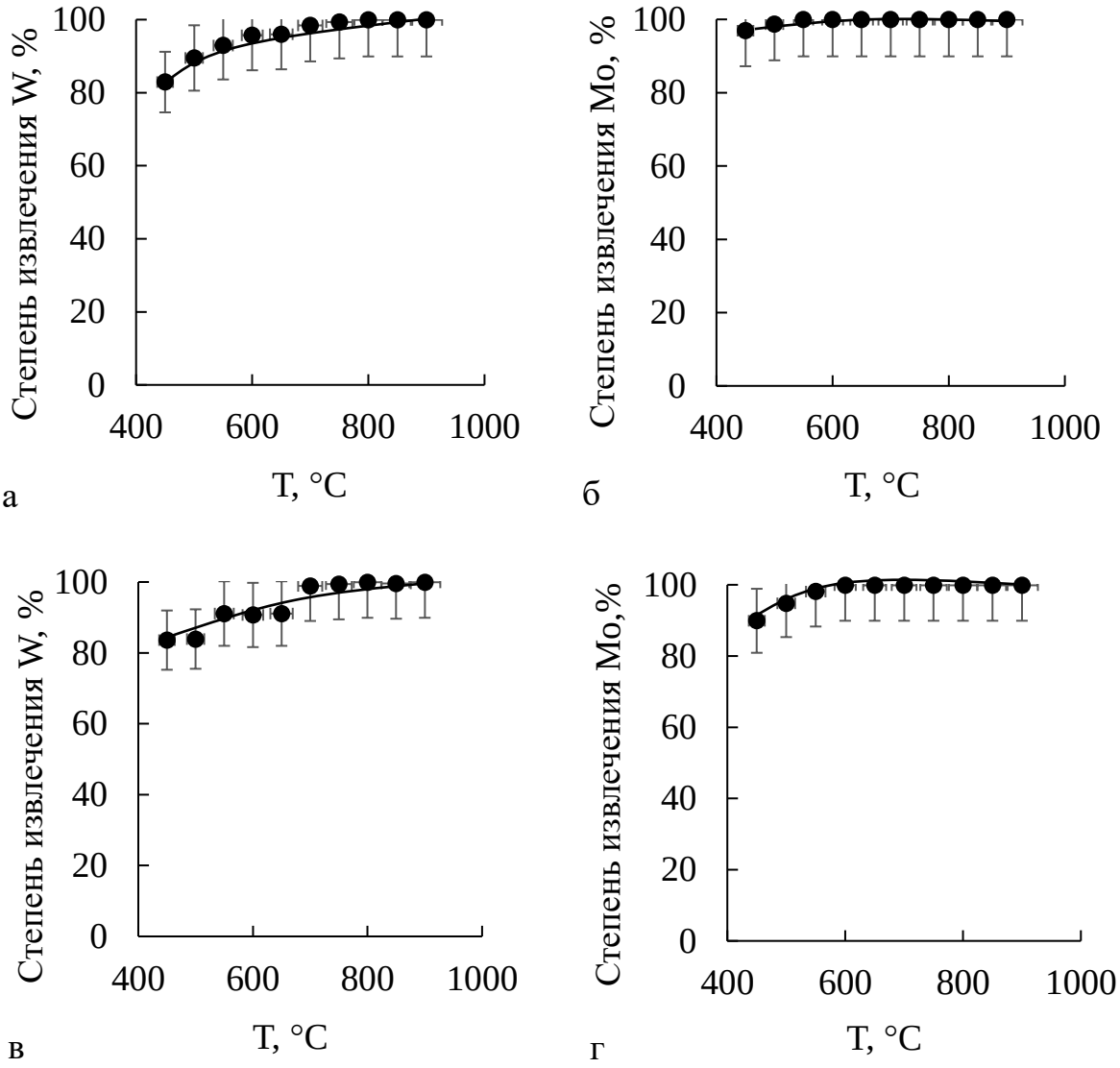


Рисунок 8 – Зависимость степени извлечения вольфрама и молибдена в выщелачивающий раствор от температуры спекания смеси W-Mo-Ta-полупродукта с карбонатом и нитритом (а, б) / нитратом (б, в) натрия, соответственно

Резкий рост степени извлечения вольфрама с 91,1 % при 650 °C до 98,9 % при 700 °C (рисунок 8) обусловлен достижением критической температуры, при которой одновременно активируются два взаимосвязанных процесса. Во-первых, в интервале 620–720 °C происходит интенсивное термическое разложение нитрата натрия с выделением активного кислорода, что приводит к резкому повышению парциального давления кислорода в системе. Во-вторых, в тройной системе Na_2CO_3–$NaNO_3$–$NaNO_2$ при температурах 680–710 °C формируется низкоплавкая эвтектическая жидкая фаза [226]. Появление расплава улучшает смачиваемость частиц полупродукта, ускоряет диффузионные процессы и массоперенос реагентов.

В результате сочетания этих факторов происходит быстрое и практически полное окисление остаточного металлического вольфрама и наиболее трудноокисляемых карбидных фаз, которые при более низких температурах реагировали медленно в твёрдофазном режиме. Именно поэтому в узком температурном интервале 650–700 °C наблюдается переход от неполного извлечения к практически полному (прирост более 7,8 % за 50 °C).

Для сравнения: при использовании нитрита натрия подобный скачок выражен значительно слабее, поскольку разложение $NaNO_2$ начинается при более низких температурах и протекает более плавно. Для молибдена аналогичный эффект проявляется раньше (~550–600 °C), что согласуется с большей реакционной способностью молибдена и его соединений.

Термодинамический анализ процесса спекания W-Mo-Ta-полупродукта с нитритом и нитратом натрия

Термодинамические характеристики реакций, протекающих в процессе спекания с использованием смесей Na_2CO_3 с $NaNO_2$ и $NaNO_3$ приведены в приложении 1, таблице 1. Установлено, что добавление нитрита или нитрата натрия к карбонату натрия приводит к существенному (в 1,5–2 раза) увеличению абсолютных значений стандартной энергии Гиббса $\Delta G°(T)$ по сравнению с использованием чистого карбоната натрия, что свидетельствует о повышении термодинамической выгодности процессов окислительного спекания W-Mo-Ta-

полупродукта. Энтальпия ΔH^0 (T) также возрастают по абсолютной величине, отражая более интенсивное тепловыделение в ходе реакций. Значения энтропии ΔS^0 (T) для реакций с металлами и карбидами остаются отрицательными (от −300 до −670 Дж/(моль·K)) вследствие поглощения газообразного кислорода, тогда как для реакций с оксидами значения ΔS^0 (T) близки к нулю или положительны.

3.6. Выводы к главе 3

1. Изучен элементный, фазовый и гранулометрический состав W-Mo-Ta-полупродукта. Установлено, что материал обогащён целевыми металлами W − 15,8 мас. %, Ta − 14,4 мас. %, Mo − 4,1 мас. %. Основными кристаллическими фазами являются Al_2O_3 + Al, Ta_2O_5, TaO_2, WO_3 и WC/TaC. Полупродукт преимущественно мелкодисперсный (64,6 % частиц <0,2 мм).

2. Проведено селективное солянокислое выщелачивание цветных металлов. Оптимальными условиями являются соотношение фаз Т : Ж – 1 :3 (г : мл), концентрация HCl 6 М и продолжительность процесса 6 ч.

3. Исследовано спекание полупродукта с гидроксидом натрия. Оптимальное соотношение фаз W-Mo-Ta-полупродукт : NaOH, при котором достигается степень извлечения вольфрама 98,5 % и молибдена 99,9 %, составило 1 : 3 (г : г).

4. Определена оптимальная температура спекания W-Mo-Ta-полупродукта с NaOH − 550–600 °C. При этих условиях степень извлечения вольфрама достигает 99,4 %, молибдена − 99,8 %.

5. Исследовано спекание W-Mo-Ta-полупродукта с карбонатом натрия. Оптимальное соотношение фаз W-Mo-Ta-полупродукт : Na_2CO_3, обеспечивающее степень извлечения вольфрама 98,8 % и молибдена 99,3 %, составляет 1 : 2 (г : г).

6. Определена оптимальная температура спекания W-Mo-Ta-полупродукта с Na_2CO_3 − 900 °C. Процесс характеризуется более высокой температурой начала в сравнении с NaOH.

7. Установлено, что введение дополнительных окислителей $NaNO_2$ и $NaNO_3$ в систему с Na_2CO_3 позволяет существенно снизить температуру спекания с 900 до 700

°C и повысить степень извлечения вольфрама на 8–10 %. Оптимальное количество добавки составляет 0,5 г на 1 г полупродукта для обоих окислителей.

8. Установлено, что наиболее предпочтительным для промышленной реализации является спекание W-Mo-Ta-полупродукта с карбонатом натрия и добавками нитрита или нитрата натрия в массовом соотношении 1 : 2 : 0,5 соответственно, при температуре 700 °C.

ГЛАВА 4. ИЗВЛЕЧЕНИЕ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА ИЗ W-Mo-Ta-ПОЛУПРОДУКТА

После проведения спекания W-Mo-Ta-полупродукта с щелочными реагентами, гидроксидом натрия, карбонатом натрия или их смесью с окислителями, вольфрам и молибден находятся в форме хорошо растворимых в воде солей − вольфрамата натрия Na_2WO_4 и молибдата натрия Na_2MoO_4. Тантал при этом остаётся в твёрдом остатке преимущественно в виде оксидов и нерастворимых натриевых солей – танталатов $NaTaO_3$ [130, 221]. Параллельно рассматривали вариант, в котором проводили окислительный обжиг исходного W-Mo-Ta-полупродукта по методике (п. 2.2.7) и последующее выщелачивание его растворами гидроксида натрия по методике, описанной в п. 2.2.8.

4.1. Влияние технологических параметров на степень извлечения вольфрама и молибдена в процессе водного выщелачивания спеков с щелочными реагентами

После спекания полупродукта с щелочными реагентами (NaOH, Na_2CO_3, Na_2CO_3 + $NaNO_2$/$NaNO_3$) образуются вольфрамат и молибдат натрия, которые необходимо перевести в водный раствор. Выщелачивание проводили по методике, описанной в п. 2.2.6, без предварительного измельчения спека, поскольку последний представляет собой плотную стекловидную массу, прочно прилегающую к стенкам тигля.

На эффективность перехода W и Mo в раствор влияют: соотношение фаз спек: вода (г : мл), скорость перемешивания, температура и размер частиц (фиксированный, так как измельчение не проводили).

Оптимальное соотношение вода: спек составляет 3 : 1 (мл : г) (рисунок 9). При меньших соотношениях фаз степень извлечения снижается вследствие насыщения раствора и повышения вязкости пульпы, при больших − прирост незначителен.

С целью определения оптимальной скорости перемешивания проводили

эксперимент, в котором варьировали скорость оборотов мешалки (рисунок 10).

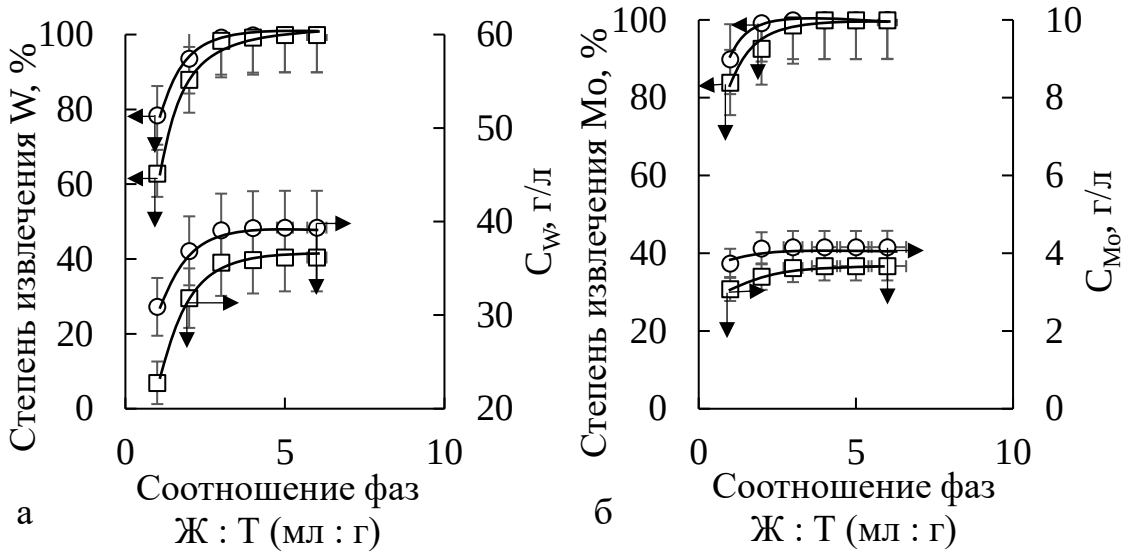


Рисунок 9 – Влияние соотношения фаз Ж: Т на степень извлечения вольфрама (а) и молибдена (б) из спека W-Mo-Ta-полупродукта с NaOH (○) и Na_2CO_3 (□)

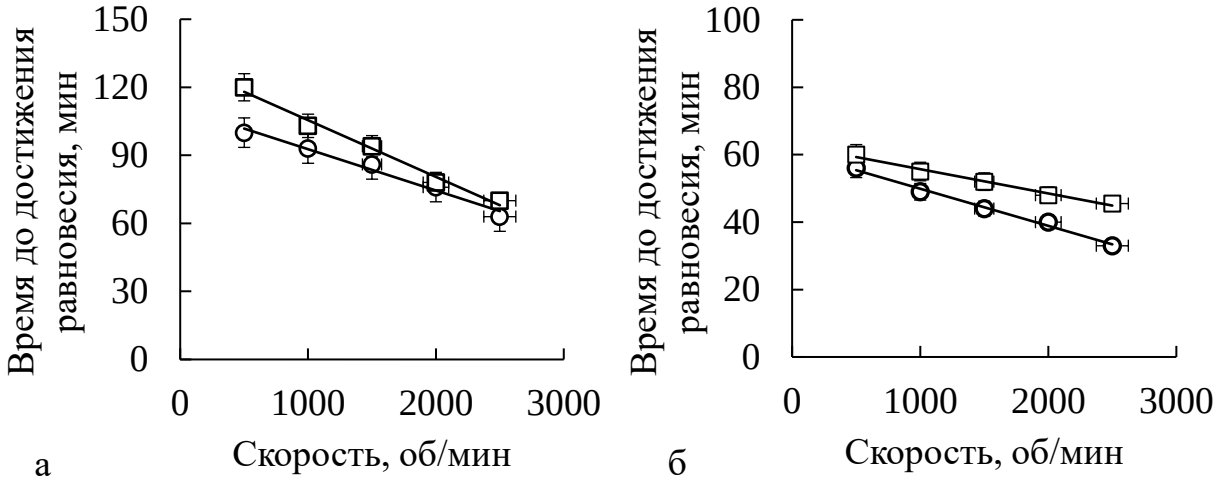


Рисунок 10 – Зависимость степени извлечения вольфрама (а) и молибдена (б) от скорости перемешивания: ○ NaOH; □ Na_2CO_3

Увеличение скорости перемешивания до 2000−2500 об/мин (рисунок 10) существенно ускоряет процесс. Это указывает на диффузионный контроль скорости выщелачивания.

4.2. Кинетика водного выщелачивания спеков W-Mo-Ta-полупродукта с гидроксидом и карбонатом натрия

Кинетику водного выщелачивания вольфрама (рисунок 11) и молибдена (рисунок 12) из спеков W-Mo-Ta-полупродукта с гидроксидом и карбонатом натрия изучали при различных температурах, соотношении Т : Ж − 1 : 3 (г : мл) и скорости перемешивания 2500 об/мин.

Равновесие выщелачивания вольфрама достигается за 60–80 мин, молибдена – за 40–60 мин.

Повышение температуры ускоряет процесс водного выщелачивания вольфрама и молибдена, причём этот эффект проявляется заметно сильнее для спека, полученного с карбонатом натрия. Это обусловлено сочетанием термодинамических и кинетических факторов. С термодинамической точки зрения растворение солей Na_2WO_4 и Na_2MoO_4 носит эндотермический характер ($\Delta H > 0$). Согласно принципу Ле Шателье повышение температуры приводит к увеличению их растворимости. Однако определяющее влияние оказывает кинетический фактор. Спек, сформированный при спекании с Na_2CO_3, обладает более развитой пористой структурой вследствие интенсивного выделения CO_2 в ходе реакций, происходящих в процессе спекания. При повышении температуры возрастает поверхность контакта твёрдой и жидкой фаз, а коэффициент диффузии ионов WO_4^{2-} и MoO_4^{2-} увеличивается. Спек с NaOH имеет более плотную, стекловидную структуру, поэтому температурный эффект выражен в меньшей степени. Таким образом, более сильное ускорение выщелачивания спека с карбонатом натрия при повышении температуры объясняется улучшением условий массопереноса в его пористой структуре.

Для математической обработки экспериментальных кинетических кривых водного выщелачивания вольфрама и молибдена были выбраны три модели: Яндера, Гистлинга-Броунштейна и Праута-Томпкинса. Использование этих моделей обусловлено физико-химической природой изучаемого процесса. Результаты статистической обработки данных представлены в приложении 1, таблице 2.

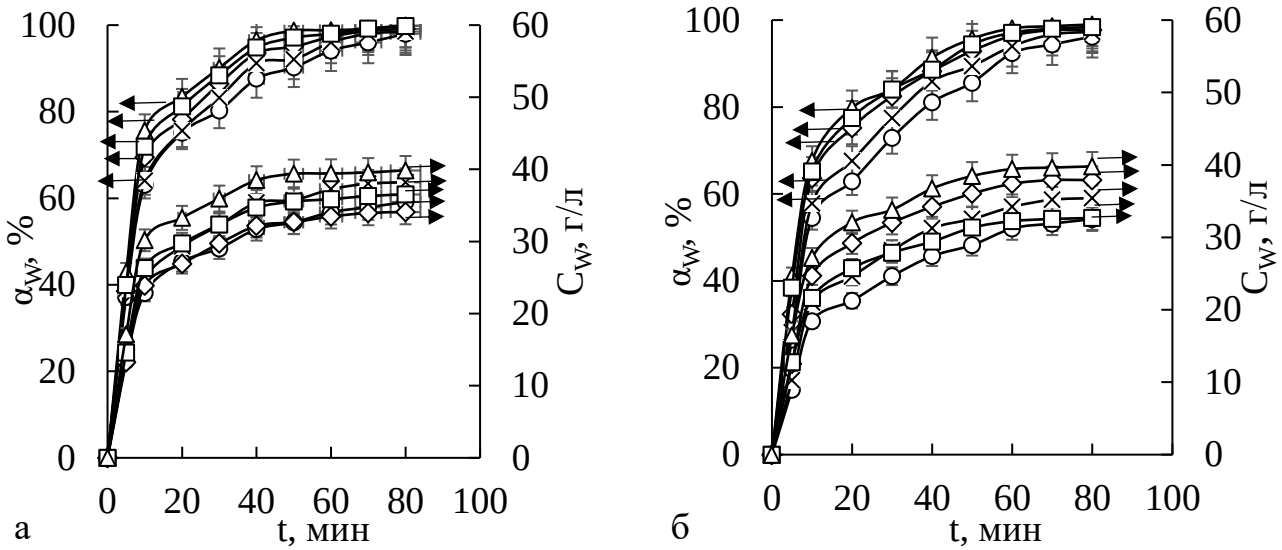


Рисунок 11 – Кинетические кривые водного выщелачивания вольфрама из спека полупродукта с NaOH (а) и Na_2CO_3 (б) при температурах:
○ 20 °С; × 30 °С; ◊ 60 °С; □ 80 °С; △ 90 °С

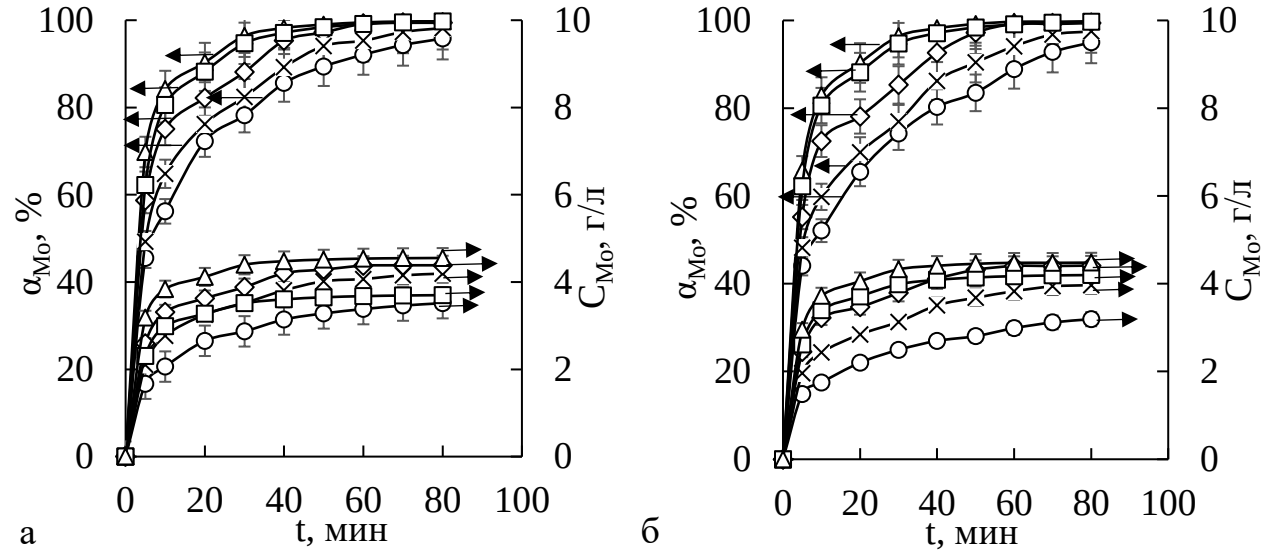


Рисунок 12 – Кинетические кривые водного выщелачивания молибдена из спека полупродукта с NaOH (а) и Na_2CO_3 (б) при температурах:
○ 20 °С; × 30 °С; ◊ 60 °С; □ 80 °С; △ 90 °С

Сравнительный анализ коэффициентов детерминации R^2 показал, что экспериментальные данные во всех исследованных случаях для обоих элементов

наиболее точно описываются моделью Яндера. Эта модель используется для описания процессов, скорость выщелачивания которых лимитируется диффузией ионов через слой продуктов реакции при сферической геометрии частиц и изменяющемся размере зерна [185]. Линеаризация кинетических кривых в координатах уравнения Яндера показала наиболее высокие значения R^2 по сравнению с моделями Гистлинга-Броунштейна и Праута-Томпкинса. Результаты линеаризации при различных температурах представлены в приложении 1 на рисунках 1−6.

Константы скорости k, полученные по модели Яндера для различных температур, использовали для расчёта кажущейся энергии активации (E_a) с применением уравнения Аррениуса в линеаризованной форме (таблица 7). Для этого строили зависимости ln(k) от 1/T в координатах уравнения Аррениуса (приложение 1, рисунки 7,8).

Таблица 7 − Значения кажущейся энергии активации выщелачивания вольфрама и молибдена из спеков W-Mo-Ta-полупродукта с щелочными реагентами

$-\mathrm{tg}(\beta)$		R^2		E_a, кДж/моль	
W	Mo	W	Mo	W	Mo
NaOH					
0,6434	0,9057	0,9661	0,9651	5,3±0,5	7,5±0,5
Na_2CO_3					
0,4808	0,9200	0,9581	0,9756	4,0±0,5	7,6±0,5

Полученные значения E_a (4,0–7,6 кДж/моль) указывают на протекание процесса выщелачивания для обоих случаев в диффузионной области − через слой продуктов реакции внутри спека.

4.3. Термодинамический анализ водного выщелачивания спеков W-Mo-Ta-полупродукта с гидроксидом и карбонатом натрия

Расчёты термодинамических параметров водного выщелачивания выполнены согласно методике, изложенной в разделе 2.3.4. Результаты термодинамического расчёта в интервале температур 20–90 °C представлены в приложении 1 (таблица 3).

Отрицательные значения ΔG^0 при всех температурах свидетельствуют о термодинамической выгодности процесса выщелачивания для обоих соединений. С повышением температуры от 20 до 90 °C значение стандартной энергии Гиббса становится более отрицательным: ΔG^0_{Na2WO4} −10,0 ÷ −14,8 кДж/моль, $\Delta G^0_{Na2MoO4}$ −11,8 ÷ −16,6 кДж/моль, что указывает на увеличение термодинамической движущей силы при нагревании. Молибдат натрия характеризуется более отрицательными значениями ΔG° по сравнению с вольфраматом натрия (разница составляет 1,8–2,8 кДж/моль), что говорит о его несколько более высокой термодинамической выгодности растворения.

Положительные значения энтальпии (Na_2WO_4: +10,0 кДж/моль, Na_2MoO_4: +8,3 кДж/моль) подтверждают эндотермический характер процесса растворения, то есть повышение температуры способствует более полному переходу целевых компонентов в раствор.

Положительные значения энтропии (+68 Дж/(моль·K) для обоих соединений) отражают увеличение беспорядка в системе при переходе вещества из кристаллического состояния в раствор, что обусловлено разрушением кристаллической решётки и гидратацией ионов.

4.4. Выщелачивание окисленного W-Mo-Ta-полупродукта растворами гидроксида натрия

Несмотря на высокие степени извлечения W и Mo, процесс спекания полупродукта с гидроксидом и карбонатом натрия имеет несколько значительных трудностей: при спекании происходит обильное газовыделение, провоцирующее выплескивание смеси из тигля; сложности при выборе материала тигля (агрессивная

среда – щелочной расплав); образование в результате спекания стекловидного тела, плотно пристывающего к стенкам тигля.

Для решения вышеперечисленных проблем проводили предварительное окисление полупродукта в воздушно-кислородной среде и последующее выщелачивание окисленного полупродукта растворами гидроксида натрия с различной концентрацией.

По литературным данным металлические вольфрам и молибден, а также их карбиды в воздушно-кислородной среде при температуре 600 ℃ начинают окисляться до оксидов, при 800 ℃ окисление происходит полностью [84].

Для определения оптимальной концентрации гидроксида натрия проводили выщелачивание навесок окисленного полупродукта растворами различных концентраций (рисунок 13). Условия проведения процесса, следующие: температура – 120 °С, масса полупродукта – 10 г, объем раствора NaOH – 100 мл, время выщелачивания – 6 ч. На основании полученных данных сделан вывод, что для достижения степени извлечения молибдена (> 99 %) необходимо использовать раствор гидроксида натрия с концентрацией не ниже 100 г/л. В случае вольфрама, практически полное извлечение наступает при содержании щелочи 200 г/л.

Определяли оптимальное соотношение фаз полупродукт : гидроксид натрия (200 г/л) (г : мл) (рисунок 14).

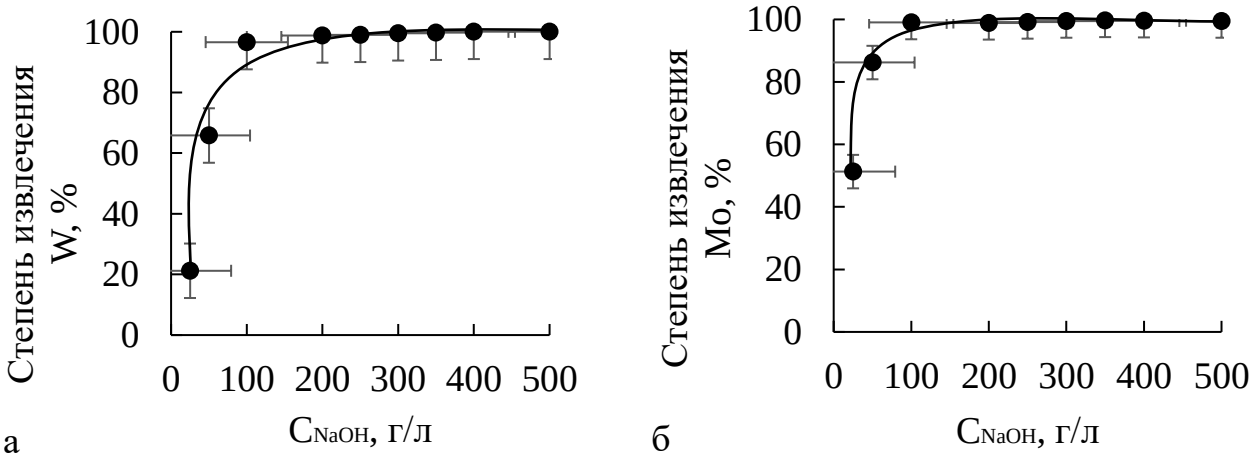


Рисунок 13 – Зависимость степени извлечения вольфрама (а) и молибдена (б) из окисленного полупродукта от концентрации NaOH

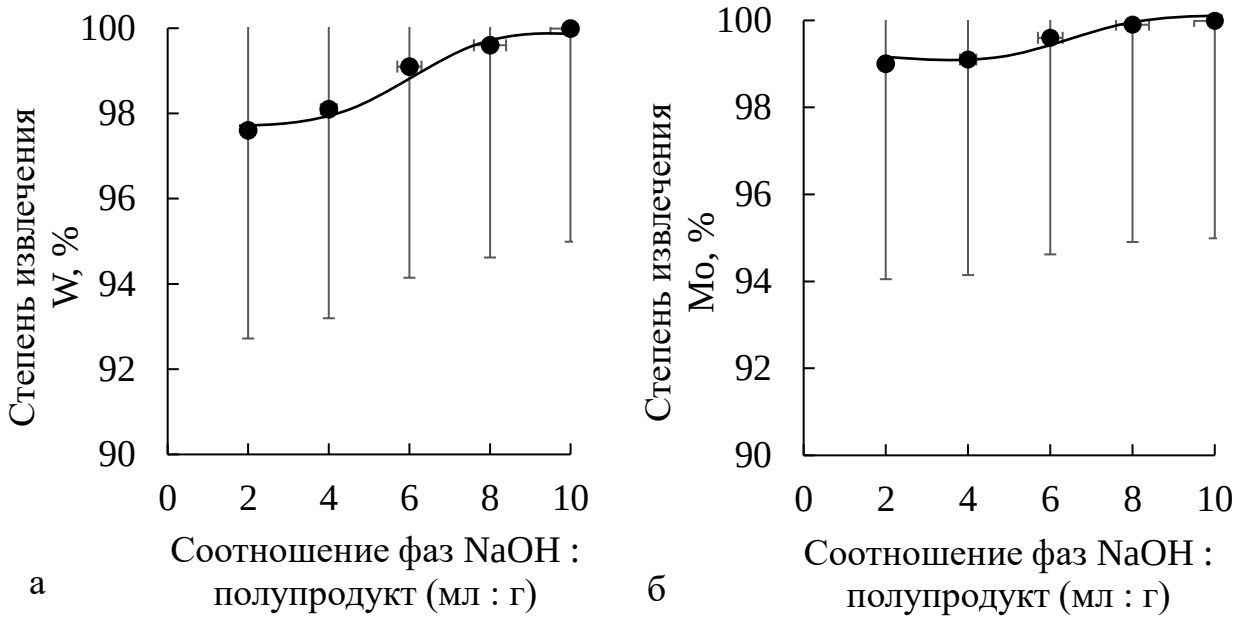


Рисунок 14 – Зависимость степени извлечения вольфрама (а) и молибдена (б) от соотношения фаз гидроксид натрия : W-Mo-Ta-окисленный полупродукт (г : г)

Установлено (рисунок 14), что степень извлечения выше 99 % для обоих элементов наблюдается при соотношении фаз W-Mo-Ta-полупродукт : раствор щелочи – 1 : 10 (г : мл).

4.5. Определение лимитирующей стадии выщелачивания вольфрама и молибдена из окисленного W-Mo-Ta-полупродукта раствором гидроксида натрия

Изучена кинетика выщелачивания окисленного полупродукта в зависимости от температуры. Задачей эксперимента являлось установление скоростьопределяющей стадии процесса.

Анализ зависимостей (рисунок 15) показал, что повышение температуры с 20 до 120 °C ускоряет процесс, с достижением степени извлечения вольфрама и молибдена >99 % за 3–4 ч при 120 °C.

При описании процесса выщелачивания вольфрама и молибдена из окисленного W-Mo-Ta-полупродукта использовали кинетические и диффузионные модели, представленные в п. 2.3.1. Для обоих элементов наиболее высокие значения

коэффициентов детерминации R^2 получены при использовании уравнений моделей реакции первого порядка (приложение 1, рисунок 9). Модель реакции первого порядка удобна для быстрой оценки кинетики на начальных стадиях. Применимость модели уравнения реакции первого порядка:

1. Процесс гомогенный (нет слоя продуктов или пористости).
2. Нет диффузионных ограничений (реагент мгновенно проникает к поверхности).
3. Геометрия частиц не влияет (например, тонкие пленки или малые частицы).

В рассматриваемом нами процессе, выщелачивались частицы с размером 0,1 мм, распределенные по дну фторопластового стакана монослоем.

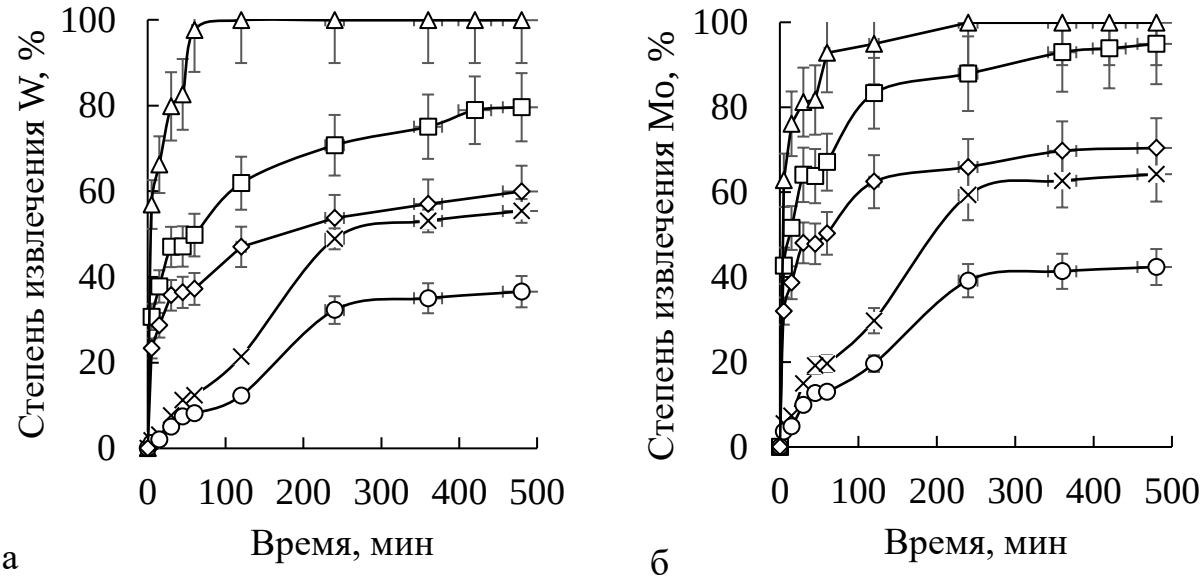


Рисунок 15 – Интегральные кинетические кривые выщелачивания вольфрама (а) и молибдена (б) из окисленного полупродукта раствором гидроксида натрия 200 г/л, соотношение фаз Т : Ж – 1 :10 (г : мл)

○ 20 ℃; × 40 ℃; ◊ 60 ℃; □ 80 ℃; △ 120 ℃

На основании констант скорости модели реакции первого порядка рассчитывали энергию активации процесса, используя уравнение Аррениуса в линеаризованной форме (рисунок 16).

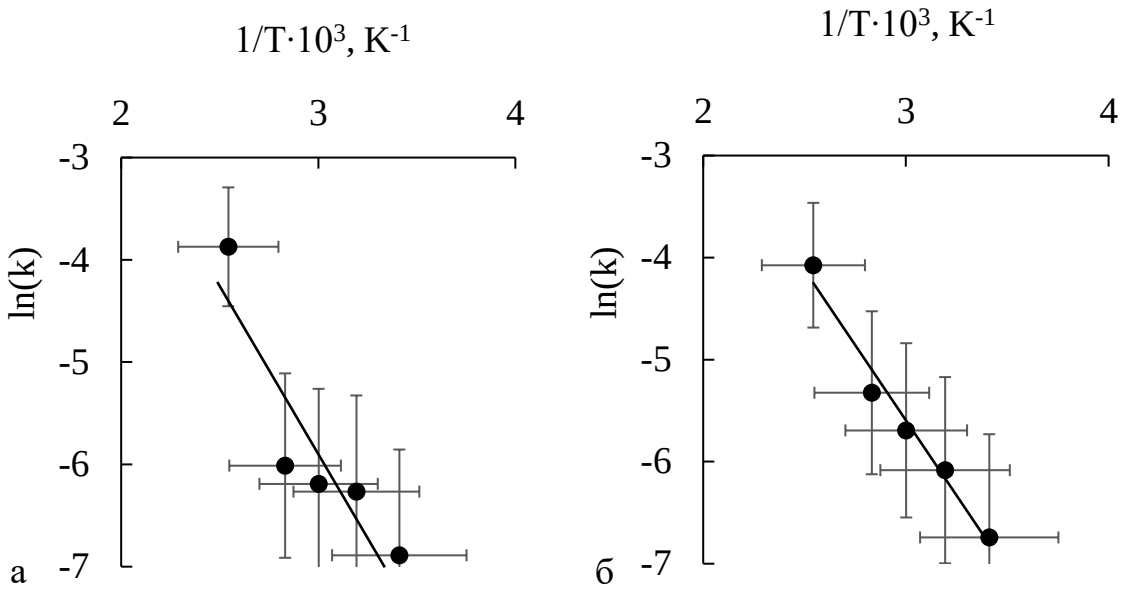


Рисунок 16 – Зависимость натурального логарифма константы скорости от обратной температуры (выщелачивание раствором гидроксида натрия из окисленного полупродукта вольфрама (а) и молибдена (б))

Значения энергии активации составили 26,0±0,5 и 24,5±0,5 кДж/моль для вольфрама и молибдена соответственно. Исходя из полученных, сделан вывод, что лимитирующей стадией при выщелачивании является химическая реакция на внешней поверхности зерна выщелачиваемого полупродукта.

Термодинамический анализ выщелачивания окисленного W-Mo-Ta-полупродукта раствором гидроксида натрия

Проводили описание термодинамических характеристик процесса выщелачивания окисленного W-Mo-Ta-полупродукта раствором гидроксида натрия (приложение 1, таблица 5). Расчёт выполнен в приближении постоянства ΔH^0 и ΔS^0 в интервале 298–393 K.

Отрицательные значения ΔG^0 при всех температурах подтверждают термодинамическую выгодность процесса выщелачивания MoO_3 раствором NaOH. Отрицательное значение ΔH^0 (−69,6 кДж/моль) указывает на экзотермический характер реакции. Положительное значение ΔS^0 (+50,3 Дж/(моль·K)) свидетельствует об увеличении беспорядка в системе при протекании реакций.

4.6. Очистка раствора вольфрамата натрия от примесей кремния

Растворы вольфрамата натрия, полученные после щелочного спекания или выщелачивания окисленного W-Mo-Ta-полупродукта, содержат примесь кремния, переходящую в раствор в виде силикат-ионов $[SiO_3]^{2-}$ или аниона $[HSiO_3]^-$, концентрация которых в таких растворах обычно составляет 0,5–2 г/л в пересчёте на Si. Путем нейтрализации раствора вольфрамата натрия соляной кислотой проводили очистку по методике, описанной в пункте 2.2.11.

Для определения оптимального времени осаждения кремниевой кислоты снимали кинетическую кривую процесса (рисунок 17). Установлено, что за 8 ч достигается степень осаждения кремния 99,6 %.

При значении pH 7 растворимость аморфного диоксида кремния и, соответственно, кремниевой кислоты минимальна и составляет всего 6–10 мг/л в пересчёте на Si при 25 °C, при 90 °C − около 20–30 мг/л [227, 228]. Это значение на несколько порядков ниже, чем в сильнощелочной среде, где растворимость достигает десятков граммов на литр. Именно поэтому практически весь кремний количественно переходит в осадок.

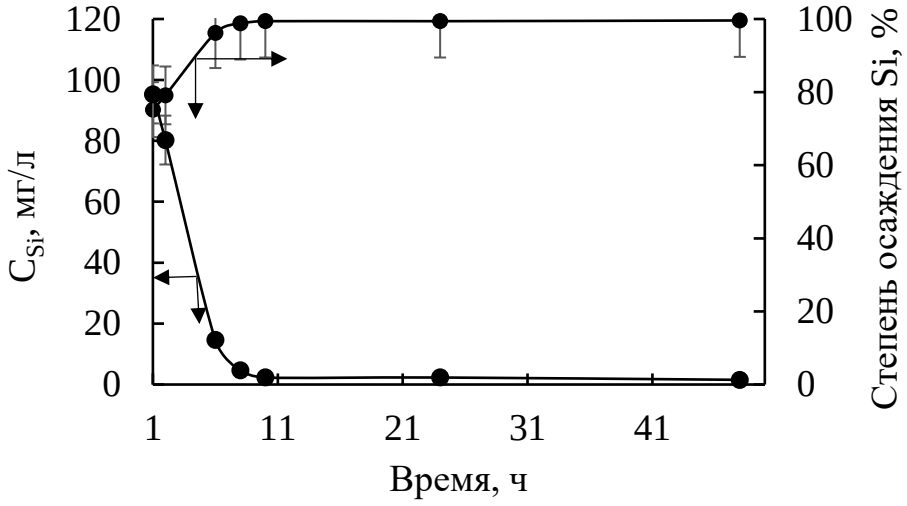


Рисунок 17 – Зависимость степени осаждения кремния от времени протекания процесса

После охлаждения осадок кремниевой кислоты легко отделяется

фильтрованием, при этом остаточное содержание кремния в растворе снижается до 2–5 мг/л.

4.7. Солянокислое осаждение вольфрамовой кислоты

Для получения товарного продукта – вольфрамовой кислоты проводили осаждение после упаривания раствора выщелачивания до концентрации вольфрама в растворе 18−20 г/л.

Процесс вели согласно методике, описанной в п. 2.2.12. Осаждённую вольфрамовую кислоту отмывали от хлористого натрия и других растворённых примесей дистиллированной горячей водой при соотношении фаз Т : Ж − 1 : 10 (г : мл), а затем фильтровали с использованием вакуум-фильтра.

Проводили дополнительную очистку осажденной вольфрамовой кислоты от кремния (п.2.2.13). Полученный осадок направляли на сушку при температуре 90 °С.

Содержание вольфрама в кислоте, полученной после аммиачной очистки, составило 73,5 мас. %.

Для определения качества кислоты проводили анализ образца методом ICP–MS (приложение 3, таблица 1).

Низкое содержание указанных в таблице примесных элементов объясняется природой полупродукта. Содержание кремния и молибдена в перерабатываемом сырье невелико в сравнении с минеральным. Большая часть элементов, таких как Fe, Ca, As, P, S, K, Mg, Zn, Cu, Cl отсутствовали в составе полупродукта, что в значительной степени положительно повлияло на качество вольфрамовой кислоты.

4.9. Сорбционное извлечение молибдена из маточных солянокислых растворов осаждения вольфрамовой кислоты

После солянокислого осаждения вольфрамовой кислоты в маточном растворе остаётся значительное количество молибдена (3−4 г/л в пересчёте на Mo). Для его извлечения использовали сорбцию на фосфорсодержащих ТВЭКСах (п. 2.1.2).

Изотермы сорбции молибдена ТВЭКСами различного состава из солянокислого маточного раствора осаждения вольфрамовой кислоты представлены на рисунке 18. Эксперименты проводили по методике (п. 2.2.18), при значении pH 1,5 и времени контакта 8 ч.

Изотермы сорбции для обоих ТВЭКСов имеют классический вид изотерм Ленгмюра. Характерен быстрый рост ёмкости при низких равновесных концентрациях, переход в линейный участок и выход на горизонтальное плато при высоких соотношениях фаз Т : Ж (г : мл), за счет насыщения функциональных групп сорбента.

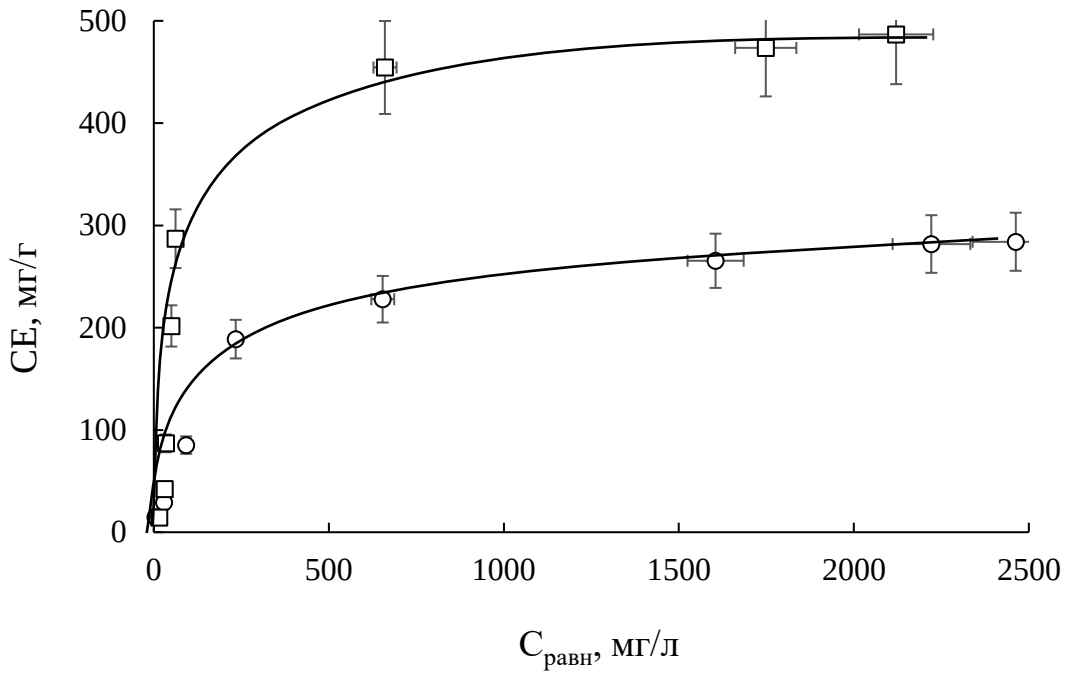


Рисунок 18 − Изотермы сорбции молибдена из солянокислого маточного раствора осаждения вольфрамовой кислоты

○ ТВЭКС–Д2ЭГФК; □ ТВЭКС–Д2ЭГФК+ФОР;

Для количественного описания изотерм применяли модель Ленгмюра (п. 2.3.2). Линеаризация изотерм сорбции молибдена из солянокислого маточного раствора осаждения вольфрамовой кислоты (рисунок 19) позволила рассчитать константы Ленгмюра и максимальную сорбционную емкость для каждого сорбента (таблица 8).

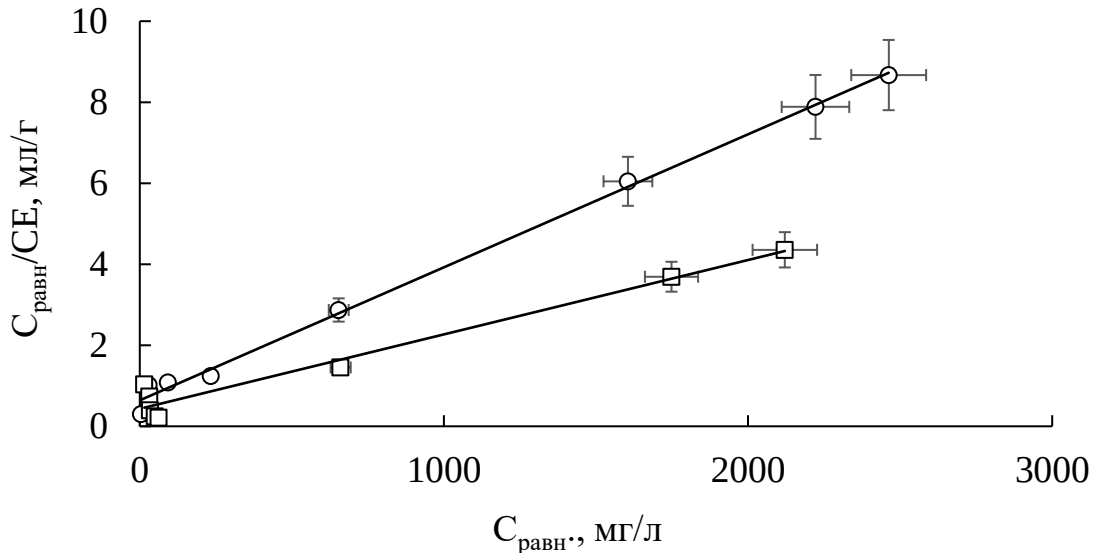


Рисунок 19 – Линеаризация изотерм сорбции молибдена из солянокислого маточного раствора осаждения вольфрамовой кислоты в координатах модели Ленгмюра
○ ТВЭКС–Д2ЭГФК; □ ТВЭКС–Д2ЭГФК+ФОР

Таблица 8 – Равновесные характеристики сорбции молибдена из солянокислого маточного раствора осаждения вольфрамовой кислоты по модели Ленгмюра

ТВЭКС	CE_{max}, мг/г	$K_L \cdot 10^3$, л/мг	R^2
Д2ЭГФК	303	5±0,5	0,9964
Д2ЭГФК+ФОР	556	4±0,4	0,9655

Высокие коэффициенты детерминации подтверждают адекватность использования модели. Добавление фосфиноксида к Д2ЭГФК повышает максимальную ёмкость почти в 1,8 раза за счёт бинарного эффекта (катионный обмен + сольватация).

Химия процесса определяется формой существования молибдена в солянокислой среде и природой функциональных групп сорбента. В отсутствие стабилизаторов, обычно пероксида водорода молибден присутствует преимущественно в виде молибденовой кислоты или молибденил-ионов.

Д2ЭГФК

Механизм − катионный обмен:

$$MoO_2^{2+} + 2\ HL \rightleftharpoons (L)_2MoO_2 + 2H^+, \quad (47)$$

где L − депротонированная форма Д2ЭГФК

Д2ЭГФК+ФОР

В дополнении к катионообменному механизму, фосфиноксид сольватирует нейтральную форму:

$$H_2MoO_4 + 2\ R_3P{=}O \rightleftharpoons (R_3P{=}O)_2 \cdot H_2MoO_4, \quad (48)$$

Для подтверждения механизма взаимодействия молибден-ионов с функциональными группами ТВЭКСов был проведен сравнительный анализ ИК–спектров, полученных по методике п. 2.2.22 (Приложение 2).

Д2ЭГФК

С целью установления механизма взаимодействия молибдена с сорбентом ТВЭКС–Д2ЭГФК по методике, описанной в п. 2.2.22, были получены ИК–спектры в интервале 4000–400 $см^{-1}$ (приложение 2, рисунок 1). Основные полосы поглощения и характер их изменений сведены в приложении 1, таблице 6.

Выдержка сорбента в фоновом растворе соляной кислоты (спектр 2) приводит лишь к незначительному усилению полосы 697–698 $см^{-1}$ и слабым колебаниям интенсивности полосы 1046 $см^{-1}$, что объясняется протонированием группы P–OH. Общий профиль спектра остаётся практически неизменным относительно исходного образца, подтверждая устойчивость сорбента в кислой среде.

Выраженные спектральные изменения фиксируются после контакта с раствором молибдена (спектр 12). Основными показателями химического взаимодействия выступают [229−231]:

− возникновение новой полосы при 957,70 $см^{-1}$, соответствующей валентным колебаниям ν(Mo=O) молибденильного комплекса.

− увеличение интенсивности и небольшое смещение полосы 905 $см^{-1}$ (+0,3 $см^{-1}$). Эти эффекты свидетельствуют об участии кислорода фосфатной группы в координации молибдена с образованием мостиковой связи.

На основании полученных спектральных данных установлен катионно–обменный механизм сорбции по ранее приведенной схеме (реакция 48).

Д2ЭГФК+ФОР

Аналогичным образом получены ИК–спектры для ТВЭКСа– Д2ЭГФК+ФОР (приложение 2, рисунок 2). Основные полосы поглощения и их отнесение представлены в приложении 1, таблице 7.

Контакт сорбента с фоновым раствором HCl (спектр 5) вызывает лишь незначительные изменения: слабое усиление полосы 698 $см^{-1}$ и снижение интенсивности ν(P=O), что связано с протонированием группы P–OH → P–OH_2^+ без образования новых химических связей. Форма спектра остаётся практически идентичной исходному, что подтверждает химическую стабильность ТВЭКС в кислой среде.

Существенные изменения наблюдаются только после сорбции молибдена (спектр 6). Доказательствами химического взаимодействия являются [229−231]:

− смещение и рост интенсивности полосы ν(P=O) (1228,94 → 1231,57 $см^{-1}$, интенсивность 0,0915 → 0,1119). Высокочастотное смещение и увеличение интенсивности указывают на координацию атома кислорода фосфорильной группы к атому молибдена, что приводит к образованию бинарного комплекса $(R_2P=O)_2 \cdot MoO_2$.

− появление новой интенсивной полосы 904–911 $см^{-1}$ ν(Mo=O) молибденила. Эта полоса отсутствует в спектрах 4 и 5 и является свидетельством образования комплекса с участием катиона MoO_2^{2+}.

− появление новой полосы 942,84 $см^{-1}$ (ν(Mo–O–P)), которая подтверждает образование мостиковой связи между молибденом и фосфором экстрагента.

На основании сравнения ИК–спектров установлен бинарный механизм сорбции молибдена (реакции 48, 49), включающий координацию фосфорильного кислорода (смещение ν(P=O)) и образование связей Mo=O и Mo–O–P.

Таким образом, проведённый ИК–спектроскопический анализ позволил подтвердить механизм сорбции молибдена на исследованных ТВЭКСах: катионно-обменный − на ТВЭКС–Д2ЭГФК и бинарный координационный − на ТВЭКС–Д2ЭГФК+ФОР.

Для изучения кинетических характеристик сорбции молибдена из маточного солянокислого раствора, по методике п. 2.2.19, получены интегральные кинетические кривые (рисунок 20) при различных температурах и постоянном соотношении фаз сорбент : раствор – 1 : 200 (г : мл).

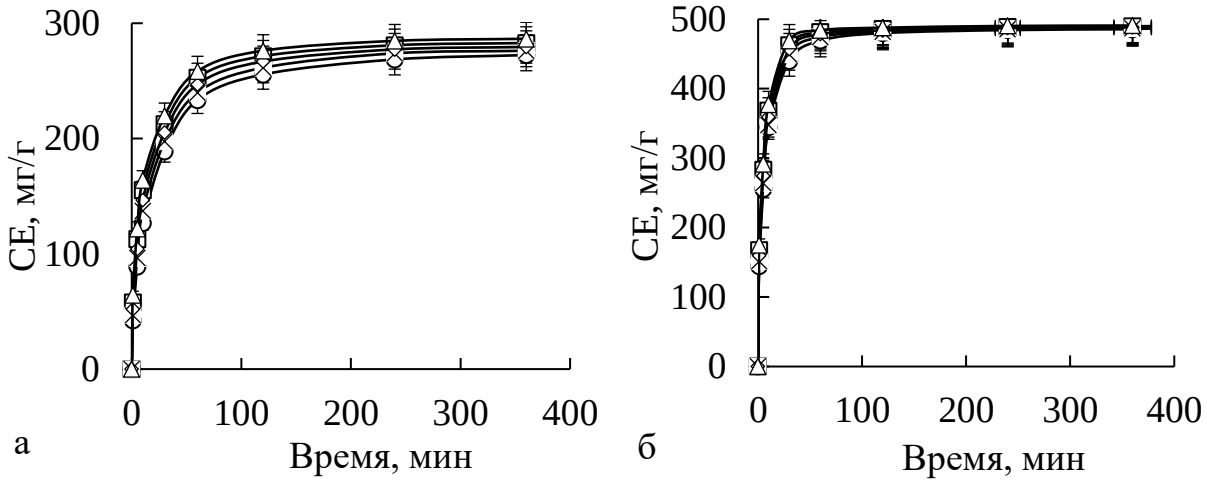


Рисунок 20 – Интегральные кинетические кривые сорбции молибдена из солянокислого маточного раствора осаждения вольфрамовой кислоты на ТВЭКСах: Д2ЭГФК (а), Д2ЭГФК+ФОР (б)

○ 23 °С; × 30 °С; ◊ 40 °С; □ 50 °С; △ 70 °С

Кинетические кривые сорбции молибдена на ТВЭКСах имеют классический вид для процессов с быстрой начальной стадией и последующим замедлением. Во всех случаях (рисунок 20) наблюдается резкий подъём сорбционной ёмкости в первые 30–60 мин., после чего скорость процесса заметно снижается, и кривые выходят на

плато. Равновесие достигается в интервале 240–360 мин. при температуре 22 °С и через 120–240 мин. при температуре 70 °С, что свидетельствует об ускорении массопереноса с ростом температуры.

Для выявления скоростьопределяющей стадии сорбции молибдена проводили обработку интегральных кинетических кривых по кинетическим и диффузионным моделям (приложение 1, рисунки 12−15).

Данные о константах скорости и коэффициентах детерминации R^2 приведены в приложении 1, таблица 8.

Для обоих сорбентов в интервале температур 23–70 °С наибольшие коэффициенты детерминации R^2 0,9937–0,9997 наблюдаются при обработке интегральных кинетических кривых по модели псевдо-второго порядка.

В соответствии с теоретическим анализом, проведённым Р. Х. Хамизовым [232], модели псевдо-первого и псевдо-второго порядка представляют собой математические аппроксимации точного кинетического уравнения Ленгмюра в условиях ограниченного объёма раствора. Когда равновесие сорбции описывается изотермой Ленгмюра (рисунок 16), кинетическое уравнение принимает полиномиальный вид:

$$\frac{dCE_\tau}{d\tau} = k_1 \cdot (\overline{CE} - CE_\tau) + k_2 \cdot (\overline{CE} - CE_\tau)^2, \qquad (33)$$

где первое слагаемое соответствует псевдо-первому порядку, а второе − псевдо-второму. При выполнении условия $k_1 \leq 0{,}9k_2\overline{CE}$ уравнение с высокой точностью сводится к интегральной форме псевдо-второго порядка.

Высокие коэффициенты детерминации R^2 модели псевдо-второго порядка (приложение 1, таблица 8) являются прямым следствием «ленгмюровского» характера изотерм сорбции молибдена.

Для оценки температурной зависимости констант скорости псевдо-второго порядка и расчёта кажущейся энергии активации использовали уравнение Аррениуса

(29). Зависимости $\ln(k_2)$ от обратной температуры (приложение 1, рисунок 16) и рассчитанная по ним E_a (таблица 9) приведены ниже.

Таблица 9 – Значения кажущейся энергии активации сорбции молибдена ТВЭКСами

ТВЭКС	E_a, кДж/моль	R^2
Д2ЭГФК	16,0±1,6	0,9482
Д2ЭГФК+ФОР	9,0±0,9	0,9764

На основании рассчитанных значений кажущейся энергии активации, полученных из температурной зависимости констант скорости модели псевдо-второго порядка по уравнению Аррениуса сорбция молибдена на обоих ТВЭКСах однозначно протекает в диффузионной области. Энергия активации сорбции молибдена ТВЭКСом–Д2ЭГФК составляет 16,0 кДж/моль, что попадает в интервал значений (10–20 кДж/моль), соответствующий второй внешнепереходной − внешнедиффузионной области, где скорость процесса лимитируется внешней плёночной диффузией через граничный слой [209]. Величина энергии активации сорбции молибдена ТВЭКСом–Д2ЭГФК+ФОР (E_a − 9,0 кДж/моль) ниже 10 кДж/моль, что переводит сорбцию во внутридиффузионную область, (внутричастичная диффузия в порах сорбента).

Изучение десорбции молибдена

Интегральные кинетические кривые десорбции молибдена с насыщенных ТВЭКСов, полученные в статическом режиме при использовании 7 М раствора аммиака и соотношении фаз Т : Ж − 1:100 (г : мл), показаны на рисунке 21.

На рисунке видно, что десорбция молибдена с ТВЭКСа–Д2ЭГФК+ФОР и ТВЭКСа–Д2ЭГФК протекает быстро и практически полностью: уже через 60 мин. степень десорбции достигает 92–95 %, а к 180 мин. приближается к 98 %.

Концентрация аммиака – 7 М (таблица 10) выбрана как оптимальная по следующим причинам: обеспечивает высокую скорость десорбции с обоих ТВЭКСов, при более низких концентрациях (3–5 М) десорбция заметно замедляется.

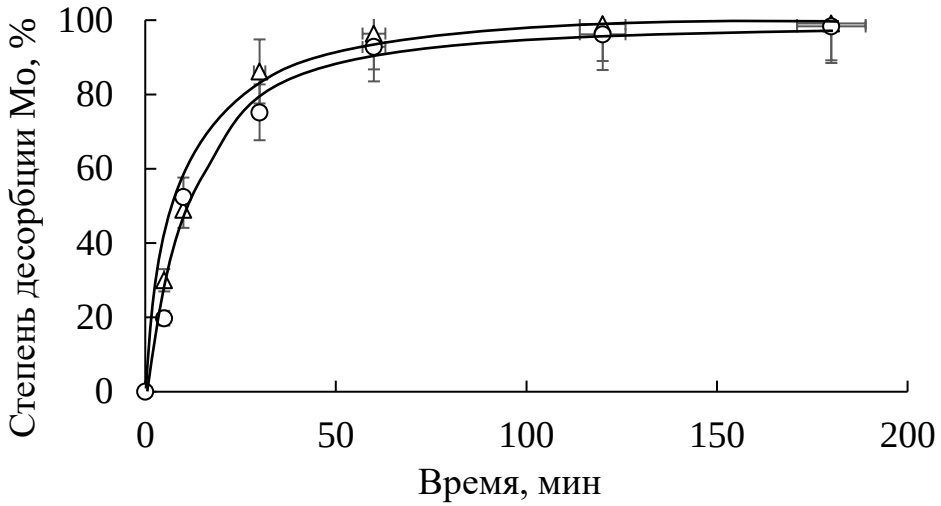


Рисунок 21 − Интегральные кинетические кривые десорбции аммиака 7 М раствором аммиака из ТВЭКСов:
○ ТВЭКС–Д2ЭГФК; △ ТВЭКС–Д2ЭГФК+ФОР;

На рисунке видно, что десорбция молибдена с ТВЭКСа–Д2ЭГФК+ФОР и ТВЭКСа–Д2ЭГФК протекает быстро и практически полностью: уже через 60 мин. степень десорбции достигает 92–95 %, а к 180 мин. приближается к 98 %.

Концентрация аммиака – 7 М (таблица 10) выбрана как оптимальная по следующим причинам: обеспечивает высокую скорость десорбции с обоих ТВЭКСов, при более низких концентрациях (3–5 М) десорбция заметно замедляется.

Таблица 10 – Зависимость степени десорбции молибдена с ТВЭКСов от концентрации элюента NH_4OH

Концентрация NH_4OH, М	ТВЭКС–Д2ЭГФК		ТВЭКС–Д2ЭГФК+ФОР	
	E_{Mo}, %	c_{Mo}, г/л	E_{Mo}, %	c_{Mo}, г/л
3	72	1,96	78	2,12
5	87	2,36	91	2,48
7	95	2,58	98	2,67
10	97	2,64	99	2,70

На основании сравнения емкостных и кинетических характеристик, а также регенерируемости исследованных ТВЭКСов был выбран ТВЭКС–Д2ЭГФК + ФОР.

Осаждение парамолибдата аммония из аммиачного элюата

Аммиачный элюат, полученный после десорбции молибдена из ТВЭКСа–Д2ЭГФК + ФОР 7 М раствором NH_4OH, представляет собой щелочной раствор, содержащий молибден преимущественно в форме молибдата аммония. Для его выделения в товарную форму проводили осаждение парамолибдата аммония с последующим прокаливанием до триоксида молибдена. Осаждение парамолибдата аммония осуществляли при температуре 60 °С путём подкисления элюата концентрированной соляной кислотой до pH 2,8–3,0. Процесс протекает по реакции:

$$7(NH_4)_2MoO_4 + 12HCl \rightarrow (NH_4)_6[Mo_7O_{24}] + 12NH_4Cl + 6H_2O. \quad (49)$$

Далее проводили окислительное прокаливание $(NH_4)_6[Mo_7O_{24}]$ при 600 °С в муфельной печи в течение 2 ч с целью полного разложения соли и получения триоксида молибдена (VI).

Элементный состав полученного MoO_3 определяли методом масс-спектрометрии (приложение 3, таблица 2). Содержание основного компонента составило 56,0 мас. %, что соответствует стехиометрическому составу MoO_3. Содержание лимитирующих качество конечного продукта примесей ниже требований ГОСТ 212–76 (марка КМФ–2).

4.10. Выводы к главе 4

1. Спекание W-Mo-Ta-полупродукта с NaOH или Na_2CO_3 позволяет полностью перевести вольфрам и молибден в растворимые формы Na_2WO_4 и Na_2MoO_4, в то время как тантал остаётся в твёрдом остатке преимущественно в виде $NaTaO_3$.

2. Оптимальное соотношение фаз при водном выщелачивании вольфрама имолибдена из спеков составляет Т : Ж 1 : 3 (г : мл). Увеличение интенсивности перемешивания до 2000–2500 об/мин приводит к снижению времени выхода процесса на равновесие, подтверждая его лимитирование диффузией.

3. Равновесие выщелачивания по вольфраму достигается за 60–80 мин, по молибдену − за 40–60 мин. Повышение температуры ускоряет процесс, причём эффект значительно сильнее для спека, полученного с Na_2CO_3.

4. Кинетика водного выщелачивания вольфрама и молибдена наилучшим образом описывается моделью Яндера (R^2 0,9574–0,9985). Кажущаяся энергия активации выщелачивания молибдена и вольфрама из спеков составляет 4,0–7,6 кДж/моль, что подтверждает внутридиффузионный механизм процесса.

5. При выщелачивании окисленного полупродукта раствором NaOH с концентрацией 200 г/л при соотношении фаз 1 : 10 (г : мл), температуре 120 °С за 3–4 ч степень извлечения вольфрама и молибдена превысила 99 %.

6. Кинетика выщелачивания вольфрама и молибдена из окисленного полупродукта описывается моделями псевдо-первого порядка и сжимающейся сферы. Кажущаяся энергия активации выщелачивания вольфрама составляет 26,0 ± 0,5 кДж/моль, молибдена – 24,5 ± 0,5 кДж/моль, что указывает на химический контроль процесса на поверхности частиц окисленного полупродукта.

7. Очистка растворов вольфрамата натрия от кремния нейтрализацией до pH 7 и выдержке смеси при 90 °С в течение 2 ч обеспечивает степень осаждения кремния 99,6 %.

8. Содержание вольфрама в вольфрамовой кислоте при ее солянокислом осаждении после упаривания раствора выщелачивания спеков до 18–20 г/л по вольфраму и аммиачной доочистки составляет 73,5 мас. % при содержании примесей значительно ниже требований ГОСТ 2197–78.

9. Изотермы сорбции молибдена ТВЭКСами описываются моделью Ленгмюра с высокими коэффициентами детерминации (R^2 0,9655–0,9964), кинетика сорбции – моделью псевдо-второго порядка. Кажущаяся энергия активации составляет 9,0–16,0 кДж/моль, что соответствует диффузионному контролю процесса.

10. Анализ ИК-спектров подтвердил различные механизмы сорбции молибдена ТВЭКСами: катионно-обменный с использованием ТВЭКСа–Д2ЭГФК (появление

ν(Mo=O) при 957 $см^{-1}$), бинарный координационный с использованием ТВЭКСа–Д2ЭГФК+ФОР (смещение ν(P=O) и появление ν(Mo–O–P) при 943 $см^{-1}$).

11. Десорбция молибдена с ТВЭКСа–Д2ЭГФК+ФОР и ТВЭКСа–Д2ЭГФК 7 М раствором аммиака (7М) протекает полно и быстро (98 % и 95 % за 180 мин).

12. Осаждение парамолибдата аммония с последующим его прокаливанием при 600 °С позволяет получать триоксид молибдена (VI) с содержанием 56,0 мас. % и концентрацией примесей значит ельно ниже требований ГОСТ 212–76 (марка КМФ–2).

ГЛАВА 5. ИЗВЛЕЧЕНИЕ ТАНТАЛА ИЗ Ta-СОДЕРЖАЩЕГО ПОЛУПРОДУКТА КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ РЕНИЙ-НИКЕЛЕВОГО СУПЕРСПЛАВА

5.1. Плавиково-сернокислотное выщелачивание тантала из Ta-полупродукта

После водного выщелачивания вольфрама и молибдена из W-Mo-Ta-полупродукта остающийся твердый остаток, содержащий тантал, примеси титана, кремния и циркония, характеризуется составом, представленным в таблице 11.

Таблица 11 – Элементный состав Ta-полупродукта

Элемент	Ta	Ti	Zr	Na	Si	O
мас. %	28,5	4,7	2,4	7,4	0,4	56,6

Основная танталсодержащая фаза, прослеживаемая на РФА–спектре (рисунок 22), − танталат натрия $NaTaO_3$, который нерастворим в воде и полностью остаётся в твёрдом остатке.

Для его выщелачивания использовали смесь концентрированных плавиковой и серной кислот (см. п. 2.2.14).

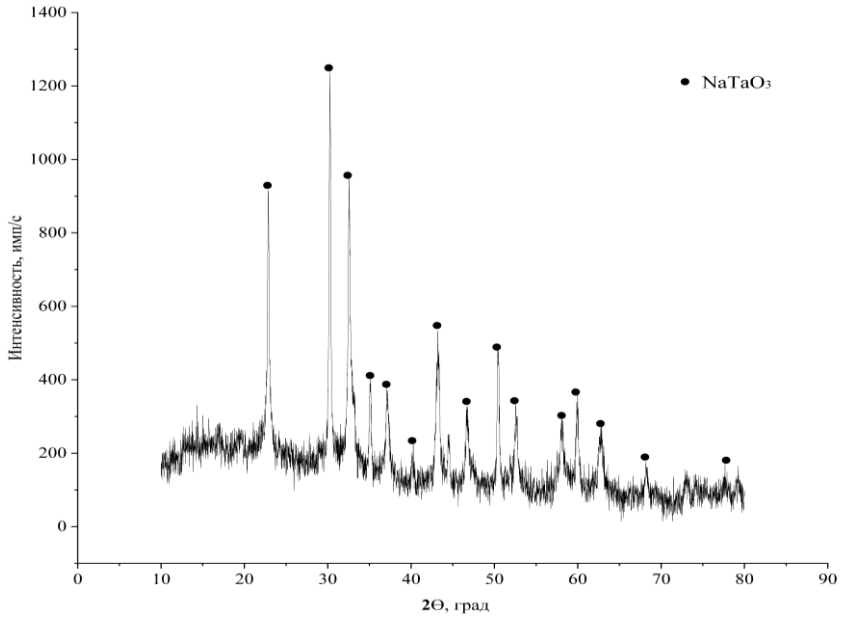


Рисунок 22 − Дифрактограмма усредненного образца Ta-полупродукта

Стехиометрический расход плавиковой кислоты рассчитывали с учётом следующих реакций растворения:

$$NaTaO_3 + 7HF \rightarrow NaF + H_2[TaF_7] + 2H_2O, \quad (50)$$

$$Na_2TiO_3 + 6\ HF \rightarrow 2NaF + H_2[TiF_6] + 2H_2O, \quad (51)$$

$$Na_2ZrO_3 + 6\ HF \rightarrow 2NaF + H_2[ZrF_6] + 2H_2O, \quad (52)$$

$$SiO_2 + 6\ HF \rightarrow H_2[SiF_6] + 2H_2O. \quad (53)$$

Для установления оптимального соотношения фаз Та-полупродукт : 40 % HF : 96 % H_2SO_4 при создании избытка HF 20 % от стехометрически необходимого проведены эксперименты по варьированию объемов кислот, результаты которых представлены и на рисунке 23 и в таблице 12.

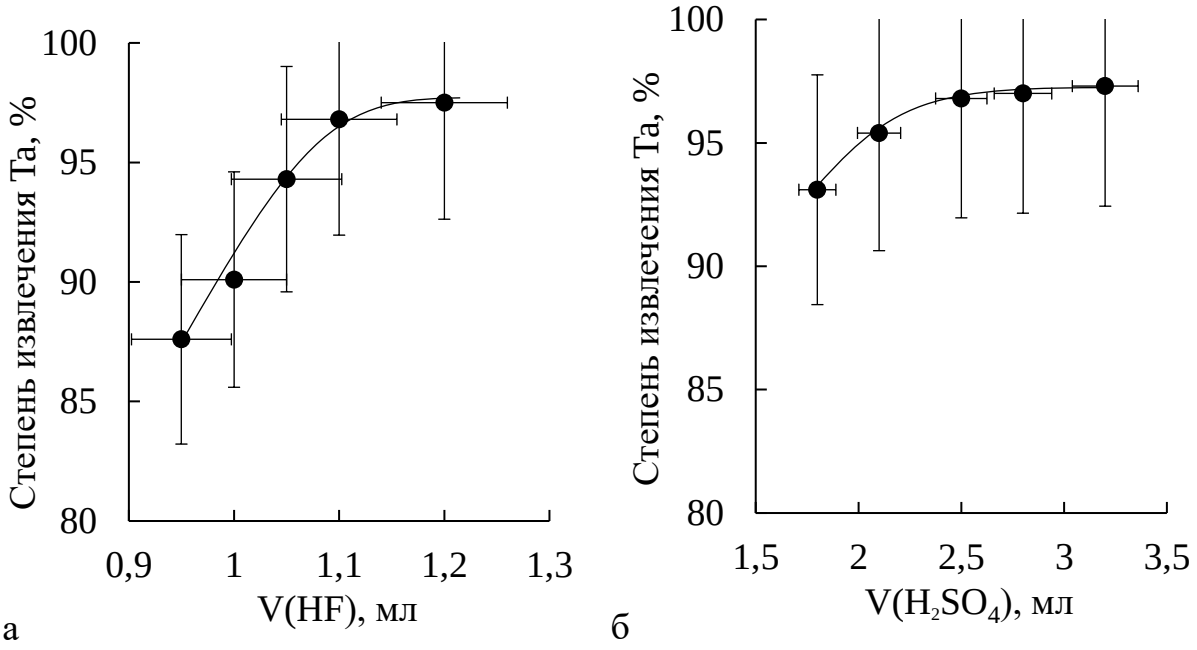


Рисунок 23 − Зависимость степени извлечения Та (%) от расходов (а) HF (мл/г) (при фиксированном расходе H_2SO_4 − 2,5 мл/г), (б) 96 % H_2SO_4 (мл/г) (при фиксированном расходе HF − 1,10 мл/г)

Таблица 12 – Влияние соотношения фаз на степень извлечения тантала при 20 % избытке HF

Условия: масса Ta-полупродукта − 1,0 г, время выщелачивания − 2 ч

Объем 40 % HF, мл	Объем 96 % H_2SO_4, мл	Конечная концентрация C(HF), моль/л	Конечная Концентрация $C(H_2SO_4)$, моль/л	Концентрация тантала в растворе C_{Ta}, г/л
0,95	2,5	1,5	2,9	45,7
1,00		1,7	2,9	46,2
1,05		1,9	2,8	47,8
1,10		2,1	2,7	48,4
1,20		2,4	2,6	47,6
1,10	1,8	2,4	2,0	57,9
	2,1	2,3	2,3	53,6
	2,5	2,1	2,7	48,4
	2,8	2,0	3,0	44,5
	3,2	1,8	3,4	40,5

Анализ полученных зависимостей показывает, что при ограничении избытка HF до 20 % от стехиометрически необходимого, степень извлечения тантала достигает максимума уже при расходе 40 % HF 1,10 мл/г. Дальнейшее увеличение объёма HF до 1,20 мл/г практически не повышает извлечение. Оптимальный расход 96 % H_2SO_4 лежит в интервале 2,3–2,7 мл/г.

Выбранное соотношение Ta-полупродукт : 40 % HF : 96 % H_2SO_4 − 1,0 г : 1,10 мл : 2,5 мл использовали в последующих экспериментах. При этом соотношении конечные концентрации свободных кислот в пульпе составляют 2,1 моль/л HF и 2,7 моль/л H_2SO_4, а концентрация тантала в растворе достигает ~50 г/л.

Для установления кинетических характеристик процесса получены интегральные кинетические кривые выщелачивания тантала из Та-полупродукта смесью плавиковой и серной кислот в интервале температур 30–80 °С (рисунок 24).

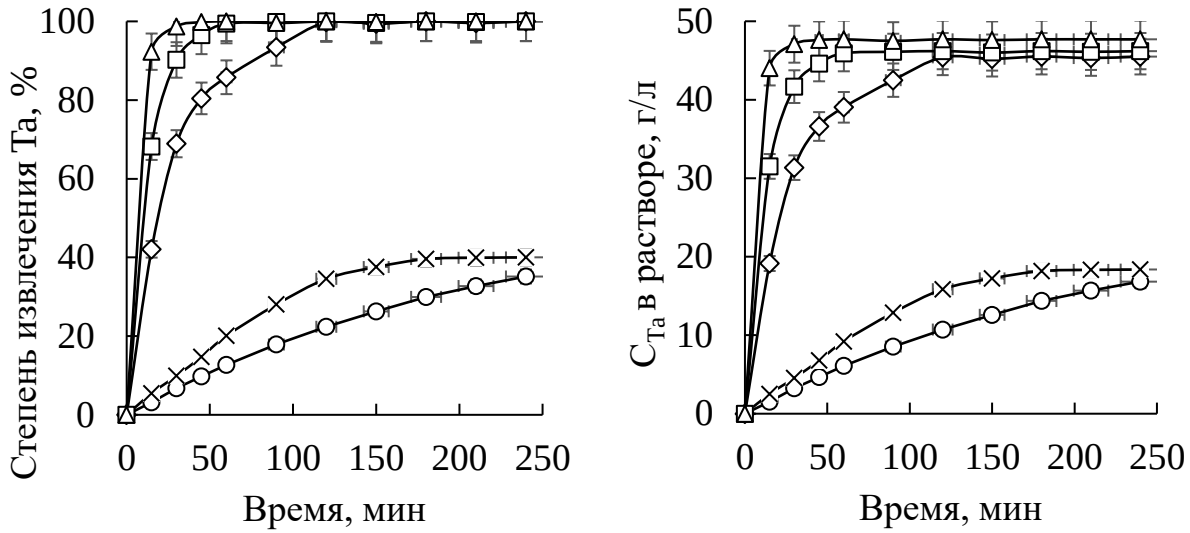


Рисунок 24 – Интегральные кинетические кривые плавиково-сернокислотного выщелачивания тантала из Та-полупродукта

○ 30 °С; × 40 °С; ◊ 50 °С; □ 70 °С; △ 80 °С

Из полученных зависимостей видно, что увеличение температуры приводит к снижению времени выхода процесса на равновесие.

Для установления лимитирующей стадии выщелачивания тантала кинетические данные были обработаны с привлечением математических моделей, представленных в п. 2.3.1. (приложение 1, таблица 9). Наилучшее соответствие экспериментальным данным во всём исследованном температурном интервале (30–80 °С) показала модель сжимающейся сферы (приложение 1, рисунок 17).

Полученные результаты указывают на то, что процесс выщелачивания лимитируется химической реакцией на поверхности частиц, а не диффузией реагентов через слой продуктов.

Подтверждением химического контроля служит величина энергии активации, рассчитанная по модели сжимающейся сферы E_a, − 44,8 кДж/моль (R^2 0,9824).

5.2. Экстракционное извлечение тантала из плавиково-сернокислого раствора выщелачивания Та-полупродукта

Из полученного раствора выщелачивания тантал извлекали экстракционным, сорбционным и осадительным методами.

В работе в качестве экстрагентов использованы октанол-1 и метилизобутилкетон (МИБК). Их выбор обусловлен следующими преимуществами по сравнению с традиционно применяемыми экстрагентами: высокая селективность по танталу в присутствии ниобия, титана, циркония и железа; высокая экстракционная ёмкость по танталу; простота и экономичность реэкстракции водой; высокая устойчивость в агрессивных фторидно-сернокислых средах за счет отсутствие гидролиза и окисления.

Для количественной оценки экстракционной способности выбранных реагентов и определения оптимальных условий процесса были получены изотермы экстракции тантала из фторидно-сернокислых растворов выщелачивания Та-полупродукта (таблица 13) октанолом-1 и метилизобутилкетоном по методике, описанной в п. 2.2.21 (рисунок 25).

Таблица 13 – Состав раствора для экстракции тантала октанол-1 и МИБК

C_{Ta}, г/л	C_{Ti}, г/л	C_{Zr}, г/л	C_{Si}, г/л	C_{HF}, г/л	$C_{H_2SO_4}$, г/л
44,6	9,1	0,17	0,2	42,0	264,6

Изотерма экстракции тантала октанолом-1 (рисунок 25 а) имеет ярко выраженный L–образный характер с небольшим S–образным участком в области низких равновесных концентраций тантала в водной фазе ($C_{Ta\ водн}$ <0,01 г/л). При высоких равновесных концентрациях в водной фазе ($C_{Ta\ водн}$ >9–10 г/л) наблюдается чёткое плато насыщения экстрагента с максимальной ёмкостью 148,8 г/л по Та. При уменьшении $C_{Ta\ водн}$ ниже 1 г/л коэффициент распределения D_{Ta} резко возрастает до нескольких тысяч.

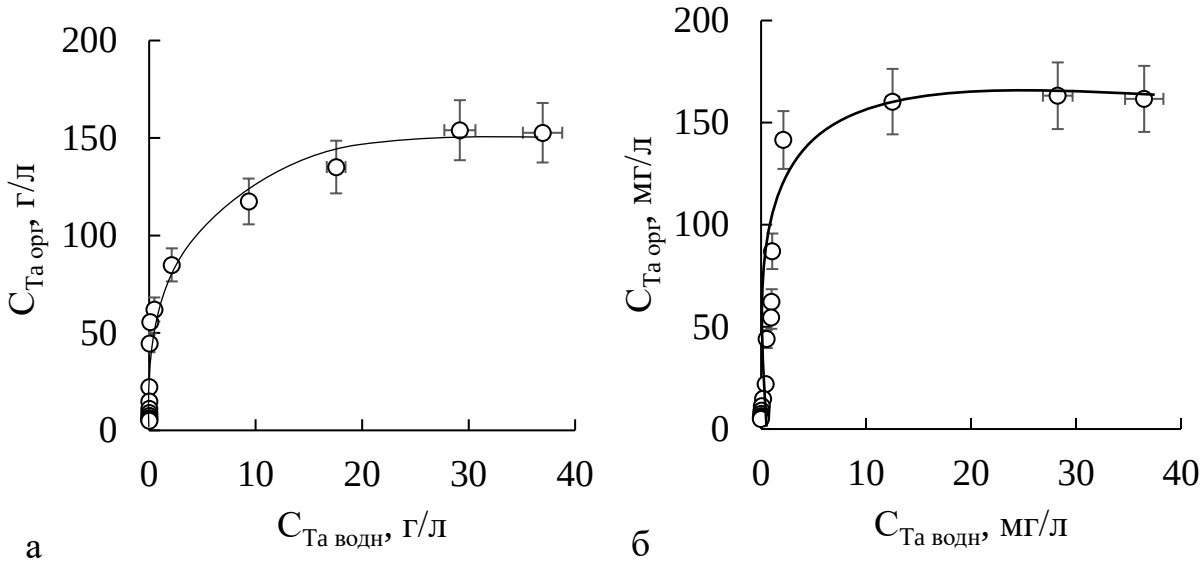


Рисунок 25 – Изотерма экстракции тантала октанолом-1 (а) и МИБК (б)

из плавиково-сернокислого раствора выщелачивания Ta-полупродукта

В случае экстракции тантала МИБК (рисунок 25 б) изотерма также имеет L–образный вид, но экстрагент имеет более высокую ёмкость. При C_aq >10 г/л наблюдается плато насыщения с максимальным насыщением 179,4 г/л Ta.

Особенностью полученных изотерм экстракции тантала октанолом-1 и МИБК является наличие небольшого S-образного участка в области низких равновесных концентраций тантала в водной фазе (C_{aq} <0,01 г/л). Это обусловлено переходом между различными фторидными комплексами тантала. При следовых концентрациях часть Ta находится в форме менее экстрагируемых оксо- и гидроксо-фторидных комплексов, тогда как в условиях эксперимента (2,1 моль/л HF + 2,7 моль/л H_2SO_4) преобладает анион $[TaF_6]^-$ [233−235]. По мере роста концентрации равновесие TaF_7^{2-} ⇌ TaF_6^- сдвигается вправо, что приводит к увеличению коэффициентов распределения D_{Ta} и формированию S–образного участка в начальной части изотерм.

В условиях фторидно–сернокислых растворов (2,1 М HF + 2,7 М H_2SO_4) тантал существует в двух основных формах:

$$[TaF_7]^{2-} + HF \rightleftharpoons [TaF_6]^- + HF_2^-, \qquad (54)$$

Гексафторотанталат-ион $[TaF_6]^-$ экстрагируется значительно лучше, чем гептафторотанталат-ион $[TaF_7]^{2-}$. Оба экстрагента работают по сольватационному механизму с предварительным протонированием комплексов в водной фазе.

МИБК − нейтральный кетон, экстрагирует тантал преимущественно в виде протонированных сольватных комплексов [156, 157]:

1. Протонирование в водной фазе:

$$TaF_6^- + H^+ \rightarrow HTaF_6, \quad (55)$$

2. Сольватация в органической фазе:

$$HTaF_6 + nMIBK_{(o)} \rightarrow HTaF_6 \cdot nMIBK_{(o)}, \quad (56)$$

где n = 2–3 по литературным данным [156, 157], наиболее стабильный комплекс $HTaF_6 \cdot 2MIBK$).

$$H_2TaF_7 + mMIBK_{(o)} \rightarrow H_2TaF_7 \cdot mMIBK_{(o)}, \quad (57)$$

где m = 2–4.

Этот комплекс менее устойчив из-за двойного заряда и большего размера, поэтому D_{Ta} для гепта-формы заметно ниже.

Механизм экстракции тантала октанолом-1 (ROH, где R = C_8H_{17}) также гидратно-сольватный с дополнительным образованием водородных связей. Для гекса–комплекса $[TaF_6]^-$:

1. Протонирование в водной фазе (73)
2. Сольватация:

$$HTaF_6 + nROH_{(o)} \rightarrow HTaF_6 \cdot nROH_{(o)}, \quad (58)$$

где n = 3–4.

Для гепта–комплекса H_2TaF_7:

$$H_2TaF_7 + mROH_{(o)} \rightarrow H_2TaF_7 \cdot mROH_{(o)}. \quad (59)$$

Для оценки селективности процесса рассчитаны коэффициенты распределения D и разделения $\beta_{Ta/Me}$ примесей Ti, Zr и Si (приложение 1, таблица 10). Коэффициенты разделения при О : В ≥ 1 : 0,7 достигают 10^3–10^5, что подтверждает высокую селективность реагентов при извлечении тантала.

Для обоих экстрагентов рабочая линия, рассчитанная по методу «от последней ступени к первой», описывается уравнением y=x–0,01, при граничном условии, что целевая концентрация тантала в рафинате 0,010 г/л, а для достижения заданного рафината достаточно 2 теоретических ступеней.

Несмотря на то, что МИБК демонстрирует более высокую степень насыщения танталом и лучшие коэффициенты распределения по нему, неоспоримыми преимуществами октанола-1 являются значительно более высокая безопасность (температура вспышки 81 °С), низкая летучесть, минимальные потери и простота регенерации.

Для снижения концентрации примесей в органической фазе изучена промывка октанола-1 растворами кислот (таблицы 14, 15).

Таблица 14 − Влияние состава промывного раствора на эффективность промывки танталового экстракта октанолом-1

Условия: нагруженный экстракт: C_{Ta} − 44,5 г/л, О : В – 1 : 2 (мл : мл), одна ступень, время контакта − 5 мин

Состав раствора	C_{HF}, г/л	$C_{H_2SO_4}$, г/л	α_{Ta}, %	α_{Ti}, %	α_{Zr}, %	α_{Ti}, %
H_2SO_4	0	0,5	2,4	93,8	91,2	95,6
	0	1,0	1,9	95,1	93,5	96,8
HF	0,2	0	4,8	87,3	84,9	91,5
	0,5	0	6,2	82,6	79,4	87,1
HF+ H_2SO_4	0,2	0,5	2,8	94,7	92,8	96,3
	0,5	1,0	3,5	96,2	94,1	97,4

Таблица 15 − Зависимость степени извлечения тантала и примесей в промывной раствор при промывке экстракта октанол-1 смесью кислот (0,2 моль/л HF + 0,5 моль/л H_2SO_4) от соотношения фаз

Соотношение фаз О : В (мл : мл)	α_{Ta}, %	α_{Ti}, %	α_{Zr}, %	α_{Ti}, %
1 : 1	1,9	88,5	86,2	90,4
1 : 2	2,8	94,7	92,8	96,3
1 : 3	3,4	96,9	95,1	97,8
1 : 4	4,1	97,8	96,4	98,5
1 : 5	4,7	98,3	97,2	98,9

Оптимальным промывным раствором является смесь 0,2 моль/л HF + 0,5 моль/л H_2SO_4 при соотношении О : В – 1 : 2 (мл : мл). В этих условиях достигается удаление >94 % примесей при потерях тантала менее 3 %.

После промывки органический экстракт содержит тантал преимущественно в форме гексафторкомплекса $H[TaF_6]\cdot nROH$ (где ROH − молекула октанола-1).

Реэкстракцию проводили водой (таблица 16).

Таблица 16 – Зависимость реэкстракции тантала от соотношения фаз О : В (мл : мл)

О : В (мл : мл)	C_{Ta}, г/л, водная фаза	F_{Ta}, %	C_{Ta}, г/л, органическая фаза
1 : 1	38,4	86,3	6,11
1 : 2	21,9	98,4	0,71
1 : 3	14,7	99,1	0,40
1 : 4	11,1	99,5	0,22
1 : 5	8,9	99,7	0,13
1 : 6	7,4	99,8	0,09

Процесс протекает за счет образования оксо- и гидроксофторидных форм тантала (TaO_2F_2, $TaOF_4^-$), которые обладают значительно меньшим сродством к октанолу-1 и переходят в водную фазу.

При соотношении О : В – 1 : 1 (мл : мл) степень реэкстракции является недостаточной − 86,3 %. Значительная часть тантала остаётся в органической фазе. При увеличении водной фазы до О : В – 1 : 2 (мл : мл) степень реэкстракции возрастает до 98,4 % − происходит переход через критическую точку разбавления, при которой гидролиз гексафторкомплекса тантала становится термодинамически выгодным. Оптимальным соотношение О : В равно 1 : 3 (мл : мл) (таблица 16), при этом достигается степень реэкстракции 99,1 % за одну ступень, а концентрация тантала в реэкстракте составляет 14,7 г/л.

Водную фазу направляли на аммиачное осаждение гидратированного пентаоксида тантала, осуществляемое согласно методике, описанной в п. 2.2.16, сушку и последующее прокаливание при температуре 800 °С для получения безводного пентаоксида тантала. Продукт (приложение 3, таблица 3) удовлетворяет требованиям ТУ-48-4-408-78 на высокочистый пентаоксид тантала.

5.3. Сорбционное извлечение тантала из плавиково-сернокислого раствора выщелачивания Та-полупродукта

Экстракционные процессы характеризуются повышенной пожаро- и взрывоопасностью. Высокая кислотность рабочих растворов (обычно 2–4 М по серной кислоте и 1–3 М по плавиковой) приводит к интенсивной коррозии аппаратуры, значительному расходу реагентов и заметным потерям экстрагента за счёт растворимости в водной фазе и механического уноса.

В связи с этим в качестве альтернативы жидкостной экстракции целесообразно рассматривать сорбционные методы извлечения тантала. Сорбция позволяет проводить процесс при достижении глубокого извлечения целевых компонентов, минимизировать пожаро- и взрывоопасность и в ряде случаев упростить аппаратурное оформление.

В работе проведено сравнительное изучение сорбционных характеристик промышленных ионообменных смол, ТВЭКСа-ТБФ [236] (п. 2.1.2) и разработанного импрегнированного сорбента на основе октанола-1.

Предварительно исходный раствор (таблица 14) разбавляли в 10 раз и корректировали кислотность до минимально необходимого содержания свободных кислот − 0,5 М плавиковой кислоты и 1 М серной кислоты.

Сорбцию тантала проводили из разбавленного и скорректированного раствора (таблица 17) в статическом режиме согласно п. 2.2.17.

Таблица 17 – Состав раствора на сорбцию тантала

C_{Ta}, мг/л	C_{Ti}, мг/л	C_{Zr}, мг/л	C_{Si}, мг/л	C_{HF}, г/л	$C_{H_2SO_4}$, г/л
4458	898	164	193	10,0	98,0

Изотермы сорбции тантала на выбранных материалах (п. 2.1.2.) представлены на рисунке 26.

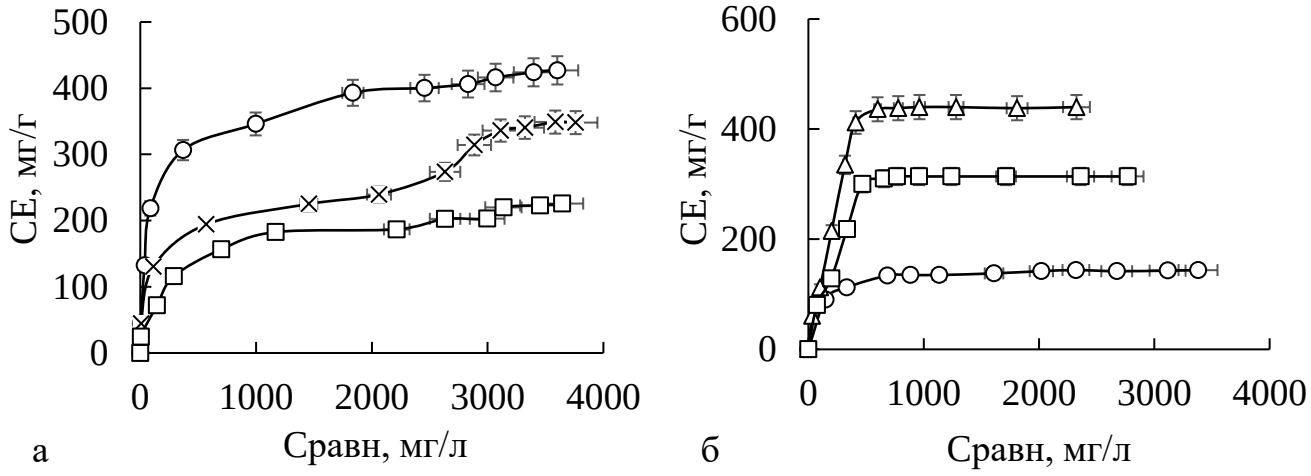


Рисунок 26 − Изотермы сорбции тантала из плавиково-сернокислого раствора выщелачивания Та-полупродукта

(а) ○ Lewatit K6367; × VPA G 2.4, □ ТВЭКС-ТБФ

(б) импрегнат − октанол-1: ○ 20 мас. %; □ (50 мас. %); △ 70 мас. %

Все изотермы принадлежат к модельному типу Ленгмюра (монослойная сорбция на однородных активных центрах). Среди промышленных материалов (рисунок 26 а) анионит Lewatit K6367 значительно превосходит остальные по

равновесной ёмкости по танталу (427 мг/г). На основании сравнительного анализа емкостей можно сформировать следующий ряд:

Lewatit K6367 > VPA G 2.4 > ТВЭКС-ТБФ.

В отличие от традиционных анионообменных смол, где сорбция тантала протекает преимущественно по механизму анионного обмена, на ТВЭКСе-ТБФ и импрегнате−октанол-1 ионный обмен невозможен. Сорбция тантала на таких материалах осуществляется по механизму жидкостной экстракции − образованию нейтральных сольватных комплексов состава.

Линеаризация изотерм в координатах уравнения Ленгмюра (приложение 1, рисунок 18) позволила рассчитать константы модели и максимальную сорбционную емкость для каждого сорбента (таблица 18).

Таблица 18 – Емкостные характеристики сорбции тантала из плавиково-сернокислого раствора выщелачивания Та-полупродукта

Сорбент	CE_{max}, мг/г	$K_L \cdot 10^3$, л/мг	R^2
Lewatit K6367	423	8,2±0,8	0,9977
Axionit VPA G.2.4	370	2,1±0,2	0,9391
ТВЭКС-ТБФ	225	1,6±0,2	0,9923
Импрегнат−октанол-1			
(20 мас. %)	133	1,1±0,1	0,8783
(50 мас. %)	320	1,5±0,2	0,8191
(70 мас. %)	440	1,6±0,2	0,6661

В импрегнате октанол-1 распределён неравномерно: часть его находится в объёме пор матрицы, а значительное количество − в виде тонкой плёнки на внешней поверхности частиц. Молекулы октанола-1, находящиеся в объёме пор, и адсорбированные на поверхности матрицы, имеют различные энергетические характеристики. Такая неоднородность распределения экстрагента вызывает

отклонения от допущений модели Ленгмюра, таких как эквивалентность и независимость активных центров [232].

Значения максимальной сорбционной ёмкости по танталу составили 133 мг/г для импрегната−октанол-1 (20 мас. %), 320 мг/г (50 мас. %) и 440 мг/г (70 мас. %).

Содержание октанола-1 – 50 мас. % выбрано в качестве оптимального, поскольку обеспечивает высокое значение сорбционной ёмкости (320 мг/г), приемлемое соответствие экспериментальных данных модели Ленгмюра (R^2 0,8783) и наилучший баланс между эксплуатационными характеристиками и технологической стабильностью. Такое содержание экстрагента позволяет максимально использовать экстракционный механизм сорбции без избыточного накопления жидкой фазы на поверхности частиц, минимизируя потери экстрагента и сохраняя хорошие гидродинамические свойства сорбента.

Для подтверждения механизма сорбции фторотанталат-ионов на импрегнате −октанол-1 (50 мас. %) был проведен сравнительный анализ ИК–спектров, полученных по методике п. 2.2.22 (приложение 2, рисунок 3).

После сорбции тантала (приложение 2, рисунок 3, спектр 15) наблюдаются изменения в ИК-спектрах, затрагивающие прежде всего кислородсодержащие функциональные группы октанола-1:

− сдвиги полос валентных колебаний связи C–O (до +40 $см^{-1}$), указывающие на изменение электронной плотности на атоме кислорода;

− появление полосы при ~3319 $см^{-1}$, связанной с образованием системы водородных связей;

− смещение полосы в области ~1700 $см^{-1}$ (1684 → 1700 $см^{-1}$), отражающее изменение окружения кислородсодержащих групп;

− появление полосы в низкочастотной области (~654 $см^{-1}$), характерной для колебаний связей металл-лиганд (Ta−O, Ta−F).

Таким образом, взаимодействие тантала с импрегнатом реализуется за счёт гидроксильной группы октанола-1 через образование гидратно-сольватных комплексов.

Для выявления скоростьопределяющей стадии сорбции тантала из плавково-сернокислого раствора получены интегральные кинетические кривые с использованием двух материалов с большими значениями емкости по танталу – анионита Lewatit K6367 и импрегната−октанол-1 (50 мас. %) (рисунок 27). Эксперименты проводили в интервале температур 30–70 °С и соотношении фаз Т : Ж − 1 : 300 (г : мл).

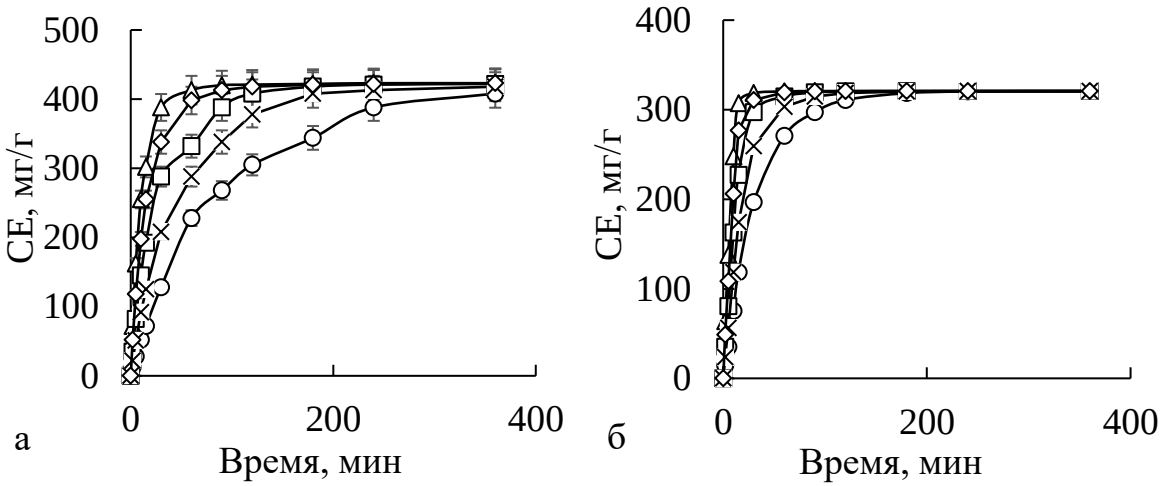


Рисунок 27 – Интегральные кинетические кривые сорбции тантала из плавиково-сернокислого раствора на (а) Lewatit K6367, (б) импрегнат−октанол-1 (50 мас. %)
◊ 30 ℃; △ 40 ℃; □ 50 ℃; × 60 ℃; ○ 70 ℃

Импрегнат−октанол-1 (50 мас. %) демонстрирует наиболее высокую скорость сорбции. За первые 10–15 минут достигается 60–75 % от максимальной ёмкости, а равновесие устанавливается в течение 60–90 минут при 30 °С.

Для анионита Lewatit K6367 характерны более медленный начальный подъём и выход на равновесие. При температуре 30 °С равновесие достигается за 180–240 минут, при 70 °С − за 90–120 минут.

Обработку интегральных кинетических кривых проводили с использованием математических моделей, описанных в п. 2.3.3. Полученные константы скорости и коэффициенты детерминации R^2 приведены в приложении 1, таблице 12, линеаризации в приложении 1 на рисунках 19−22.

Математическая обработка экспериментальных кинетических кривых сорбции тантала показала, что модель псевдо-второго порядка наилучшим образом описывает процесс во всём исследованном температурном интервале. Для оценки температурной зависимости констант скорости псевдо-второго порядка и расчёта кажущейся энергии активации использовали уравнение Аррениуса (29). Зависимости $\ln(k_2)$ от обратной температуры отражены в приложении 1 на рисунке 23 и рассчитанное по ним значение энергии активации E_a, кДж/моль (таблица 19) приведено ниже.

Таблица 19 – Значения кажущихся энергий активации, рассчитанные по линеаризованной форме уравнения Аррениуса

Сорбент	E_a, кДж/моль	R^2
Lewatit K6367	46,4±4,6	0,9664
Импрегнат−октанол-1 (50 мас. %)	40,1±4,0	0,9831

Полученные значения кажущихся энергий активации (E_a) лежат в диапазоне 40,1–46,4 кДж/моль. Такие величины однозначно указывают на то, что лимитирующей стадией процесса сорбции является химическая реакция.

На основании проведенного анализа равновесных и кинетических данных выбран наиболее перспективный материал − октанол-1 (50 мас. %).

После стадии сорбции тантала из плавиково-сернокислого раствора (состав указан в таблице 18) на импрегнате−октанол-1 (50 мас. %) проводили промывку для удаления остатков захваченного раствора и примесей перед десорбцией. Промывной раствор выбран на основании ранее проведенного анализа экстракционной системы.

В качестве элюентов рассматривали растворы, представленные в таблице 20. Лучшим элюентом для обоих сорбентов является 1 М раствор фторида аммония. Степень десорбции тантала достигает 97,4 %. Высокая эффективность NH_4F объясняется тем, что ионы F^- выступают в роли сильного конкурирующего лиганда, полностью разрушающего сольватные комплексы в импрегнате.

Таблица 20 – Сравнение эффективности элюентов при десорбции тантала с импрегната−октанол-1 (50 мас. %)

Элюент	Степень десорбции Ta, %
1 М NH_4F	97,4
1 М $(NH_4)_2SO_4$	32,1
H_2O	27,9

Степень десорбции тантала водой составляет 27,9 %, однако в отличие от экстракции полного перехода тантала в водную фазу не происходит из-за диффузионных ограничений внутри гранул.

Импрегнат−октанол-1 (50 мас. %) готовили в лабораторных условиях, в связи с чем были изучены кинетические характеристики насыщения матрицы Поролас–Т октанолом-1, а также устойчивость материала в циклах сорбция–промывка–десорбция.

Степень насыщения матрицы октанолом-1, мас. % определяли согласно методике, описанной в п. 2.2.20.

Анализ газообразных продуктов термолиза импрегната−октанол-1

В результате термолиза смолы регистрируется эндотермический эффект при температуре около 100 ℃ (рисунок 28 а). Поскольку для определения степени насыщения матрицы экстрагентом используется метод термогравиметрии было необходимо подтвердить, что в широком температурном интервале изменению массы соответствует только испарение октанола-1.

Анализ продуктов проводили для образца, насыщенного октанолом-1 в течение 60 мин. Согласно полученным данным (рисунок 28 б) в результате нагрева с постоянной скоростью образца сорбента установлено, что в области температуры, равной 100 ℃, единственным продуктом является октанол-1.

Установлено, что методом гравиметрии можно достоверно определять степень насыщения матрицы экстрагентом, так как на этот процесс не оказывает влияние разложение матрицы, которое протекает при температуре выше 300 ℃.

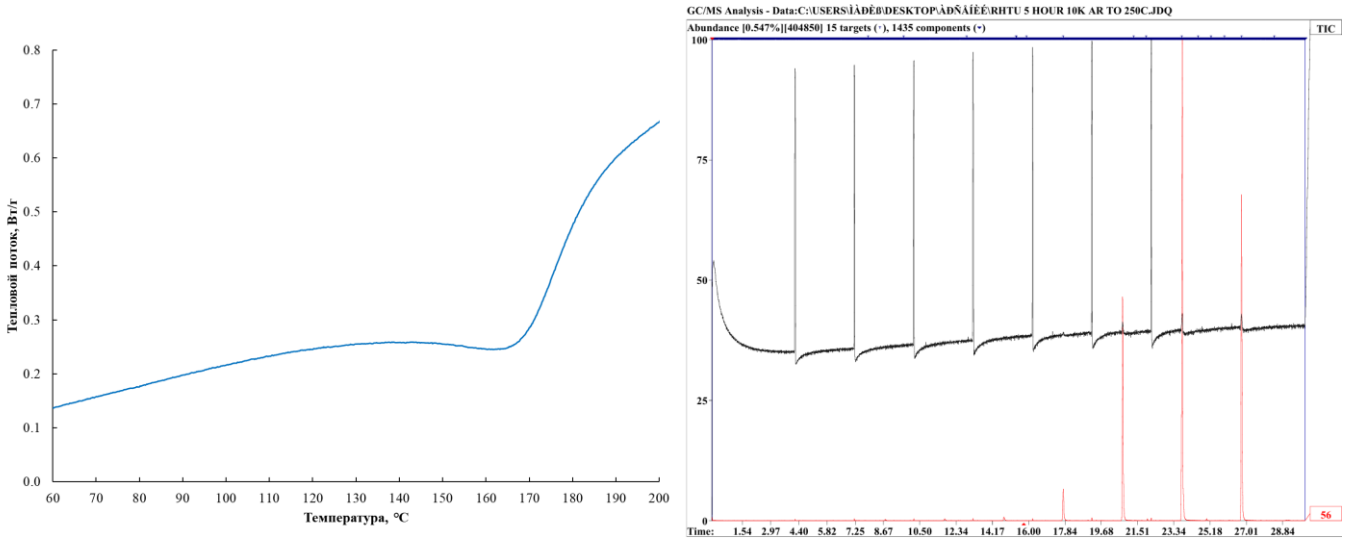


Рисунок 28 − Изменение теплового потока при нагреве образца сорбента после 60 минут насыщения (а) и хроматограмма полного ионного тока (TIC) газообразных продуктов термолиза импрегната−октанол-1 (б)

Степень насыщения матрицы определяли методом термогравиметрии, характерное изменение массы образца представлено для сорбента после 60 мин. насыщения на рисунке 29. Термогравиметрический анализ был проведен для всех значений времени насыщения.

Термогравиметрическая кривая образца сорбента октанол-1 после 60 мин. насыщения (рисунок 29) имеет характерный одноступенчатый вид. В начальный период нагрева (5–11 мин.) масса образца остаётся практически постоянной и составляет около 100,5 %. Привес в 0,5 % обусловлен тем, что при нагреве образца в корундовом тигле с крышкой плотность газа внутри печи постепенно уменьшается. В результате уменьшается выталкивающая сила, действующая на тигель и образец. Прибор воспринимает это как кажущийся рост массы образца на 0,3–0,7 %.

Начиная с 11–12 мин. наблюдается медленное снижение массы, которое переходит в резкое, интенсивное падение в интервале 13–17 мин. После 17 мин кривая выходит на горизонтальное плато при значении остаточной массы 69,5 %. Общая потеря массы за процесс составляет 30,5–31,0 % и полностью соответствует испарению октанола-1 из пор матрицы. Отсутствие дополнительных ступеней на кривой подтверждает, что в исследуемом температурном диапазоне (до 250 °C)

полимерная матрица Поролас–Т остаётся термически стабильной и не претерпевает деструкции.

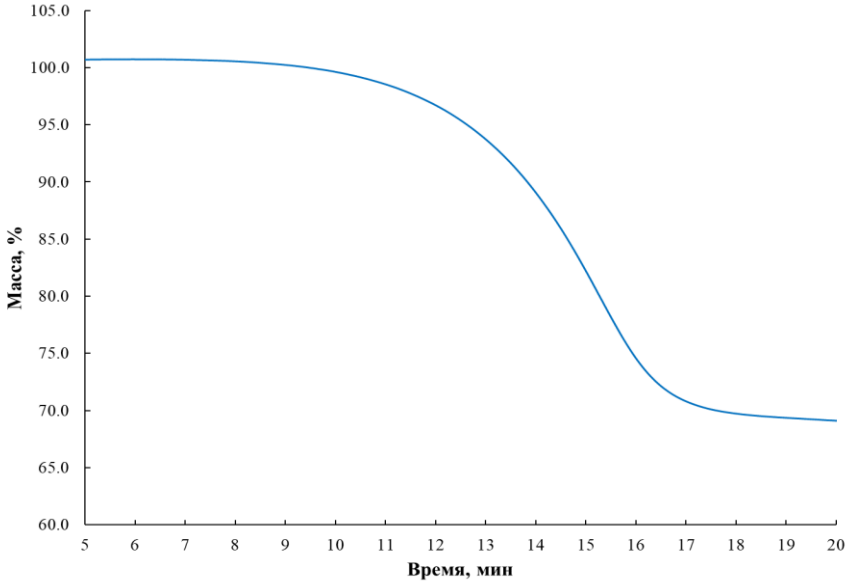


Рисунок 29 − Изменение массы при нагреве образца сорбента после 60 минут насыщения

После обработки данных термического анализа была получена зависимость степени насыщения матрицы экстрагентом от времени насыщения (рисунок 30).

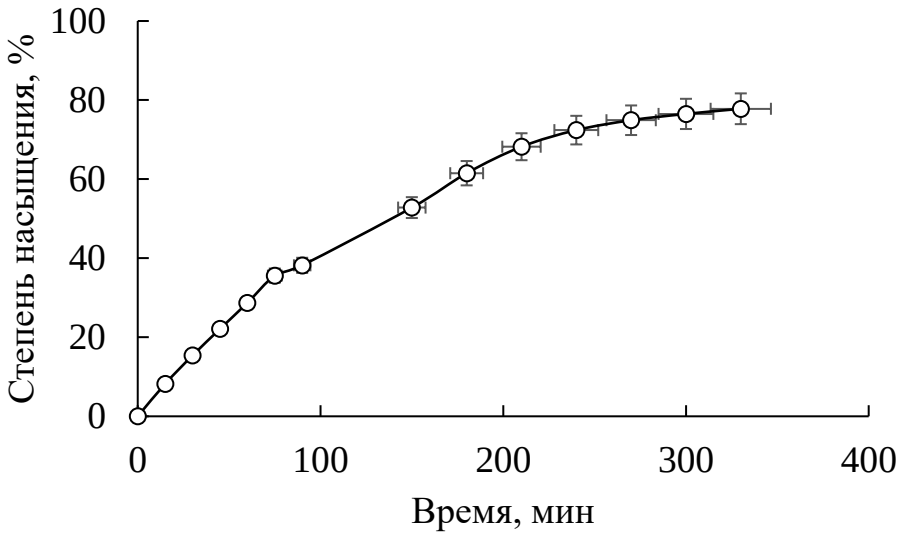


Рисунок 30 – Интегральная кинетическая кривая насыщения матрицы Поролас–Т октанолом-1

Кривая насыщения показывает быстрый рост в первые 90–120 мин. (диффузия экстрагента в поры матрицы), затем постепенное замедление и выход на плато. Максимальная степень насыщения – 78,0 мас. % достигается при времени контакта 330 мин.

Кинетическая кривая насыщения описывается моделью Вебера-Морриса (R^2 0,9894) с константой скорости пропитки k – $(5,2\pm0,5)\cdot10^{-3}$ мин$^{-0,5}$. Полученные результаты подтверждают, что метод импрегнирования позволяет стабильно получать материал с точно заданным содержанием экстрагента.

Циклы сорбция–промывка–десорбция

Для изучения устойчивости импрегната−октанол-1 (50 мас. %) проводили 10 циклов сорбции, промывки и десорбции. Содержание октанола в водной фазе определяли с использованием газового хроматографа «Кристалл–500» согласно методике (п. 2.2.20).

В таблице 21 представлены данные по потерям октанола-1 в циклах сорбция–промывка–десорбция при использовании импрегната−октанол-1 (50 мас. %). Потери рассчитаны для каждой стадии цикла и приведены в мас. % от содержания экстрагента в матрице на начало цикла.

Как следует из представленных данных, наибольшие потери экстрагента наблюдаются в первых трёх циклах и связаны преимущественно с вымыванием слабо удерживаемой фракции октанола-1 с поверхности матрицы. Начиная с четвёртого цикла потери стабилизируются и составляют ~0,6 мас. % за цикл. Суммарные потери октанола-1 за 10 циклов не превышают ~10 мас. %, что соответствует снижению содержания экстрагента в матрице с 50 до 40,11 мас. %.

На основании представленных выше данных, сделан вывод, что импрегнат−октанол-1 (50 мас. %). прост в приготовлении и умеренно устойчив при работе в циклах.

Таблица 21 − Потери октанола-1 в циклах сорбция – промывка – десорбция

Цикл	Потери при сорбции, мас. %	Потери при промывке, мас. %	Потери при десорбции, мас. %	Суммарные потери за цикл, мас. %	Содержание октанола-1 после цикла, мас. %
1	0,53	0,94	0,62	2,09	47,9
2	0,50	0,87	0,58	1,95	45,9
3	0,47	0,83	0,56	1,86	44,1
4	0,15	0,27	0,16	0,58	43,5
5	0,14	0,26	0,17	0,57	42,9
6	0,17	0,25	0,17	0,59	42,3
7	0,16	0,24	0,15	0,55	41,8
8	0,18	0,27	0,15	0,60	41,2
9	0,15	0,26	0,15	0,56	40,6
10	0,16	0,25	0,14	0,55	40,1

После десорбции тантала с импрегната−октанол-1 (50 мас. %) элюат направляли на аммиачное осаждение гидратированного пентаоксида тантала согласно методике, описанной в п. 2.2.16, сушку и последующее прокаливание при температуре 800 °С для получения безводного продукта. Сведения о содержании примесей в продукте представлены в приложении 3, таблице 4.

Анализ содержания примесей в конечном продукте показал, что получен высокочистый пентаоксид тантала, по качеству соответствующий ТУ 48–4–408–78.

5.4. Осадительное извлечение тантала из плавиково-сернокислого раствора выщелачивания Та-полупродукта

Для извлечения тантала из концентрированного плавиково-сернокислого раствора в виде гептафторотанталата калия K_2TaF_7 (таблица 13) был использован

метод его осаждения фторидом и хлоридом калия, которые вводили в виде 20 % водного раствора при интенсивном перемешивании (2500 об/мин).

Стехиометрическое количество осадителя для образования K_2TaF_7 составляет 28,6 г/л (2 моль на 1 моль Ta). Избыток варьировали от 1,0 до 2,5 от стехиометрии (таблица 22).

Таблица 22 − Влияние стехиометрического избытка фторида и хлорида калия на осаждение тантала и примесей

Осадитель	Стехометрический избыток	Степень осаждения, %			
		Ta	Ti	Zr	Si
KF	1,0	82,1	1,4	5,2	0,4
	1,5	94,8	3,1	8,9	0,6
	1,8	97,2	4,3	10,4	0,8
	2,0	97,9	5,7	12,1	0,9
KCl	1,0	71,5	2,6	8,3	0,7
	1,5	88,4	4,9	13,7	1,2
	1,8	93,6	6,8	15,9	1,5
	2,0	948	8,2	17,3	1,7

При осаждении K_2TaF_7 из фторидно-сернокислого раствора с высоким содержанием HF (~42 г/л) использование KCl вместо KF приводит к заметно более высокому соосаждению титана, циркония и кремния и в дальнейших экспериментах использовали фторид калия.

Изучали влияние температуры проведения процесса на осаждение тантала (рисунок 31). Влияние температуры на процесс осаждения K_2TaF_7 при фиксированном стехиометрическом избытке 1,8 KF и времени выдержки 420 мин. Рисунок 31 показывает, что степень его осаждения существенно зависит от

температуры. При температуре 20 °C она составляет 92,1 %, при повышении температуры до 35 °C − 96,3 %, а при 45 °C достигает 97,8 %. Дальнейшее повышение температуры до 55 °C приводит к незначительному увеличению степени осаждения 98,1 %, однако при температуре 70 °C наблюдается снижение до 97,9 %, что может свидетельствовать о вкладе погрешности определения тантала в растворе.

Одновременно с ростом температуры заметно увеличивается соосаждение примесей. Так, содержание титана возрастает с 2,4 % при 20 °C до 8,9 % при 70 °C, циркония − с 6,6 до 16,4 %, кремния − с 0,5 до 1,4 %. Наиболее значительное соосаждение Ti и Zr происходит в интервале температур 45–70 °C. Исходя из этого, оптимальной температурой осаждения является 45 °C. Повышение температуры выше 45 °C нецелесообразно, поскольку прирост выхода тантала становится незначительным, а соосаждение титана и циркония существенно возрастает.

Осадок K_2TaF_7 массой ~9,6–9,7 г, полученного из 100 мл исходного раствора, подвергали перекристаллизации для доочистки. Минимальная концентрация HF, обеспечивающая полное растворение после 30 мин перемешивания, составила 4,2 М. К раствору добавляли KF в количестве 1,2 от стехиометрии, и проводили повторное осаждение при 45 °C в течение 60 мин. Выход K_2TaF_7 на стадии перекристаллизации составил 94–95 %.

Очищенный K_2TaF_7 растворяли в 2 М HF и осаждали гидратированный пентаоксид тантала 25 мас. % раствором аммиака согласно п. 2.2.16. Осадок выдерживали 30 мин, фильтровали, промывали 1 % раствором NH_4F, сушили при 110 °C и прокаливали при 800 °C до получения безводного Ta_2O_5. Сведения о содержании примесей представлены в приложении 3, таблице 5.

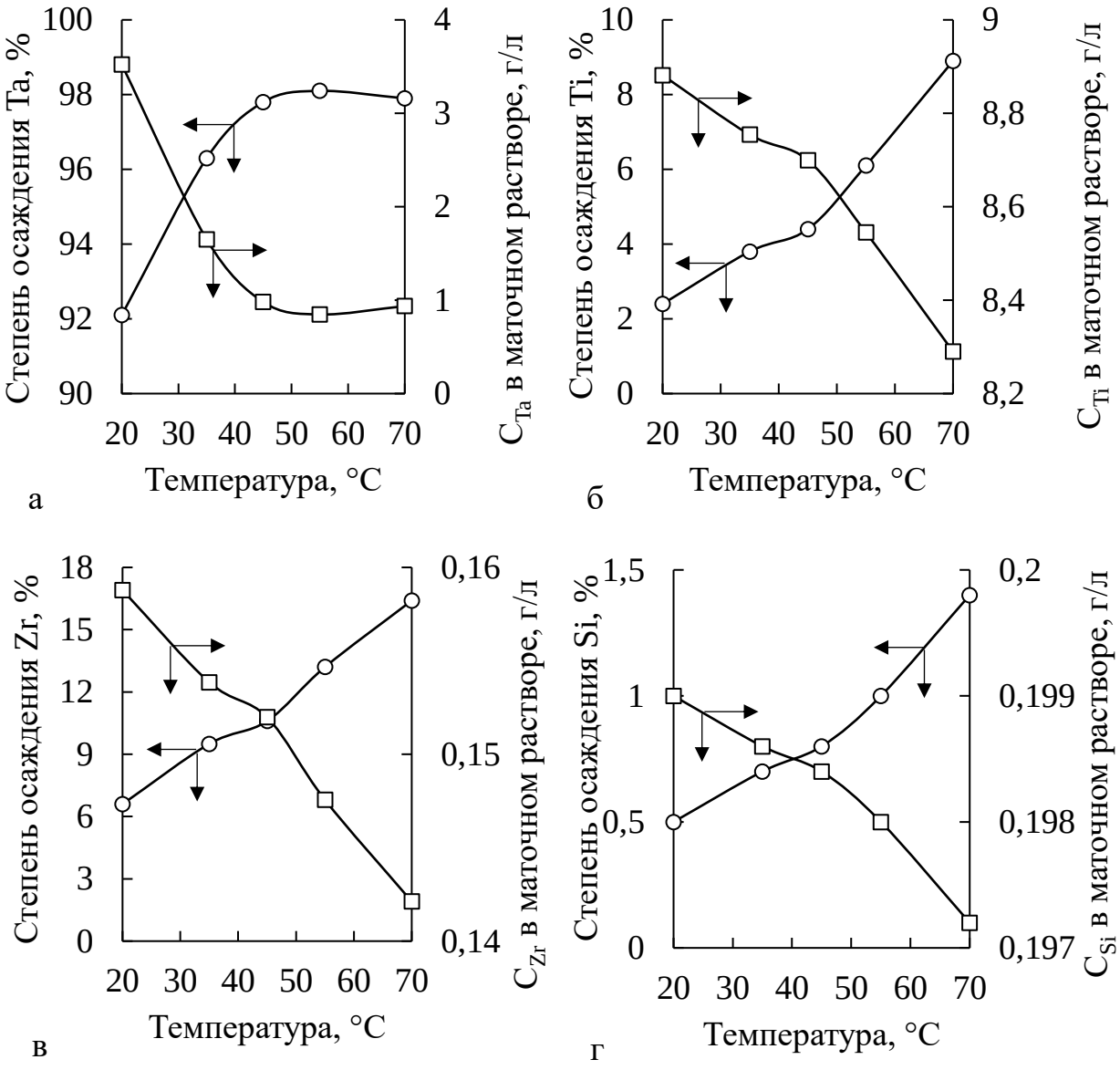


Рисунок 31 − Влияние температуры процесса на извлечение (а) тантала, (б) титана, (в) циркония и (г) кремния в осадок

Анализ содержания примесей в пентаоксиде тантала, полученном методом осаждения с последующей перекристаллизацией, соответствует требованиям ТУ 1764-348-00545484-95.

5.5. Выводы к главе 5

1. Разработан режим плавиково-сернокислотного выщелачивания Та-полупродукта при соотношении фаз 1 : 1,1 40 % HF : 2,5 96 % H_2SO_4 (г : мл : мл),

обеспечивающий степень извлечения тантала более 96 % и концентрацию Ta в растворе ~50 г/л при конечной кислотности 2,1 M HF и 2,7 M H_2SO_4.

2. Кинетика выщелачивания Ta-полупродукта описывается моделью сжимающейся сферы. Энергия активации процесса составляет 44,8 кДж/моль, что свидетельствует о лимитировании его химической реакцией.

3. В качестве экстрагентов для извлечения тантала из плавиково-сернокислого раствора выщелачивания Ta-полупродукта применены октанол-1 и метилизобутилкетон, показавшие высокую степень насыщения экстрагента (148,8 и 179,4 г/л, соответственно). Оптимальные условия экстракции обеспечивают степень извлечения тантала >99,9 % при концентрации тантала в рафинате <0,01 г/л за две теоретические ступени.

4. Степень реэкстракция тантала из октанола-1 водой при соотношении О : В – 1 : 3 за одну ступень составляет 99,1 %.

5. Равновесная сорбционная ёмкость по танталу импрегната −октанол-1 (50 мас. %) составила 320 мг/г.

6. Методом ИК-спектроскопии подтвержден гидратно-сольватный механизм сорбции на импрегнате–октанол-1.

7. Кинетические кривые сорбции тантала на изученных материалах описываются моделью псевдо-второго порядка (R^2 0,9951–0,9996). Значения кажущейся энергии активации сорбции находятся в диапазоне 40,1–55,8 кДж/моль, что подтверждает лимитирование скорости процесса химической реакцией.

8. Оптимальной температурой осаждения K_2TaF_7 растворами KF, обеспечивающей степень осаждения Ta 97,8 % при минимизации содержания примесей, является 45 °C.

ГЛАВА 6. УКРУПНЕННЫЕ ЛАБОРАТОРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ВОЛЬФРАМА, МОЛИБДЕНА И ТАНТАЛА ИЗ W-Mo-Ta-ПОЛУПРОДУКТА

6.1. Принципиальная технологическая схема переработки W-Mo-Ta-полупродукта с сорбционным выделением тантала

На основании полученных данных лабораторных испытаний предложена принципиальная технологическая схема переработки W-Mo-Ta-полупродукта с выделением в товарные продукты вольфрама, молибдена и тантала (рисунок 32).

Согласно этой схемы W-Mo-Ta-полупродукт поступает на стадию солянокислого выщелачивания цветных металлов (C_{HCl} – 6 М, температура − 70 ℃, соотношении фаз W-Mo-Ta-полупродукт : HCl – 1 : 3 (г : мл), время − 6 ч). После окончания процесса, пульпу фильтруют, раствор, содержащий цветные металлы, направляют на доизвлечение [32].

Твердый остаток, содержащий вольфрам, молибден и тантал, промывают водой и высушивают при 90 ℃ в течение 6 ч. Просушенное сырье поступает на стадию подготовки шихты (смешение W-Mo-Ta-полупродукт : Na_2CO_3 : $NaNO_3$ при соотношении фаз 1 : 2 : 0,5 (г : г : г)). Полученную шихту загружают в никелевые тигли и спекают в муфельной печи при температуре 700 °С. Продолжительность нагрева до температуры спекания − 1 ч, выдержки − 1 ч. После снижения температуры в печи до комнатной спек извлекается и направляется на стадию водного выщелачивания, проводимого при соотношении фаз Ж : Т = 3:1 (мл : г), скорости перемешивания 2500 об/мин, температуре 80 °С и времени 80 мин.

Полученную пульпу отфильтровывают, осадок подвергают промывке водой при соотношении фаз Ж : Т = 10:1 (мл : г), после чего промывной раствор упаривают и возвращают к W-Mo-содержащему раствору выщелачивания.

Для осаждения вольфрамовой кислоты в кипящую при температуре 90 ℃ HCl с концентрацией 30 мас. % вливают с небольшой скоростью в нагретый до 90 °С раствор вольфрамата натрия с контролем остаточной кислотности 0,1−0,3 мас. % HCl.

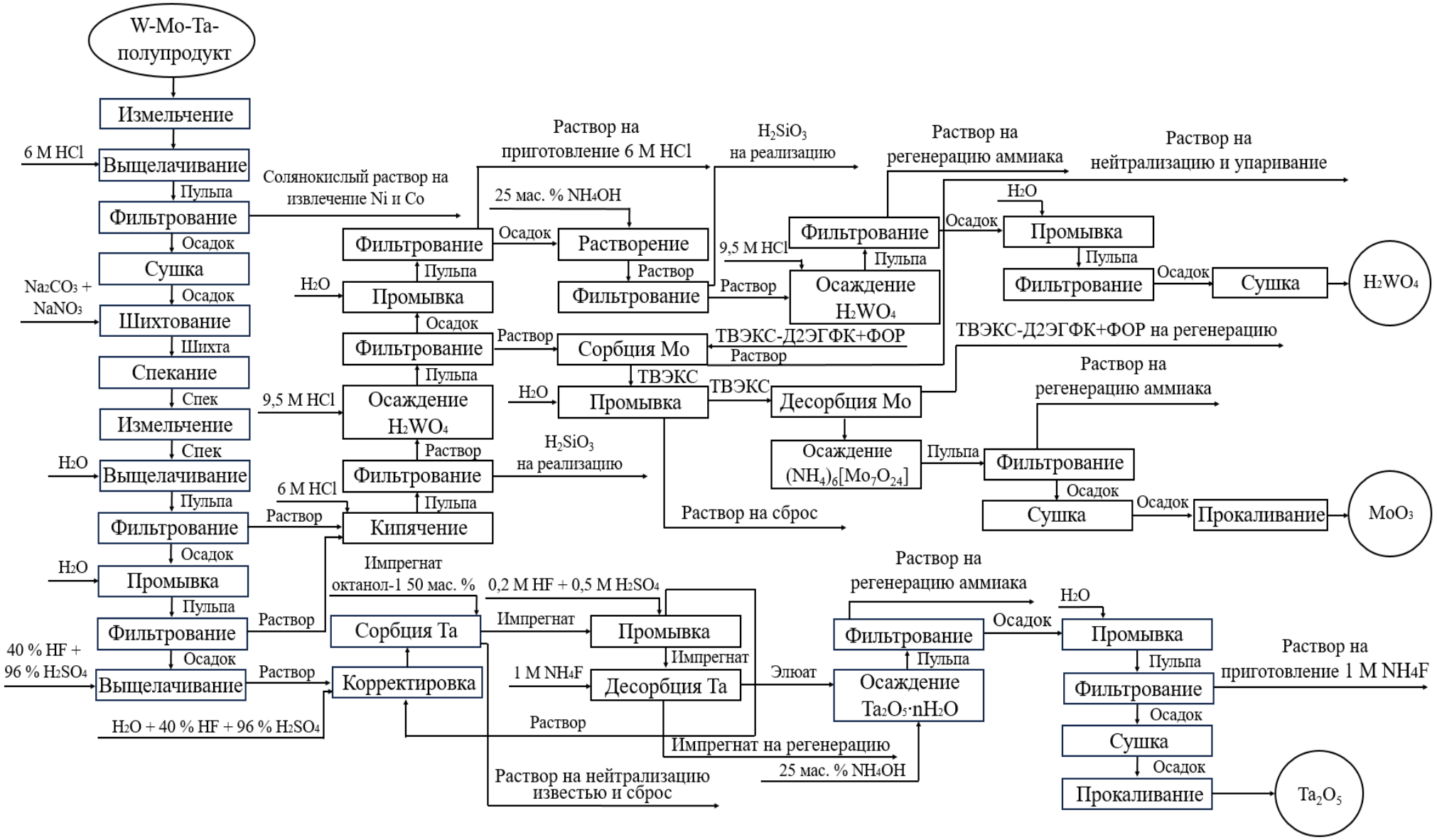


Рисунок 32 − Принципиальная технологическая схема переработки W-Mo-Ta-полупродукта

Осаждённую вольфрамовую кислоту отмывают от хлористого натрия и других растворённых примесей дистиллированной горячей водой при соотношении фаз Т : Ж − 1 : 10 (г : мл), а затем фильтруют с использованием вакуум-фильтра.

Проводят дополнительную очистку осажденной вольфрамовой кислоты от кремния, для этого полученный после фильтрации осадок при комнатной температуре растворяют в аммиаке (25 мас. %) при соотношении фаз Т : Ж – 1 : 1 (мл : мл). Полученную смесь отфильтровывают на вакуум-фильтре, в осадке остается кремний. К раствору приливают 30 мас. % HCl до pH 1,5−2 до осаждения очищенной вольфрамовой кислоты. Через 30 мин смесь фильтруют, осадок направляют на сушку при температуре 90 ℃.

Образующийся после стадии осаждения вольфрамовой кислоты солянокислый раствор направляют на корректировку pH и сорбцию Mo в следующих условиях: соотношение фаз ТВЭКС Д2ЭГФК+ФОР : раствор – 1 : 100 (г : мл), температура – 70 °С , время – 100 мин. После окончания сорбции насыщенный молибденом ТВЭКС Д2ЭГФК+ФОР направляют на промывку и последующую десорбцию 7 М раствором аммиака при соотношении фаз ТВЭКС Д2ЭГФК+ФОР : элюент – 1 : 10 (г : мл). Для выделения Mo в товарную форму проводят осаждение парамолибдата аммония с последующим прокаливанием до триоксида молибдена. Осаждение осуществляют при температуре 60 °С путём подкисления элюата концентрированной соляной кислотой до pH 2,8–3,0. Полученный осадок отфильтровывают на вакуум-фильтре, промывают дистиллированной водой и высушивают в муфельной печи при 90 °С в течение 6 ч и проводят прокаливание $(NH_4)_6[Mo_7O_{24}]$ при температуре 600 °С в течение 2 ч.

Оставшийся после стадии выщелачивания спека W-Mo-Ta-полупродукта твердый полупродукт, содержащий тантал, выщелачивают смесью концентрированных плавиковой и серной кислот при соотношении фаз Ta-полупродукт : 40 % HF : 96 % H_2SO_4 − 1,0 : 1,10 : 2,5 (г : мл : мл), температуре 80 °С в течение 1 ч.

Полученный прозрачный раствор направляют на 10–ти кратное разбавление водой и корректировку кислотности путем добавления 40 % HF и 96 % H_2SO_4. Далее проводят сорбцию тантала импрегнатом−октанол-1 (50 мас. %) при соотношении фаз импрегнат−октанол-1 : раствор – 1 : 100 (г : мл) и времени контакта 120 мин. Последующую промывку осуществляют раствором 0,2 моль/л HF + 0,5 моль/л H_2SO_4 при соотношении фаз импрегнат−октанол-1 : промывной раствор − 1 : 100 (г : мл) в течение 30 мин. Десорбцию тантала из фазы импрегната−октанол-1 осуществляют раствором 1 М NH_4F при соотношении фаз : элюент – 1 : 10 (г : мл). Элюат направляют на осаждение гидратированного пентаоксида тантала разбавленным раствором аммиака (12 мас. %) до достижения pH 8–9. Пульпу выдерживают при перемешивании в течение 60 мин., затем фильтруют под вакуумом через мембранный ПТФЭ-фильтр.

Осадок на фильтре многократно промывают слабоаммиачной водой (pH ~8) до отрицательной реакции на фторид-ионы в промывных водах и небольшим количеством дистиллированной воды для удаления избытка аммиака. Промытый осадок высушивают при температуре 90 °C до постоянной массы и прокаливают при температуре 800 °C для получения безводного пентаоксида тантала.

6.2. Укрупненные лабораторные испытания извлечения вольфрама и молибдена из W-Mo-Ta-полупродукта

На основании полученных в главах 3–5 данных по выщелачиванию ценных компонентов из W-Mo-Ta-полупродукта комплексной переработки отходов рений-никелевого суперсплава, проведены укрупненные лабораторные испытания.

Элементный анализ W-Mo-Ta-полупродукта показал наличие в нем цветных металлов, титана и циркония, мешающих последующей переработке сырья с получением продуктов достаточной степени чистоты, в связи с чем проводили солянокислое выщелачивание Ni, Co, Cr, Al, Ti, Zr. Навеску W-Mo-Ta-полупродукта массой 300 г (фракция <100 мкм, элементный состав по данным раздела 3.1) помещали в стеклянный реактор и организовывали перемешивание

верхнеприводной мешалкой. Процесс осуществляли с использованием 6 М HCl при температуре 70 ℃, соотношении фаз W-Mo-Ta-полупродукт : HCl – 1 : 3 (г : мл). За 6 ч наступает равновесие выщелачивания, степень извлечения цветных металлов составляет >99 %.

Очищенный W-Mo-Ta-полупродукт смешивали с карбонатом натрия и добавками $NaNO_3$ в соотношении фаз W-Mo-Ta-полупродукт 1 : 2 : 0,5 (г : г : г). Полученную шихту загружали в никелевые тигли и спекали в муфельной печи при температуре 700 °С. Продолжительность нагрева до температуры спекания − 1 ч, выдержки − 1 ч. Извлечение тигля производили после снижения температуры в камере до 100 °С во избежание термошока и растрескивания тигля, а также для предотвращения сорбции влаги из воздуха горячим материалом. Степень конверсии вольфрама в водорастворимую форму после спекания составила 96,2–97,8 %, молибдена – 94,8–96,4 % Спек массой 980 г направляли на водное выщелачивание при следующих условиях: соотношение фаз Ж : Т = 3:1 мл/г, скорость перемешивания 2500 об/мин, температура − 80 °С, время − 80 мин. Концентрация вольфрама и молибдена в полученном растворе составила 39,8 г/л и 4,3 г/л, соответственно, при степени извлечения >99 % для обоих элементов.

Для осаждения вольфрамовой кислоты в кипящую при температуре 90 ℃ 30 мас. % HCl вливали с небольшой скоростью нагретый до 90 °С раствор вольфрамата натрия. Конечную кислотность раствора поддерживали в пределах 0,1−0,3 мас. % HCl. Осаждённую вольфрамовую кислоту отмывали от хлористого натрия и других растворённых примесей дистиллированной горячей водой при соотношении фаз Т : Ж − 1 : 10 (г : мл), а затем фильтровали с использованием вакуум-фильтра.

Проводили дополнительную очистку осажденной вольфрамовой кислоты от кремния, для этого полученный после фильтрации осадок при комнатной температуре растворяли в аммиаке (25 мас. %) при соотношении фаз Т : Ж – 1 : 1 (мл : мл). Полученную смесь отфильтровывали на вакуум-фильтре, в осадке оставался кремний. К раствору приливали 30 мас. % HCl до pH 1,5−2, наблюдали

осаждение очищенной вольфрамовой кислоты. Смесь фильтровали, осадок направляли на сушку при температуре 90 °С. Содержание вольфрама в кислоте, полученной после аммиачной очистки, составило 73,5 мас. %, количество примесей не превышает требований, предъявляемых ГОСТом 2197–78.

Маточный солянокислый раствор осаждения вольфрамовой кислоты направляли на корректировку pH до 1,5 и сорбционное извлечение молибдена ТВЭКСом–Д2ЭГФК+ФОР. В статических условиях при соотношении фаз сорбент : раствор – 1 : 100 (г : мл) степень извлечения Mo составила 98,7 %, промывку сорбента осуществляли водой до нейтральной реакции. Проводили десорбцию молибдена из ТВЭКСа 7 М раствором NH_4OH при соотношении фаз сорбент : элюент – 1 : 10 (г : мл). Концентрация молибдена в элюате составила 44,5 г/л, что соответствует степени извлечения его в элюат >99 %. Для выделения Mo в товарную форму проводили осаждение парамолибдата аммония с последующим прокаливанием до триоксида молибдена. Осаждение осуществляли при температуре 60 °С путём подкисления элюата концентрированной соляной кислотой до pH 2,8–3,0. Полученный осадок отфильтровывали на вакуум-фильтре, промывали дистиллированной водой и высушивали в сушильном шкафу при температуре 90 °С в течение 6 ч. Далее проводили прокаливание $(NH_4)_6[Mo_7O_{24}]$ при температуре 600 °С в муфельной печи в течение 2 ч. Содержание основного компонента составило 56,0 мас. %, что соответствует требованиям ГОСТ 212–76 (марка КМФ–2).

Образующийся после выщелачивания вольфрама и молибдена твердый остаток, содержащий тантал, выщелачивали смесью концентрированных плавиковой и серной кислот при соотношении фаз Та-полупродукт : 40 % HF : 96 % H_2SO_4 − 1,0 : 1,10 : 2,5 (г : мл : мл), температуре 80 °С в течение 1 ч. В выбранных условиях степень извлечения тантала в раствор составила 99,9 %. Анализ раствора, выполненный методом ICP–MS, показал следующий состав: Ta – 44,6 г/л, Ti – 9,1 г/л, Zr – 0,17 г/л, Si – 0,2 г/л. Остаточная кислотность – 42 г/л, 265 г/л по плавиковой и серной кислотам соответственно.

Исходный раствор разбавляли в 10 раз и корректировали кислотность до минимально необходимого содержания свободных кислот − 0,5 М плавиковой кислоты и 1 М серной кислоты. Анализ раствора показал содержание элементов: Ta – 4458 мг/л, Ti – 900 мг/л, Zr – 168 мг/л, Si – 200 мг/л. В статическом режиме проводили сорбционное извлечение тантала импрегнатом– октанол-1 50 мас.%. При соотношении фаз импрегнат : раствор – 1 : 100 (г : мл) степень извлечения Ta составила 99,9 %, последующую промывку осуществляли раствором 0,2 моль/л HF + 0,5 моль/л H_2SO_4 при соотношении фаз импрегнат : промывной раствор − 1 : 100 (г : мл) в течение 30 мин. Десорбцию тантала из фазы импрегната–октанол-1 осуществляли раствором 1 М NH_4F при соотношении фаз импрегнат : элюент – 1 : 10 (г : мл). Концентрация тантала в элюате составила 43,2 г/л, что соответствует степени извлечения его в элюент 97,2 %. После десорбции элюат направляли на аммиачное осаждение гидратированного пентаоксида тантала, при интенсивном перемешивании медленно, по каплям, прибавляли разбавленный раствор аммиака (12 мас. %) до достижения pH 8–9, контролируя значение универсальной индикаторной бумагой. Пульпу выдерживали при перемешивании в течение 60 мин., затем фильтровали под вакуумом через мембранный ПТФЭ-фильтр. Осадок на фильтре многократно промывали слабоаммиачной водой (pH ~8) до отрицательной реакции на фторид-ионы в промывных водах и небольшим количеством дистиллированной воды для удаления избытка аммиака. Промытый осадок высушивали при температуре 90 °C до постоянной массы и прокаливали при температуре 800 °C для получения безводного пентаоксида тантала. Содержание тантала в полученном продукте составило 41 мас. %, содержание примесей: Ti – 0,00006 мас. %, Zr <ПО, Si – 0,005 мас. %, что соответствует требованиям ТУ-48-4-408-78.

6.3. Технико-экономическая оценка технологии переработки W-Mo-Ta-полупродукта

Расчёт проведён на основании данных укрупнённых лабораторных испытаний (раздел 6.2) при масштабе 1 т полупродукта. Себестоимость включает все основные реагенты и энергию (таблица 23). Выход продуктов принят равным 90 % от теоретически возможного, в этом случае из 1 т сырья получим: H_2WO_4 − 193,5 кг, MoO_3 – 55,4 кг, Ta_2O_5 − 158,4 кг

Таблица 23 – Расчет стоимости операций по переработке W-Mo-Ta-полупродукта

Стадия/Операция	Реагент/ресурс	Количество	Цена, руб/кг(л)	Стоимость, руб
1	2	3	4	5
Блок вольфрама и молибдена				
Солянокислое выщелачивание	HCl 6 М	3000 л	28	84000
Спекание шихты	Na_2CO_3	2000 кг	48	96000
Спекание шихты	$NaNO_3$	500 кг	68	34000
Водное выщелачивание	H_2O	9800 л	0,6	5880
Осаждение H_2WO_4	HCl 30 %	7 200 кг	19	136800
Аммиачная очистка H_2WO_4	NH_3 25 %	530 кг	38	20140
Сорбция Mo	ТВЭКС Д2ЭГФК+ФОР	100 кг	1250	125000
Десорбция Mo	NH_4OH 7М	1000 л	45	45000
Осаждение и прокаливание MoO_3	HCl 11,6 М	150 кг	22	3300

Продолжение таблицы 23.

1	2	3	4	5
Энергия (спекание + нагрев)	Электроэнергия	2 100 кВт·ч	8,5	17850
Итого				542970
Блок тантала				
Выщелачивание Та-полупродукта	HF 40 %	660 кг	195	128700
Выщелачивание Та-полупродукта	H_2SO_4 96 %	1500 кг	28	42000
Разбавление	H_2O	19440 л	0,5	11664
Сорбция + промывка	Импрегнат−октанол-1 (50 мас. %)	21,6 кг	1450	31320
Десорбция	NH_4F 1 М	216 л	480	103680
Итого				317364

Цены реализации (апрель 2026 г.): Ta_2O_5 высокой чистоты – 41 000 руб./кг; H_2WO_4 – 1 300 руб./кг; MoO_3 – 5 200 руб./кг. По данным [238] ежегодно, в России образуется ~ 25-30 т таких отходов.

На основе укрупнённых лабораторных испытаний проведён расчёт себестоимости, выручки и прибыли при переработке 1 т W-Mo-Ta-полупродукта (выход продуктов 90 % от теоретического), которая составила 6,17 млн руб./т.

Сорбционное извлечение на импрегнате−октанол-1 50 мас. % является самым выгодным, так как оно обеспечивает:

− высокую чистоту Ta_2O_5 (цена 41 000 руб./кг);

− минимальные эксплуатационные затраты на блок тантала (317 364 руб.);

− максимальную прибыль на 1 т (6 173 436 руб.);

− максимальную маржу прибыли (87,77 %);

− годовую прибыль при переработке 80 т – 493,87 млн руб.

Таким образом, предложенная технология комплексной переработки W-Mo-Ta-полупродукта высокоэффективна и экономически целесообразна. Рекомендуется к внедрению сорбционный вариант извлечения тантала как наиболее прибыльный и технологически сбалансированный.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты работы и выводы

В диссертационной работе разработана технология комплексного извлечения вольфрама, молибдена и тантала из полупродукта, образующегося при переработке отходов рений-никелевого суперсплава, с получением товарных продуктов.

1. Определены оптимальные условия спекания W-Mo-Ta-полупродукта с карбонатом и нитратом натрия: соотношение полупродукт : Na_2CO_3 : $NaNO_3$ − 1 : 2 : 0,5, температура спекания 700 °C (время нагрева 1 ч, выдержка 1 ч). Рассчитаны термодинамические параметры реакций, протекающих в процессе − для карбидов (WC, MoC): ΔH^0 –2995 ÷ –2890 кДж/моль, ΔS^0 –658 ÷ –635 Дж/(моль·К), ΔG^0 –2292 ÷ –2273 кДж/моль, металлов (W, Mo): ΔH^0 –2050 ÷ –1990 кДж/моль, ΔS^0 –430 ÷ –428 Дж/(моль·К), ΔG^0 –1632 ÷ –1574 кДж/моль, оксидов (WO_3, MoO_3): ΔH^0 –368 ÷ –328 кДж/моль, ΔS^0 –1 ÷ +4 Дж/(моль·К), ΔG^0 –367 ÷ –332 кДж/моль.

2. Оптимизированы условия выщелачивания, предварительно окисленного в воздушной среде W-Mo-Ta-полупродукта растворами гидроксида натрия – [NaOH] – 200 г/л, соотношение фаз окисленный полупродукт : раствор щелочи – 1 : 10 (г : мл), температура – 120 °C. Для интервала температур 20−120 °C проведена математическая обработка кинетических кривых процесса, на основании которой, выбрана модель реакции первого порядка (R^2 0,8824−0,9548) с константами скорости $(5,3 \div 10,4)\cdot10^{-3}$ $мин^{-1}$. Значения кажущейся энергии активации составили 26,0±0,5 и 24,5±0,5 кДж/моль для вольфрама и молибдена, соответственно.

3. Определены оптимальные условия сорбционного извлечения молибдена ТВЭКСом−Д2ЭГФК+ФОР из маточного солянокислого раствора осаждения вольфрамовой кислоты: соотношение фаз 1 : 100 (г : мл), время контакта 100 мин. Изотермы сорбции молибдена ТВЭКСами описываются моделью Ленгмюра − R^2 0,9655, K_L – $4,0\cdot10^{-3}$ мл/г, CE_{max} – 556 мг/г, кинетика процесса – моделью псевдо-второго порядка (R^2 0,9991, k_2 − 59,8 г/(мг·мин). Кажущаяся энергия активации составляет 9,0–16,0 кДж/моль, что соответствует диффузионному контролю процесса.

4. Впервые получен импрегнат на основе октанола-1 (50 мас. %) для извлечения тантала из плавиково-сернокислого раствора выщелачивания Ta-полупродукта. Установлено, что за 330 мин. степень насыщения матрицы экстрагентом достигает 78,0 мас. %. Интегральная кинетическая кривая насыщения описывается моделью Вебера-Морриса (R^2 0,9894) с константой скорости пропитки k – $(5,2\pm0,5)\cdot10^{-3}$ $мин^{-0,5}$. Определено, что суммарные потери октанола-1 за 10 циклов не превышают ~10 мас. %.

5. Равновесная сорбционная ёмкость по танталу импрегната −октанол-1 (50 мас. %) составила 320 мг/г. Кинетические кривые сорбции тантала на нем описываются моделью псевдо-второго порядка (k_2 – $(5,4−44,6)\cdot10^{-4}$ г/(мг·мин), R^2 0,9908). Значение кажущейся энергии активации сорбции (40,1 кДж/моль), подтверждает лимитирование скорости процесса химической реакцией.

6. Разработана принципиальная технологическая схема переработки W-Mo-Ta-содержащего полупродукта, при реализации которой в укрупненных лабораторных испытаниях получены следующие товарные продукты: H_2WO_4 (ГОСТ 2197-78), MoO_3 (ГОСТ 212-76), Ta_2O_5 (ТУ 48-4-408-78).

7. Технико-экономическая оценка технологии (расчёт на 1 т полупродукта при выходе продуктов 90 % от теоретического) показала операционную прибыль 6,17 млн руб.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы

Полученные результаты по выбору и апробации бинарного ТВЭКСа−Д2ЭГФК+ФОР и импрегната−октанол-1 (50 мас. %) для извлечения молибдена и тантала, соответственно, позволяют рекомендовать их для переработки W-Mo-Ta-содержащего полупродукта комплексной переработки рений-никелевого суперсплава и для апробации технологии в полупромышленном масштабе.

Научные перспективы развития темы

1. Перспективным направлением дальнейших исследований является углублённое изучение механизмов сорбции тантала на импрегнате−октанол-1 (50 мас. %) с применением методов ЯМР- и ИК-спектроскопии высокого разрешения

для установления структуры комплексов тантала в органической фазе, а также проведение полного термодинамического анализа процессов выщелачивания и сорбции с расчётом энергетических профилей и констант равновесия.

2. Целесообразно расширить кинетическое моделирование процессов выщелачивания и сорбции с использованием методов машинного обучения для прогнозирования оптимальных параметров при изменении состава полупродукта.

Технологические перспективы развития темы

1. В технологическом плане перспективно провести пилотные испытания разработанной схемы в непрерывном режиме с рециклом маточных растворов, регенерацией ТВЭКСа Д2ЭГФК+ФОР и импрегната−октанол-1 (50 мас. %), а также оптимизировать стадии спекания и выщелачивания путём введения ультразвуковой или механической активации для снижения температуры и расхода реагентов.

2. Важным направлением является разработка замкнутого водооборотного цикла и утилизации отработанных кислотных растворов, а также интеграция предложенной технологии в действующие производства переработки суперсплавов для создания единого комплекса по извлечению Re, Ni, Co, W, Mo и Ta с максимальной экономической эффективностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tan Q., Liu K., Li J. et al. A review on cracking mechanism and suppression strategy of nickel–based superalloys during laser cladding // Journal of alloys and compounds. 2024. Vol. 1001. Art. 175164.

2. Трошкина И. Д. Комплексная переработка ренийсодержащего первичного нетрадиционного и вторичного сырья // Успехи в химии и химической технологии. 2019. Т. 33, № 1 (211). С. 64–65.

3. Палант А. А., Трошкина И. Д., Чекмарев А. М., Костылев А. И. Технология рения. Москва : Галлея-Принт, 2015. 329 с. ISBN 978-5-906693-33-4.

4. Jiang J., Yin G., Zhang H. et al. Improved elemental recovery from waste superalloy CMSX–4 by ultrasonic strengthening assisted two-step acid leaching // Chemical engineering and processing – process intensification. 2025. Vol. 217. Art. 110480.

5. Balushok K., Chigileychik S. Repair of aircraft engine parts made of heat–resistant nickel alloys using additive plasma technologies // Aerospace technic and technology. 2024. № 5. С. 39–45.

6. Wang C., Xia H., Xu Y. et al. Efficient recovery of valuable metals from low–grade zinc residue by ultrasonic strengthening // Chemical engineering and processing–process intensification. 2025. Vol. 211. Art. 110240.

7. Lu X., Matsubae K., Nakajima K. et al. Thermodynamic considerations of contamination by alloying elements of remelted end of life nickel- and cobalt-based superalloys // Metallurgical and materials transactions B. 2016. Vol. 47, № 3. P. 1785.

8. Wang S., Sun F., Liu X. et al. A decomposition method for nickel-based superalloys by sulfurization: Recycling valuable metals // Journal of alloys and compounds. 2025. Vol. 1025. Art. 180359.

9. Wang J., Wang Y., Shi X. et al. Anodic dissolution behavior and microstructure preparation of nickel-based superalloy in cryogenic-shielded and laser-assisted electrochemical machining // Journal of materials processing technology. 2025. Vol. 338. Art. 118777.

10. Jiang H., Guan J., Zhao Y. et al. Research on the electrochemical dissolution behavior of Ni–based superalloys after different oxidation treatments in NaCl solution // Anti–corrosion methods and materials. 2025. Vol. 72, № 2. P. 257–266.

11. Kumar S. S., Raja P., Karthick M. et al. Combining ultrasonic and electrochemical techniques: An optimization study for machining superalloys // Advances in additive manufacturing technologies. CRC Press, 2026. P. 177–183.

12. Narimany S., Rabbani M., Ghamami S. A low–cost, high–efficiency method for the extraction and purification of rhenium as ammonium perrhenate from molybdenite roasting dust // Resources policy. 2026. Vol. 112. Art. 105791.

13. Prasad R., Yuvaraj N., Vipin et al. Enhancement of wear properties of dissimilar super duplex stainless steel (SDSS) 2507-IN718 alloy wall via ultrasonic vibration–assisted cold metal transfer–based wire arc additive manufacturing // Journal of tribology. 2026. Vol. 148, № 2. Art. 021703.

14. Yu B., Ren Y., Ma W. et al. Influence of Si microalloying strategy on microstructure and room-temperature mechanical properties of as–cast CrMnFeCoNiSix (x= 0.1–0.5) high-entropy alloys // Intermetallics. 2026. Vol. 189. Art. 109140.

15. Mortezaei S., Abbasi S. M., Morakabati M. Influence of homogenization duration on interdendritic phase elimination and hardness behavior in AD730 nickel-based superalloy // Iranian journal of materials forming. 2026. Vol. 13, № 1. P. 4–14.

16. Duan S. C., Park J. H. Comparison of oxidation behavior of various reactive elements in alloys during electroslag remelting (ESR) process: an overview // ISIJ international. 2022. Vol. 62, № 8. P. 1561–1572.

17. Hou D., Wang D., Zhou X. et al. Study on physical and chemical properties of slag used for electroslag remelting of superalloy containing titanium and aluminum // Metallurgical and materials transactions B. 2022. Vol. 53, № 5. P. 2972–2990.

18. Wang F., Cheng Y., Zhang S. et al. The influence of yttrium content and ceramic crucible materials on desulfurization during vacuum induction melting of DD5 superalloys // Metals. 2024. Vol. 14, № 3. Art. 353.

19. Chandra M., Yu D., Tian Q., Guo X. Recovery of cobalt from secondary resources: a comprehensive review // Mineral processing and extractive metallurgy review. 2022. Vol. 43, № 6. P. 679–700.

20. Mehmeti A., Bidare P., Imbrogno S. et al. Surface integrity of hybrid CM247LC/Inconel 718 components produced by laser–directed energy deposition // The international journal of advanced manufacturing technology. 2022. Vol. 121, № 7. P. 4961–4980.

21. Будиновский С. А., Бенклян А. С., Мовенко Д. А., Татарников С. В. Ионно–плазменные жаростойкие покрытия с высокой стойкостью к сульфидно–оксидной коррозии // Труды ВИАМ. 2025. № 9 (151). С. 77–89.

22. Заварзин С. В., Оглодков М. С., Чесноков Д. В., Козлов И. А. Высокотемпературная солевая коррозия и защита материалов газотурбинных двигателей (обзор) // Труды ВИАМ. 2022. № 3 (109). С. 121–134.

23. Leszczyńska–Sejda K., Palmowski A., Ochmański M. et al. Recycling of rhenium from superalloys and manganese from spent batteries to produce manganese (II) perrhenate dihydrate // Recycling. 2024. Vol. 9, № 3. Art. 36.

24. Rinne M., Lappalainen H., Lundström M. Evaluating the possibilities and limitations of the pyrometallurgical recycling of waste Li–ion batteries using simulation and life cycle assessment // Green chemistry. 2025. Vol. 27, № 9. P. 2522–2537.

25. Moosavi–Khoonsari E., Mostaghel S., Siegmund A., Cloutier J. P. A review on pyrometallurgical extraction of antimony from primary resources: current practices and evolving processes // Processes. 2022. Vol. 10, № 8. Art. 1590.

26. Kannan P. R., Periasamy K., Pravin P., Vinod Kumaar J. R. An experimental investigation of wire breakage and performance optimisation of WEDM process on machining of recycled aluminium alloy metal matrix composite // Materials science. Poland. 2022. Vol. 40, № 3. P. 12–26.

27. Quintè S. Optimization of alloys recovery in steel scrap sorting: Technological, economic and environmental considerations for a better chromium, nickel and

molybdenum recovery in steel scrap : degree project in materials science and engineering. 2023. 89 p.

28. He M., Jin X., Zhang X. et al. Combined pyro-hydrometallurgical technology for recovering valuable metal elements from spent lithium-ion batteries: a review of recent developments // Green chemistry. 2023. Vol. 25, № 17. P. 6561–6580.

29. Castillo I., Mura M., Gálvez E. et al. Leaching of rhenium from secondary resources: A review of advances, challenges, and process optimisation // Minerals. 2026. Vol. 16, № 51. P. 1–38.

30. Haile M. G., Oladunni Oyelola A., Olufemi Aramide F. et al. Hydrometallurgical, pyrometallurgical and electrometallurgical extraction of niobium and tantalum: an overview // Mineral processing and extractive metallurgy. 2025. Vol. 134, № 1. P. 3–12.

31. Блохин А. А., Касиков А. Г., Бабурин Д. В. и др. Сорбционное извлечение рения из растворов от выщелачивания отходов переработки суперсплавов // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2024. № 71 (97). С. 14–18.

32. Тарганов И. Е. Сорбция рения и кобальта при комплексной переработке шлифотходов никелевых суперсплавов : дис. … канд. техн. наук. Москва : Российский химико–технологический университет имени Д. И. Менделеева, 2024. 160 с.

33. Wei Y., La P., Zheng Y. et al. Review of molten salt corrosion in stainless steels and superalloys // Crystals. 2025. Vol. 15, № 3. Art. 237.

34. Jobling J. H., Saunders E. A., Barden T. et al. A feasibility study on phase characterisation of nickel-based superalloys using ultrasound // NDT & E international. 2024. Vol. 145. Art. 103120.

35. Guo X., Li H., Yu D., Tian Q. Molten salt electrolysis of spent nickel-based superalloys with liquid cathode for the selective separation of nickel // Separation and purification technology. 2022. Vol. 302. Art. 122168.

36. Chen X., Sun Y., Wang L. et al. Electrochemically recycling degraded superalloy and valorizing CO_2 in the affordable borate–modified molten electrolyte // Tungsten. 2024. Vol. 6, № 2. P. 382–393.

37. Asghar A., Akram N., Zia K. M. et al. Limitations of superalloys and future research // Materials research foundations. 2025. Vol. 178. P. 131–142.

38. Oxley A., Barcza N. Hydro–pyro integration in the processing of nickel laterites // Minerals engineering. 2013. Vol. 54. P. 2–13.

39. Kuster T. Superalloy scrap metal recovery // American metal market. 1990. Vol. 98, № 230. P. 4.

40. Kovalenko V., Kotok V. Investigation of the anodic behavior of w–based superalloy for electrochemical selective treatment // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2020. Vol. 6, № 12. P. 55–60.

41. Hefnawy M. A., Medany S. S., El-Sherif R. M. et al. High-performance IN738 superalloy derived from turbine blade waste for efficient ethanol, ethylene glycol, and urea electrooxidation // Journal of applied electrochemistry. 2023. Vol. 53, № 7. P. 1337–1348.

42. Sknar Y. E., Sknar I. V., Butyrina T. E. Electrochemical discharge of nickel with low internal stresses // Journal of chemistry and technologies. 2025. Vol. 33, № 1. P. 117–122.

43. Golvaskar M., Ojo S. A., Kannan M. Recent advancements in material waste recycling: Conventional, direct conversion, and additive manufacturing techniques // Recycling. 2024. Vol. 9, № 3. Art. 43.

44. Wang Y., Yang Y., Qu J., Cui C. Electrochemical dissolution of MCrAlY coatings and oxide layers on Ni–based superalloys in 3.5% NaCl and aqua-regia solutions // International journal of electrochemical science. 2024. Vol. 19, № 2. Art. 100451.

45. Zhao Y., Chen X., Qu J. et al. Molten-salt enhanced anodic oxidation for upcycling alloy scraps // Corrosion science. 2022. Vol. 206. Art. 110516.

46. Палант А. А., Брюхвин В. А., Левин А. М., Левчук О. М. Combined electrochemical processing of the wastes of nickel superalloys containing rhenium,

tungsten, tantalum, niobium, and other precious metals // Russian metallurgy (Metally). 2014. № 1. P. 20–22.

47. Kotok V., Butyrina T., Sknar Y. et al. Determination of the electrochemical dissolution feasibility of a superalloy used in turbine components in alkaline solutions with additives // Eastern-European journal of enterprise technologies. 2025. Vol. 4, № 12 (136). P. 12–22.

48. Holman J. L., Neumeier L. A. Experimental nickel–cobalt recovery from melt–refined superalloy scrap anodes. US Department of the Interior, Bureau of Mines, 1986. RI 9034. 17 p.

49. Кузнецова О. Г., Левин А. М., Севостьянов М. А., Больших А. О. The improvement of rhenium recovery technology from W-Re alloys // Journal of physics: Conference series. 2018. Vol. 1134. Art. 012032.

50. Зиятов Д. А., Кадирова З. Ч., Кадирова Ш. А. Изучение сорбции рения на импрегнированных сорбентах на основе полимерных носителей // Universum: химия и биология. 2023. № 8–1 (110). С. 62–69.

51. Bekishev Z., Maulenov A., Sabitova A. et al. Экстракционное извлечение и концентрирование рения из нитратного ренийсодержащего десорбата // Chemical journal of Kazakhstan. 2024. Vol. 3, № 87. P. 145–156.

52. Silva R. P., Soares R., Neto R. et al. Grain refinement of inconel 718 superalloy the effect of rotating magnetic field // Materials. 2022. Vol. 15, № 6. Art. 2038.

53. Behroozian M. Membrane filtration technology and its application in food industry // Development engineering conferences center articles database. 2024. Vol. 1, № 1. Art. 133478.

54. Romano T., Pikurs G., Ratkus A. et al. Metal additive manufacturing for particle accelerator applications // Physical review accelerators and beams. 2024. Vol. 27, № 5. Art. 054801.

55. Wang Q., Qu N., Chen J. Anodic electrochemical behaviors of 2219 aluminum alloy in NaNO3 and NaCl electrolytes // Journal of the electrochemical society. 2024. Vol. 171, № 6. Art. 062506.

56. Sharma S., Dvivedi A. Comparative analysis of simultaneous electrochemical and electrodischarge machining process // Journal of micro and nano science and engineering. 2024. Vol. 12, № 4. Art. 041001.

57. Pan H., Feng Q., Zhao Y. et al. Influence of organic loading rate on methane production from brewery wastewater in bioelectrochemical anaerobic digestion // Fermentation. 2023. Vol. 9, № 11. Art. 932.

58. Singh J., Singh Gill S. Turning of Al 7075–T6 aerospace alloy under different sustainable metalworking fluid strategies by coated carbide tools // Surface engineering. 2023. Vol. 39, № 3. P. 275–294.

59. Kovalenko V., Kotok V. Selective anodic treatment of W (WC)–based superalloy scrap // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2017. № 1 (5). P. 53–58.

60. Redden L. D., Greaves J. N. The technical and economic aspects of producing high-purity cobalt and nickel from superalloy scrap utilizing a double-membrane electrolytic cell // Hydrometallurgy. 1992. Vol. 29, № 1–3. P. 547–565.

61. Mejía–Marchena R., Maturana–Córdoba A., Gómez–Cerón D. et al. Industrial wastewater treatment technologies for reuse, recycle, and recovery: advantages, disadvantages, and gaps // Environmental technology reviews. 2023. Vol. 12, № 1. P. 205–250.

62. Benyahia D., Hausler R. Study of recovering and separating the waste metal layers aircraft by electrochemical treatment // International journal of environmental science and development. 2016. Vol. 7, № 9. P. 668–674.

63. Luidold S., Gerold E. Ferroalloy elements // Handbook of recycling. Elsevier, 2024. P. 385–396.

64. Tian Q., Gan X., Cui F. et al. Selective extraction of Ni from superalloy scraps by molten Mg–Zn // Metals. 2021. Vol. 11, № 6. Art. 993.

65. Generowicz N., Kulczycka J. Recovery of tantalum from different resources // Architecture, civil engineering, environment. 2021. Vol. 13, № 4. P. 79–84.

66. Garjulli F., Gonçalves G. A. D. S., Tenório J. A. S. et al. Characterization of Brazilian tin slag and evaluation of its potential as a secondary source of Nb and Ta // Minerals. 2025. Vol. 15, № 11. Art. 1126.

67. Alguacil F. J., Alonso M. Recovery of tungsten from raw and secondary materials using hydrometallurgical processing // Metals. 2025. Vol. 15, № 7. Art. 799.

68. Klaasen B., Verrecht B., Baltes M. A comparison of flowsheets for battery recycling // International symposium on nickel and cobalt. Cham : Springer Nature Switzerland, 2025. P. 995–1006.

69. Bielowicz B. Waste as a source of critical raw materials-A new approach in the context of energy transition // Energies. 2025. Vol. 18, № 8. Art. 2101.

70. Kim, H. S., Park, J. S., Seo, S. Y. et al. Recovery of rhenium from a molybdenite roaster fume as high purity ammonium perrhenate // Hydrometallurgy. 2015. Vol. 156, P. 158−164.

71. Raabe D. The materials science behind sustainable metals and alloys // Chemical reviews. 2023. Vol. 123, № 5. P. 2436–2608.

72. Wang L., Sun Y., Wang S., Lü G. Leaching mechanism of strategic metals from superalloy scrap under ultrasonic cavitation // Transactions of nonferrous metals society of China. 2023. Vol. 33, № 1. P. 304–314.

73. Targanov I. E., Solodovnikov M. A., Troshkina I. D. Oxidative leaching of rhenium from grinding waste of rhenium–containing superalloys // Izv. non-ferr. metall. 2023. Vol. 29. P. 25–33.

74. Yu X., Yu Z., Zhang L. et al. Understanding the composition-dependent stability of η phase for future Ni–Co–based superalloys // Scripta materialia. 2022. Vol. 219. Art. 114886.

75. Na Q., Zhang J., Feng P. et al. Revealing the Ta effect on γ'phase coarsening behavior and mechanical properties in CoNi-based superalloys // Materials characterization. 2025. Vol. 223. Art. 114989.

76. Yang W., Wang W., Long T. et al. Investigation of molybdenum leaching mechanisms in ferromolybdenum smelting dust // JOM. 2025. Vol. 77, № 7. P. 5333–5344.

77. Yi A., Jiang H. Rhenium–molybdenum separation in an alkaline leaching solution of a waste superalloy by N263 extraction // Arabian journal of chemistry. 2023. Vol. 16, № 3. Art. 104516.

78. Swain B., Lee J., Gu B. W. et al. Sustainable valorization of semiconductor industry tantalum scrap using non-hazardous HF substitute lixiviant // Waste management. 2022. Vol. 144. P. 294–302.

79. Shi C., Huang Y., Xu S. et al. Multi metals extraction and separation from Cu–Zn alloy scraps via stepwise acid leaching: Ultrasound-assisted intensifying dissolution mechanism of coarse alloyed particles // Journal of environmental chemical engineering. 2025. Vol. 13, № 1. Art. 115231.

80. Golik V. I., Razorenov Y. I., Valiev N. G., Gavrina O. A. Environmentally sound geotechnologies for leaching metals from polymetallic ore processing wastes and wastewater // Mining science and technology (Russia). 2024. Vol. 9, № 3. P. 271–282.

81. Begalinov A., Shautenov M., Almenov T., Bektur B. Leaching process intensification of gold–bearing raw materials // Mining of mineral deposits. 2022. Vol. 16, № 2. P. 96–104.

82. Dauletbakova A., Baimbetov B., Tazhiyev Y., Moldabayeva G. Investigation of the electrodialysis of sodium tungstate solutions for the production of tungstic acid // Applied sciences. 2025. Vol. 15, № 13. Art. 7033.

83. Бычков А. Ю., Зуйков В. В. Растворимость вольфрамовой кислоты и формы переноса вольфрама в хлоридно–натровых растворах при температуре 25 °C // Доклады Академии наук. 2005. Т. 400, № 1. С. 69–71.

84. Зеликман А. Н., Никитина Л. С. Вольфрам. Москва : Металлургия, 1978. 273 с.

85. Knowl es A. J., Dye D., Dodds R. J. et al. Tungsten-based bcc-superalloys // Applied materials today. 2021. Vol. 23. Art. 101014.

86. Shi C., Liu B., Xiao Z. et al. W and Mo separation from waste W–Mo alloy by an integrated ultrasound acid leaching alkali leaching Solvent extraction process // Ultrasonics sonochemistry. 2025. Vol. 123. Art. 107687.

87. Freedman M. L. The tungstic acids // Journal of the American chemical society. 1959. Vol. 81, № 15. P. 3834–3839.

88. Osseo-Asare K. Solution chemistry of tungsten leaching systems // Metallurgical transactions B. 1982. Vol. 13, № 4. P. 555–564.

89. Luo L., Kejun L., Shibayama A. et al. Recovery of tungsten and vanadium from tungsten alloy scrap // Hydrometallurgy. 2004. Vol. 72, № 1–2. P. 1–8.

90. Lo S. C., Cheng T. M., Hu C. C., Lai C. H. Separation of tungsten and cobalt from cemented tungsten carbide by rapid breakdown anodization // Separation and purification technology. 2023. Vol. 310. Art. 123140.

91. Chen Y. L., Huo G. S., Guo X. Y., Chen J. H. A review of flowsheets for tungsten recovery from scheelite, wolframite and secondary resources and challenges for sustainable production // Hydrometallurgy. 2025. Vol. 234. Art. 106455.

92. Constantin A. D., Hall S., Pourhossein F., Farnaud S. Strategies for nickel and cobalt mobilisation from Ni-based superalloy residue powders using a sustainable and cost–effective bioleaching method // Processes. 2025. Vol. 13, № 7. Art. 2157.

93. Wang H., Liu P., Chen X. et al. Efficient dissolution of tungstic acid by isopolytungstate solution based on the polymerization theory of tungsten // Hydrometallurgy. 2022. Vol. 209. Art. 105835.

94. He D., Chen X., Lin Y. C. et al. Influences of stress triaxiality and forming parameters on microstructural evolution and fracture mechanisms in a Ni-Cr-Mo-based superalloy // Journal of materials research and technology. 2024. Vol. 32. P. 378–394.

95. Badawy W. A., Al-Kharafi F. M. Corrosion and passivation behaviors of molybdenum in aqueous solutions of different pH // Electrochimica acta. 1998. Vol. 44, № 4. P. 693–702.

96. Barik S. P., Park K. H., Parhi P. K., Park J. T. Direct leaching of molybdenum and cobalt from spent hydrodesulphurization catalyst with sulphuric acid // Hydrometallurgy. 2012. Vol. 111. P. 46–51.

97. Бусев А. И. Аналитическая химия молибдена. Москва : Наука, 1975. 291 с.

98. Lasheen T. A., El–Ahmady M. E., Hassib H. B., Helal A. S. Oxidative leaching kinetics of molybdenum–uranium ore in H_2SO_4 using H_2O_2 as an oxidizing agent // Frontiers of chemical science and engineering. 2013. Vol. 7, № 1. P. 95–102.

99. Dresher W. H., Wadsworth M. E., Fassell W. M. Jr. A kinetic study of the leaching of molybdenite // JOM. 1956. Vol. 8, № 6. P. 794–800.

100. Müller A., Serain C. Soluble molybdenum blues “des pudels kern” // Accounts of chemical research. 2000. Vol. 33, № 1. P. 2–10.

101. Motasim M., Agacayak T., Eker Y. R. et al. Reaction kinetics of molybdenum dissolution by hydrogen peroxide in acidic and alkaline solutions using tartaric acid and sodium hydroxide: A semi-empirical model with rotating disc method // The Canadian journal of chemical engineering. 2025. Vol. 103, № 6. P. 2555–2571.

102. Николаев А. И., Кириченко Н. В., Майоров В. Г. Фторидные растворы ниобия, тантала и титана // Журнал неорганической химии. 2009. Т. 54, № 4. С. 558–564.

103. Удоева Л. Ю., Мансурова А. Н., Чумарев В. М. Изучение процессов растворения соединений ниобия и тантала в ксилитно–щелочных растворах // Приволжский научный вестник. 2015. № 12–1 (52). С. 52–58.

104. Pickering E. J., Christofidou K. A., Stone H. J., Jones N. G. On the design and feasibility of tantalum- base superalloys // Journal of alloys and compounds. 2019. Vol. 804. P. 314–321.

105. Nathal M. V., Ebert L. J. The influence of cobalt, tantalum, and tungsten on the microstructure of single crystal nickel–base superalloys // Metallurgical transactions A. 1985. Vol. 16, № 10. P. 1849–1862.

106. Duan J., Zhao Y., Wu Y. et al. Strain–induced charge delocalization achieves ultralow exciton binding energy toward efficient photocatalysis // Chemical science. 2024. Vol. 15, № 46. P. 19546–19555.

107. Wang D., Li Q., Guo X., Zou X. Study on dissolution mechanism of mineral/liquid interface during HF acid leaching niobium–tantalum ore // Minerals engineering. 2022. Vol. 188. Art. 107835.

108. Li Q. G., Zhou K. G., Zhang Q. X. Removal of organic matter from H2TaF7 solution by adsorption // Journal of Central South University of technology. 2005. Vol. 12, № 1. P. 55–59.

109. Lu H., Gautier R., Donakowski M. D. et al. Specific chemistry of the anions: $[TaOF_5]^{2-}$, $[TaF_6]^{-}$, and $[TaF_7]^{2-}$ // Crystal growth & design. 2014. Vol. 14, № 2. P. 844–850.

110. de Oliveira J. M., Anes I. A., Coleti J. L. et al. Niobium and tantalum recovery from the primary source and from tin slag, an industrial challenge: a review // The Canadian journal of chemical engineering. 2023. Vol. 101, № 4. P. 1743–1761.

111. Shabalin I. L. Tantalum carbides // Ultra–high temperature materials II: Refractory carbides I (Ta, Hf, Nb and Zr carbides). Dordrecht : Springer Netherlands, 2019. P. 9–144.

112. Krasikov S. A., Chumarev V. M., Sviridova M. N. et al. Effect of phase composition on sulfuric acid leaching of tantalum-containing alloys // Russian journal of applied chemistry. 2004. Vol. 77, № 2. P. 196–200.

113. Burt R. O., Korinek G., Young S. R., Deveau C. Ultrafine tantalum recovery strategies // Minerals engineering. 1995. Vol. 8, № 8. P. 859–870.

114. Kassikova N. I., Kassikov A. G., Balabanov Y. I. et al. Niobium, tantalum and titanium extraction from natural and technogenic raw materials of the Kola Peninsula by liquid–liquid extraction methods // Proceedings of papers. 3. Balkan metallurgical conference. 2003. P. 64–68.

115. Villa Gomez D., Whitworth A. J., Vaughan J. et al. Review on developments in technologies for critical metal recovery from mining and processing wastes // Mineral processing and extractive metallurgy review. 2025. Vol. 46, № 7. P. 751–770.

116. Paulino J. F., Afonso J. C., Mantovano J. L. et al. Recovery of tungsten by liquid–liquid extraction from a wolframite concentrate after fusion with sodium hydroxide // Hydrometallurgy. 2012. Vol. 127. P. 121–124.

117. Martins J. I., Lima J. L., Moreira A., Costa S. C. Tungsten recovery from alkaline leach solutions as synthetic scheelite // Hydrometallurgy. 2007. Vol. 85, № 2–4. P. 110–115.

118. Liu B. B., Xu S. L., Huang Y. F. et al. Selective extraction of molybdenum from an industrial powdery tungsten-molybdenum mixture scraps through ultrasonic-assisted electrochemical dissolution mechanism // Separation and Purification Technology. 2025. Vol. 354. Art. 128162.

119. Katiyar P. K., Randhawa N. S., Hait J. et al. An overview on different processes for recovery of valuable metals from tungsten carbide scrap // ICNFMM–2014. Nagpur, 2014. P. 1–11.

120. Gouda A. A., Elsheikh R., Elbshary R. et al. Review on tungsten recovery and sustainable practices // Bulletin of faculty of science, Zagazig university. 2024. № 2. P. 142–154.

121. Li L. F., Cao Z. F., Zhong H. et al. The selective leaching and separation of molybdenum from complex molybdenite concentrate containing copper // Mining, metallurgy & exploration. 2013. Vol. 30, № 4. P. 233–237.

122. Feng H., Zhang B., Lei Y. et al. Confined Mo2C/MoC heterojunction nanocrystals–graphene superstructure anode for enhanced conversion kinetics in sodium–ion batteries // Journal of colloid and interface science. 2025. Vol. 678. P. 676–688.

123. Robin A. Corrosion behaviour of tantalum in sodium hydroxide solutions // Journal of applied electrochemistry. 2003. Vol. 33, № 1. P. 37–42.

124. Amouyal Y., Mao Z., Seidman D. N. Effects of tantalum on the partitioning of tungsten between the γ–and γ′–phases in nickel–based superalloys: Linking experimental and computational approaches // Acta materialia. 2010. Vol. 58, № 18. P. 5898–5911.

125. Ganji D. K., Rajyalakshmi G. Influence of alloying compositions on the properties of nickel–based superalloys: a review // Recent advances in mechanical engineering: Select proceedings of NCAME 2019. 2020. P. 537–555.

126. Boury C., Allanore A. Recycling of tantalum capacitors via sulfide chemistry // Metallurgical and materials transactions B. 2025. Vol. 56, № 2. P. 1556–1572.

127. Gad Allah A. G., Badawy W. A., Rehan H. H. Stability of anodic tantalum oxide films in NaOH solutions // Journal of applied electrochemistry. 1989. Vol. 19, № 5. P. 768–776.

128. Sone Y., Kishimoto A., Kudo T., Ikeda K. Reversible electrochromic performance of Prussian blue coated with proton conductive Ta2O5· nH2O film // Solid state ionics. 1996. Vol. 83, № 1–2. P. 135–143.

129. Soedarsono J. W., Permana S., Hutauruk J. K. et al. Upgrading tantalum and niobium oxides content in Bangka tin slag with double leaching // IOP Conference series: Materials science and engineering. 2018. Vol. 316. Art. 012052.

130. Solodovnikov M. A., Troshkina I. D. Recovery of tantalum from a semi–product of the comprehensive processing of waste from a rhenium–containing nickel–based superalloy // The open chemical engineering journal. 2025. Vol. 19, № 1. P. 1–12.

131. Köck W., Paschen P. J. O. M. Tantalum−processing, properties and applications // Jom. 1989. Vol. 41, № 10. P. 33–39.

132. Deblonde G. J.-P., Chagnes A., Cote G. Direct precipitation of niobium and tantalum from alkaline solutions using calcium-bearing reagents // Hydrometallurgy. 2016. Vol. 165. P. 345–350.

133. Зайцев В. П., Мокровицкая Н. В., Бочкарева И. И. Исследование экстракции вольфрама и молибдена в системах с бинарными экстрагентами // Интерэкспо Гео–Сибирь. 2019. Т. 4, № 2. С. 118–123.

134. Зиберов Г. Н., Вольдман Г. М., Румянцев В. К., Зеликман А. Н. Способ разделения молибдена и вольфрама экстракцией : автор. свид. СССР № 507074 А1. 1977.

135. Перов Э. И., Мощенская Н. В. Способ получения сульфида молибдена и вольфрама : пат. 2104082 Рос. Федерация. 2002.

136. Ni C. Q., Tian F., Liu D. G. et al. Safeguarding the sustainable tungsten supply: Advances in green beneficiation and metallurgical technologies // Process Safety and Environmental Protection. 2026. Vol. 189. Art. 108585.

137. Shi H., Cao Z., Li J. et al. Extraction behavior and mechanism of tungsten and molybdenum by a novel primary amine extractant NNA // Industrial & engineering chemistry research. 2023. Vol. 62, № 20. P. 8042–8052.

138. Guo F., Xi X., Ma L., Nie Z. Novel styrene-based polyamine sorbent for efficient selective separation of molybdenum // ACS omega. 2022. Vol. 7, № 22. P. 18229–18237.

139. Ning P., Cao H., Zhang Y. Selective extraction and deep removal of tungsten from sodium molybdate solution by primary amine N1923 // Separation and purification technology. 2009. Vol. 70, № 1. P. 27–33.

140. Li Z., Lu J., Wu S. et al. Sustainable extraction and complete separation of tungsten from ammonium molybdate solution by primary amine N1923 // ACS sustainable chemistry & engineering. 2020. Vol. 8, № 18. P. 6914–6923.

141. Gerhardt N. I., Palant A. A., Petrova V. A., Tagirov R. K. Solvent extraction of molybdenum (VI), tungsten (VI) and rhenium (VII) by diisododecylamine from leach liquors // Hydrometallurgy. 2001. Vol. 60, № 1. P. 1–5.

142. Ying Z., Chen J., Shang Z. et al. Recovery and resource utilization of spent hydrogenation catalysts: A review // Environmental science & technology. 2025. Vol. 59, № 29. P. 14809–14831.

143. Motasim M., Agacayak T., Eker Y. R. et al. Reaction kinetics of molybdenum dissolution by hydrogen peroxide in acidic and alkaline solutions using tartaric acid and sodium hydroxide: A semi-empirical model with rotating disc method // The Canadian journal of chemical engineering. 2025. Vol. 103, № 6. P. 2555–2571.

144. Hayat M., Allendes C., Araya A. et al. A preliminary study on the solvent extraction of molybdenum and rhenium from an industrial pregnant leach solution using Alamine336 as the extractant and the ionic liquid 1-octyl-3-methylimidazolium bis imide as the diluent // Minerals. 2025. Vol. 15, № 11. Art. 1204.

145. Safari H., Abdollahi H., Ghassa S. et al. Eco–friendly two-step leaching of molybdenum and nickel from spent hydrodesulfurization catalysts using glycine and alkaline solutions // Journal of environmental management. 2026. Vol. 397. Art. 128219.

146. Dutta B., Dreisinger D., Moser M. et al. Solvent extraction of molybdenum (VI) from sulfuric acid solution by FENTAMINE™ TA0810 // Journal of water process engineering. 2026. Vol. 81. Art. 109333.

147. Shi T. T., Ma L. W., Chen N., Xi X. L., Nie Z. R. Preparation of sulfur-containing functional group-modified resin and its tungsten-molybdenum adsorption and separation performance with application to waste-alloy leachate // Hydrometallurgy. 2025. Vol. 235. Art. 106515.

148. Sun Y., Yang G., Zhong X. et al. Selectively stepwise recovery of molybdenum and vanadium from sulfuric acid lixivium of spent HDS catalysts using solvent extraction // Journal of environmental chemical engineering. 2025. Vol. 13, № 6. Art. 120467.

149. Villa Gomez D., Whitworth A. J., Vaughan J. et al. Review on developments in technologies for critical metal recovery from mining and processing wastes // Mineral processing and extractive metallurgy review. 2025. Vol. 46, № 7. P. 751–770.

150. Adavodi R., Zuffranieri A., Rahmati S. et al. Selective extraction of molybdenum, nickel, and cobalt from secondary resources using bifunctional ionic liquids // XVI International mineral processing and recycling conference. Belgrade, Serbia, 2025. P. 646–651.

151. Wu C., Jiang Z., Sharma B. P. et al. Boron isotope enrichment by multistage countercurrent stripping based on [A336]+[C272]-ionic liquid extraction system // Industrial & engineering chemistry research. 2025. Vol. 64, № 34. P. 16833–16844.

152. Cao F., Wang W., Wei D. Z., Liu W. G. Separation of tungsten and molybdenum with solvent extraction using functionalized ionic liquid tricaprylmethylammonium bis

(2, 4, 4-trimethylpentyl) phosphinate // International journal of minerals, metallurgy and materials. 2021. Vol. 28, № 11. P. 1769–1776.

153. Haile M. G., Oladunni Oyelola A., Olufemi Aramide F. et al. Hydrometallurgical, pyrometallurgical and electrometallurgical extraction of niobium and tantalum: an overview // Mineral processing and extractive metallurgy. 2025. Vol. 134, № 1. P. 3–12.

154. Dronadula M. T., Aluru N. R. Catalysis-mediated, ion-size modulation-driven separation of transition metal complexes // ACS nano. 2025. Vol. 19, № 33. P. 30186–30194.

155. Nechaev A. V., Smirnov A. V., Povetkin K. A., Kleshchevnikov M. B. Recovery of tantalum from waste of hard alloys production // AIP Conference proceedings. 2022. Vol. 2456. Art. 020020.

156. Shikika A., Muvundja F. A., Mugumaoderha M. C. et al. Separation and purification of Ta and Nb from am monium bifluoride leachates using methyl isobuthyl ketone, 2- octanol, and Aliquat 336 // Journal of sustainable metallurgy. 2024. Vol. 10, № 3. P. 1542–1558.

157. Майоров В. Г., Бакланова И. В., Николаев А. И., Сафонова Л. А. Извлечение фтороводородной и серной кислот октанолом и другими нейтральными кислородсодержащими экстрагентами // Журнал прикладной химии. 2000. Т. 73, № 10. С. 1636–1640.

158. Маслобоева С. М., Лебедев В. Н., Арутюнян Л. Г. Экстракционная переработка фторидно-сернокислых растворов разложения плюмбомикролитового концентрата // Вестник Мурманского государственного технического университета. 2010. Т. 13, № 4–2. С. 902–906.

159. Sanda O., Taiwo E. A. Solvent extraction of tantalum(V) from aqueous sulphate/fluoride solution using trioctyl phosphine oxide in MIBK // Hydrometallurgy. 2012. Vol. 127–128. P. 168–171.

160. Omneya M. El Hussaini, Rice N. M. Liquid-liquid extraction of niobium and tantalum from aqueous sulphate/fluoride solutions by a tertiary amine // Hydrometallurgy. 2004. Vol. 72, № 3–4. P. 259–267.

161. Micheau C., Lejeune M., Arrachart G. et al. Recovery of tantalum from synthetic sulfuric leach solutions by solvent extraction with phosphonate functionalized ionic liquids // Hydrometallurgy. 2019. Vol. 189. Art. 105107.

162. Shikika A., Sethurajan M., Muvundja F. et al. A review on extractive metallurgy of tantalum and niobium // Hydrometallurgy. 2020. Vol. 198. Art. 105496.

163. Yang X., Zhang J., Fang X., Wang X. Purification and stripping of tantalum from organic phase and elimination of emulsification by ultrasound // Hydrometallurgy. 2014. Vol. 146. P. 138–141.

164. Bludssus W., Eckert J. Process for the recovery and separation of tantalum and niobium : пат. 5,209,910 США. 1993.

165. Nzeh N. S., Adeosun S., Popoola A. P. et al. Process applications and challenges in mineral beneficiation and recovery of niobium from ore deposits-A review // Mineral processing and extractive metallurgy review. 2022. Vol. 43, № 7. P. 833–864.

166. Sethurajan M., Van Hullebusch E. D., Fontana D. et al. Recent advances on hydrometallurgical recovery of critical and precious elements from end of life electronic wastes - a review // Critical reviews in environmental science and technology. 2019. Vol. 49, № 3. P. 212–275.

167. Amini M., Rahbar-Kelishami A., Alipour M., Vahidi O. Supported liquid membrane in metal ion separation: An overview // Journal of membrane science and research. 2018. Vol. 4, № 3. P. 121–135.

168. Коробицына А. Д., Печищева Н. В., Крутикова Е. А. и др. Сорбция вольфрама (VI) на модифицированном монтмориллоните // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 133–136.

169. Белозерова А. А., Печищева Н. В., Холманских И. А., Шуняев К. Ю. Сорбционное извлечение молибдена и вольфрама из растворов с использованием

композита оксид марганца (IV)/механоактивированный графит // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 28–32.

170. Zhao Y., Ma L., An Q. F. et al. A novel tungsten–ion imprinted polymer prepared for selective adsorption and separation of tungsten and molybdenum // Separation and purification technology. 2025. Vol. 368. Art. 132759.

171. Chen N., Ma L., Xi X., Nie Z. The adsorption and separation of tungsten and molybdenum by chitosan and chitosan-D301: Experiments and DFT theoretical calculation // Applied surface science. 2025. Vol. 681. Art. 161511.

172. Baishibekov A., Fischer D., Jumadilov T. et al. Structural, sorption, and regeneration properties of poly (methacrylic acid): Poly (4-vinylpyridine) interpolymer systems for the recovery of rhenium and molybdenum // Polymers. 2025. Vol. 17, № 22. Art. 3054.

173. Corbett P. T., Leclaire J., Vial L. et al. Dynamic combinatorial chemistry // Chemical reviews. 2006. Vol. 106, № 9. P. 3652–3711.

174. Чубенко Я. Б., Гузеев В. В., Молоков П. Б., Муслимова А. В. Применение целлюлозосодержащего композиционного материала для извлечения вольфрама из кислых растворов // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 38. С. 31–44.

175. Воропанова Л. А., Гагиева Ф. А. Сорбция анионов рения (VII), молибдена (VI) и вольфрама (VI) из водных растворов на анионитах марок АМП и АМ-2б // Вестник Владикавказского научного центра. 2014. Т. 14, № 4. С. 42–46.

176. Водолазов Л. И., Шаталов В. В. Попутное извлечение ценных компонентов и технология двойного назначения // Атомная энергия. 2001. Т. 90, № 3. С. 184–192.

177. Умарахунов М. Х., Садыкова У. А., Ходжаева Г. А. Сорбция молибдена (VI) из растворов минеральных солей // Журнал физической химии. 2011. Т. 85, № 2. С. 391–393.

178. Ергожин Е. Е., Чалов Т. К., Ковригина Т. В. и др. Изучение сорбционной способности синтезированных анионитов на основе анилина, эпихлоргидрина и

некоторых полиаминов по отношению к ионам молибдена (VI) // Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90, № 5. С. 635–641.

179. Atia B. Synthesis, characterization, and physico- chemical aspects of a new PVC–based quaternary triethanol ammonium chloride anionite for tungsten recovery // Turkish journal of chemistry. 2024. Vol. 48, № 4. P. 524–549.

180. Хакимболатова К. Х., Серикбаева К. Т., Ергожин Е. Е. и др. Сорбция ионов молибдена (VI) анионитами на основе эпоксидных соединений и полиэтиленимина // Известия Волгоградского государственного технического университета. 2018. № 4. С. 77–83.

181. Noah N. F. M., Othman N., Kahar I. N. S. et al. Recovery of copper from secondary sources via regeneration of synergistic reactive extraction of D2EHPA-Cyanex 302 system // Arabian journal for science and engineering. 2025. Vol. 50, № 6. P. 4243–4257.

182. Рычков В. Н., Норкина Л. В. Сорбция тантала из хлоридно–фторидных растворов анионитами // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. 2007. № 3. С. 28–34.

183. de Souza Gonçalves G. A., de Carvalho T. C., Garjulli F. et al. Adsorption of niobium and tantalum contained in a tin slag leachate by ion exchange resins: Equilibrium isotherms, kinetic and thermodynamic studies // Journal of sustainable metallurgy. 2023. Vol. 9, № 3. P. 1329–1343.

184. Turkowska M., Karoń K., Milewski A., Jakóbik-Kolon A. Solvent-impregnated sorbents for tantalum from niobium separation using a fixed-bed column // Materials. 2022. Vol. 15, № 4. Art. 1513.

185. Дьяченко А. Н., Крайденко Р. И., Чегринцев С. Н., Дугельный А. П. Способ получения вольфрамата аммония : пат. 2506331 Рос. Федерация. 2014.

186. Информационно–технический справочник по наилучшим технологиям ИТС 24–2020 «Производство редких и редкоземельных металлов». 2020.

187. Сергеев В. В. Селективное извлечение редких металлов в процессе глубокой комплексной переработки минерального сырья // Наука и научный потенциал –

основа устойчивого инновационного развития общества. Стерлитамак, 2022. С. 119–122.

188. Каипбергенова Г. Р. Синтез новых ионообменных смол и их применение // Universum: технические науки. 2025. Т. 4, № 9 (138). С. 43–48.

189. Солодовников М. А., Трошкина И. Д. Извлечение вольфрама из полупродукта комплексной переработки отходов ренийсодержащих суперсплавов // Цветные металлы. 2025. № 7. С. 45–53.

190. Маслобоева С. М., Дубошин Г. Н., Арутюнян Л. Г. Исследования получения гептафтортанталата калия из фторидно-сернокислых растворов // Вестник Мурманского государственного технического университета. 2009. Т. 12, № 2. С. 279–285.

191. Кончин В. А., Серебровск ий В. И., Савенков Д. В. и др. Оптимизация технологических параметров гальванического осаждения износостойких композиционных покрытий методом математического планирования эксперимента // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2025. Т. 15, № 3. С. 19–32.

192. Fatima S., Gu Y., Yang S. J. et al. Comparative study between sulfurized MoS_2 from molybdenum and molybdenum trioxide precursors for thin–film device applications // ACS applied materials & interfaces. 2023. Vol. 15, № 12. P. 16308–16316.

193. Wan X., Liu T., Zhang M. et al. WS_2/Graphene heterostructures by electrochemical deposition for photodetectors and memristors // ACS applied electronic materials. 2025. Vol. 7, № 24. P. 11187–11198.

194. Shalchian H., Birloaga I., Moghaddam M. B. et al. A hydrometallurgical process flowsheet for recovering MoO_3 from molybdenite // Hydrometallurgy. 2024. Vol. 228. Art. 106355.

195. Касимов А. М., Шапка Г. С., Ровенский А. И. и др. Способ осаждения сульфида молибдена из автоклавных вольфраммолибденсодержащих растворов : автор. свид. № 1493685 A1 СССР. 1989.

196. Дьяченко А. Н., Крайденко Р. И., Передерин Ю. В., Кантаев А. С. Способ переработки растворов после карбонатной переработки вольфрамовых руд : пат. 2633677 C1 Рос. Федерация. 2017.

197. Дьяченко А. Н., Крайденко Р. И., Чегринцев С. Н. Способ получения паравольфрамата аммония : пат. 2600045 C1 Рос. Федерация. 2016.

198. Deng X., Cheng Y., He F. et al. Uncovering the competition between comproportionation and direct reduction in the sodiothermic reaction of K_2TaF_7 // Journal of alloys and compounds. 2025. Art. 183102.

199. Kuznetsov S. A. Electrodeposition of BeTa-Tantalum in alkali metal halides and oxohalide melts // Journal of the electrochemical society. 2024. Vol. 171, № 6. Art. 062511.

200. Nzeh N. S., Popoola P. A., Kgwedi L. C. et al. Preliminary investigation on the thermodynamic evaluation and phase evolution of soda ash-assisted roast treatment of alluvial columbite for recovery of niobium and tantalum // JOM. 2024. Vol. 76, № 12. P. 6865–6876.

201. Нечаев А. В., Глущенко Ю. Г., Белов Д. И. и др. Способ получения фтортанталата калия из танталсодержащих растворов : пат. 2623522 C1 Рос. Федерация. 2017.

202. Маслобоева С. М., Макаров Д. В., Нестеров Д. П., Тихомирова Е. Л. Исследование поведения моногидрата пероксипентафторотанталата калия при нагревании // Вестник Мурманского государственного технического университета. 2009. Т. 12, № 1. С. 101–103.

203. ГОСТ 9853.16–96. Титан губчатый. Метод определения вольфрама. Введ. 2000–07–01. Москва : ИПК Издательство стандартов, 2000. 7 с.

204. ГОСТ 15934.3−80. Концентраты медные. Метод определения молибдена. Введ. 1981−07–01. Москва : Издательство стандартов, 1981. 6 с.

205. ГОСТ 17051−82. Стали легированные и высоколегированные. Методы определения тантала. Введ. 1983-01-01. Москва : Издательство стандартов, 1997. 12 с. (Переиздание (июнь 1997 г.) с Изм. № 1, 2).

206. Семушин А. М., Яковлев В. А., Иванова Е. В. Инфракрасные спектры поглощения ионообменных материалов. Л. : Химия, 1980. 95 с.

207. Углянская В. А. и др. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. Воронеж : ВГУ, 1989. 205 с.

208. Курегян А. Г., Печинский С. В. ИК–спектрометрия: теория и практика метода : Электронное учебно-методическое пособие. Казань : ООО "бук, 2023. 80 с.

209. Дьяченко А. Н., Шагалов В. В. Химическая кинетика гетерогенных процессов : учебное пособие. Томск : Издательство Томского политехнического университета, 2014. 102 с.

210. Levenspiel O. Chemical reaction engineering. 3rd ed. New York : John Wiley & Sons, 1999. 668 p.

211. Prout E. G., Tompkins F. C. The thermal decomposition of potassium permanganate // Transactions of the Faraday society. 1944. Vol. 40. P. 488–498.

212. Rocky M. M. H., Rahman I., Yoshioka S. et al. Modeling sorption kinetics in environmental separations: Advancing beyond traditional pseudo–order approaches // Separation and purification technology. 2026. Vol. 383. Art. 135987.

213. Sana E., Hussain M., Dey D. A. K. Sorption of heavy metals by natural soils: isotherm and kinetic // Dams, embankments, retaining structures and case studies: Proceedings of the Indian geotechnical conference 2023. Springer nature, 2026. P. 273.

214. Onursal N. Modeling the kinetics of adsorption of Ni (II) ion with wasted orange peel // Duzce university journal of science and technology. 2026. Vol. 14, № 1. P. 10–19.

215. Hameed S. E. A., Abou El-Maaty W. M., Gomaa E. A., Awad F. S. PAR–intercalated Mg/Al layered double hydroxide for efficient adsorption of acid fuchsin: experimental study and molecular docking insights // RSC advances. 2026. Vol. 16, № 7. P. 6408–6420.

216. Скугорева С. Г., Кантор Г. Я., Домрачева Л. И. Оценка эффективности сорбции ионов свинца (II) с помощью моделей кинетики и изотермы сорбции // Теоретическая и прикладная экология. 2021. №. 3. С. 44-51.

217. Chase M. W., Jr. NIST-JANAF thermochemical tables. – 4th ed. – Washington, D.C.: American Chemical Society; Woodbury, N.Y.: American Institute of Physics for the National Institute of Standards and Technology. 1998. P. 1951

218. Wu H. F., Ning K. D., Lu J. H. et al. Experimental study of the kinetic and thermodynamic behavior of NiOx on FTO substrate // International communications in heat and mass transfer. 2026. Vol. 172. Art. 110323.

219. Ning P., Xu W., Cao H., Xu H. Determination and modeling for the solubility of $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ and $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ in the ($Na^+ + MoO_4^{2-} + WO_4^{2-} + SO_4^{2-} + H_2O$) system // Journal of chemical thermodynamics. 2016. Vol. 98. P. 165−172.

220. Селюнина Л. А., Мишенина Л. Н., Пицан А. П., Ботвина Т. М. Исследование фазообразования в системе $CaO\text{-}MgO\text{-}Al_2O_3$ // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 40. С. 110–118.

221. Darlington C. N. W., Knight K. S. High-temperature phases of $NaNbO_3$ and NaTaO3 // Structural science. 1999. Vol. 55, № 1. p. 24−30.

222. Sun H., Song J., Qi T. Separation of Zr and Si in zirconium silicate by sodium hydroxide sub-molten salt // Metals. 2024. Vol. 14, № 6. P. 630.

223. Liu Y. H., Zhao W., Wang W. J., Yang X., Chu J. L., Xue T. Y., Wang C. R. Study on the transformation from NaCl-type Na_2TiO_3 to layered titanate // Journal of physics and chemistry of solids. 2012. Vol. 73, № 3. p. 402−406.

224. Braithwaite E. R., Haber J. (Eds.). Molybdenum: an outline of its chemistry and uses. Elsevier, 2013. Vol. 19.

225. Stamell J. Excel HSC chemistry. Pascal Press, 2011.

226. Na H., Zhang C., Wu Y. et al. Investigation on thermal performance of eutectic binary nitrate–carbonate molten salt under thermal shock condition // Solar energy materials and solar cells. 2023. Vol. 255. Art. 112314.

227. Deng Shenghua, Gong Dandan, Huang Zehui et al. Способ очистки раствора вольфрамата натрия : пат. CN104973628A. 2015.

228. Gunnarsson I., Arnórsson S. Impact of pH on the solubility of amorphous silica at high temperatures // Geochimica et cosmochimica acta. 2000. Vol. 64. P. 2291–2302.

229. Sato T. Extraction of molybdenum(VI) from hydrochloric acid solutions by di(2-ethylhexyl)phosphoric acid // Hydrometallurgy. 1985. Vol. 15. P. 1–12.

230. Nayl A. A. et al. Solvent extraction of molybdenum(VI) from hydrochloric acid solutions using di(2-ethylhexyl)phosphoric acid // Separation science and technology. 2010. Vol. 45. P. 1745–1753.

231. Zeid M. M., Abd El–Wahab A. et al. Extraction of molybdenum(VI) from nitric acid medium and its recovery from Gattar granite ore using CYANEX 923 in kerosene // Hydrometallurgy. 2018. Vol. 180. P. 1–10.

232. Хамизов Р. Х. Кинетика сорбции в ограниченном объёме: приближение моделей псевдо-порядков к уравнению Ленгмюра // Журнал физической химии. 2020. Т. 94, № 1. С. 125–130.

233. Agulyansky A. Chemistry of tantalum and niobium fluoride compounds. Elsevier, 2004. 395 p.

234. Семишин В. И. Лабораторные работы по общей химии : учебное пособие. Москва : Высшая школа, 1972. 272 с.

235. Lee M. T., Li C. W., Liu J. C. Recovery of fluoride as perovskite–like minerals from industrial wastewater // Separation and purification technology. 2015. Vol. 156. P. 1057–1063.

236. Solodovnikov M.A., Troshkina I.D., Ivanov P.I. Recovery of tantalum from sulfate-fluoride solutions using Levextrel-resin-TBP and Levextrel-resin-TiAP // Hydrometallurgy. 2026. Vol. 243, P. 106768.

237. Potassium hep tafluorotantalate(V) // ChemicalBook. URL: https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB8731308.htm (дата обращения: 13.04.2026).

238. Немцев А. С., Нечаев А. В., Смирнов А. В., Сибилев А. С. Получение оксида тантала при переработке тантал–вольфрамового кека // V Международная конференция школа по химической технологии ХТ'16 : сборник тезисов докладов. Волгоград, 2016. Т. 2. С. 274–276.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Таблица 1 – Термодинамические характеристики спекания шихты полупродукта с гидроксидом, карбонатом натрия, смесью карбоната и нитрита/нитрата натрия

T, °C	**T, K**	**$\Delta H^0(T)$, кДж/моль**	**$\Delta S^0(T)$, Дж/(моль·K)**	**$\Delta G^0(T)$, кДж/моль**
1	**2**	**3**	**4**	**5**
$2W + 4NaOH + 3O_2 \rightarrow 2Na_2WO_4 + 2H_2O$				
450	723	−1890	−256	−1705
600	861	−1897	−262	−1670
700	973	−1901	−266	−1640
800	1073	−1905	−270	−1614
900	1173	−1908	−274	−1589
$2Mo + 4NaOH + 3O_2 \rightarrow 2Na_2MoO_4 + 2H_2O$				
450	723	−1825	−255	−1641
600	861	−1832	−261	−1607
700	973	−1836	−265	−1578
800	1073	−1840	−269	−1553
900	1173	−1843	−273	−1529
$WO_3+2NaOH \rightarrow Na_2WO_4+H_2O$				
450	723	−28	+45	−61
600	861	−26	+48	−67
700	973	−24	+50	−73
800	1073	−22	+52	−78
900	1173	−20	+54	−83
$MoO_3+2NaOH \rightarrow Na_2MoO_4+H_2O$				
450	723	−42	+39	−70
600	861	−40	+42	−76
700	973	−38	+44	−81
800	1073	−36	+46	−85
900	1173	−34	+48	−90
$2WC + 8NaOH + 5O_2 \rightarrow 2Na_2WO_4 + 2Na_2CO_3 + 4H_2O$				
450	723	−2580	−415	−2280
600	861	−2590	−422	−2227
700	973	−2595	−428	−2179
800	1073	−2600	−433	−2135
900	1173	−2605	−438	−2091
$2MoC + 8NaOH + 5O_2 \rightarrow 2Na_2MoO_4 + 2Na_2CO_3 + 4H_2O$				
450	723	−2510	−410	−2214
600	861	−2520	−417	−2161
700	973	−2525	−423	−2114
800	1073	−2530	−428	−2071
900	1173	−2535	−433	−2027

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5
$2W + 2Na_2CO_3 + 3O_2 \rightarrow 2Na_2WO_4 + 2CO_2$				
450	723	−1040	−180	−910
600	873	−1050	−188	−887
700	973	−1055	−193	−867
800	1073	−1060	−198	−848
900	1173	−1065	−203	−827
$2Mo + 2Na_2CO_3 + 3O_2 \rightarrow 2Na_2MoO_4 + 2CO_2$				
450	723	−970	−178	−841
600	873	−980	−186	−818
700	973	−985	−191	−799
800	1073	−990	−196	−780
900	1173	−995	−201	−760
$WO_3+2Na_2CO_3 \rightarrow Na_2WO_4+CO_2+H_2O$				
450	723	−55	+55	−95
600	873	−52	+58	−103
700	973	−50	+60	−108
800	1073	−48	+62	−115
900	1173	−46	+64	−121
$MoO_3 + 2Na_2CO_3 \rightarrow Na_2MoO_4 + CO_2 + H_2O$				
450	723	−68	+48	−103
600	873	−65	+51	−110
700	973	−63	+53	−115
800	1073	−61	+55	−120
900	1173	−59	+57	−126
$2WC + 2Na_2CO_3 + 5O_2 \rightarrow 2Na_2WO_4 + 4CO_2$				
450	723	−1770	−310	−1546
600	873	−1785	−322	−1504
700	973	−1795	−330	−1474
800	1073	−1805	−338	−1442
900	1173	−1815	−346	−1409
$2MoC + 2Na_2CO_3 + 5O_2 \rightarrow 2Na_2MoO_4 + 4CO_2$				
450	723	−1700	−305	−1480
600	873	−1715	−317	−1438
700	973	−1725	−325	−1409
800	1073	−1735	−333	−1378
900	1173	−1745	−341	−1345
$2W + Na_2CO_3 + 6NaNO_2 + 2O_2 \rightarrow 2Na_2WO_4 + CO_2 + 6NO_2$				
50	723	−2255	−383	−1978
600	873	−2270	−395	−1925
700	973	−2280	−403	−1888

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5
800	1073	−2290	−411	−1849
900	1173	−2300	−419	−1809
$2Mo + Na_2CO_3 + 6NaNO_2 + 2O_2 \rightarrow 2Na_2MoO_4 + CO_2 + 6NO_2$				
450	723	−2195	−381	−1920
600	873	−2210	−393	−1867
700	973	−2220	−401	−1830
800	1073	−2230	−409	−1791
900	1173	−2240	−417	−1751
$WC + 1{,}5Na_2CO_3 + 4NaNO_2 + O_2 \rightarrow Na_2WO_4 + 3Na_2CO_3 + CO_2 + 4NO$				
450	723	−2560	−430	−2249
600	873	−2580	−445	−2192
700	973	−2595	−455	−2152
800	1073	−2610	−465	−2111
900	1173	−2625	−475	−2068
$2\ MoC + 3Na_2CO_3 + 8NaNO_2 + 2O_2 \rightarrow 2Na_2MoO_4 + 4Na_2CO_3 + 2CO_2 + 8NO_2$				
450	723	−2490	−425	−2183
600	873	−2510	−440	−2126
700	973	−2525	−450	−2087
800	1073	−2540	−460	−2046
900	1173	−2555	−470	−2004
$WO_3 + Na_2CO_3 + 4NaNO_2 + O_2 \rightarrow Na_2WO_4 + CO_2 + 2N_2O + 2Na_2O$				
50	723	−285	−25	−267
600	873	−282	−22	−263
700	973	−280	−20	−261
800	1073	−278	−18	−259
900	1173	−276	−16	−257
$MoO_3 + Na_2CO_3 + 2NaNO_2 + 0{,}5O_2 \rightarrow Na_2MoO_4 + CO_2 + NO_2$				
450	723	−307	−28	−287
600	873	−304	−25	−282
700	973	−302	−23	−280
800	1073	−300	−21	−277
900	1173	−298	−19	−276
$2W + Na_2CO_3 + 4NaNO_3 + O_2 \rightarrow 2Na_2WO_4 + CO_2 + 4NO_2$				
450	723	−1950	−380	−1675
600	873	−2025	−418	−1660
700	973	−2050	−430	−1632
800	1073	−2055	−435	−1588
900	1173	−2040	−437	−1530
$2Mo + Na_2CO_3 + 4NaNO_3 + O_2 \rightarrow 2Na_2MoO_4 + CO_2 + 4NO_2$				
450	723	−1890	−378	−1617

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5
600	873	−1965	−416	−1602
700	973	−1990	−428	−1574
800	1073	−1995	−433	−1530
900	1173	−1980	−435	−1472
$WO_3 + Na_2CO_3 + 2NaNO_3 \rightarrow Na_2WO_4 + CO_2 + 2NO_2 + H_2O$				
450	723	−320	+15	−331
600	873	−330	+8	−337
700	973	−328	+4	−332
800	1073	−320	0	−320
900	1173	−310	−4	−305
$MoO_3 + Na_2CO_3 + 2NaNO_3 \rightarrow Na_2MoO_4 + CO_2 + 2NO_2 + H_2O$				
450	723	−360	+10	−367
600	873	−370	+3	−373
700	973	−368	−1	−367
800	1073	−360	−5	−355
900	1173	−350	−9	−340
$2WC + 3Na_2CO_3 + 4NaNO_3 + 3O_2 \rightarrow 2Na_2WO_4 + 5CO_2 + 4NO_2$				
450	723	−2820	−560	−2415
600	873	−2925	−614	−2389
700	973	−2970	−640	−2348
800	1073	−2995	−658	−2292
900	1173	−2995	−672	−2220
$2MoC + 3Na_2CO_3 + 4NaNO_3 + 3O_2 \rightarrow 2Na_2MoO_4 + 5CO_2 + 4NO_2$				
450	723	−2740	−555	−2340
600	873	−2845	−609	−2314
700	973	−2890	−635	−2273
800	1073	−2915	−653	−2217
900	1173	−2915	−667	−2145

Таблица 2 − Кинетические характеристики водного выщелачивания вольфрама и молибдена из спеков W-Mo-Ta-полупродукта с NaOH и Na_2CO_3, полученные при использовании различных моделей

Уравнение Яндера		Уравнение Гистлинга – Броунштейна		Уравнение Праута– Томпкинса	
$(1-(1-\alpha)^{1/3})^2 = k\tau$		$1-(2/3)\cdot\alpha-(1-\alpha)^{2/3} = k\tau$		$(1-\alpha)\cdot\ln(1-\alpha)+\alpha = k\tau$	
$k\cdot10^3$, 1/мин	R^2	$k\cdot10^3$, 1/мин	R^2	$k\cdot10^3$, 1/мин	R^2
1	2	3	4	5	6
W					
NaOH, 20 °C					
6,4	0,9906	3,2	0,9809	10,1	0,9554
NaOH, 30 °C					
7,3	0,9906	3,43	0,9694	10,7	0,9382
NaOH, 60 °C					
8,1	0,9922	3,54	0,9493	10,8	0,9041
NaOH, 80 °C					
9,4	0,9932	3,72	0,9429	10,8	0,8848
NaOH, 90 °C					
10,2	0,9594	3,78	0,8894	11,0	0,8327
Na_2CO_3, 20 °C					
5,7	0,9824	3,1	0,9681	42,8	0,9512
Na_2CO_3, 30 °C					
6,3	0,9873	3,5	0,9724	47,3	0,9487
Na_2CO_3, 60 °C					
7,0	0,9866	3,6	0,9705	50,1	0,9370
Na_2CO_3, 80 °C					
7,4	0,9841	3,7	0,9653	53,6	0,9294
Na_2CO_3, 90 °C					
8,2	0,9892	3,8	0,9598	56,4	0,9156
Mo					
NaOH, 20 °C					
5,5	0,9985	2,8	0,9823	9,3	0,9640
NaOH, 30 °C					
6,8	0,9951	3,2	0,9768	10,0	0,9528
NaOH, 60 °C					
8,9	0,9688	3,5	0,9502	10,2	0,9187
NaOH, 80 °C					
9,6	0,9748	3,8	0,8852	10,6	0,8191
NaOH, 90 °C					

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6
10,4	0,9574	4,0	0,8590	10,8	0,7920
Na_2CO_3, 20 °C					
5,3	0,9892	2,9	0,9838	40,4	0,9657
Na_2CO_3, 30 °C					
6,6	0,9804	3,3	0,9781	45,2	0,9542
Na_2CO_3, 60 °C					
8,2	0,9702	3,6	0,9410	50,4	0,9201
Na_2CO_3, 80 °C					
9,6	0,9755	3,8	0,8867	54,6	0,8208
Na_2CO_3, 90 °C					
10,2	0,9581	4,1	0,8607	56,0	0,7937

Таблица 3 – Термодинамические характеристики выщелачивания спеков W-Mo-Ta-полупродукта с гидроксидом и карбонатом натрия

T, °C	**T, K**	**ПР, моль^3/л^3**	**$\Delta H^0(T)$, кДж/моль**	**$\Delta S^0(T)$, Дж/(моль·K)**	**$\Delta G^0(T)$, кДж/моль**
$Na_2WO_4 \rightarrow 2Na^+ + WO_4^{2-}$					
20	293	61,0	+10,0	+68	-10,0
30	303	63,3			-10,5
60	333	96,6			-12,7
80	353	122,7			-14,1
90	363	134,8			-14,8
$Na_2MoO_4 \rightarrow 2Na^+ + MoO_4^{2-}$					
20	293	126,2	+8,3	+68	-11,8
30	303	137,8			-12,4
60	333	171,5			-14,2
80	353	217,8			-15,8
90	363	243,3			-16,6

Таблица 4 – Кинетические характеристики выщелачивания вольфрама и молибдена из окисленного спека раствором гидроксида натрия, полученные при использовании различных моделей

Уравнение модели реакции первого порядка		Уравнение сжимающейся сферы		Уравнение сжимающегося цилиндра	
$k \cdot 10^3$, 1/мин	R^2	$k \cdot 10^3$, 1/мин	R^2	$k \cdot 10^3$, 1/мин	R^2
W					
20 °C					
1,02	0,9456	0,31	0,9424	0,45	0,9408
40 °C					
1,9	0,9531	0,54	0,9478	0,76	0,9450
60 °C					
2,05	0,9548	0,59	0,9490	0,81	0,9459
80 °C					
2,45	0,9544	0,62	0,9328	0,84	0,9203
120 °C					
20,8	0,8622	2,50	0,7068	2,40	0,6362
Mo					
20 °C					
1,18	0,9314	0,36	0,9272	0,51	0,9241
40 °C					
2,28	0,9417	0,63	0,9344	0,86	0,9302
60 °C					
3,37	0,8858	0,78	0,8578	0,64	0,8422
80 °C					
4,87	0,9571	0,90	0,9131	1,01	0,8873
120 °C					
17,0	0,8824	3,10	0,8351	3,10	0,8080

Таблица 5 – Термодинамические характеристики выщелачивания окисленного W-Mo-Ta-полупродукта раствором гидроксида натрия

T, °C	**T, K**	**$\Delta H^0(T)$, кДж/моль**	**$\Delta S^0(T)$, Дж/(моль·K)**	**$\Delta G^0(T)$, кДж/моль**
$WO_3 + 2NaOH \rightarrow Na_2WO_4 + H_2O$				
25	298	-113,1	+109,7	-145,8
50	323			-148,5
60	333			-149,6
80	353			-151,8
120	393			-156,2
$MoO_3 + 2NaOH \rightarrow Na_2MoO_4 + H_2O$				
25	298	-69,6	+50,3	-84,6
50	323			-85,8
60	333			-86,3
80	353			-87,4
120	393	-69,6	+50,3	-89,4

Таблица 6 − Основные полосы поглощения в ИК–спектрах ТВЭКС–Д2ЭГФК и их отнесение

Положение, $см^{-1}$	Отнесение колебания	Спектр 1	Спектр 2	Спектр 3
1719–1720	следы H_2O или ν(C=O) примесей	0,0206	0,0205	0,0219
1601–1602	ν(C=C) ароматических колец	0,0400	0,0410	0,0436
1452	$\delta_{as}(CH_2/CH_3)$	0,110	0,113	0,119
1267	ν(P=O) Д2ЭГФК	0,135	0,136	0,130
1147–1148	ν(P–O–C)	0,0405	0,0394	0,0446
1046–1005	ν_{as}(P–O)	0,335–0,369	0,235–0,369	0,248–0,379
957	ν(Mo=O) молибденила в комплексе	–	–	0,145
905	ν(Mo=O) / ν(Mo–O–P)	0,104	0,104	0,111
697–698	δ(P–O–H) / ν(Mo–O)	0,482	0,501	0,554
540–542	Деформационные колебания полистирола	0,134	0,135	0,144
476–478	Деформационные колебания полистирола	0,105	0,102	0,109

Таблица 7 − Основные полосы поглощения в ИК–спектрах ТВЭКС–Д2ЭГФК+ФОР и их отнесение

Положение, $см^{-1}$	Отнесение колебания	Спектр 4	Спектр 5	Спектр 6
3025–3058	ν(C–H) ароматических колец полистирола	0,0407	0,0257	0,0243
2925–2957	ν_{as}(C–H) алкильных цепей	0,146–0,105	0,145–0,103	0,163–0,127
2858	ν_{s}(C–H) алкильных цепей	0,0839	0,0830	0,0974
1601–1719	ν(C=C) ароматических колец + следы H_2O	0,0641–0,0353	0,0654–0,0350	0,0352
1452–1492	$\delta_{as}(CH_2/CH_3)$	0,135–0,0931	0,138–0,0965	0,111
1228–1229	ν(P=O) Д2ЭГФК+ФОР	0,0915	0,0898	0,1119
1113–1115	ν(P–O–C)	0,0657	0,0644	0,0749
1021	ν_{as}(P–O)	0,311	0,305	0,456
904–911	ν(Mo=O) молибденила в комплексе	–	–	0,222
943	ν(Mo–O–P) мостиковой связи	–	–	0,205
698	δ(P–O–H) / ν(Mo–O)	0,568	0,585	0,435
758–760	Деформационные колебания полистирола	0,189	0,193	0,240
830	Деформационные колебания полистирола	0,0822	0,0816	0,0845

Таблица 8 – Кинетические характеристики сорбции молибдена ТВЭКСами из солянокислого маточного раствора осаждения вольфрамовой кислоты, полученные по кинетическим и диффузионным моделям

ТВЭКС	Модель псевдо-первого порядка		Модель псевдо-второго порядка		Модель Бойда–Адамса–Майерса		Модель Вебера–Морриса	
	R^2	$k_1 \cdot 10^3$, мин$^{-1}$	R^2	k_2, г/(мг·мин)	R^2	$B \cdot 10^3$, мин$^{-1}$	R^2	K_{id}, г/(мг·мин$^{1/2}$)
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Д2ЭГФК	T – 23 °C							
	0,9312	15,1±1,5	0,9991	2,5±0,3	0,9888	15,8±1,6	0,8394	15,4±1,5
	T – 30 °C							
	0,9631	22,6±2,3	0,9971	3,4±0,3	0,9888	17,4±1,7	0,9177	21,5±2,2
	T – 40 °C							
	0,9628	23,7±2,4	0,9975	4,2±0,4	0,9794	18,7±1,9	0,9086	21,4±2,1
	T – 50 °C							
	0,9625	24,5±2,5	0,9978	5,1±0,5	0,9724	37,7±3,8	0,9007	21,1±2,1
	T – 70 °C							
	0,9617	25,1±2,5	0,9981	6,3±0,6	0,9886	45,2±4,5	0,8930	20,8±2,1

Продолжение таблицы 8.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Д2ЭГФК+ФОР	T – 23 °C							
	0,9182	33,6±3,4	0,9997	35,4±3,5	0,9559	22,8±2,3	0,7883	31,8±3,2
	T – 30 °C							
	0,8976	34,9±3,5	0,9997	41,4±4,1	0,9034	22,8±2,3	0,7797	31,4±3,1
	T – 40 °C							
	0,9669	58,8±5,9	0,9989	44,0±4,4	0,8567	18,5±1,9	0,8789	46,0±4,6
	T – 50 °C							
	0,9638	61,2±6,1	0,9990	51,3±5,1	0,7875	23,2±2,3	0,8691	45,1±4,5
	T – 70 °C							
	0,9579	64,5±6,5	0,9991	59,8±6,0	0,9247	59,9±6,0	0,8590	44,4±4,4

Таблица 9 – Константы скорости кислотного выщелачивания тантала из Та-полупродукта, полученные по кинетическим и диффузионным моделям

Уравнение модели реакции первого порядка		Уравнение сжимающейся сферы		Уравнение Казеева–Ерофеева		
$\ln(1/1-\alpha) = k\cdot\tau$		$1-(1-\alpha)^{1/3} = k\cdot\tau$		$[-\ln(1-\alpha)]^{1/n} = k\cdot\tau$		
$k\cdot10^3$, 1/мин	R^2	$k\cdot10^3$, 1/мин	R^2	$k\cdot10^3$, 1/мин	n	R^2
1	2	3	4	5	6	7
30 °C						
1,8±0,2	0,9918	0,55±0,06	0,9932	0,17±0,02	0,93	0,9959
40 °C						

Продолжение таблицы 9.

1	2	3	4	5	6	7
2,9±0,30	0,9698	0,86±0,09	0,9901	0,33±0,03	0,82	0,9279
50 °C						
6,1±0,60	0,9273	1,5±0,20	0,9961	3,5±0,40	0,90	0,6633
70 °C						
18,7±2,0	0,6505	1,6±0,20	0,7963	12±1,00	0,57	0,5515
80 °C						
22,6±2,3	0,9480	0,82±0,08	0,8972	74±7,40	0,35	0,8793
Уравнение Яндера		Уравнение Гистлинга-Броунштейна		Уравнение Праута-Томпкинса		
$(1-(1-\alpha)^{1/3})^2 = k\tau$		$1-(2/3)\cdot\alpha-(1-\alpha)^{2/3} = k\tau$		$(1-\alpha)\cdot\ln(1-\alpha)+\alpha = k\tau$		
$k\cdot10^3$, 1/мин	R^2	$k\cdot10^3$, 1/мин	R^2	$k\cdot10^3$, 1/мин	R^2	
30 °C						
1,0±0,10	0,9866	0,08±0,008	0,9860	1,1±0,10	0,8660	
40 °C						
1,5±0,20	0,9762	0,18±0,02	0,9939	1,1±0,10	0,9250	
50 °C						
2,4±0,20	0,8733	0,52±0,05	0,8904	1,3±0,10	0,8781	
70 °C						
1,0±0,10	0,6987	0,60±0,06	0,7511	1,9±0,20	0,7754	
80 °C						
0,4±0,04	0,8162	0,28±0,03	0,8336	1,3±0,10	0,9658	

Таблица 10 − Коэффициенты распределения D и разделения β для тантала и примесей Ti, Zr, Si за одну ступень экстракци

Октанол-1								**МИБК**						
О : В мл : мл	D_{Ta}	D_{Ti}	D_{Zr}	D_{Si}	$\beta_{Ta/Ti}$	$\beta_{Ta/Zr}$	$\beta_{Ta/Si}$	D_{Ta}	D_{Ti}	D_{Zr}	D_{Si}	$\beta_{Ta/Ti}$	$\beta_{Ta/Zr}$	$\beta_{Ta/Si}$
1:0,05	4,10	0,089	0,120	5,19	46,7	34,5	0,8	4,40	0,131	1,40	0,00	33,3	3,15	–
1 : 0,1	5,30	0,307	0,120	2,59	119	43,8	2,0	5,80	0,353	0,70	0,00	16,3	8,22	–
1 : 0,2	7,70	0,273	0,060	1,30	278	127	5,9	12,8	0,282	0,38	0,21	45,8	33,4	312
1 : 0,3	12,6	0,245	0,061	0,865	485	207	14,5	66,6	0,261	0,28	0,15	259	240	2349
1 : 0,5	39,9	0,172	0,049	0,518	1990	818	76,9	81,5	0,161	0,18	0,13	511	454	3395
1 : 0,7	129	0,142	0,053	0,371	1398	2431	347	61,6	0,154	0,15	0,15	412	418	2269
1 : 0,8	526	0,141	0,046	0,324	549	8420	1622	56,8	0,159	0,15	0,16	379	388	1975
1 : 1	1179	0,127	0,037	0,259	11166	18623	4542	81,9	0,146	0,13	0,22	587	625	2276
1 : 2	870	0,070	0,032	0,130	14433	27498	6707	50,0	0,092	0,07	0,16	537	684	2060
1 : 3	585	0,052	0,028	0,109	14162	20923	5372	70,0	0,097	0,05	0,11	808	1362	4210
1 : 4	476	0,041	0,023	0,086	13756	20927	5521	123	0,093	0,04	0,09	1348	3055	9617
1 : 5	669	0,034	0,021	0,086	22138	31760	7745	190	0,089	0,03	0,07	2255	5655	18249
1 : 6	880	0,030	0,018	0,079	34377	50178	11141	299	0,081	0,03	0,07	3982	10219	30451
1 : 7	829	0,027	0,016	0,092	32079	51570	9006	845	0,076	0,03	0,06	11440	33624	98524
1 : 8	1222	0,024	0,014	0,082	30718	86798	14843	1063	0,082	0,02	0,05	13600	46333	140606
1 : 9	2452	0,022	0,013	0,073	56858	196014	33520	1196	0,073	0,02	0,05	16436	58645	176510

Таблица 11 − Основные полосы поглощения в ИК–спектрах импрегната − октанол-1 50 мас. % и их изменения

Отнесение колебаний	ν13, $см^{-1}$	ν14, $см^{-1}$	ν15, $см^{-1}$	Δ ν (13–14), $см^{-1}$	Δ ν (14–15), $см^{-1}$	Δ ν (13–15), $см^{-1}$
1	2	3	4	5	6	7
Деформационные колебания скелета (С–С)	411	405	424	–6	+19	+13
Деформационные колебания скелета (С–С)	418	429	435	+11	+6	+17
Деформационные колебания скелета (С–С)	433	429	435	–4	+6	+2
Деформационные колебания скелета (С–С), возможный вклад Ta-F	460	463	458	+3	–5	–2
Деформационные колебания CH_2, скелетные	577	576	576	–1	0	–1
Валентные колебания Ta-F	–	–	654	–	–	0
Внеплоскостные колебания С–Н	707	707	707	0	0	0
Внеплоскостные колебания С–Н ароматического кольца	793	793	793	0	0	0
Внеплоскостные колебания С–Н	828	828	828	0	0	0
Деформационные колебания С–Н	900	900	900	0	0	0
Скелетные колебания С–Н/С–ОН	988	988	988	0	0	0
Валентные колебания (С–О) первичного спирта	1017	1017	1025	0	+8	+8
Валентные колебания (С–О), координационно измененные	1017	1048	1057	+31	+9	+40
Валентные колебания (С–О)	1051	1048	1057	–3	+9	+6
Валентные колебания (С–О) спирта	1117	1117	1117	0	+1	+1

Продолжение таблицы 11.

1	2	3	4	5	6	7
Валентные колебания (C–O)	1171	1170	1171	–1	+1	0
Деформационные колебания (CH_3)	1375	1375	1377	0	+2	+2
Деформационные колебания (CH_3/CH_2)	1447	1447	1454	0	+7	+7
Валентные колебания ароматического кольца	1510	1510	1510	0	0	0
Валентные колебания ароматического кольца	1588	1588	1587	0	–1	–1
Валентные колебания ароматического кольца	1602	1602	16602	0	0	0
Деформационные колебания (H–O–H)	1630	1630	1630	0	0	0
Колебания C=O связанной воды	1684	1684	1700	0	+16	+16
Валентные колебания (CH) CH_2	2855	2855	2854	0	–1	–1
Валентные ассиметричные колебания (CH) CH_2	2924	2924	2924	0	0	0
Валентные ассиметричные колебания (CH) CH_3	2954	2954	2955	0	+1	+1
Валентные колебания (CH) ароматические	3020	3019	3019	–1	0	–1
Валентные колебания (CH) ароматические	–	–	3084	–	–	–
Валентные колебания (O–H), водородные связи	–	–	3319	–	–	–

Таблица 12 – Кинетические характеристики сорбции тантала из плавиково-сернокислого раствора

Сорбент	Модель псевдо-первого порядка		Модель псевдо-второго порядка		Модель Бойда–Адамса–Майерса		Модель Вебера–Морриса	
	R^2	$k_1 \cdot 10^3$, мин$^{-1}$	R^2	$k_2 \cdot 10^4$, г/(мг·мин)	R^2	$B \cdot 10^3$, мин$^{-1}$	R^2	K_{id}, г/(мг·мин$^{1/2}$)
Lewatit K6367	T – 30 °C							
	0,9856	11,7±1,2	0,9975	2,2±0,2	0,9877	7,0±0,7	0,9816	34,3±3,4
	T – 40 °C							
	0,9945	18,9±1,9	0,9991	4,0±0,4	0,9736	7,0±0,7	0,9956	43,3±4,3
	T – 50 °C							
	0,9954	24,9±2,5	0,9990	7,1±0,7	0,9808	7,1±0,7	0,9536	48,88±4,5
	T – 60 °C							
	0,9361	25,8±2,6	0,9988	12,2±1,2	0,9818	7,2±0,7	0,9435	55,0±5,5
	T – 70 °C							
	0,8993	34,6±3,5	0,9987	20,3±2,0	0,9877	7,3±0,7	0,8742	53,1±5,3
Импрегнат–октанол-1 (50 мас. %)	T – 30 °C							
	0,9987	27,9±2,8	0,9954	5,4±0,5	0,9286	4,3±0,4	0,9901	112,0±11,2
	T – 40 °C							
	0,9869	38,2±3,8	0,9968	9,6±1,0	0,9286	4,3±0,4	0,9521	123,2±12,3
	T – 50 °C							
	0,9822	56,1±5,6	0,9975	16,5±1,7	0,9286	4,3±0,4	0,8796	121,8±12,2
	T – 60 °C							
	0,9605	75,6±7,6	0,9981	27,5±2,8	0,9286	4,3±0,4	0,7861	113,2±11,3
	T – 70 °C							
	0,9155	114±11	0,9987	44,6±4,5	0,9286	4,3±0,4	0,6899	102,1±10,2

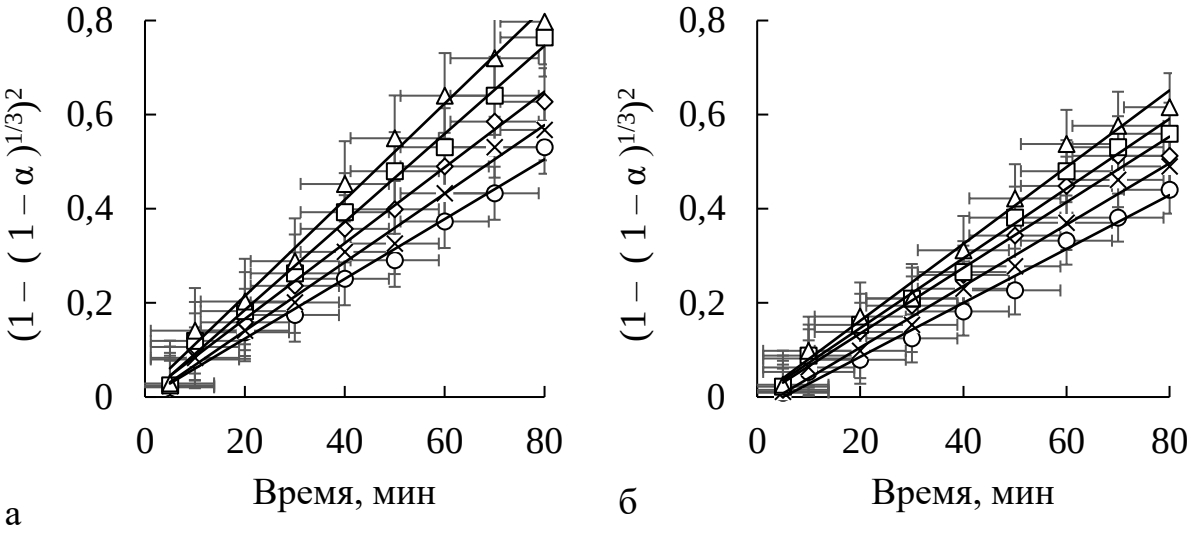


Рисунок 1 – Линеаризация интегральных кинетических кривых водного выщелачивания вольфрама из W-Mo-Ta-полупродукта с NaOH (а) и Na_2CO_3 (б) в координатах модели Яндера при температурах:

○ 20 °С; × 30 °С; ◊ 60 °С; □ 80 °С; △ 90 °С

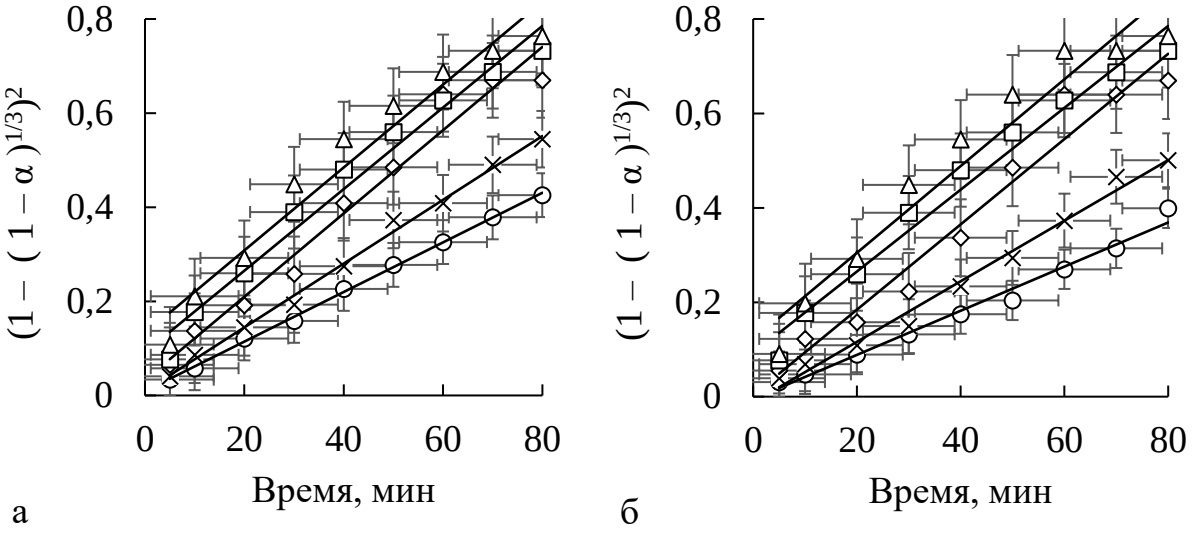


Рисунок 2 – Линеаризация интегральных кинетических кривых водного выщелачивания молибдена из W-Mo-Ta-полупродукта с NaOH (а) и Na_2CO_3 (б) в координатах модели Яндера при температурах:

○ 20 °С; × 30 °С; ◊ 60 °С; □ 80 °С; △ 90 °С

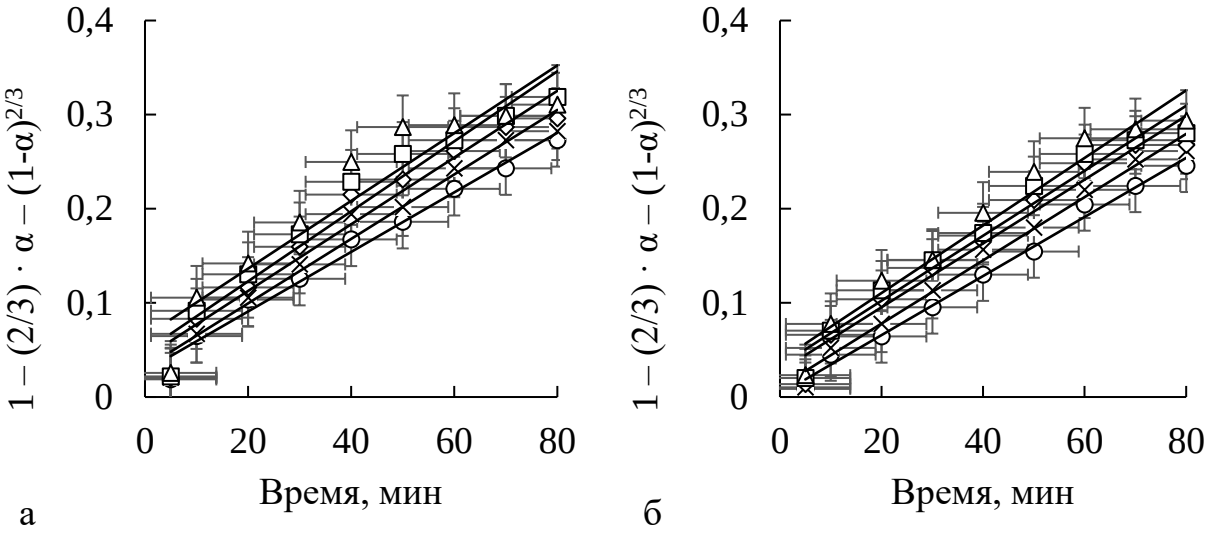


Рисунок 3 – Линеаризация интегральных кинетических кривых водного выщелачивания вольфрама из W-Mo-Ta-полупродукта с NaOH (а) и Na_2CO_3 (б) в координатах модели Гистлинга–Броунштейна при температурах:
○ 20 °С; × 30 °С; ◊ 60 °С; □ 80 °С; △ 90 °С

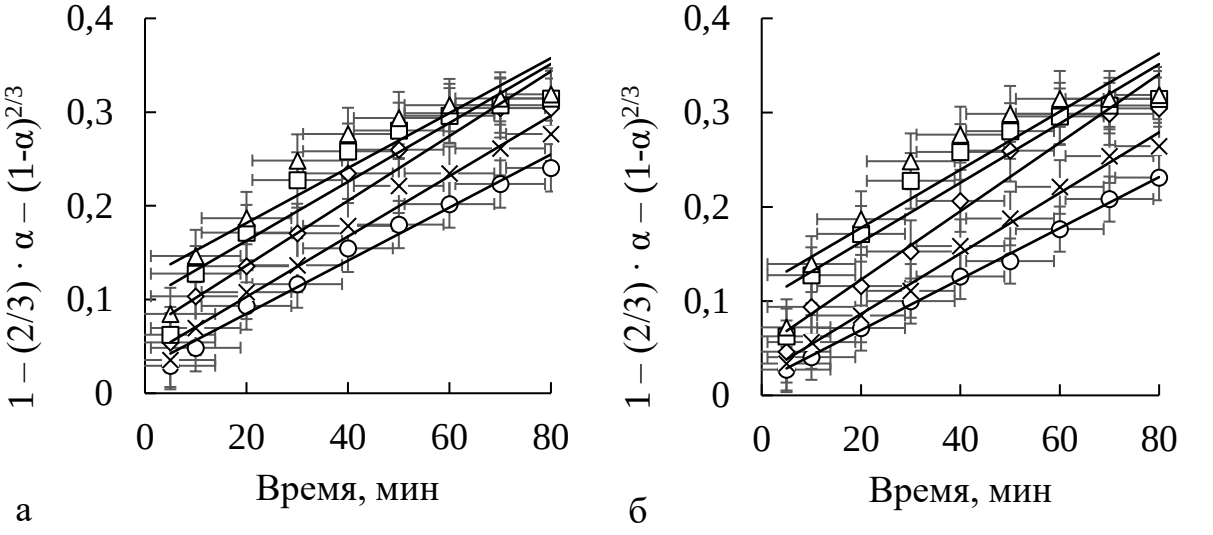


Рисунок 4 – Линеаризация интегральных кинетических кривых водного выщелачивания молибдена из W-Mo-Ta-полупродукта с NaOH (а) и Na_2CO_3 (б) в координатах модели Гистлинга–Броунштейна при температурах:
○ 20 °С; × 30 °С; ◊ 60 °С; □ 80 °С; △ 90 °С

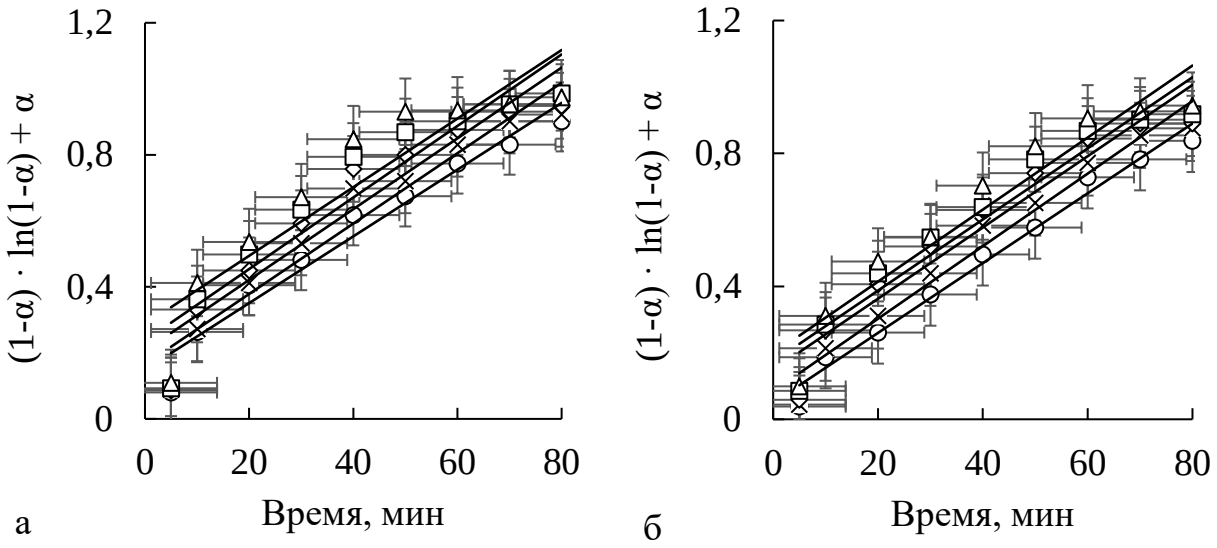


Рисунок 5 – Линеаризация интегральных кинетических кривых водного выщелачивания вольфрама из W-Mo-Ta-полупродукта с NaOH (а) и Na_2CO_3 (б) в координатах модели Праута–Томпкинса при температурах:
○ 20 ℃; × 30 ℃; ◊ 60 ℃; □ 80 ℃; △ 90 ℃

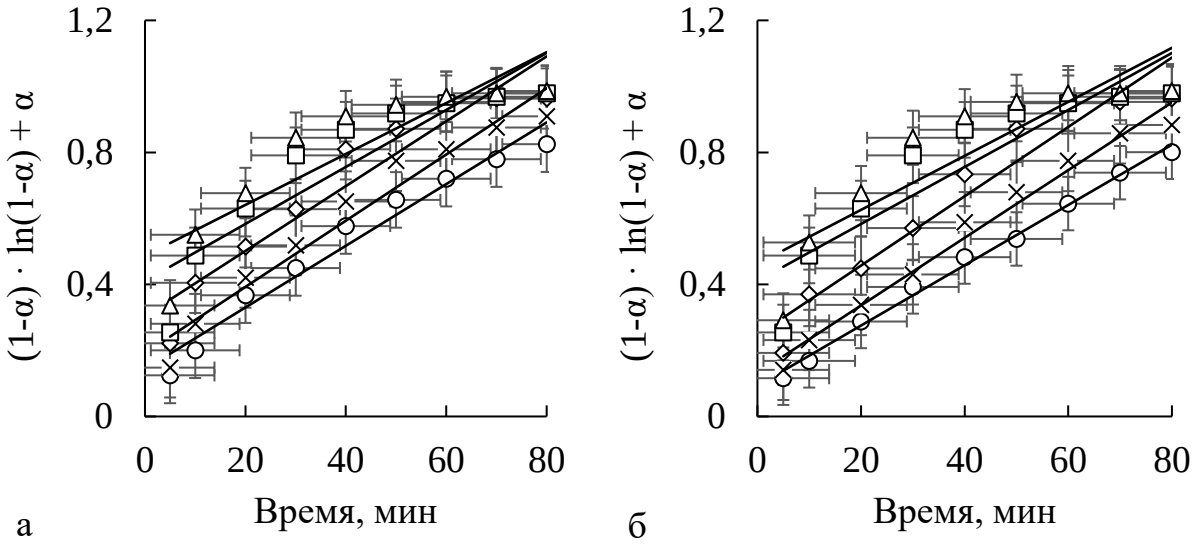


Рисунок 6 – Линеаризация интегральных кинетических кривых водного выщелачивания молибдена из W-Mo-Ta-полупродукта с NaOH (а) и Na_2CO_3 (б) в координатах модели Праута–Томпкинса при температурах:
○ 20 ℃; × 30 ℃; ◊ 60 ℃; □ 80 ℃; △ 90 ℃

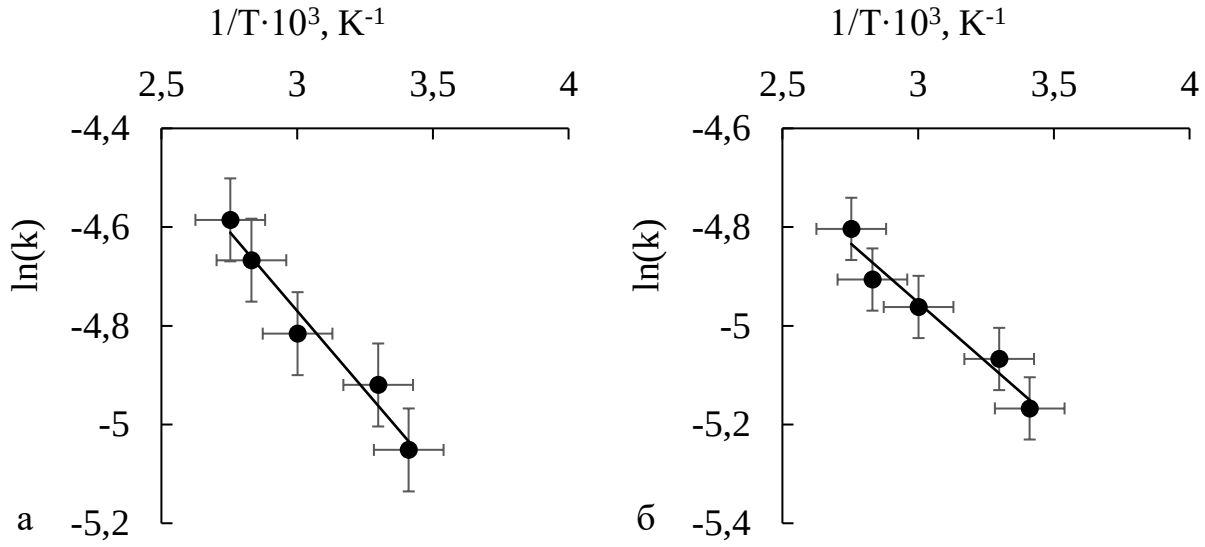


Рисунок 7 – Зависимость натурального логарифма константы скорости от обратной температуры (водное выщелачивание вольфрама из спека с NaOH (а) и с Na_2CO_3 (б)

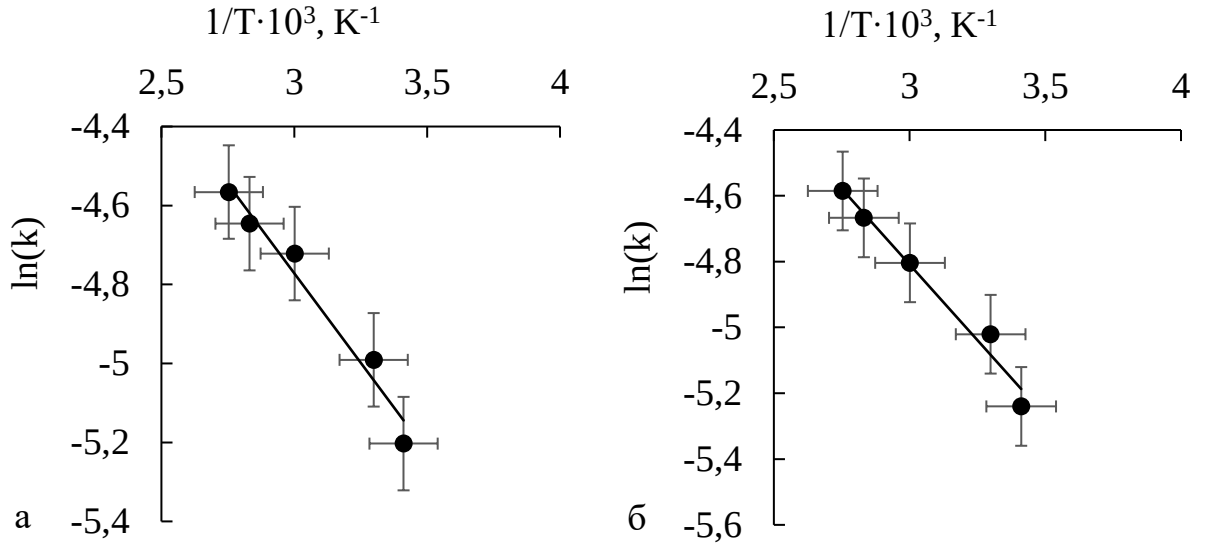


Рисунок 8 – Зависимость натурального логарифма константы скорости от обратной температуры (водное выщелачивание молибдена из спека с NaOH (а) и с Na_2CO_3 (б)

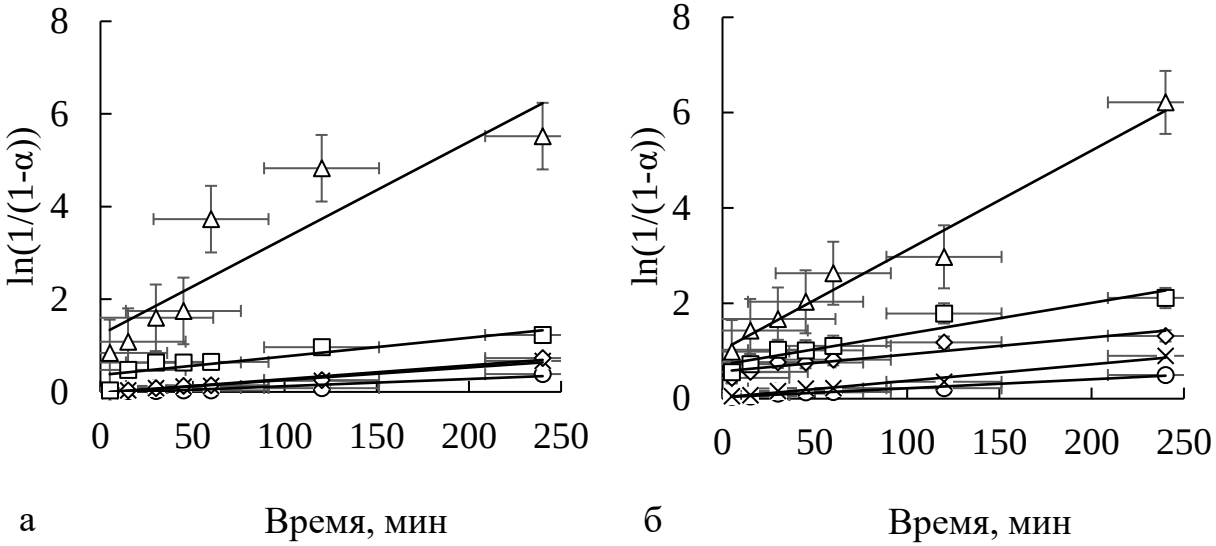


Рисунок 9 – Линеаризация интегральных кинетических кривых выщелачивания вольфрама (а) и молибдена (б) из окисленного W-Mo-Ta-полупродукта в координатах модели реакции первого порядка при температурах:
○ 20 ℃; × 40 ℃; ◊ 60 ℃; □ 80 ℃; △ 120 ℃

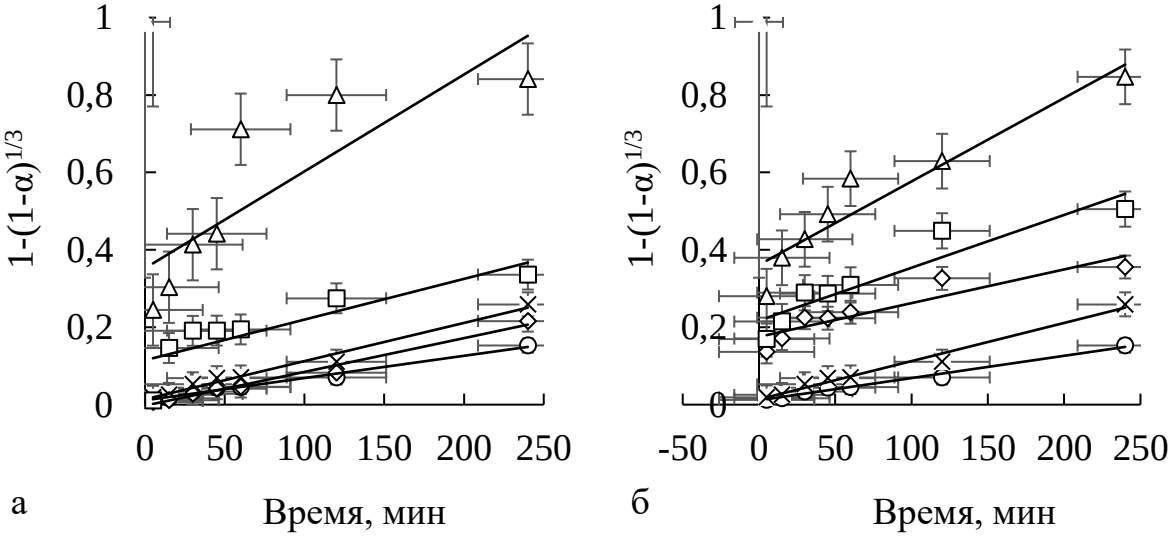


Рисунок 10 – Линеаризация интегральных кинетических кривых выщелачивания вольфрама из окисленного W-Mo-Ta-полупродукта в координатах модели сжимающейся сферы при температурах:
○ 20 ℃; × 40 ℃; ◊ 60 ℃; □ 80 ℃; △ 120 ℃

W (а), Mo (б)

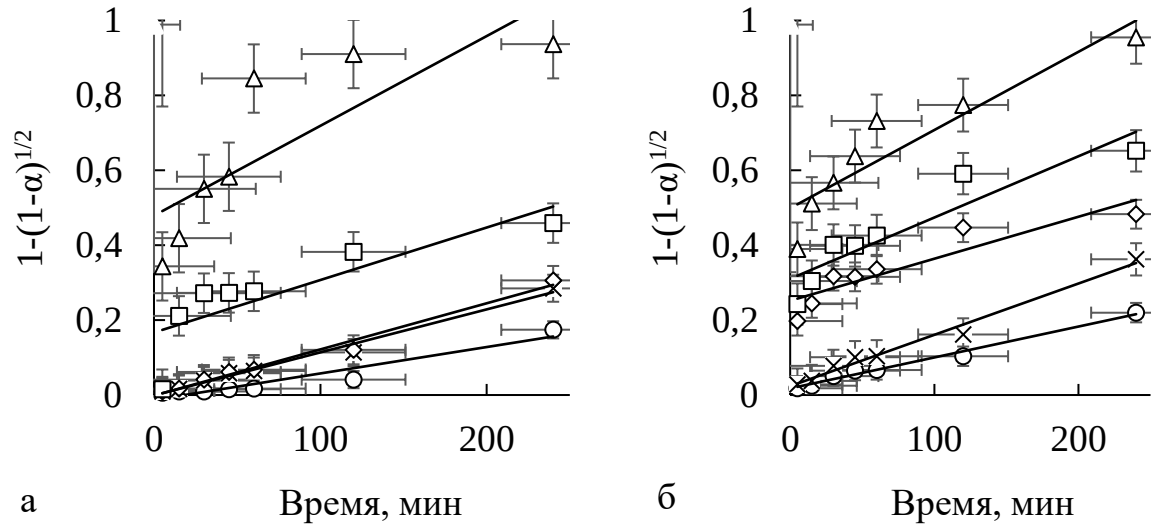


Рисунок 11 – Линеаризация интегральных кинетических кривых выщелачивания вольфрама из окисленного W-Mo-Ta-полупродукта в координатах модели сжимающегося цилиндра при температурах:

○ 20 ℃; × 40 ℃; ◊ 60 ℃; □ 80 ℃; △ 120 ℃

W (а), Mo (б)

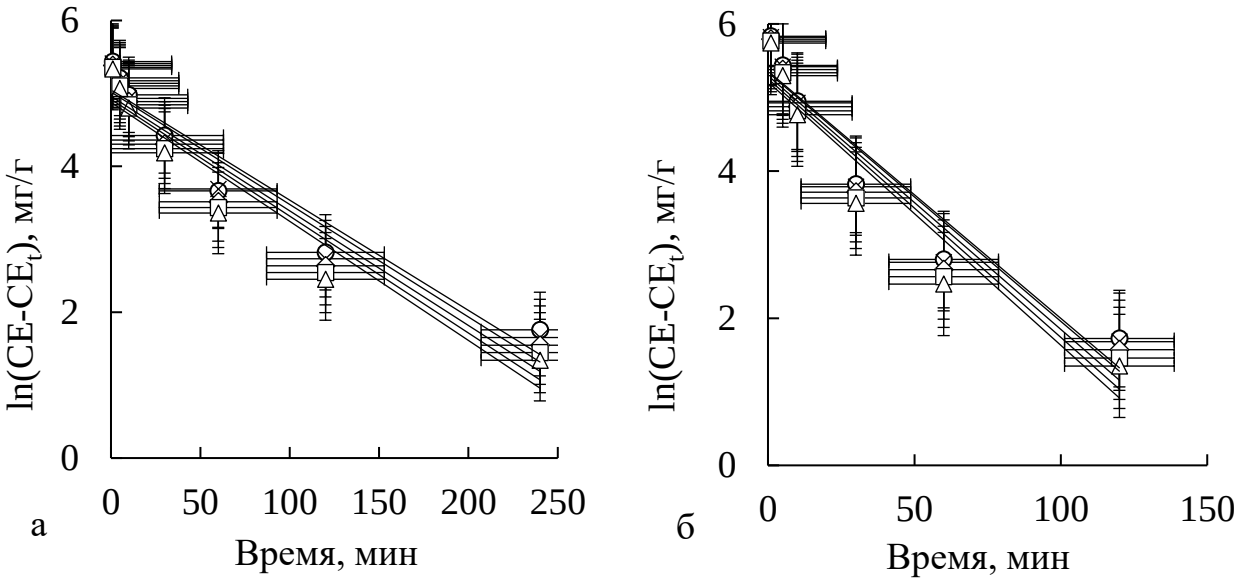


Рисунок 12 − Линеаризация интегральных кинетических кривых сорбции молибдена из солянокислого маточного раствора осаждения вольфрамовой кислоты на ТВЭКСах: Д2ЭГФК (а), Д2ЭГФК+ФОР (б) в координатах модели псевдо-первого порядка, при температурах:

○ 23 ℃; × 30 ℃; ◊ 40 ℃; □ 50 ℃; △ 70 ℃

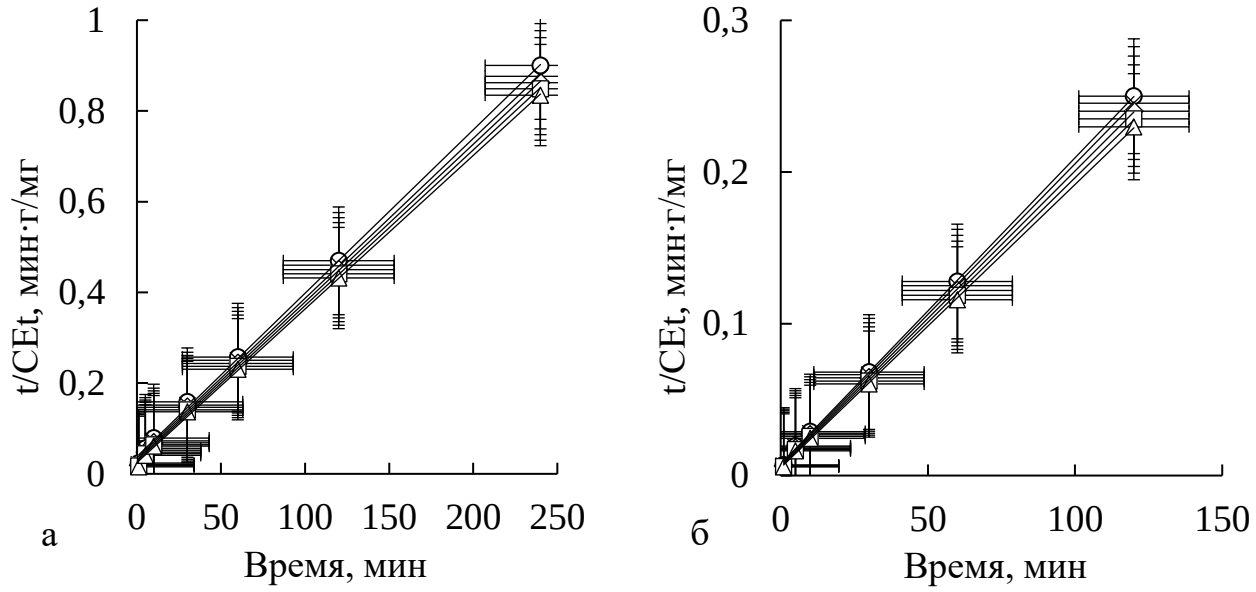


Рисунок 13 − Линеаризация интегральных кинетических кривых сорбции молибдена из солянокислого маточного раствора осаждения вольфрамовой кислоты на ТВЭКСах: Д2ЭГФК (а), Д2ЭГФК+ФОР (б) в координатах модели псевдо-второго порядка, при температурах:

○ 23 ℃; × 30 ℃; ◊ 40 ℃; □ 50 ℃; △ 70 ℃

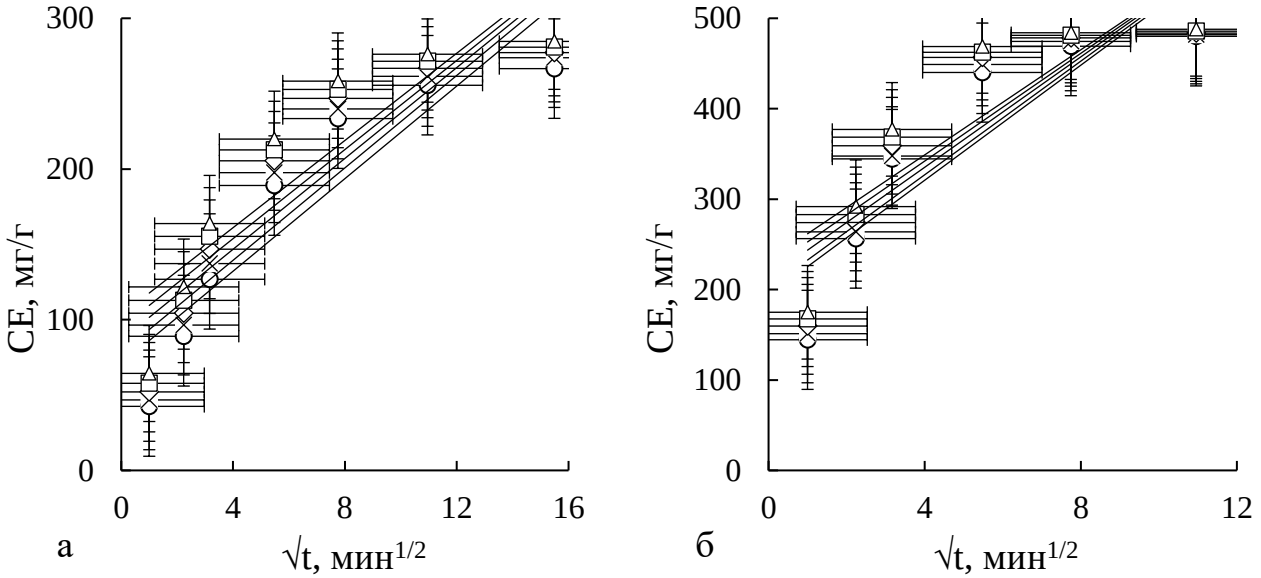


Рисунок 14 − Линеаризация интегральных кинетических кривых сорбции молибдена из солянокислого маточного раствора осаждения вольфрамовой кислоты на ТВЭКСах: Д2ЭГФК (а), Д2ЭГФК+ФОР (б), в координатах модели Вебера–Морриса, при температурах:

○ 23 ℃; × 30 ℃; ◊ 40 ℃; □ 50 ℃; △ 70 ℃

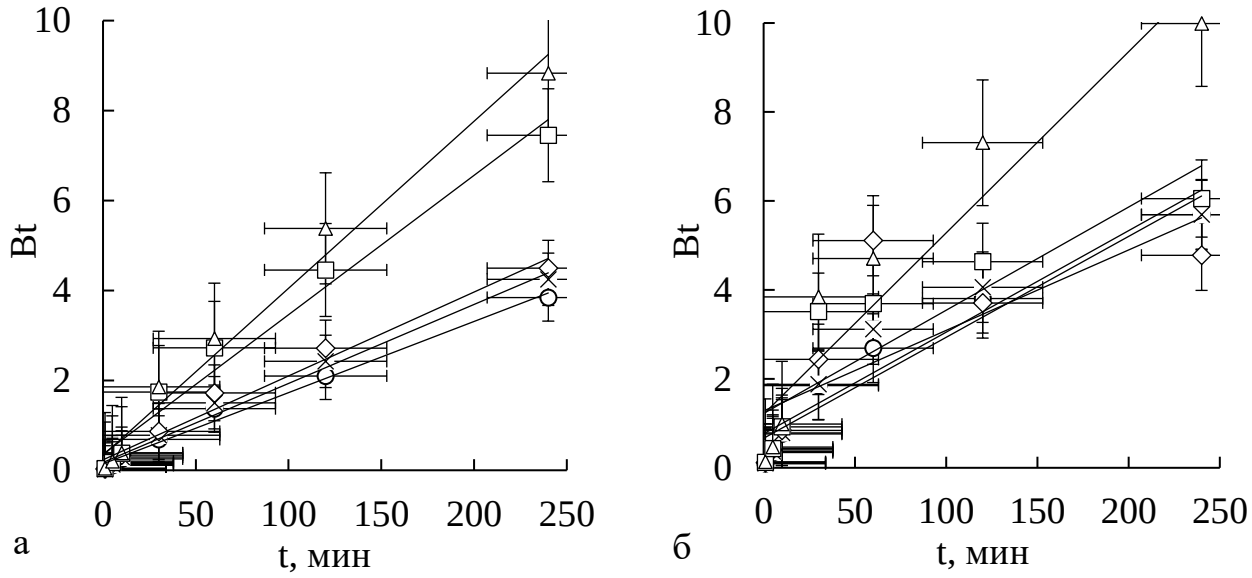


Рисунок 15 − Линеаризация интегральных кинетических кривых сорбции молибдена из солянокислого маточного раствора осаждения вольфрамовой кислоты на ТВЭКСах: Д2ЭГФК (а), Д2ЭГФК+ФОР (б), в координатах модели Бойда–Адамса–Майерса, при температурах:

○ 23 ℃; × 30 ℃; ◊ 40 ℃; □ 50 ℃; △ 70 ℃

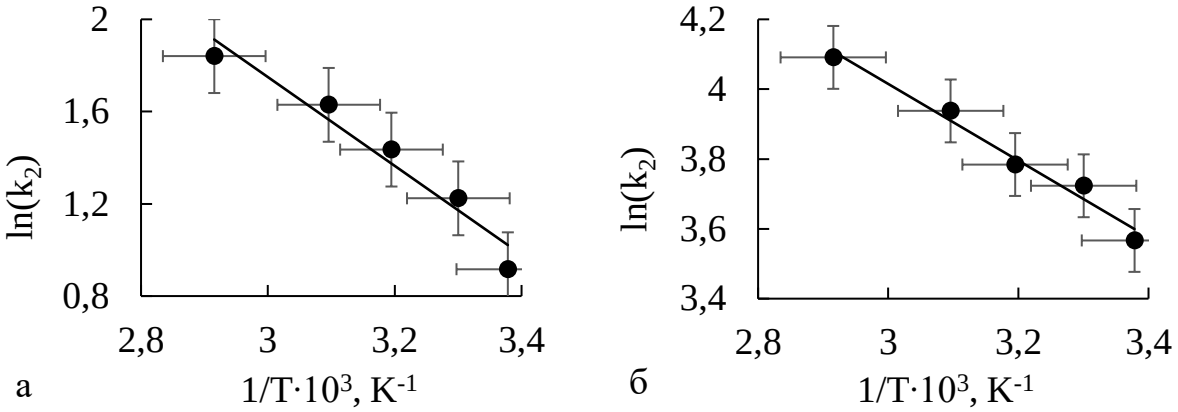


Рисунок 16 − Зависимости натурального логарифма константы скорости модели псевдо-второго порядка от обратной температуры для ТВЭКС–Д2ЭГФК (а), ТВЭКС–Д2ЭГФК+ФОР (б)

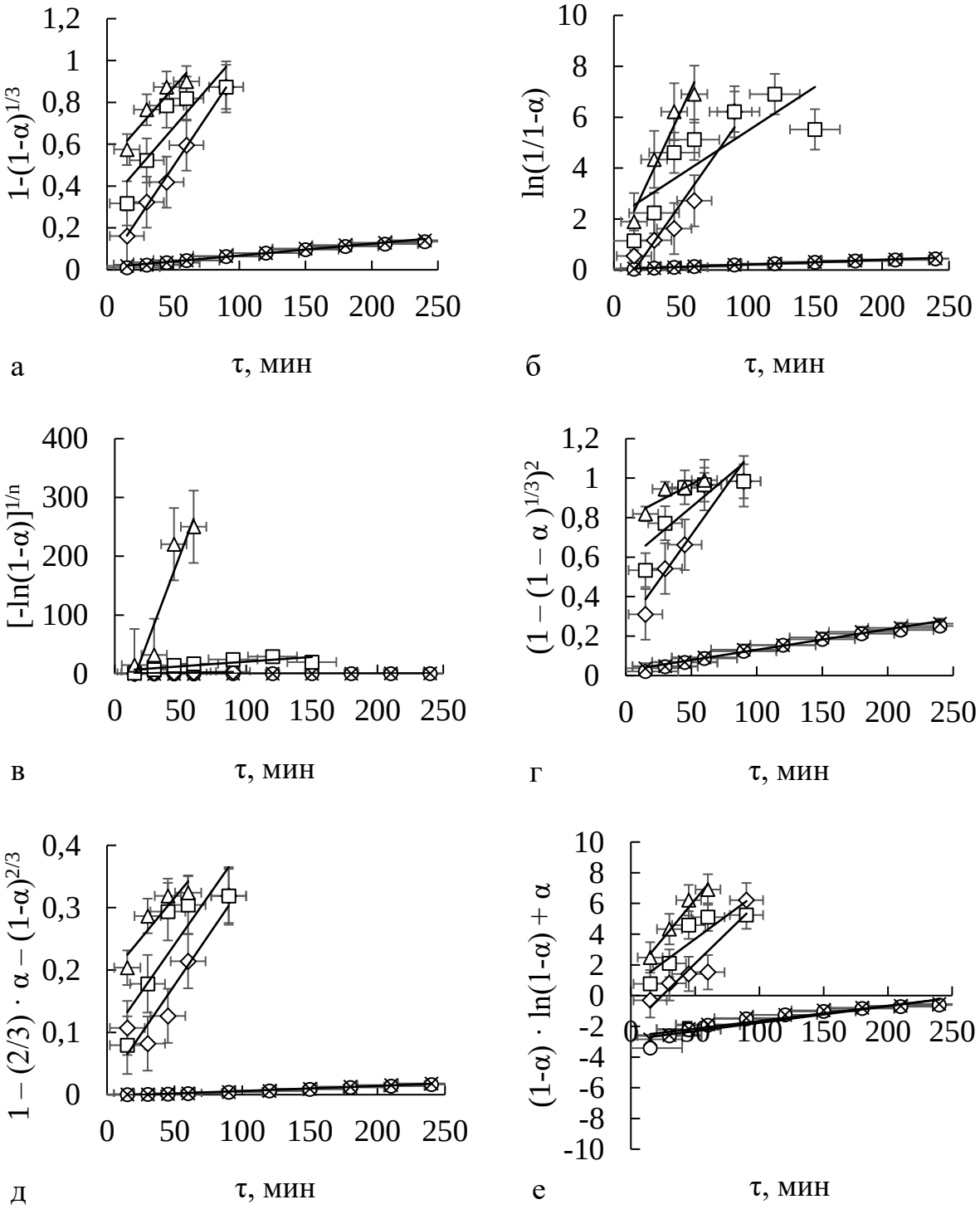


Рисунок 17 – Линеаризация интегральных кинетических кривых плавиково-сернокислотного выщелачивания тантала из Та-полупродукта в координатах моделей сжимающейся сферы (а), реакции первого порядка (б), Казеева–Ерофеева (в), Яндера (г), Гистлинга–Броунштейна (д), Праута–Томпкинса (е)

○ 30 ℃; × 40 ℃; ◊ 50 ℃; □ 70 ℃; △ 80 ℃

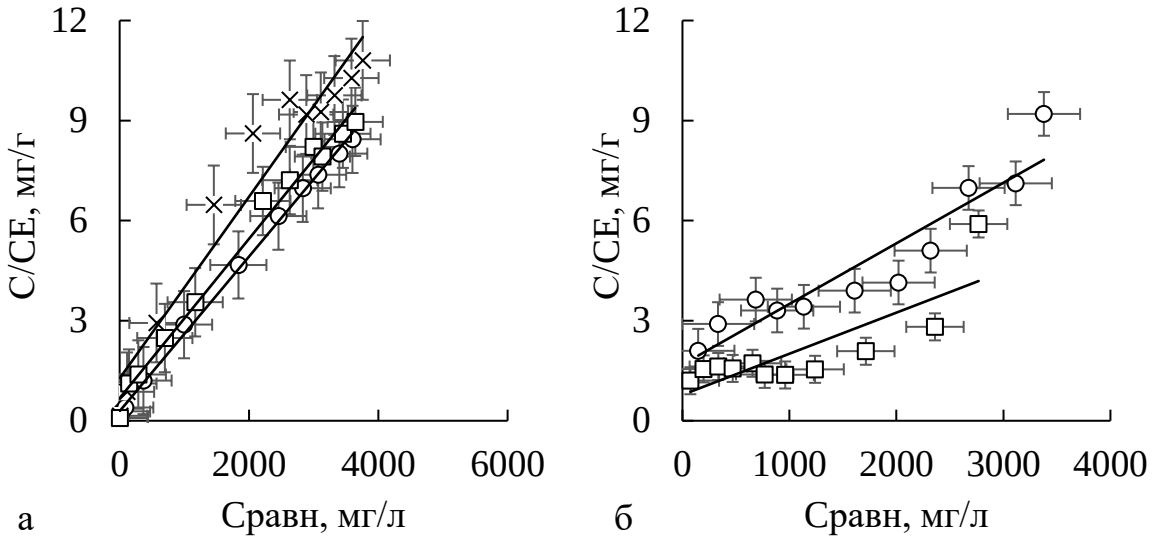


Рисунок 18 – Линеаризация изотерм сорбции тантала из плавиково-сернокислого раствора выщелачивания Та-полупродукта в координатах модели Ленгмюра

(а) ○ Lewatit K6367; □ ТВЭКС-ТБФ × VPA G 2.4

(б) импрегнат−октанол-1: ○ 20 мас. %; □ 50 мас. %; △ 70 мас. %

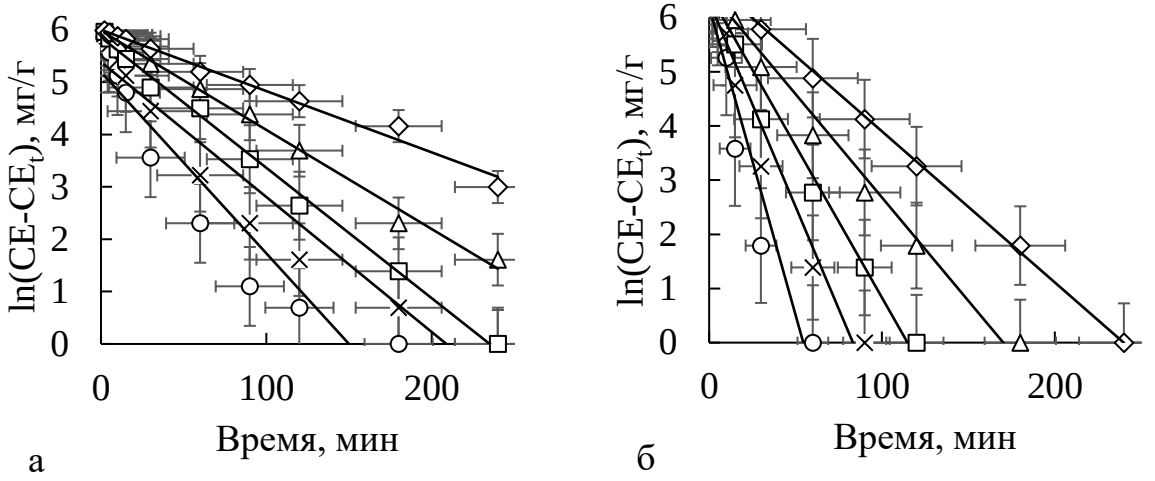


Рисунок 19 – Линеаризация интегральных кинетических кривых сорбции тантала из плавиково-сернокислотного раствора выщелачивания тантала в координатах модели псевдо-первого порядка, (а) Lewatit K6367,

(б) импрегнат−октанол-1 50 мас. %

◊ 30 ℃; △ 40 ℃; □ 50 ℃; × 60 ℃; ○ 70 ℃

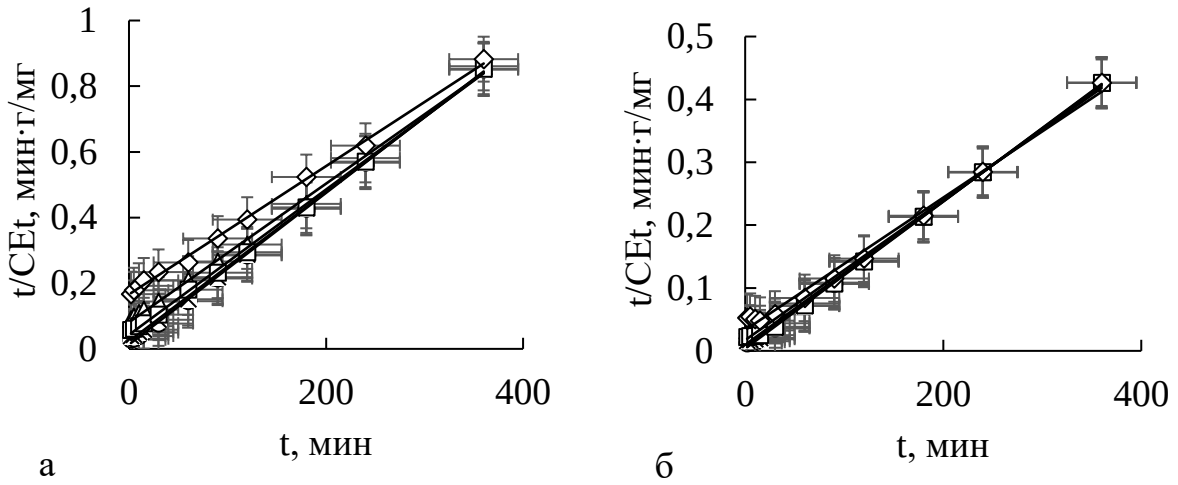


Рисунок 20 – Линеаризация интегральных кинетических кривых сорбции тантала из плавиково-сернокислотного раствора выщелачивания тантала в координатах модели псевдо-второго порядка, (а) Lewatit K6367,

(б) импрегнат−октанол-1 50 мас. %

◊ 30 ℃; △ 40 ℃; □ 50 ℃; × 60 ℃; ○ 70 ℃

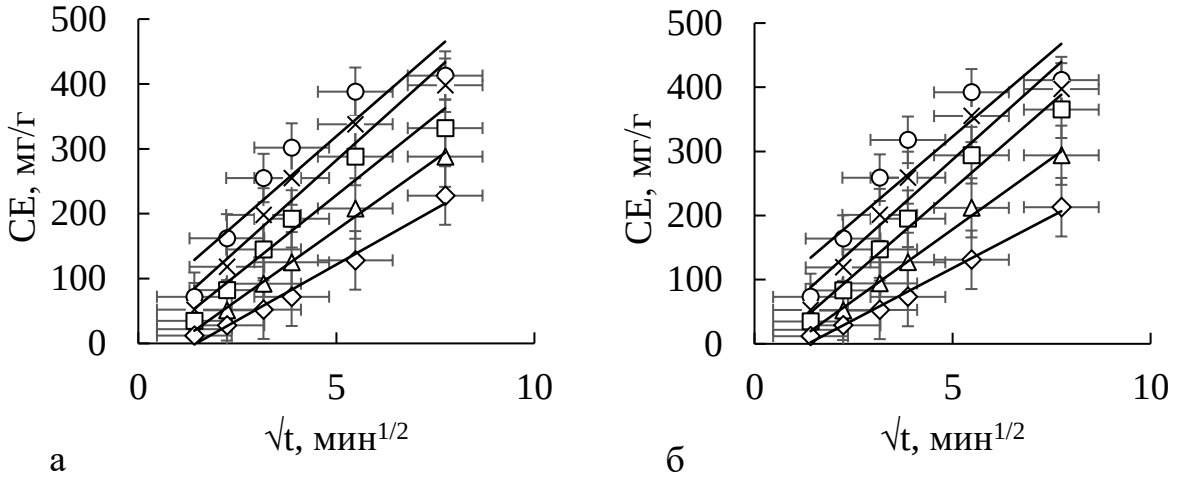


Рисунок 21 – Линеаризация интегральных кинетических кривых сорбции тантала из плавиково-сернокислотного раствора выщелачивания тантала в координатах модели Вебера-Морриса, (а) Lewatit K6367,

(б) импрегнат−октанол-1 50 мас. %

◊ 30 ℃; △ 40 ℃; □ 50 ℃; × 60 ℃; ○ 70 ℃

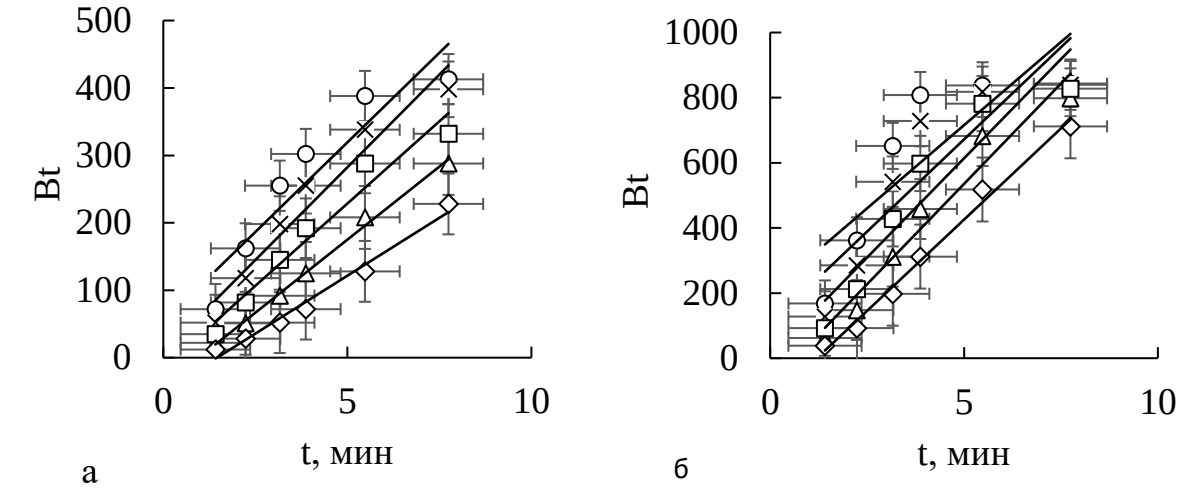


Рисунок 22 – Линеаризация интегральных кинетических кривых сорбции тантала из плавиково-сернокислотного раствора выщелачивания тантала в координатах модели Бойда-Адамса-Майерса, (а) Lewatit K6367,

(б) импрегнат − октанол-1 50 мас. %

◊ 30 ℃; △ 40 ℃; □ 50 ℃; × 60 ℃; ○ 70 ℃

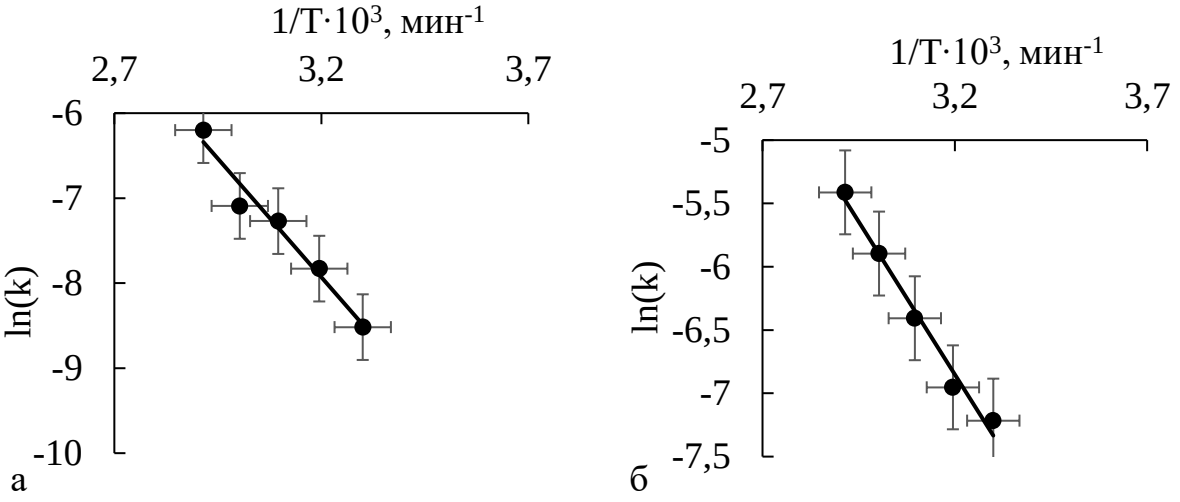


Рисунок 23 − Зависимость ln (K) от 1/T для сорбции тантала из плавиково-сернокислого раствора (а) Lewatit K6367, (б) импрегнат−октанол-1 50 мас. %

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

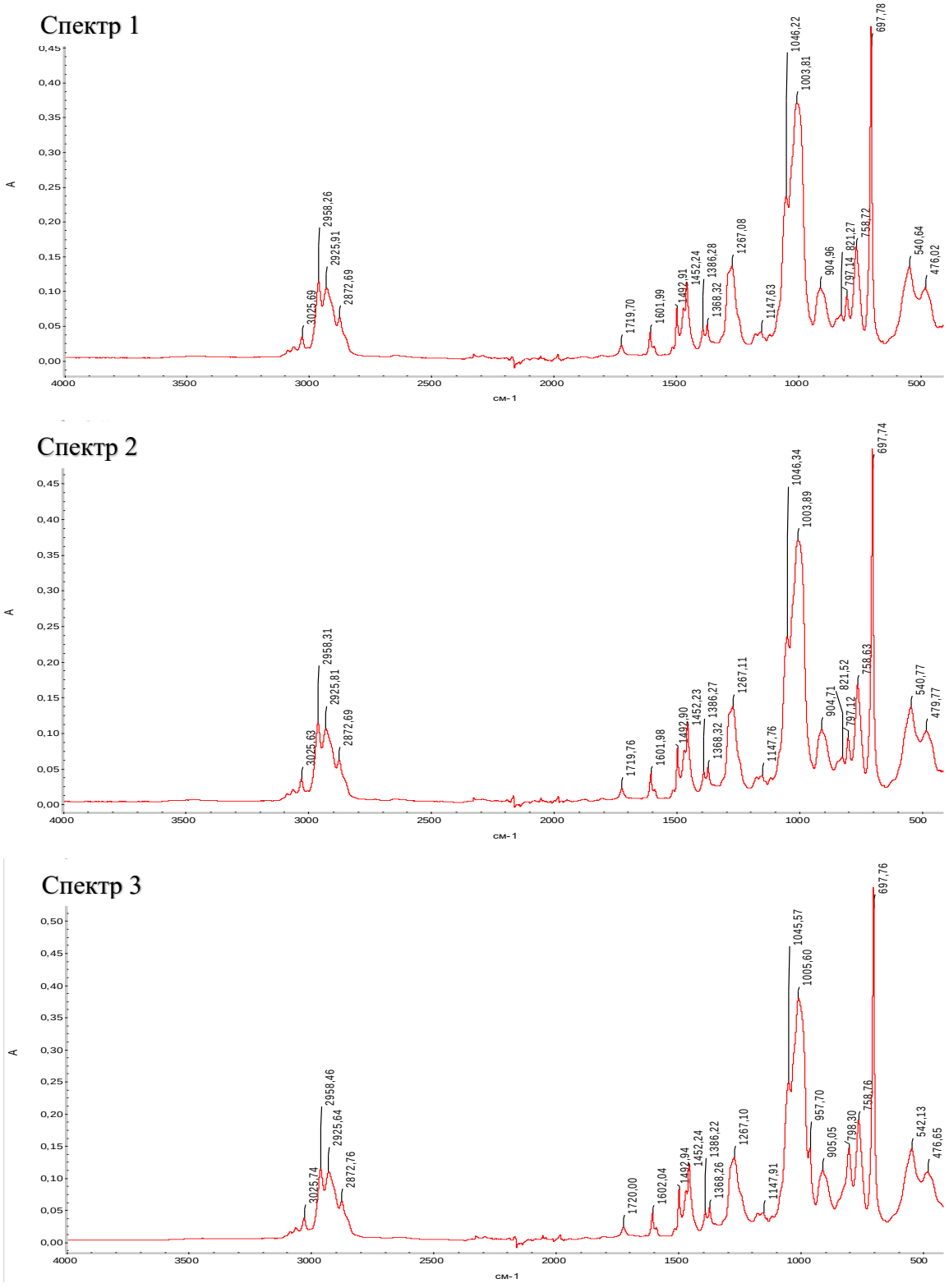


Рисунок 1 – ИК–спектры ТВЭКСа–Д2ЭГФК: спектр 1 − исходный сорбент, спектр 2 − сорбент после выдержки в фоновом растворе HCl (pH 1,5), спектр 3 − сорбент после контакта с солянокислым раствором, содержащим молибден

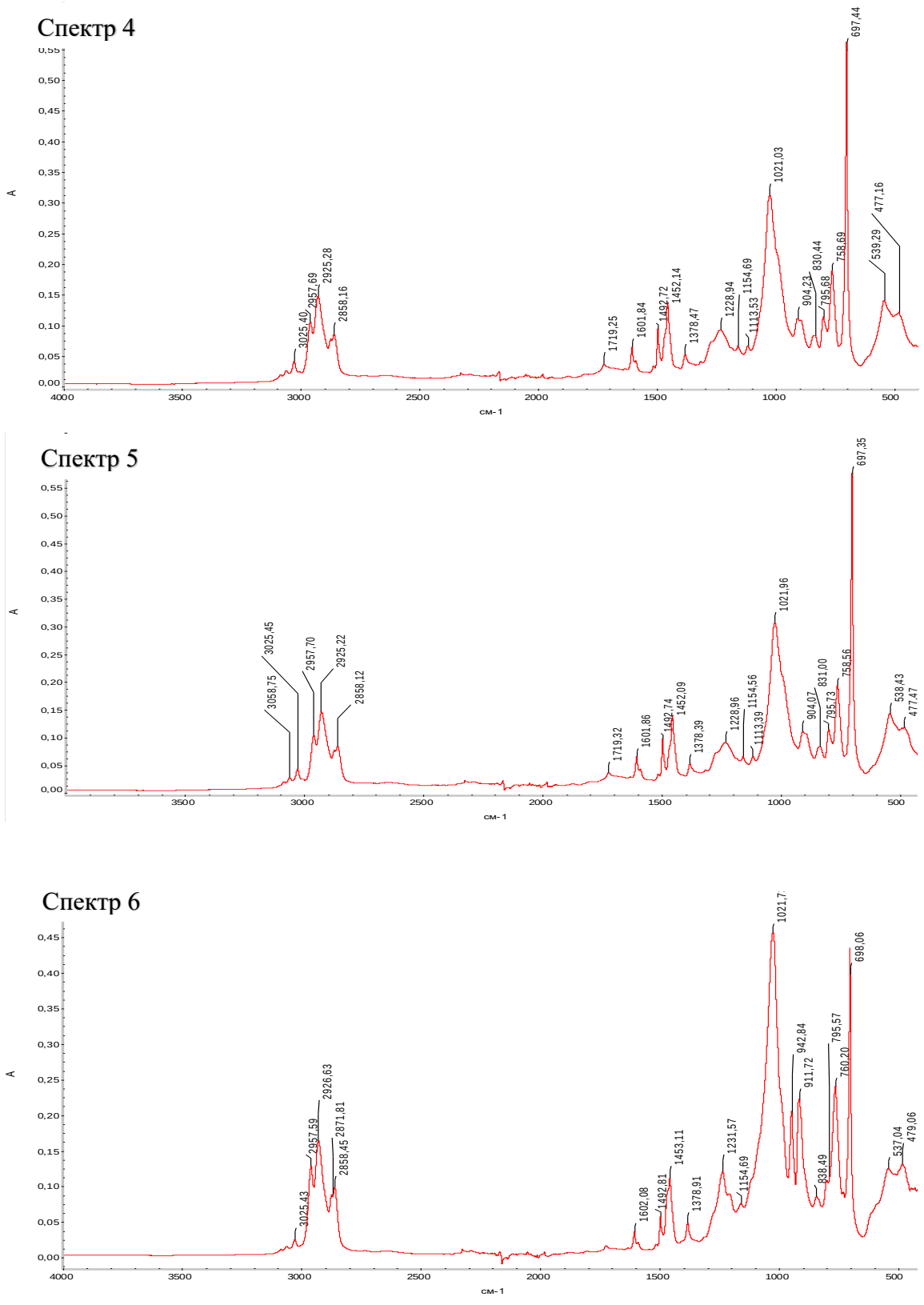


Рисунок 2 – ИК–спектры ТВЭКСа–Д2ЭГФК+ФОР: спектр 4 − исходный сорбент, спектр 5 − сорбент после выдержки в фоновом растворе HCl (pH 1,5), спектр 6 − сорбент после контакта с солянокислым раствором, содержащим молибден

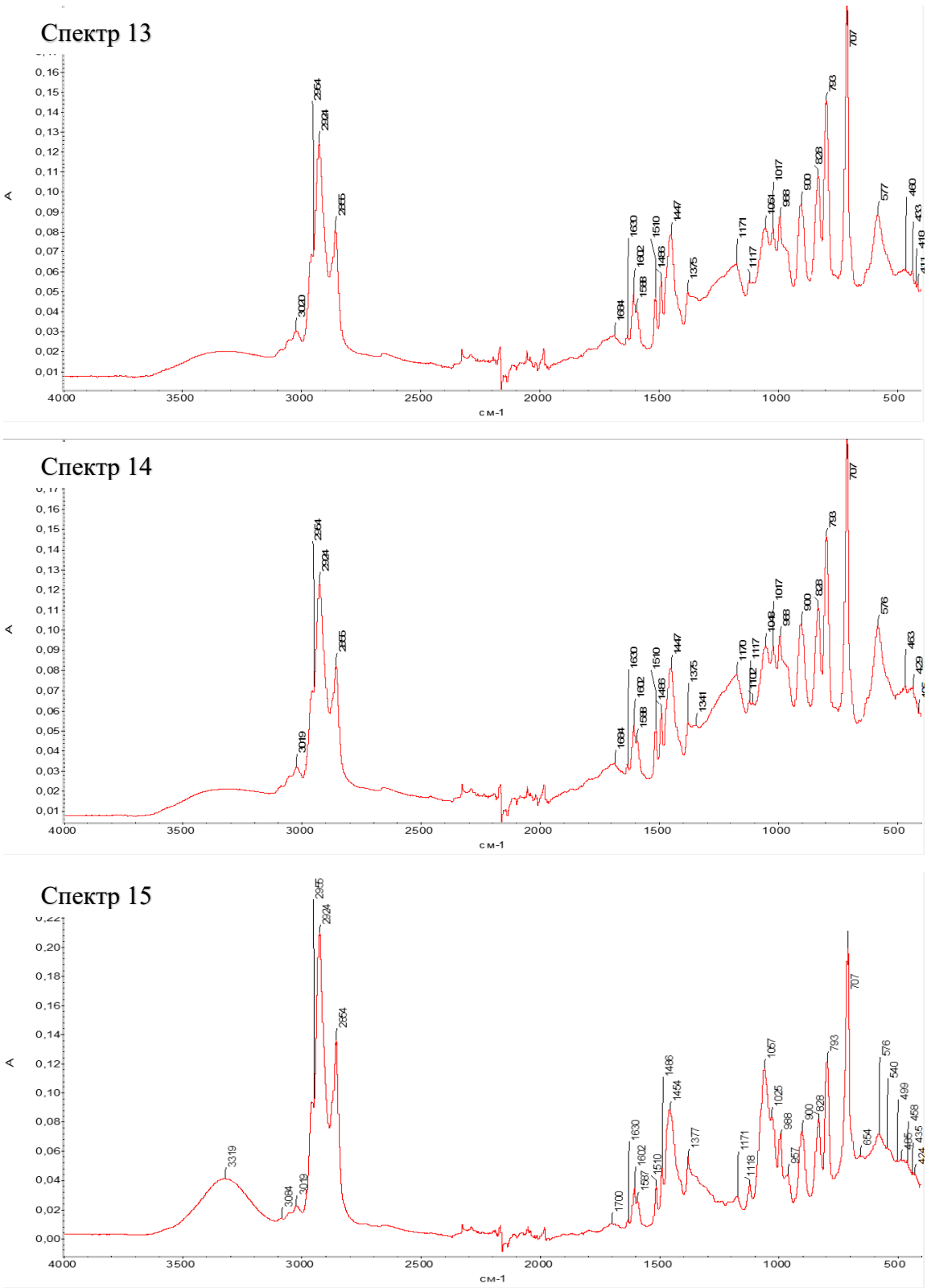


Рисунок 3 – ИК–спектры импрегната октанол-1: спектр 13 − исходный сорбент, спектр 14 − импрегнат− после выдержки в фоновом растворе 0,5 М HF + 1М H_2SO_4, спектр 15 − импрегнат− после контакта с плавиково-сернокислым раствором, содержащим тантал

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Таблица 1 – Содержание примесей в вольфрамовой кислоте по данным ICP–MS

Примесь	ГОСТ 2197–78, мас. %, не более	Содержание в продукте, мас. %
Fe	0,004	–
Al	0,002	0,001
Ca	0,006	–
Mo	0,02	0,011
As	0,01	–
P	0,005	–
S	0,005	–
Na	0,02	0,014
Si	0,005	0,003
K	0,01	–
Mg	0,005	–
Ni	0,002	–
Zn	0,004	–
Cu	0,002	–
C	0,05	–
Cl	0,25	–

Таблица 2 – Содержание примесей в MoO_3 по данным ICP–MS

Элемент	Содержание, мас. %	По ГОСТ 212–76 КМФ–2, мас. %
Mo	56	56
SiO2	< ПО	4
W	0,3	Не нормируется
K	0,7	Не нормируется
Na	0,8	Не нормируется
P	< ПО	0,02
As	< ПО	0,04
Cu	< ПО	0,4
Sn	< ПО	0,02
Sb	< ПО	Не нормируется

Таблица 3 − Содержание примесей в Ta_2O_5, полученном экстракционным методом по данным ICP–MS

Элемент	Содержание, ppm	По ТУ–48–4–408–78, ppm
Ta	основа	Основа
Ti	0,3	<1
Nb	< ПО	–
Cu	< ПО	–
Mg	< ПО	–
Ca	< ПО	–
Si	0,1	<10
Mn	< ПО	–
Fe	< ПО	<5
Al	< ПО	<5
Ni	< ПО	–
Co	< ПО	–
Zr	< ПО	–
Sn	< ПО	–
Cr	< ПО	–
Mo	< ПО	–
Pb	< ПО	–
V	< ПО	–
As	< ПО	–
Sb	< ПО	–
Bi	< ПО	–

Таблица 4 − Содержание примесей в пентаоксиде тантала полученном сорбционным методом по данным ICP–MS

Элемент	Содержание, мас. %	По ТУ–48–4–408–78, мас. %
1	2	3
Ta	Основа	Основа
K+Na	–	–
Ti	0,00006	<0,0001
Nb	< ПО	–

Продолжение таблицы 4.

1	2	3
Cu	< ПО	–
Zn	< ПО	–
Mg	< ПО	–
Ca	< ПО	–
Si	0,005	<0,01
Mn	< ПО	–
Fe	< ПО	<0,0005
Al	< ПО	<0,0005
Ni	< ПО	–
Co	< ПО	–
Zr	< ПО	–
Sn	< ПО	–
Cr	< ПО	–
Mo	< ПО	–
W	< ПО	–
Pb	< ПО	–
V	< ПО	–
As	< ПО	–
Sb	< ПО	–
Bi	< ПО	–

Таблица 5 – Содержание примесей в пентаоксиде тантала, полученном осадительным методом по данным ICP–MS

Элемент	Содержание, мас. %	По ТУ 1764–348–00545484–95, мас. %
1	2	3
Ta	Основа	Основа
K+Na	0,006	<0,01
Ti	0,010	<0,03
Nb	< ПО	<0,05
Cu	< ПО	–
Zn	< ПО	<0,004
Mg	< ПО	<0,004

Продолжение таблицы 5.

1	2	3
Ca	< ПО	<0,003
Si	0,008	<0,02
Mn	< ПО	<0,004
Fe	< ПО	<0,05
Al	< ПО	<0,004
Ni	< ПО	<0,015
Co	< ПО	<0,004
Zr	0,002	<0,004
Sn	< ПО	<0,005
Cr	< ПО	<0,008
Mo	< ПО	<0,005
W	< ПО	< 0,03
Pb	< ПО	–
V	< ПО	–
As	< ПО	–
Sb	< ПО	–
Bi	< ПО	–

ПРИЛОЖЕНИЕ 4



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2835950

СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТАНТАЛА ИМПРЕГНАТОМ ИЗ ФТОРИДНЫХ РАСТВОРОВ

Патентообладатель: ***Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева" (РХТУ им. Д.И. Менделеева) (RU)***

Авторы: ***Трошкина Ирина Дмитриевна (RU), Солодовников Максим Александрович (RU)***

Заявка № **2024116518**
Приоритет изобретения **15 июля 2024 г.**
Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации **06 марта 2025 г.**
Срок действия исключительного права
на изобретение истекает **15 июля 2044 г.**

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ
Сертификат 0692e7c1a63000b54f24016703bcca2026
Владелец Зубов Юрий Сергеевич
Действителен с 10.07.2024 по 03.10.2025

Ю.С. Зубов



ДИПЛОМ

НАГРАЖДАЕТСЯ

Солодовников
Максим
Александрович

за победу в открытом конкурсе молодых ученых на лучшую научно-исследовательскую работу, представляемую в рамках XX КОНФЕРЕНЦИИ МОЛОДЫХ НАУЧНЫХ СОТРУДНИКОВ И АСПИРАНТОВ "ФИЗИКО-ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ"

ДИРЕКТОР ИМЕТ РАН,
ЧЛ.-КОРР. РАН В.С. КОМЛЕВ

ПРЕДСЕДАТЕЛЬ СМУ ИМЕТ РАН,
К.Т.Н. М.А. ФЕДОТОВ

МОСКВА,
17-20 ОКТЯБРЯ 2023 Г.



ISTR2025

International Symposium on Technetium and Rhenium
Science and Utilisation

CERTIFICATE
of participation

СОЛОДОВНИКОВ МАКСИМ АЛЕКСАНДРОВИЧ

THE 12th INTERNATIONAL
SYMPOSIUM ON TECHNETIUM AND RHENIUM SCIENCE AND UTILIZATION
DEDICATED TO THE 100th ANNIVERSARY OF THE DISCOVERY OF RHENIUM

Chairman K.E.German

07.11.2025
DATE

Chairman I.D. Troshkina



КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР

ХТМ-2025 ИХТРЭМС КНЦ РАН

90-летие со дня рождения академика РАН В.Т. Калинникова

СЕРТИФИКАТ

Участника мастер-класса

Проведение открытого практического занятия для студентов технологического факультета и кафедры физики, биологии и инженерных технологий (специальность «Химия») Мурманского Арктического Университета «Месторождения редкоземельных элементов в мире и России, объемы их добычи и переработки»,

проведённого 28 ноября 2025 года в рамках XIX Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых, специалистов и студентов вузов «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий» - молодежной секции V Всероссийской конференции с международным участием «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов», посвященной 90-летию со дня рождения акад. РАН В.Т. Калинникова (24-28 ноября 2025 года)

выдан

Солодовникову Максиму Александровичу

Председатель конференции,
директор ИХТРЭМС КНЦ РАН,
акад. РАН — Тананаев И.Г.

Апатиты 2025



ФОСАГРО

ДИПЛОМ

ПОБЕДИТЕЛЯ ОТКРЫТОГО КОНКУРСА НА ПОЛУЧЕНИЕ СТИПЕНДИИ ИМЕНИ АКАДЕМИКА Н.П. ЛАВЕРОВА

Российский химико-технологической университет имени Д.И. Менделеева, на основании решения стипендиальной комиссии назначает стипендию имени академика Н.П. Лаверова в размере 25 000 рублей на период с 1 февраля 2026 года по 31 августа 2026 года

СОЛОДОВНИКОВУ
МАКСИМУ АЛЕКСАНДРОВИЧУ

Стипендия учреждена ПАО "ФосАгро" и назначается за высокие показатели в учебной, научно-исследовательской и (или) инновационной деятельности

Ректор РХТУ им. Д. И. Менделеева,
д.х.н., профессор — С. Н. Филатов

Генеральный директор ПАО «ФосАгро» — А.А. Гильгенберг

26 ФЕВРАЛЯ 2026



РХТУ им. Д. И. Менделеева

создано с
росмолодёжь
гранты

Сертификат участника

Международного конгресса молодых ученых
по химии и химической технологии 2024

НАГРАЖДАЕТСЯ

СОЛОДОВНИКОВ МАКСИМ АЛЕКСАНДРОВИЧ

ЗА УЧАСТИЕ
в секции №9 «Инженерная физическая химия»

Проректор по молодёжной политике,
воспитательной и социальной работе
РХТУ им. Д. И. Менделеева С.Н. Филатов



April 3-5

RAREMET 2024

The 3rd International Conference on Technologies, Properties and Applications of Rare Metals and Related Materials

GIREDMET
ROSATOM

CERTIFICATE

THE SAZHIN GIREDMET FEDERAL
STATE RESEARCH & DEVELOPMENT INSTITUTE OF RARE METAL INDUSTRY

do hereby acknowledge with apprecation that

Maksim Solodovnikov

has taken part in

The 3nd International Conference on Technologies, Properties and Applications of Rare Metals and Related Materials (RAREMET - 2024)

CHAIR OF THE RAREMET CONFERENCE

ANDREY I. GOLINEY