

Ірина Підручна, магістрант

Веніамін Соловійов, завідувач кафедри фізики, проф.

Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка

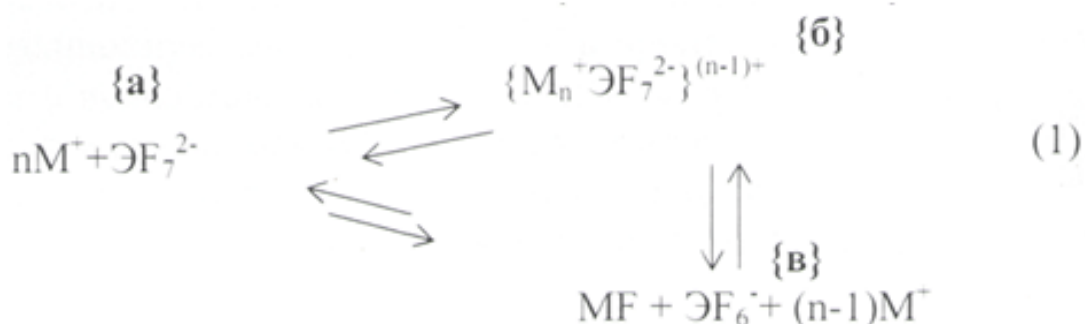
ШЛЯХОМ ТЕОРЕТИЧНОГО МОДЕЛЮВАННЯ ДОСЛІДЖЕННЯ РЕСУРСОЗБЕРІГАЮЧОГО ЗАСОБУ ВИЛУЧЕННЯ ЦІННОЇ СИРОВИНИ З ВІДХОДІВ ВИРОБНИЦТВА ПРИ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНІЙ СЕЛЕКТИВНІЙ ЕКСТРАКЦІЇ НІОБІЮ І ТАНТАЛУ

Карбіди ніобію і танталу є одними з найбільш важливих твердосплавних та каталітично активних сполук.

Для виділення сполук ніобію і танталу із руд і концентратів, та при переробці відходів твердих сплавів, зазвичай застосовують метод розкладання в різних кислотах, який є екологічно небезпечним у зв'язку із токсичністю застосовуваних реагентів, який має вузькі області застосування, орієнтовані на певну групу марок твердого сплаву. В якості альтернативного методу може бути запропонована високотемпературна селективна екстракція в неагресивних сольових розплавах [1,2].

Існуючі в даний час модельні уявлення про механізм формування електрохімічно активних частинок (ЕАЧ) і багатоелектронних процесів відновлення в іонних розплавах, що містять аніони NbF_7^{2-} та TaF_7^{2-} (що є основними структурними частинками іонного розплаву), засновані лише на обробці результатів електрохімічних досліджень і носять феноменологічний характер. Тому для визначення природи ЕАЧ, і умов реалізації багатоелектронних процесів на межі електрод-електроліт, представляється доцільним використовувати сучасні квантово-хімічні методи, що дозволяють на електронному рівні моделювати процес формування і електровідновлення ЕАЧ.

Оскільки в іонних розплавах в найбільш повному вигляді реалізуються кислотно-основні взаємодії доцільно звернутися до модельної схеми катіон-аніонної взаємодії, яка передбачає зміну кислотно-основних властивостей середовища щодо вибраних аніонів послідовним введенням у розплав катіонів різного типу :



де Э = Nb, Ta; $M = K^+$; Na^+ ; Li^+ ; m- заряд катіона, n- порядок реакції по катіону.

Таким чином, кислотно-основна реакція може протікати за двома альтернативними механізмами, що призводить або до утворення полікоординаційних систем (катіонізованих аніонів), або до руйнування аніонів як безпосередньо під дією надлишку катіонів розплаву, так і через стадію утворення катіонізованих частинок, які мають дуже короткий час життя.

Моделювання процесів взаємодії катіонів з аніонами NbF_7^{2-} і TaF_7^{2-} проводилося шляхом неемпіричних розрахунків взаємодій $\text{nM}^{m+} \dots \text{F}_7^{2-}$ з використанням пакетів програм GAMESS/Firefly в рамках методу ССП МО ЛКАО у базисі гаусових функцій з частковим врахуванням енергії кореляції. Проведені розрахунки взаємодій $\text{nM}^{m+} \dots \text{F}_7^{2-}$ показали можливість утворення в об'ємі розплаву, при наявності надлишку сильнополярізуючих катіонів, катіонізованих частинок виду $\{\text{nM}^{m+}[\text{F}_7]^{2-}\}^{(mn-2)+}$ внаслідок катіон-аніонної взаємодії в об'ємі розплаву по механізму (б). При "насиченні" катіонами першої сольватної оболонки аніона, пріоритетною стає дисоціація аніона під дією надлишку катіонів розплаву вздовж координати реакції (в).

Порівняння величин активаційних бар'єрів δ , які визначаються за різницею повних енергій відновленої форми ЕАЧ в сідловій точці потенціальної поверхні (E_{1e}) і в початковому стані (Е), показало істотний вплив кислотно-основних властивостей середовища на реакційну здатність ЕАЧ, вказуючи на перевагу електровідновлення частинок $\{\text{nM}^{m+}[\text{F}_7]^{2-}\}^{(mn-2)+}$ в порівнянні з безпосереднім відновленням аніона. При цьому ефект зниження величини δ , посилюється як по мірі зростання питомого заряду катіона, так і зі збільшенням координаційного числа для катіонів одного сорту.

Таким чином, проведені квантово-хімічні розрахунки дозволяють зробити висновок, що процес формування ЕАЧ в хлоридних розплавах, що містять аніони NbF_7^{2-} і TaF_7^{2-} відбувається через стадію утворення катіонізованих аніонів виду $\{\text{nM}^{m+}[\text{F}_7]^{2-}\}^{(mn-2)+}$ згідно з модельною схемою (1) внаслідок кислотно-основної взаємодії з наступним їх відновленням. Отримані результати створюють передумови для потенційної можливості прогнозування впливу кислотно-основних властивостей електроліту на процес утворення і реакційну здатність ЕАЧ в процесах електровідновлення.

Література:

1. Соловьев В.В., Габ А.И., Мальшев В.В. Ресурсосберегающий способ экстракции ниобия из вольфрамowych руд и концентратов // Новые технологии.-2003.- № 2 (3).- С.96-98.
2. Onischenko V. Okologische und ressourcenschonende Methode zum Recycling von Wolframschrott. Niob-Kobaltkarbid Cermets und Extraktion von Wolfram und Niob sus Konzentraten/ V. Onischenko , V.Soloviev, L. Solianyk, V. Malyshev//Materials Science & Engineering Technology.-2016.-№9- P.852-857.