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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва 2026

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

Научный руководитель:	доктор технических наук, профессор **Трошкина Ирина Дмитриевна,** профессор кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»
Официальные оппоненты:	доктор химических наук Герман Константин Эдуардович, заведующий лабораторией химии технеция федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук кандидат химических наук Семенов Александр Александрович, главный эксперт научно-исследовательского отделения разработки технологии и оборудования специальных неядерных материалов и изотопной продукции акционерного общества «Высокотехнологический научно-исследовательского института неорганических материалов им. академика А.А. Бочвара
Ведущая организация:	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» (ФГАОУ ВО НИТУ «МИСИС»)

Защита состоится « 03 » декабря 2026 г. 12:00 часов на заседании диссертационного совета РХТУ 2.6.04 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (125480 г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1) в конференц-зале имени академика В.А. Легасова ИМСЭН-ИФХ.

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

Автореферат диссертации разослан «__» _____ г.

Ученый секретарь диссертационного совета
РХТУ 2.6.04. кандидат технических наук М.А. Вартанян

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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.

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

Литературный обзор (глава 1) содержит критический анализ современных пирометаллургических, комбинированных пиро-гидрометаллургических, электрохимических и гидрометаллургических методов переработки отходов рений-никелевых суперсплавов. Особое внимание уделено извлечению вольфрама, молибдена и тантала из полупродуктов (анодных шламов и кеков выщелачивания). Показано, что традиционные технологии в большинстве случаев ориентированы на селективное извлечение нескольких металлов и не обеспечивают комплексной переработки W-Mo-Ta-полупродуктов с высоким выходом всех ценных компонентов.

В методической части (глава 2) дана характеристика используемых материалов и реактивов, описаны основные методики проведения анализов и исследований, приведены уравнения для математической обработки экспериментальных данных по выщелачиванию, экстракции и сорбции. Для изучения физико-химических характеристик W-Mo-Ta-полупродукта применяли методы рентгенофазового анализа («D8 Advance», (Bruker, США)) в сочетании со сканирующей электронной микроскопией («JSM–5900LV» (Jeol, Япония), оснащённый энергодисперсионной приставкой). Анализ вольфрама, молибдена и тантала в модельных растворах осуществляли фотометрическим методом с использованием концентрационного фотоэлектрического фотометра КФК−3М (Россия), в продуктивных − методом ICP−MS (масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Thermo XSERIES 2 ICP-MS (Thermo Scientific Inc., США). Концентрацию кислоты определяли с помощью потенциометра «Иономер универсальный ЭВ−74» или pH-метра «SevenEasy pH» (компания «Mettler Toledo»). ИК-спектры сорбентов снимали с использованием ИК-Фурье спектрометра Nicolet 380 (Thermo Scientific, США) в области 4000−400 $см^{-1}$. Насыщение полимерной матрицы октанолом-1 контролировали методом синхронного термического анализа (ДСК/ТГ) с использованием прибора Netzsch STA 449 F3 Jupiter (Germany).

Для сорбции молибдена и тантала применяли материалы различного типа, основные характеристики которых представлены в таблицах 1−2.

Таблица 1 – Характеристики сорбентов

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-}

Таблица 2 – Характеристики ТВЭКСов и импрегната

Параметры	ТВЭКС			Импрегнат
	Д2ЭГФК	Д2ЭГФК+ ФОР	ТБФ	Октанол-1
Производитель	«ВНИИХТ»			РХТУ им. Д.И. Менделеева
Функциональная группа	$(R)_2P(=O)OH$	$(R)_2P(=O)OH + R^1R^2R^3P=O$	$(R)_3P=O$	$C_8H_{17}OH$
Матрица	Сшитый полистирол			
Структура	Макропористая			
Содержание экстрагента, %	20	20/30	55	20−70
Размер гранул, мм	0,3–1,6	0,5–1,0	1,0–1,5	0,3−0,8

В главе 3 изучены процессы подготовки и спекания W-Mo-Ta-полупродукта. Определены его элементный и фазовый состав (рисунок 1, таблицы 3−4).

Таблица 3 − 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

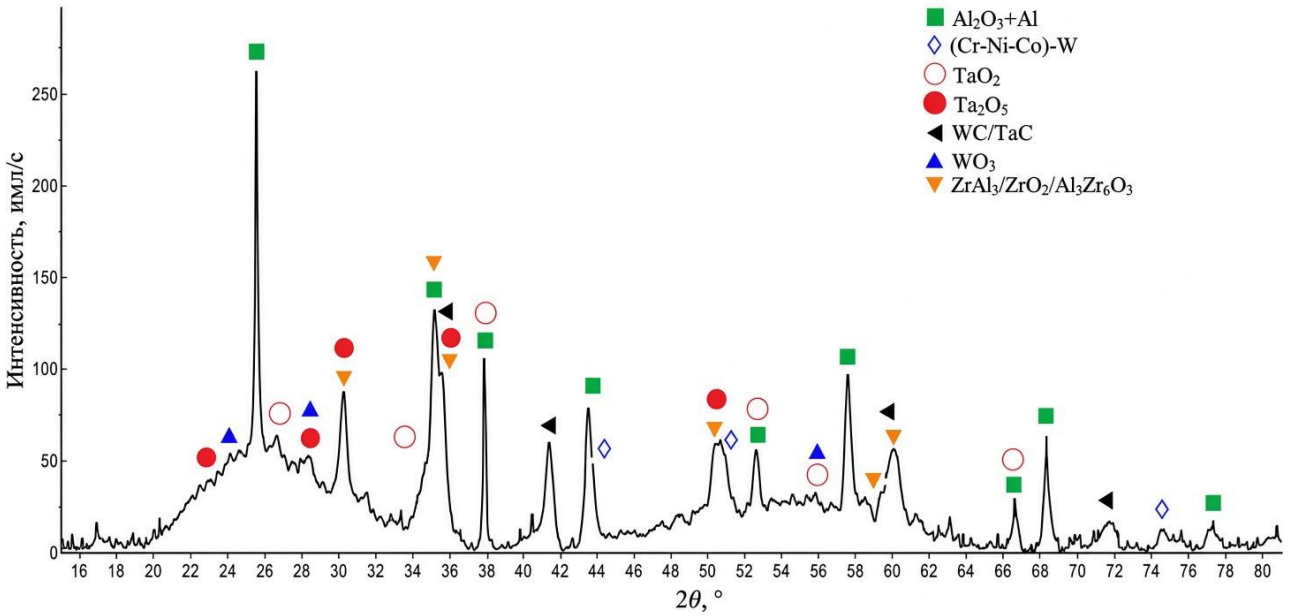


Рисунок 1 − Дифрактограмма усредненного образца W-Mo-Ta-полупродукта

Таблица 4 − Расчетное содержание основных W-Mo-Ta-содержащих фаз фракций 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	–
+0,5	18,6	–	2,3	4,8	–	0,8	13,2	–	0,6	5,2

Наиболее обогащённой вольфрамом является фракция (−0,1 мм), где содержание WO_3 достигает максимума 18,6 мас. %, а также Ta_2O_5 (13,2 мас. %) и TaO_2 (5,2 мас. %). Во фракции (–0,2+0,1 мм) наблюдается максимальная концентрация Ta_2O_5 (17,7 мас. %) и присутствуют карбидные фазы WC и TaC. Крупная фракция (+0,5 мм) характеризуется более низким содержанием WO_3 и преобладанием оксидов тантала, что указывает на устойчивость танталсодержащих фаз к измельчению.

Проведено предварительное солянокислое выщелачивание цветных металлов, титана и циркония из W-Mo-Ta-полупродукта (рисунки 2−3).

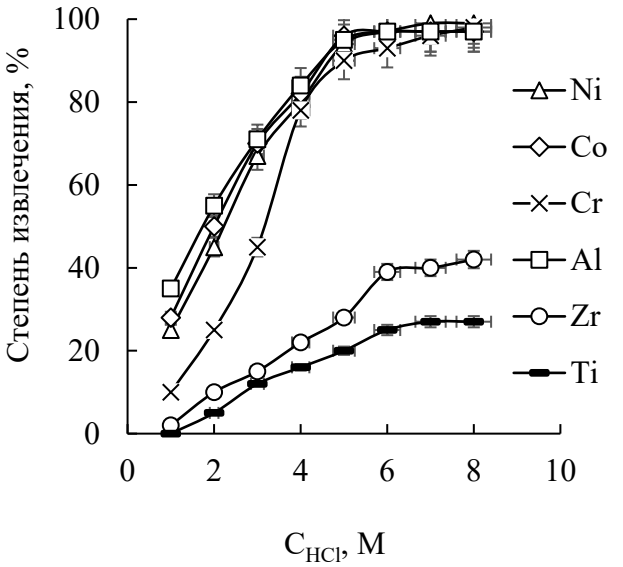


Рисунок 2 − Влияние концентрации соляной кислоты на степень извлечения цветных металлов, титана и циркония

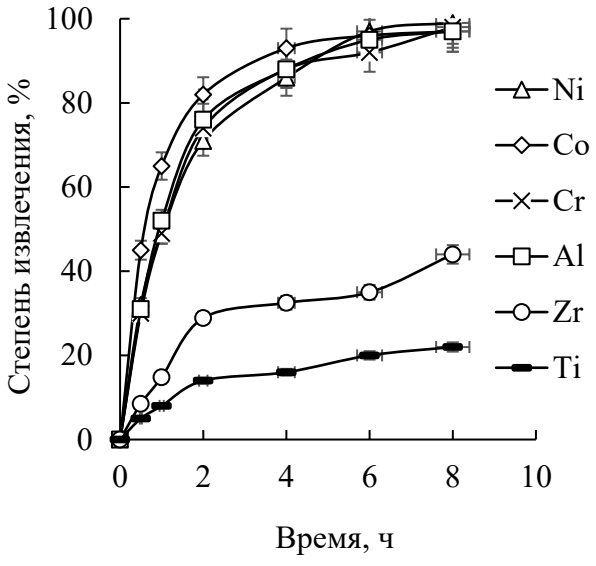


Рисунок 3 − Кинетические кривые солянокислого выщелачивания цветных металлов, титана и циркония

Степень извлечения Ni, Co, Cr и Al растёт с увеличением концентрации HCl, достигая максимума при концентрации 6 М. Из рисунка 3 видно, что степень выщелачивания Ni, Co, Cr и Al достигает плато (>95 %) через 6 ч.

Исследованы условия последующего спекания полупродукта с гидроксидом и карбонатом натрия, а также с $NaNO_2$ и $NaNO_3$. Продолжительность нагрева до температуры

спекания − 1 ч, выдержки − 1 ч. Подобраны оптимальные температура и соотношение фаз проведения процесса (рисунок 4): с гидроксидом натрия − оптимальное соотношение W-Mo-Ta-полупродукт : NaOH − 1 : 3 (г : г), температура 500 °С, с карбонатом натрия − W-Mo-Ta-полупродукт : Na_2CO_3 − 1 : 2 (г : г), температура 900 °С, с карбонатом натрия и добавками окислителей − W-Mo-Ta-полупродукт : Na_2CO_3 : $NaNO_2$/$NaNO_3$ − 1 : 2 : 0,5 (г : г), температура 700 °С).

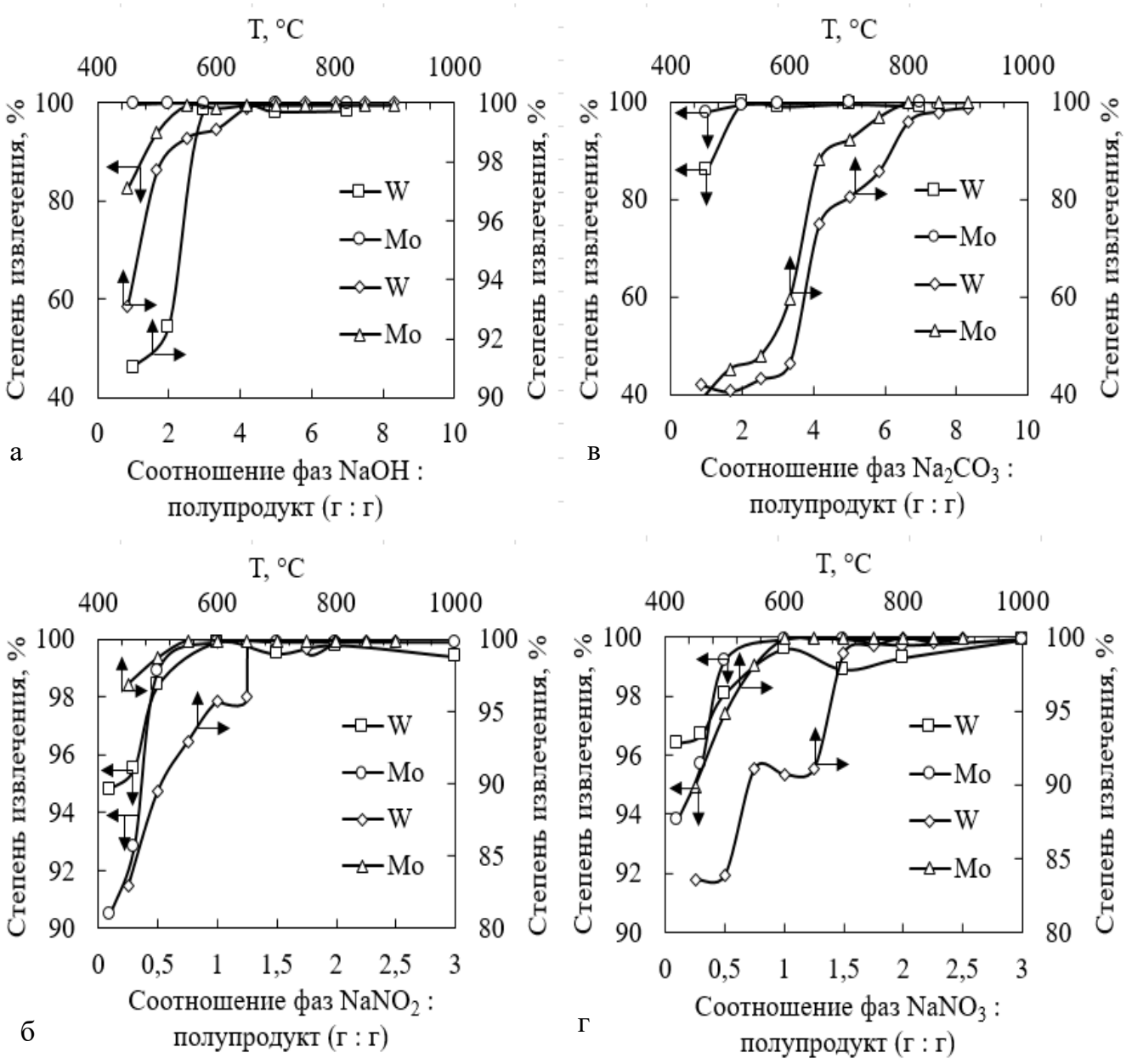


Рисунок 4 − Зависимость степени извлечения от температуры и соотношения фаз W-Mo-Ta-полупродукт : NaOH (а), Na_2CO_3 (б), $NaNO_2$ (2 Na_2CO_3 const) (в), $NaNO_3$ (2 Na_2CO_3 const) (г)

Наиболее перспективным для реализации является спекание W-Mo-Ta-полупродукта с карбонатом натрия и добавками нитрата натрия в массовом соотношении 1 : 2 : 0,5 соответственно, при 700 °С.

В главе 4 изучены кинетические закономерности водного выщелачивания вольфрама и молибдена спеков, полученных при спекании с щелочными реагентами (рисунок 5).

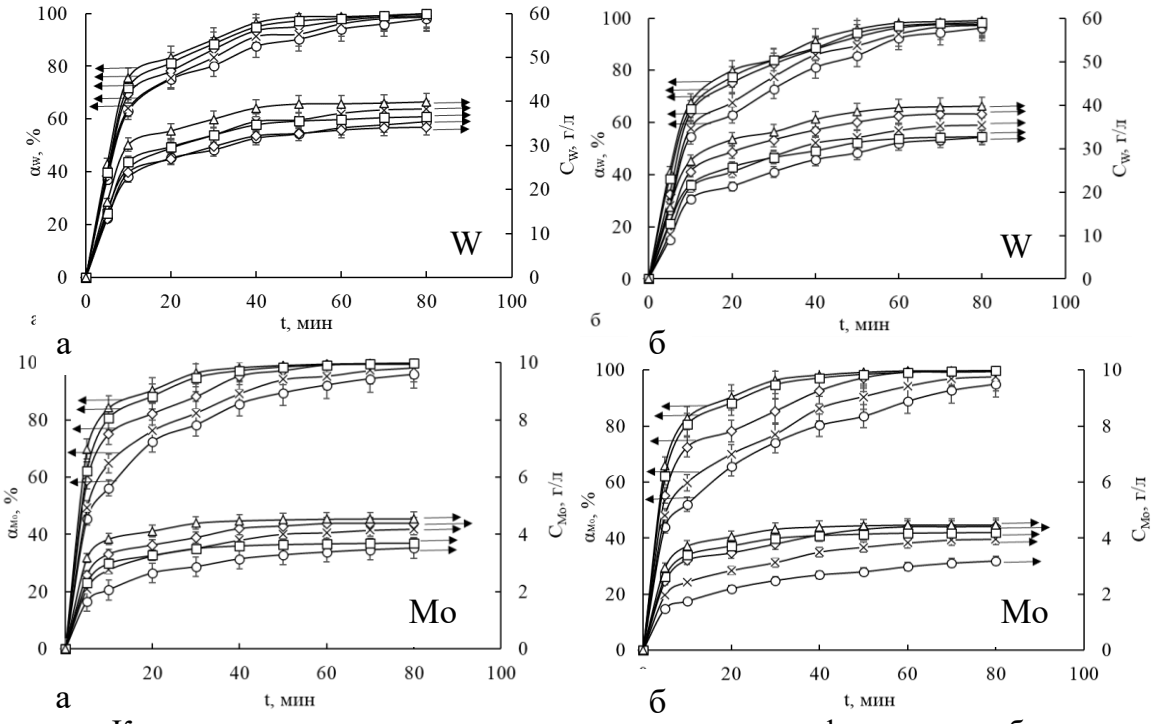


Рисунок 5 – Кинетические кривые водного выщелачивания вольфрама и молибдена из спека полупродукта с NaOH (а) и Na_2CO_3 (б) при температурах:
○ 20 °С; × 30 °С; ◊ 60 °С; □ 80 °С; △ 90 °С

Проведена математическая обработка кинетических кривых по моделям Яндера, Гистлинга-Броунштейна и Праута-Томпкинса. Значения E_a (4,0–7,6 кДж/моль), рассчитанные с использованием констант скорости, полученных по модели Яндера, указывают на протекание процесса выщелачивания для обоих случаев в диффузионной области − через слой продуктов реакции внутри спека.

Термодинамический анализ водного выщелачивания W-Mo-Ta полупродукта показал, что процесс термодинамически выгоден при температурах 20–90 °С ($\Delta G° < 0$), с увеличением движущей силы при нагревании ($\Delta G°$ Na_2WO_4 от –10,0 до –14,8 кДж/моль, Na_2MoO_4 от –11,8 до –16,6 кДж/моль), разница $\Delta G°$ составляет 1,8–2,8 кДж/моль, процесс эндотермичен ($\Delta H°$ +10,0 и +8,3 кДж/моль) и сопровождается ростом энтропии (+68 Дж/(моль·К)) за счёт разрушения кристаллической решётки и гидратации ионов.

Оптимизированы условия выщелачивания, предварительно окисленного в воздушной среде при 800 °С полупродукта растворами гидроксида натрия различной концентрации, изучены кинетические закономерности процесса (рисунок 6).

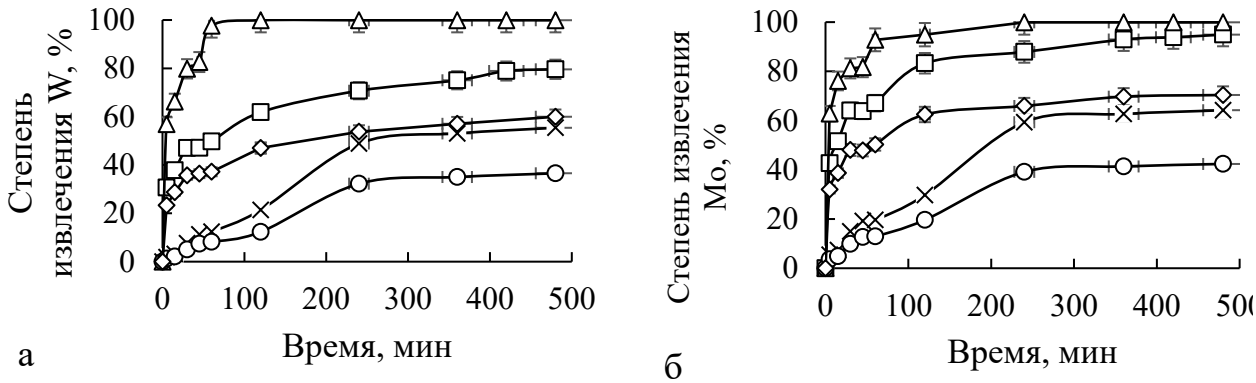


Рисунок 6 – Интегральные кинетические кривые выщелачивания вольфрама (а) и молибдена (б) из окисленного полупродукта раствором гидроксида натрия 200 г/л,
соотношение фаз Т : Ж – 1 :10 (г : мл): ○ 20 °С; × 40 °С; ◊ 60 °С; □ 80 °С; △ 120 °С

Установлено, что при выщелачивании окисленного полупродукта раствором NaOH (200 г/л, Т : Ж – 1 : 10 (г : мл) достигается извлечение вольфрама и молибдена >99 % при 120 °С за 3–4 ч.

Оптимизированы условия очистки W-Mo-содержащего раствора от кремния путем нейтрализации его соляной кислотой до pH 7−7,5. Изучены кинетические показатели процесса осаждения H_2SiO_3 (рисунок 7). Проведено селективное солянокислое осаждение вольфрамовой кислоты и последующая ее аммиачная очистка от остатков кремния. Полученный продукт удовлетворяет требованиям ГОСТ 2197–78 (рисунок 8).

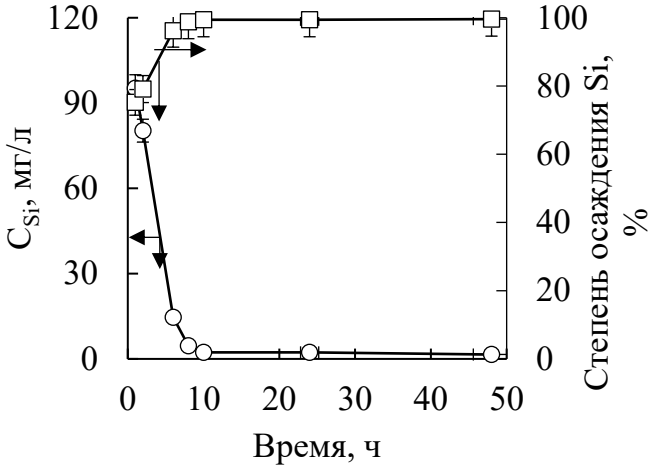


Рисунок 7 − Зависимость степени осаждения кремния от времени протекания процесса

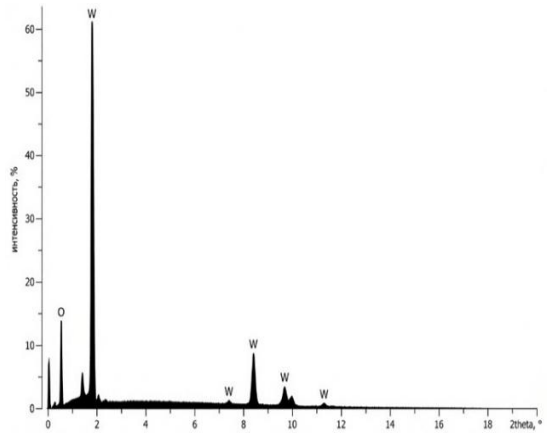


Рисунок 8 – Энергодисперсионный спектр образца вольфрамовой кислоты

Предложен сорбционный способ извлечения молибдена из маточных солянокислых растворов с использованием фосфорсодержащих ТВЭКСов. Методом переменных объемов получены изотермы сорбции Mo (рисунок 9).

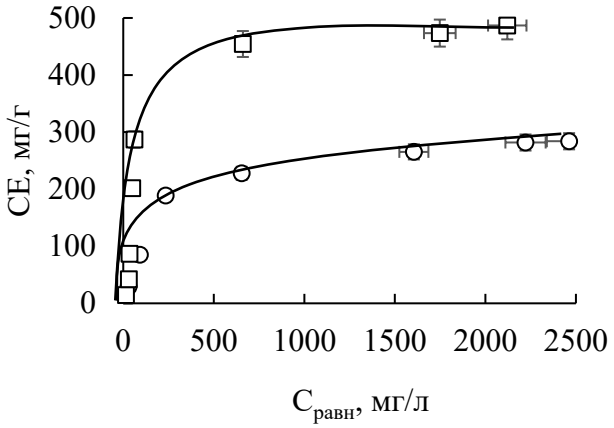


Рисунок 9 − Изотермы сорбции молибдена из солянокислого маточного раствора осаждения вольфрамовой кислоты
○ ТВЭКС–Д2ЭГФК;
□ ТВЭКС–Д2ЭГФК+ФОР

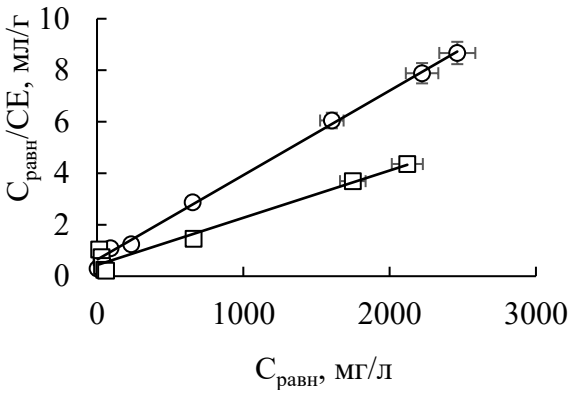


Рисунок 10 – Линеаризация изотерм сорбции молибдена в координатах модели Ленгмюра
○ ТВЭКС–Д2ЭГФК;
□ ТВЭКС–Д2ЭГФК+ФОР

Наибольшие равновесные сорбционные емкости достигаются при использовании ТВЭКСа–Д2ЭГФК+ФОР (487 мг/г) в солянокислой среде.

Линеаризация изотерм в координатах уравнения Ленгмюра (рисунок 10) позволила рассчитать константы Ленгмюра и максимальную сорбционную емкость (таблица 5).

Таблица 5 − Емкостные характеристики сорбции молибдена из солянокислого маточного раствора осаждения вольфрамовой кислоты (pH 1,5) по модели Ленгмюра

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

Методом ИК−спектроскопии подтвержден механизм взаимодействия ионов молибдена с функциональными группами материалов:

ТВЭКС−Д2ЭГФК

Механизм − катионный обмен:

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

где L − депротонированная форма Д2ЭГФК.

ТВЭКС−Д2ЭГФК+ФОР

Основная реакция на Д2ЭГФК, дополнительно фосфиноксид сольватирует нейтральную форму − H_2MoO_4:

$$H_2MoO_4 + 2\ R_1R_2R_3P{=}O \rightleftharpoons (R_1R_2R_3P{=}O)_2 \cdot H_2MoO_4.$$

Для десорбции Mo из ТВЭКСов использовали растворы NH_4OH (таблица 6).

Таблица 6 – Зависимость степени десорбции молибдена с ТВЭКСов от концентрации элюента

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 характеристик четырёх исследованных ТВЭКСов был выбран наиболее эффективный материал − ТВЭКС–Д2ЭГФК + ФОР.

Из аммиачного элюата, полученного после десорбции молибдена из ТВЭКСа–Д2ЭГФК + ФОР 7 М раствором NH_4OH, осаждали парамолибдат аммония с последующим прокаливанием его до триоксида молибдена. Полученный продукт удовлетворяет требованиям ГОСТ 212-76 (КМФ–2).

В главе 5 проведено сравнительное изучение методов извлечения тантала из Та-полупродукта (рисунок 11), образующегося после выщелачивания вольфрама и молибдена из спеков W-Mo-Та-полупродукта с щелочными реагентами.

Степень извлечения тантала достигает максимума при расходе 40 % HF 1,10 мл/г, оптимальный расход 96 % H_2SO_4 − 2,3-2,7 мл/г.

Получены кинетические кривые выщелачивания тантала из Та-полупродукта смесью плавиковой и серной кислот (рисунок 12).

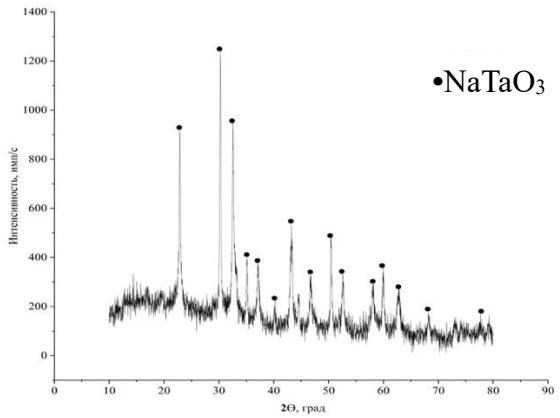


Рисунок 11 − Дифрактограмма усредненного образца Та-полупродукта

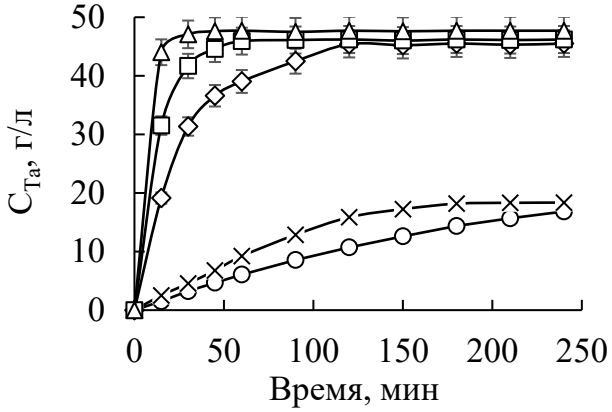


Рисунок 12 – Кинетические кривые плавиково-сернокислотного выщелачивания Та-полупродукта
Т, °С:○ 30; × 40; ◊ 50; □ 70; △ 80

Увеличение температуры приводит к снижению времени выхода процесса на равновесие. Для установления лимитирующей стадии выщелачивания тантала кинетические данные были обработаны с привлечением математических моделей (таблица 7).

Таблица 7 – Константы скорости кислотного выщелачивания тантала из Та-полупродукта, полученные по кинетическим 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
30 °С						
1,8±0,2	0,9918	0,55±0,06	0,9932	0,17±0,02	0,93	0,9959
40 °С						
2,9±0,30	0,9698	0,86±0,09	0,9901	0,33±0,03	0,82	0,9279
50 °С						
6,1±0,60	0,9273	1,5±0,20	0,9961	3,5±0,40	0,90	0,6633
70 °С						
18,7±2,0	0,6505	1,6±0,20	0,7963	12±1,00	0,57	0,5515
80 °С						
22,6±2,3	0,9480	0,82±0,08	0,8972	74±7,40	0,35	0,8793

Величина энергии активации E_a, рассчитанная с использованием констант модели сжимающейся сферы, − 44,8 кДж/моль, что указывает на лимитирование процесса химической реакцией.

Сопоставлены три метода извлечения тантала из плавиково-сернокислого раствора выщелачивания Та-полупродукта (таблица 8): экстракционный, сорбционный и осадительный.

Таблица 8 – Состав плавиково-сернокислого раствора выщелачивания Та-полупродукта

C_{Ta}, г/л	C_{Ti}, г/л	C_{Zr}, г/л	C_{Si}, г/л	C_{HF}, г/л	C_{H2SO4}, г/л
44,6	9,1	0,17	0,2	42,0	264,6

Экстракционное извлечение тантала

В качестве экстрагентов использовали октанол-1 и метилизобутилкетон (МИБК). Оба реагента показали высокую экстракционную способность: максимальная ёмкость составила 148,8 г/л Та для октанола-1 и 179,4 г/л Та для МИБК (рисунок 13).

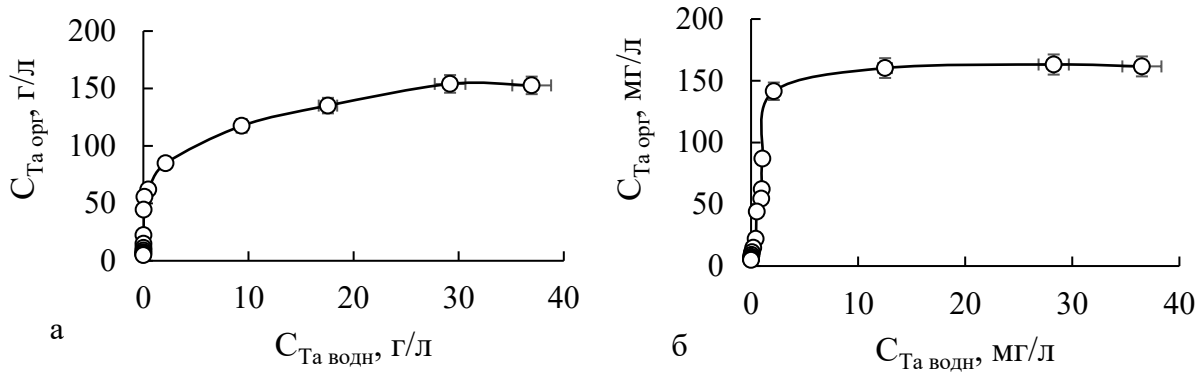


Рисунок 13 – Изотермы экстракции тантала октанолом-1 (а) и МИБК (б) из плавиково–сернокислого раствора выщелачивания Та-полупродукта

Реэкстракция тантала водой при соотношении фаз О : В – 1 : 3 (мл : мл) обеспечивает степень реэкстракции 99,1 % за одну ступень. Октанол-1 предпочтительнее благодаря значительно более высокой температуре вспышки (81 °С в сравнении с 14 °С), низкой летучести и минимальным потерям.

Полученный после реэкстракции, аммиачного осаждения и прокаливания пентаоксид тантала соответствует требованиям ТУ 48-4-408-78.

Сорбционное извлечение тантала

Исходный плавиково-сернокислый раствор (таблица 8) разбавляли в 10 раз и проводили корректировку кислотности до оптимального состава: 0,5 М HF + 1 М H_2SO_4 (C_{Ta} = 4,46 г/л). Такой состав обеспечивает преобладание хорошо сорбируемой формы гексафторотанталат-аниона $[TaF_6]^-$.

Проведено сравнительное изучение сорбционных характеристик ионообменных смол, ТВЭКСа-ТБФ и импрегната на основе октанола-1 с содержанием экстрагента 20, 50 и 70 мас. % (рисунок 14).

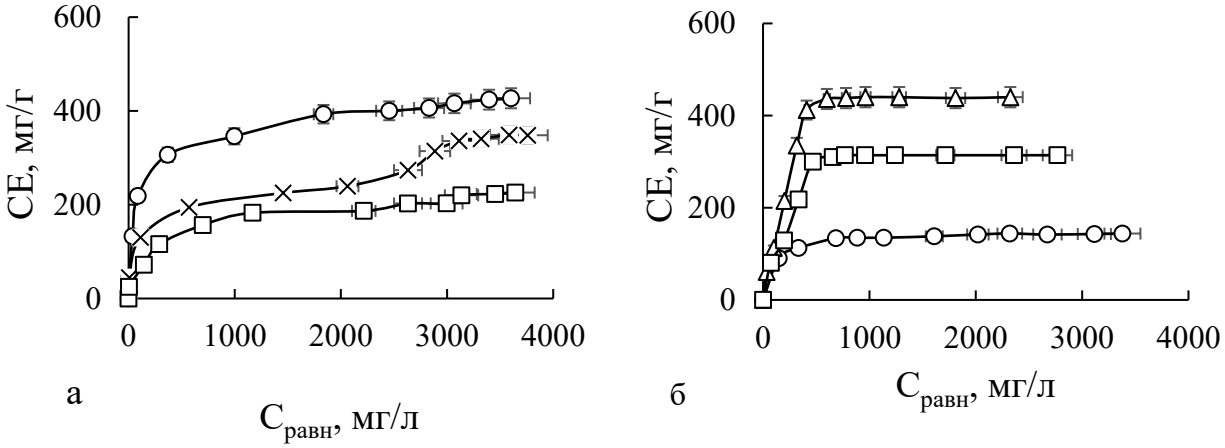


Рисунок 14 − Изотермы сорбции тантала из плавиково-сернокислого раствора выщелачивания Та-полупродукта

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

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

Максимальная равновесная сорбционная ёмкость по танталу достигнута при использовании импрегната−октанол-1 (70 мас. %) − 440 мг/г.

Кинетические кривые сорбции тантала на импрегнате−октанол-1 (50 мас. %) описываются моделью псевдо-второго порядка (R^2 0,995–0,999). Энергия активации составила 40,1 кДж/моль.

Полученный после десорбции, аммиачного осаждения и прокаливания пентаоксид тантала соответствует требованиям ТУ 48-4-408-78.

Изучена кинетика насыщения пористой матрицы Поролас-Т октанолом-1 (рисунок 15). Максимальная степень насыщения (78,0 мас. %) достигается за 330 минут. Кинетическая кривая насыщения описывается моделью Вебера-Морриса (R^2 0,9894) с константой скорости пропитки k – $(5,2\pm0,5)\cdot10^{-3}$ мин$^{-0,5}$ (рисунок 16).

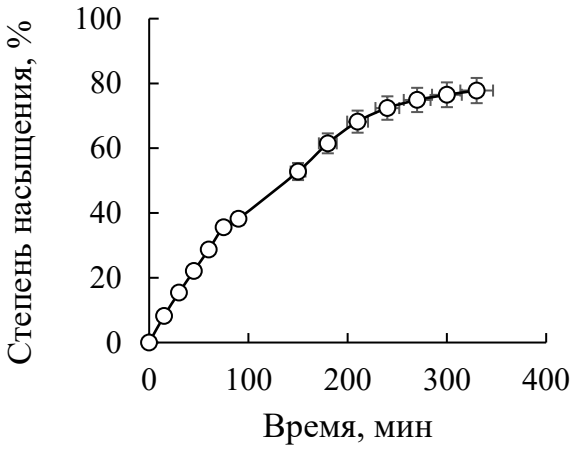


Рисунок 15 – Кинетическая кривая насыщения матрицы Поролас-Т октанолом-1

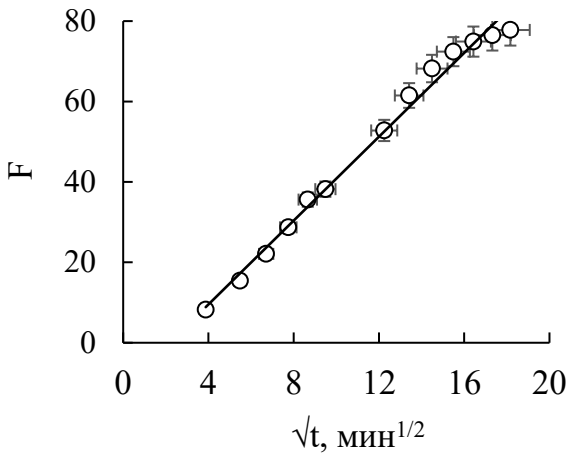


Рисунок 16 − Линеаризация кинетической кривой насыщения в координатах модели Вебера-Морриса

Для изучения устойчивости импрегната−октанол-1 (50 мас. %) проводили 10 циклов сорбции, промывки и десорбции (таблица 9).

Таблица 9 − 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

На основании данных (таблица 9) сделан вывод, что суммарные потери октанола-1 за 10 циклов не превышают ~ 10 мас. %.

Осадительное извлечение

Осаждение тантала проводили в виде гептафтортанталата калия. При использовании в качестве осадителя KF в стехиометрическом избытке 1,8 и температуре 45 °С степень осаждения тантала достигает 97,8 % при относительно низком соосаждении примесей Ti, Zr, Si (рисунок 17).

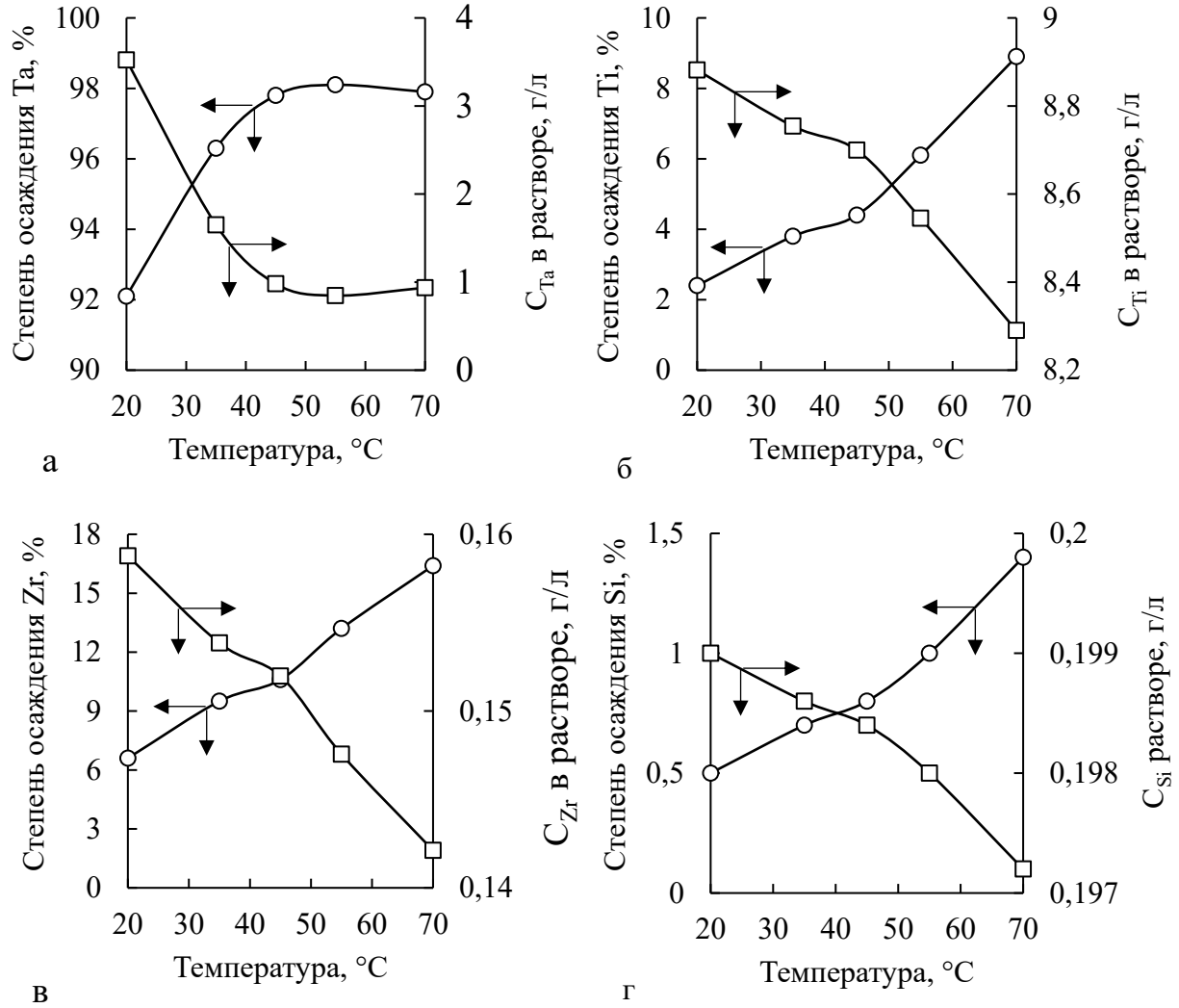


Рисунок 17 − Влияние температуры процесса на извлечение (а) тантала, (б) титана, (в) циркония и (г) кремния в осадок

После перекристаллизации и аммиачного осаждения получен Ta_2O_5, соответствующий требованиям ТУ 1764-348-00545484-95.

В главе 6 разработана принципиальная технологическая схема процесса (рисунок 18). Выполнены укрупнённые лабораторные испытания технологии. Проведена технико-экономическая оценка стадий извлечения вольфрама, молибдена и тантала. Сорбционный вариант с использованием импрегната−октанол-1 (50 мас. %) признан наиболее эффективным: обеспечивает максимальную прибыль на 1 т полупродукта − 6,17 млн руб.

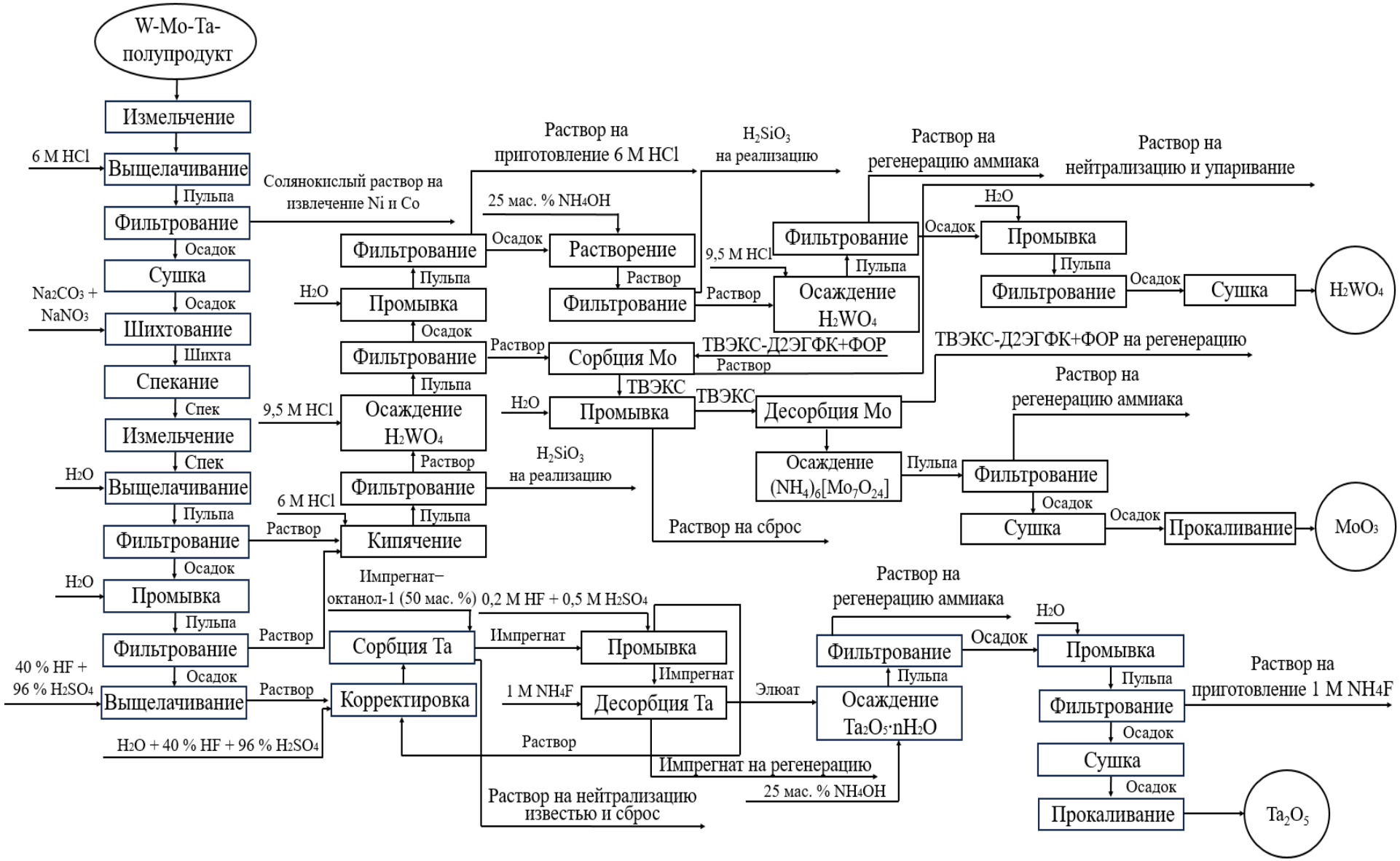


Рисунок 18 − Принципиальная технологическая схема переработки W-Mo-Ta-полупродукта

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе разработана технология извлечения вольфрама, молибдена и тантала из полупродукта, образующегося при переработке отходов рений-никелевого суперсплава, с получением товарных продуктов.

Выводы:

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 ÷ 10,4)·10^{-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 – 4,0·10^{-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±0,5)·10^{-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)·10^{-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

Полученные результаты по выбору и апробации бинарного ТВЭКСа−Д2ЭГФК+ФОР и импрегната−октанол-1 (50 мас. %) для извлечения молибдена и тантала, соответственно, позволяют рекомендовать эти материалы для извлечения Mo и Ta из W-Mo-Ta-содержащего полупродукта комплексной переработки рений-никелевого суперсплава.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ:

Публикации в изданиях, индексируемых в международных базах данных:

1. Тарганов И.Е., Солодовников М.А., Трошкина И.Д. Окислительное выщелачивание рения из шлифотходов ренийсодержащих суперсплавов // Известия вузов. Цветная металлургия. 2023. Т. 29, №5. С. 25-33. 10.17073/0021-3438-2023-5-25-33. (CAS).

(Targanov I.E., Solodovnikov M.A., Troshkina I.D. Oxidative leaching of rhenium from grinding waste of rhenium-containing superalloys // Non-ferrous metallurgy. 2023. Vol. 29, No 5. P. 25–33. DOI: 10.17073/0021-3438-2023-5-25-33).

2. Солодовников М.А., Трошкина И.Д. Извлечение вольфрама из полупродукта комплексной переработки отходов ренийсодержащих суперсплавов // Цветные металлы. 2025. № 7. С. 45–53. DOI: 10.17580/tsm.2025.07.07. (Scopus).

3. Solodovnikov M., Troshkina I. Recovery of tantalum from a semi-product of the comprehensive processing of waste from a rhenium-containing nickel-based superalloy // Open Chemical Engineering Journal. 2025. Vol. 19. P. e187412314231893142318 9. DOI: 10.2174/0118741231423189314231 89. (Scopus).

4. 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. DOI: 10.1016/j.hydromet.2026.106768. (Scopus).

Патент:

1. Патент № 2835950 Российская Федерация. Способ извлечения тантала импрегнатом из фторидных растворов: № 2024116518: заявл. 15 июля 2024: опубл. 06 марта 2025. Бюл. № 7 / Трошкина И.Д., Солодовников М.А.; заявитель РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Публичные доклады на международных и российских научных мероприятиях:

1. Тарганов И.Е., Трошкина И.Д., Полькин В.Э., Солодовников М.А. Химическое растворение шлифотходов ренийсодержащих никелевых суперсплавов // 1-я Международная научно-практическая конференция «Редкие металлы и материалы на их основе», посвященная памяти академика Н.П. Сажина (РЕДМЕТ-2021): Сборник тезисов. Москва, 9–10 декабря 2021 г. М.: АО «Гиредмет» им. Н.П. Сажина, 2021. С. 147–148.

2. Солодовников М.А., Трошкина И.Д. Изучение кинетики сорбции Mo(VI) из солянокислых растворов, образующихся при переработке шлифотходов рений-никелевого суперсплава, на различных носителях // Физикохимия-2022. 2022. С. 103–104.

3. Солодовников М.А., Трошкина И.Д. Кинетика водного выщелачивания вольфрама из спека полупродукта комплексной переработки шлифотходов рений-никелевого суперсплава // 2-я Международная научно-практическая конференция «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение», посвященная памяти академика Н.П. Сажина (РЕДМЕТ-2022): Сборник тезисов. Москва, 23–25 ноября 2022 г. М.: АО «Гиредмет» им. Н.П. Сажина, 2022. С. 82–83.

4. Тарганов И.Е., Гакиев А.Л., Солодовников М.А., Трошкина И.Д. Сорбционное извлечение никеля из растворов выщелачивания ренийсодержащих шлифотходов // Успехи в химии и химической технологии. 2022. Т. 36, № 9 (258). С. 67–68.

5. Солодовников М.А., Трошкина И.Д. Кинетика водного выщелачивания вольфрама из спека полупродукта комплексной переработки шлифотходов рений-никелевого суперсплава // Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение: Сборник статей. 2023. С. 77–80.

6. Солодовников М.А., Трошкина И.Д. Исследование кинетики выщелачивания вольфрама из полупродукта переработки суперсплава на основе никеля // Актуальные проблемы создания и использования высоких технологий переработки минерально-сырьевых ресурсов Узбекистана: материалы Международной научно-технической конференции. Ташкент. 2023. С. 384–385.

7. Солодовников М.А. Кинетика водного выщелачивания молибдена из спека полупродукта комплексной переработки шлифотходов рений-никелевого суперсплава // XX Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов

«Физико-химия и технология неорганических материалов». Москва, 17–20 октября 2023 г. С. 333–334.

8. Солодовников М.А., Трошкина И.Д. Извлечение тантала из полупродукта комплексной переработки рений-никелевого суперсплава // 3-я Международная научно-практическая конференция «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение», посвященная памяти академика Н.П. Сажина (РЕДМЕТ-2024): Сборник тезисов. Москва, 3–5 апреля 2024 г. М.: АО «Гиредмет» им. Н.П. Сажина, 2024. С. 57–58.

9. Солодовников М.А., Трошкина И.Д. Сорбционное извлечение тантала из сульфатно-фторидных растворов комплексной переработки рений-никелевого суперсплава // Успехи в химии и химической технологии. 2024. Т. XXXVIII, № 10 (289). С. 45–47.

10. Солодовников М.А., Трошкина И.Д. Сорбция ионов тантала из фторидно-сульфатных растворов выщелачивания отходов рений-никелевого суперсплава // Материалы Международной научно-практической конференции «Перспективы, инновационные решения и актуальные проблемы в химической промышленности». Алмалык, 25–26 октября 2024 г. С. 33.

11. Солодовников М.А., Бардыш А.В., Трошкина И.Д. Сорбция тантала из сульфатно-фторидного раствора переработки шлифотходов рений-никелевого суперсплава // Ионообменные материалы в сорбционных, хроматографических и мембранных процессах – ИОНИТЫ-2025: Материалы XVI Всероссийской конференции с международным участием. Воронеж, 19–21 ноября 2025 г. Воронеж, 2025. С. 158–160.

12. Солодовников М.А., Трошкина И.Д. Сорбционное извлечение тантала из сульфатно-фторидных растворов выщелачивания отходов рений-никелевого суперсплава // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 4. С. 142–149. DOI: 10.37614/2949-1215.2025.16.4.027.

13. Солодовников М.А., Сигитов С.Р., Трошкина И.Д. Извлечение молибдена из полупродукта комплексной переработки рений-никелевого суперсплава // Успехи в химии и химической технологии. 2025. Т. XXXIX, № 8 (292). С. 95–98.

14. Solodovnikov M.A., Borchaninova A.O., Sigitov S.R., Troshkina I.D. Kinetics of aqueous leaching of tantalum from the sintered semi-product of complex processing of rhenium-nickel superalloy waste // The 12th International Symposium on Technetium and Rhenium – Science and Utilization. Moscow, 6–7 November 2025. M.: Publishing house "Granitsa", 2025. P. 78–80.

15. Solodovnikov M.A., Sigitov S.R., Troshkina I.D. Sorption of molybdenum from hydrochloric acid solutions of rhenium-nickel superalloy waste processing // The 12th International Symposium on Technetium and Rhenium – Science and Utilization. Moscow, 6–7 November 2025. M.: Publishing house "Granitsa", 2025. P. 76–77.

16. Солодовников М.А., Трошкина И.Д. Извлечение вольфрама и молибдена из полупродукта комплексной переработки отходов рений-никелевого суперсплава // Международный конгресс по редким металлам, материалам и технологиям «РЕДМЕТ-2026»: Сборник тезисов. Москва, 20–22 мая 2026 г. М.: АО «Гиредмет» им. Н.П. Сажина, 2026. С. 231–232.