

Срмоленко І.Ю., Ведь М.В., Сахненко М.Д., Андрощук Д.С.

**ОПТИМІЗАЦІЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБЛЕННЯ
ВОЛЬФРАМВМІСНИХ ПСЕВДОСПЛАВІВ**

Через високу собівартість та відсутність родовищ, що містять вольфрам, виробництво вольфрамових матеріалів в Україні потребує нових джерел постачання. Для виробництва твердих сплавів в цих умовах одним з найважливіших джерел сировини є кусковий брухт вольфрамвмісних псевдосплавів (групи ВК, ТК, ТТК, МС) і вольфрамової проволочки. Однак, підвищена міцність та стійкість цих матеріалів значно ускладнює їх переробку. Зазвичай перероблення твердосплавного брукту здійснюють гідрометалургійним способом, методом окиснення і хлорування [1]. Переробка ускладнюється високим вмістом других металів і взаємним впливом складових псевдосплавів на технологічний процес. Використання електрохімічних технологій дозволяє при високих показниках вилучення компонентів істотно спростити технологічну схему й апаратурне оформлення процесу, скоротити тривалість переробки вторинних відходів і поліпшити екологічні показники.

Основними чинниками електрохімічного перероблення вольфрамвмісних псевдосплавів, є склад електроліту і режими електролізу. Складність перероблення псевдосплавів полягає в різниці хімічних властивостей їх складових, які обумовлюють різну анодну поведінку вольфраму і кобальту залежно від рН електроліту. Так, при використанні кислотних електролітів відбувається інтенсифікація розчинення кобальтової складової сплаву і виникає необхідність додавання до електроліту окисників [2] для запобігання пасивації аноду проміжними оксидами вольфраму. Крім того, кислоти виявляють хімічну агресивність до матеріалів і устаткування. Навпаки, лужні електроліти є більш природними для розчинення карбиду вольфраму, але в них спостерігається стійка пасивація кобальтової складової, що потребує додаткового механічного втручання і підвищення температури до 100° С [3]. Ініціювати процес окиснення сплаву дозволяє підвищення густини струму, але існує її гранична величина, після якої вихід за струмом знижується внаслідок гальмування процесу через накопичення на поверхні аноду продуктів електродної реакції і уповільнення стадії їх відведення з прианодного шару. Крім того, відбувається інтенсифікація реакції виділення кисню. Досить цікавим технологічним рішенням оптимізації процесу анодного розчинення виявляється застосування нестационарних режимів електролізу, які дозволяють нівелювати означені обмеження. При проходженні змінного струму перенапряга анодних реакцій зменшується, а енергетичні рівні окислювальних електродних процесів знижуються порівняно з процесом на постійному струмі [4]. Однак, в режимі зміннострумного електролізу під час зворотного струму на поверхні робочого електроду відбувається часткове відновлення катіонів металу, внаслідок чого його поверхня блокується, що призводить до зниження швидкості розчинення та додаткових втрат електроенергії.

Отже, нагальним залишається питання інтенсифікації рециклінгу сплавів вольфраму при одночасному зниженні енергозатрат, яке, на наш погляд, вирішується двома шляхами: по-перше, використанням полілігандного електроліту на основі дифосфат- і цитрат-іонів, що утворюють розчинні комплексні сполуки [5,6]; по-друге, застосуванням імпульсного режиму, що дозволяє контролювати співвідношення швидкостей парціальних реакцій і швидкість процесу в цілому.

Роботу присвячено дослідженню впливу складу електроліту і параметрів електролізу на ефективність анодного розчинення псевдосплавів вольфраму з метою оптимізації електрохімічної технології перероблення вольфрамвмісної вторинної сировини.

Методика експерименту. Для дослідження процесів анодного розчинення використовували зразки сплаву ВК з вмістом металів, % мас.: Fe – 0,4...2, Co – 1...13, W – 86...96 (рис. 1 а). Склад сплавів і металів визначали рентгенівським флуоресцентним методом із застосуванням портативного універсального технічного спектрометра «Спрут» з відносним стандартним відхиленням 10^{-3} – 10^{-2} . Поверхню зразків знежирювали, травили та ретельно промивали дистильованою водою за стандартною методикою [7]. Як робочі розчини використовували полілігандні електроліти з варійованою концентрацією дифосфат- та цитрат-іонів, величину рН корегували додаванням натрію гідроксиду. Електроліз проводили в скляній комірці за двоелектродною схемою із застосуванням радіально розташованих катодів з нержавіючої сталі марки Х18Н10Т. Для варіювання інтенсивності перемішування розчинів і забезпечення їх постійної температури застосовували мішалку магнітну марки ММ-5. Форму сигналу поляризації, значення струму та тривалість імпульсу і паузи задавали програматором ПР 8 та відпрацьовували потенціостатом ПІ-50-1. Хімічний склад матеріалів визначали з аналізу характеристичного рентгенівського спектру, який реєстрували за допомогою енерго-дисперсійного спектрометра INCA Energy 350. Швидкість розчинення та вихід за струмом контролювали гравіметрично.

Результати та їх обговорення. Результати досліджень показали, що рН електроліту і співвідношення концентрації дифосфат-/цитрат-іонів у розчині суттєво впливають на ефективність анодного процесу. При $\text{pH} < 9$, загальному вмісті лігандів $0,5 \text{ моль/л}$ та їх співвідношенні 1:1 вихід за струмом при анодному розчиненні в інтервалі $j_a = 50\text{--}60 \text{ А/дм}^2$ зменшується майже на 25 % порівняно з $\text{pH}=12$. В той же час підвищення рН розчину до 13 при $j_a = 50\text{--}60 \text{ А/дм}^2$ приводить до стійкої пасивації аноду з утворенням на поверхні темно-коричневого осаду та суттєвим падінням виходу за струмом. Це пов'язано з руйнування комплексів кобальту ($\text{pK}[\text{CoP}_2\text{O}_7]^{2-} = 6,1$) у розчинах підвищеної лужності та переходом його у склад важкорозчинних гідроксидів ($\text{pK}[\text{Co}(\text{OH})_2] = 9,2$), які накопичуються в при анодному шарі. При $\text{pH} 10\text{--}12$ анодний вихід за струмом перевищує 100 %, що свідчить про одночасний перебіг як електрохімічної, так і хімічної реакції.

Анодний вихід за струмом коливається від 65 до 92 % залежно від рН розчину і амплітуди струму при загальному вмісті дифосфат/цитрат-іонів $0,5 \text{ моль/дм}^3$ та співвідношенні їх концентрацій 1:1. Підвищення вмісту цитрату до $0,5 \text{ моль/дм}^3$ практично не змінює ефективність процесу розчинення, а на поверхні аноду при згаданих концентраціях накопичується сіра рихла маса, під якою візуалізується щільний осад темно синього кольору, що відповідає оксидам вольфраму змінної валентності (рис. 1 б). Підвищення дифосфат-іонів у розчині сприяє утворенню координаційно насичених міцних комплексів кобальту і вольфраму, тому поверхня аноду не пасивується (рис. 1 в). Таким чином, співвідношення концентрацій цитрат-/дифосфат-іонів 1:2 при загальному вмісті лігандів $0,75 \text{ моль/л}$ забезпечує активне розчинення обох складових сплаву.

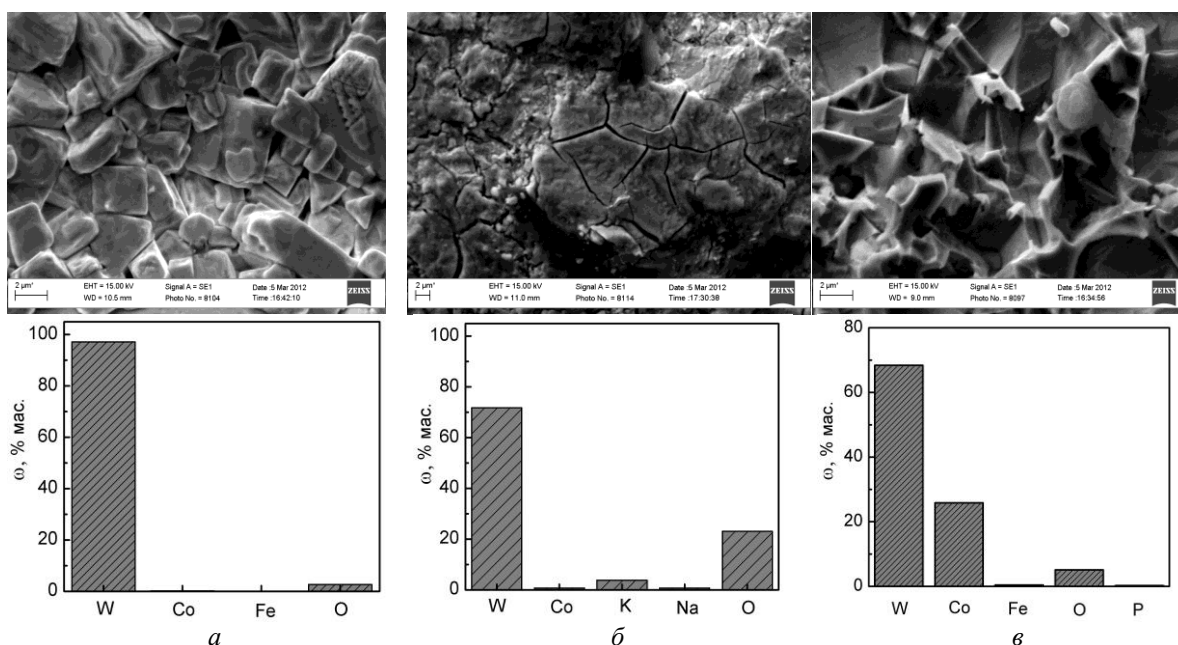


Рисунок 1 – Мікрофотографії ($\times 3000$) та хімічний склад сплаву ВК10 до (а) та після анодної обробки в полілігандному електроліті при загальному вмісті ($\sum c_L$) $0,75 \text{ моль/дм}^3$ і співвідношенні концентрацій цитрат-/дифосфат – іонів: 2:1 (б); 1:2 (в)

Такий ефект також досягається при імпульсному електролізі, який дозволяє працювати при підвищених густинах струму, оскільки в період паузи реалізуються процеси адсорбції лігандів, десорбції продуктів і їх відведення з прианодного простору. Підвищення j_a до 80 А/дм^2 суттєво інтенсифікує процес травлення вольфрамвмісної складової сплаву, а поверхня аноду збагачується кобальтом (рис. 1. в) Результати атомно-абсорбційного аналізу електроліту травлення показали, що при загальному виході за струмом 90 % вміст іонів Co^{2+} у розчині становить лише 20 % від теоретично розрахованого, що підтверджує збагачення розчину вольфрамом. Зменшення амплітуди струму j_a до $40\text{--}50 \text{ А/дм}^2$ викликає падіння виходу за струмом, а поверхня аноду збагачення вольфрамом. За результатами досліджень встановлено, що максимальний анодний вихід за струмом 90–95 % досягається при співвідношенні t_i / t_n $0,3\text{--}0,4$ (табл. 1).

В результаті розчинення псевдосплаву ВК отриманий електроліт, з якого без додаткового коригування було осаджене покриття W-Co з вмістом вольфраму 23–28 % та кобальту 72–77 %, тобто електроліт збагачується сполуками вольфраму, а отже, його можна використовувати для вилучення тугоплавкого компоненту відомим хімічним способом [8].

Таблиця 1 – Залежність виходу за струмом від співвідношення тривалості імпульсу і паузи при загальному вмісті ($\sum c_L$) 0,75 моль/л (співвідношення концентрацій цитрат-/дифосфат – іонів 1:2, рН=11,5; $t=45\text{ }^\circ\text{C}$)

t_i, c	$t_{\text{п}}, \text{c}$	$t_i / t_{\text{п}}$	$j, \text{A/дм}^2$	Вс, %
$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	0,4	72–75	90–95
$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	1	72–75	33–38
$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	0,5	72–75	68–73
$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	0,5	72–75	70–75

Висновки. Варіювання складом електроліту, рН розчину і енергетичними та часовими параметрами імпульсного електролізу надає можливість керувати процесом рециклінгу, впливати на швидкість розчинення сплаву, селективність вилучення компонентів та вихід за струмом.

Література

1. Ситтинг М. Извлечение металлов и неорганических соединений из отходов. Ред. Эммануэль Н.М., М.: «Металлургия», 1985. – 409 с.
2. Яворський В. Електрохімічна поведінка псевдосплаву WC-Co у водних розчинах мінеральних кислот та лугів / В. Яворський, А. Срібна, В. Івашків, О. Кунтий // Фіз.-хім. механіка матеріалів. Спец. випуск. – 2008. – № 7. – с. 171–175.
3. Пат. 1804129 Российская Федерация, МПК С 22 в 34/36. Способ извлечения вольфрама из пылевидных отходов от заточки твердосплавного инструмента / Дорофеев И.В., Булыжев Е.М., Тарасов П.А., Богданов В.В., Михайлов Н.Д.; заявитель и патентообладатель Ульяновский автомобильный завод. – № 4879769/02: заяв. 06.09.90; опубл. 27.03.96, Бюл. № 9.
4. Патент 2110590, МПК С22В 7/00 / А.А. Палант, А.М. Левин, В.А. Брюквин; заявитель и патентообладатель: Институт металлургии им. А.А. Байкова РАН. – № 96114262/02; заяв. 11.07.1996, опубл. 10.05.1998.
5. Ведь М.В. Анодна поведінка вольфрамвмісних сплавів у лужних комплексних електролітах / [М.В. Ведь, М.Д. Сахненко, І.Ю. Єрмоленко, М.С. Панкратьєва] // Вісник НТУ "ХП". – 2009. – № 21. – с. 37–42.
6. Єрмоленко І.Ю. Полілігандні електроліти для анодного розчинення сплавів вольфраму / І.Ю. Єрмоленко, М.В. Ведь, С.І. Зюбанова, Д.С. Андрощук // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: ГВУЗ УГХТУ. – 2011. – № 4. – С. 192–195.
7. Отто М. Современные методы аналитической хими: Пер. с немецкого под ред. А.В. Гарамаша / Отто М. – М.: Техносфера, 2006. – 416 с.
8. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. В 3-х книгах. Книга 2: Учебник для вузов / С.С. Коровин, Д.В. Дробот, П.И. Федоров / Под ред. С.С. Коровина. – М.: «МИСИС», 1999. – 464 с.

УДК 621.35

Єрмоленко І.Ю., Ведь М.В., Сахненко М.Д., Андрощук Д.С.

ОПТИМИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ВОЛЬФРАМСОДЕРЖАЩИХ ПСЕВДОСПЛАВОВ

Показано, что использование полилигандного электролита и импульсного режима для анодного растворения псевдосплавов вольфрама обеспечивают эффективность и селективность процесса. Определены оптимальный состав электролита и параметры электролиза для интенсификации рециклінга вольфрама.

Yermolenko I.Yu., Ved M.V., Sakhnenko N.D., Androshuk D.S.

ELECTROCHEMICAL PROCESSING TECHNOLOGY OPTIMIZATION OF THE TUNGSTEN PSEUDO ALLOYS

It is shown, that the use of polyligand electrolyte and pulsed mode for the anodic dissolution of tungsten pseudo alloys ensure the efficiency and selectivity of the process. The optimum composition of the electrolyte and the electrolysis parameters for the intensification of the tungsten recycling were determined.