

Тульський Г.Г., докт. техн. наук, проф.,

Ляшок Л.В., канд. техн. наук, проф.,

Османова М.П., аспірант, **Соболева А.Е.**

*Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків
вул. Курчичова, 2, 61002 Харків, Україна, e-mail: osmnozamaki@gmail.com*

Електрохімічне одержання оксиду вольфраму з псевдосплаву карбідного типу WC–Co

Поширене використання спеціалізованих інструментів, складовою частинного яких є вольфрам, призводить до накопичення їх вторинної сировини (відпрацьовані інструменти, напайки, різці, свердла та ін.). У зв'язку з цим постає необхідність у створенні технологій для рециклінгу металів, що необхідні, зокрема вольфраму. Метою даної роботи є дослідження анодної поведінки псевдосплаву карбідного типу WC у розчинах нітратної кислоти з додаванням флуоридної кислоти для одержання як цільового продукту вищого оксиду вольфраму в одну стадію. Досліджено корозійну поведінку псевдосплаву карбідного типу в розчинах кислот. Встановлено, що найбільша швидкість окиснення відбувається у концентрованому розчині нітратної кислоти. З метою пришвидшення перебігу процесу та для збільшення виходу за речовиною запропоновано додавання до робочого електроліту флуоридної кислоти. У результаті досліджень встановлено, що характер поведінки при розчиненні псевдосплаву карбідного типу характеризується властивостями основного компоненту — вольфраму. Запропоновано електроліт для одержання вищого оксиду вольфраму в одну стадію.
Бібл. 10, рис. 1, табл. 1.

Ключові слова: оксид вольфраму, сплав WC–Co, анодне розчинення, окиснення.

Сучасний світ невинно розвивається та постійно висуває нові вимоги до техніки та матеріалів, у зв'язку з чим виникає необхідність у створенні ефективних та уніфікованих технологій для одержання, перш за все, сировини. Оскільки металургійна промисловість для України є однією з найважливіших сфер діяльності, але сировинна база затребуваних металів цілком або майже відсутня, на окрему увагу заслуговують технології одержання металевих сполук із вторинної сировини.

При виробництві та внаслідок використання інструментів, призначених для важких умов експлуатації (температура, тиск, твердість та ін.), відбувається накопичення відходів, що містять цінний компонент вольфрам. Застосування його при виготовленні твердих сплавів є необхідною умовою ефективного функціонування багатьох технічних засобів. Завдяки таким своїм властивостям, як твердість, висока температура плавлення, зносостійкість, сфери використання вольфраму не обмежуються тільки металургійною промисловістю, тому він активно застосовується і в інших галузях.

З усіх методів рециклінгу вторинної сировини, що підлягає переробці, виділяються хі-

мічні та електрохімічні. Однак, як відомо, вольфрам належить до вентильних металів, тобто має високу спорідненість до кисню та вкривається щільним шаром оксиду, що робить хімічні способи переробки малоефективними [1]. Застосування електрохімічних методів переробки вторинної вольфрамвмісної сировини дає можливість досягти високої продуктивності та якості кінцевого продукту, зменшити кількість технологічних операцій та мінімізувати ризики, пов'язані з небезпечними реагентами. Саме тому в цій роботі основна увага приділена саме таким способам переділу.

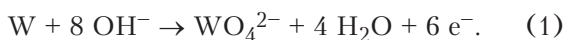
Важливою стадією переробки вторинної сировини є її розчинення. Сплави на основі вольфраму розчиняються в лужних, кислих та органічних електролітах [2]. Поведінка вольфраму дуже залежить від рН середовища. При значеннях $\text{pH} \geq 7$ вольфрам переходить у розчин у вигляді Na_2WO_4 , при $\text{pH} \leq 7$ — у вигляді нерозчинних сполук W, WO_3 , H_2WO_4 [3]. Тому, обираючи електроліт, слід враховувати вимоги до кінцевого продукту.

Корозійні випробування проводили при кімнатній температурі за методом повного занурення зразків у різні агресивні середовища при

доступі повітря. Швидкість корозії розраховували по зміні ваги зразка. Зразки шліфували наждачним папером, знежирювали ацетоном та промивали дистильованою водою. Час витримки зразків у кислотах складав 12 діб.

Електрохімічні дослідження анодної поведінки псевдосплаву здійснювали за методами лінійної вольтамперометрії. Поляризаційні вимірювання виконували на потенціостаті Р-45Х. Як анод використовували сплав WС-Со (WС – 85 %, Со – 15 %), катодом була пластинка з титану. Електродом порівняння був насичений аргентумхлоридний електрод. Значення потенціалів перераховували відповідно до нормальної водневої шкали. Для приготування електролітів використовували хімічні реактиви марок ХЧ та ЧДА.

При застосуванні електролітів з високим рівнем рН ($\text{pH} \geq 12$) складаються умови, в яких поверхневий оксидний шар розчиняється, вольфрам переходить у розчин у вигляді WO_4^{2-} [4]:



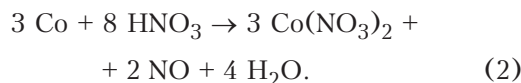
Особливістю застосування лужних способів переробки є перехід вольфраму у розчинну сполуку. Тому технологічний процес передбачає спочатку осадження сполук вольфраму (CaWO_4 , H_2WO_4) з наступним одержанням вищого оксиду вольфраму, який є вихідною сировиною для отримання металевого порошку. Багатостадійність такого способу, а також певні складнощі з розділенням компонентів (у випадку сплавів) змушують шукати більш ефективні методи.

Застосування кислих електролітів дає можливість значно зменшити кількість технологічних операцій при переробці [5]. Відомо, що найбільший вихід за струмом при окисненні сплавів ВК досягається у нітратних електролітах, а ефективність електрохімічного процесу зменшується у ряду $\text{HNO}_3 > \text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4$ [6].

Розчинення псевдосплавів карбідного типу у розчинах сульфатної кислоти дає можливість відокремити домішки підгрупи заліза та отримати вищий оксид вольфраму (WO_3), однак швидкість та продуктивність процесу замала, оскільки вольфрам проявляє стійкість до дії цієї кислоти [7]. Певний інтерес становить застосування хлорводневої кислоти як електроліту. Дослідження поведінки вольфраму у концентрованій HCl показали, що швидкість його корозії складає $6,75 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ (приблизно у 200 разів більше, ніж у 48 %-й H_2SO_4) [8].

Проте найбільшу реакційну здатність вольфрам проявляє при дії на нього нітратної кислоти. У роботах [9, 10] пропонується використовувати як електроліт 10%-у HNO_3 , адже у розчині кислоти, яка є сильним окисником, процес утворення оксидних сполук вольфраму перебігає без утворення проміжних сполук. Кінцевим продуктом такого процесу є вольфрамова кислота, яка підлягає термічній обробці для одержання вищого оксиду вольфраму. Однак недоліком методу є обмеження швидкості розчинення, які виникають через утворення нерозчинного шару триоксиду вольфраму з дефіцитом по кисню WO_{3-x} .

Розчинення сплаву відбувається за рахунок руйнування металу-сполуки кобальту, адже він взаємодіє з нітратною кислотою:



Накопичений у розчині кобальт виділяється за методом цементації. Як метал-цементатор застосовують цинк.

Мета даної роботи – дослідження анодної поведінки псевдосплаву карбідного типу ВК-15 у розчинах нітратної кислоти з додаванням флуоридної кислоти для одержання як цільового продукту вищого оксиду вольфраму в одню стадію.

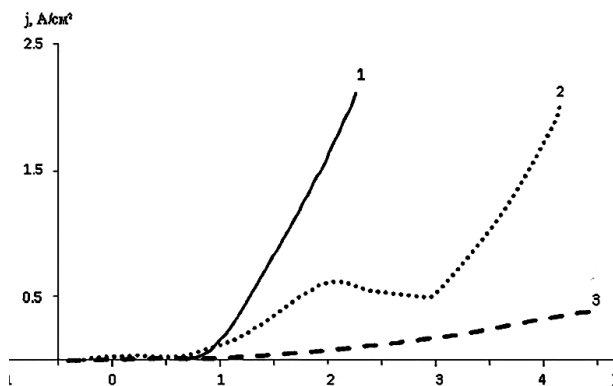
Для теоретичного прогнозування можливості та характеристик процесу розчинення псевдосплаву карбідного типу у розчині нітратної кислоти були розраховані термодинамічні параметри процесу (таблиця).

Оскільки у реакції беруть участь газоподібні речовини та процес є ізохорно-ізотермічним, розраховували енергію Гельмгольца. Отримані значення свідчать, що реакції перебігають самочинно у прямому напрямку ($\Delta F < 0$), є екзотермічними ($\Delta U < 0$), а велике значення константи рівноваги ($\lg K_p = 121,3$), – що процес є практично необоротним.

Корозійна поведінка досліджуваних зразків у розчинах кислот цілком узгоджується з даними попередніх досліджень. Встановлено, що значення потенціалу сплаву ВК у розчині HNO_3

Термодинамічні характеристики розчинення сплаву WС-Со у розчині HNO_3 (конц)

Характеристика	303 К	323 К	353 К
ΔF , кДж/моль	-625,1	-629,2	-634,3
ΔU , кДж/моль	-568,9	-569,9	-571,4



Поляризаційні залежності сплаву ВК у розчинах суміші кислот $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ при різній концентрації, моль/дм³: 1 – (11 + 2); 2 – (6 + 1); 3 – (1 + 0,2).

становить +0,6 В, що відповідає значенням кисневмісних сполук вольфраму (WO_2 , WO_3), які миттєво утворюються на його поверхні.

Експериментально виявлена швидкість корозії псевдосплаву карбідного типу ВК-15. Швидкість корозії сплаву WC-Co при впливі кислот, г/(м²·год): HNO_3 – 0,153; HCl – 0,35; H_2SO_4 – 0,029. Вона збільшується у ряду $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl} > \text{HNO}_3$, що цілком характерно для металевго вольфраму, та характеризує поведінку досліджуваного зразку, оскільки основним компонентом сплаву є карбід вольфраму (WC – 85 %).

З метою інтенсифікації процесу розчинення сплаву ВК-15 була досліджена його поведінка у розчині суміші кислот $\text{HNO}_3 + \text{HF}$. Додавання до електроліту флуоридної кислоти дає можливість уникнути утворення на поверхні електроду важкорозчинних оксидів вольфраму, тому що HF є активатором.

Поляризаційні залежності розчинення сплаву ВК-15 у розчині суміші кислот з утворенням оксиду вольфраму в одну стадію наведено на рисунку.

Анодний процес псевдосплаву карбідного типу ВК-15 перебігає згідно твердофазного поліповерхневого механізму, що добре продемонстровано на кривій 2. Розчинення сплаву спостерігається у діапазоні потенціалів від –0,4 до +1,8 В за рахунок руйнування шару сполуки Co та окиснення вольфраму, після чого настає стадія пасивації, яка обумовлена утворенням на поверхні електроду нерозчинних оксидних сполук вольфраму.

При досягненні значень потенціалу 3 В відбувається перепасивація поверхні та розчинення зразка з одночасним виділенням кисню.

Кінцевим продуктом процесу є вищий оксид вольфраму, про що свідчать характерний жовтий колір осаду.

Найбільша швидкість розчинення спостерігається у концентрованому електроліті за рахунок того, що на поверхні електроду миттєво утворюється вищий оксид вольфраму, а дія домішки HF гальмує пасивацію електроду, і таким чином прискорює розчинення сплаву. Накопичений у розчині кобальт підлягає катодному відновленню.

Вихід оксиду вольфраму за речовиною при густині струму 0,5 А/см² складає 99,9 %.

Висновки

У результаті досліджень встановлено, що характер поведінки при розчиненні псевдосплаву карбідного типу характеризується властивостями основного компоненту – вольфраму. Розроблено спосіб переробки техногенних відходів, який дає можливість вилучати вольфрам (у вигляді WO_3) та кобальт. Запропоновано електроліт для одержання вищого оксиду вольфраму в одну стадію такого складу, моль/дм³: 11 М $\text{HNO}_3 + 2$ М HF.

Список літератури

1. Байрачний Б.І., Ляшок Л.В. Рідкісні розсіяні і благородні елементи. Технологія виробництва та використання. Харків : НТУ «ХПІ», 2007. С. 303.
2. Weidman M.C., Esposito D.V., Hsu I.J., Chen J.G. Electrochemical stability of tungsten and tungsten monocarbide (WC) over wide pH and potential ranges. *Journal of the Electrochemical Society*. 2010. № 157 (12): P. F179–F188.
3. Османова М.П., Тульський Г.Г., Ляшок Л.В., Соболева А.Е., Жук А.М. Дослідження процесу окиснення псевдосплавів вольфраму карбідного типу у водних розчинах. *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я*. 2018. Ч. II. С. 278.
4. Колобов Г.А., Воденников С.А., Павлов В.В. и др. Переработка отходов вольфрам- и молибденсодержащих сталей и сложнoleгированных сплавов. *Металлургия*. 2016. Вып.1. С. 19–23.
5. Ляшок Л.В., Гомозов В.П., Османова М.П., Жук А.Н. Электрохимический синтез окислителя для растворения сплава WC-Co в среде хлористоводородной кислоты. Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Сер. Хімія, хімічна технологія та екологія. 2018. № 35. С. 66–70.
6. Tomoyuki Ishida, Takeshi Itakura, Hideki Moriguchi, Akihiko Ikegaya. Development of technologies for recycling cemented carbide scrap and reducing tungsten use in cemented carbide tools. *SEI Technical review*. 2012. № 75. P. 38–45.

7. Кунтий О.И., Яворский В.Т., Ивашків В.Р. та ін. Електрохімічне перероблення сплаву WC-Ni у розчинах H₂SO₄. *Вопросы химии и химической технологии*. 2005. № 5. С. 169–172.
8. Паршутин В.В. Коррозионное и электрохимическое поведение псевдосплавов на основе вольфрама и их компонентов. Электронная обработка материалов. 2008. № 6. С. 27–45.
9. Зайченко В.Н., Фоманюк С.С., Краснов Ю.С., Колбасов Г.Я. Извлечение вольфрама и кобальта из отходов твердых сплавов электрохимическим способом. *Журнал Хроматографического товариства*. 2013. Т. 13, № 1–4. С. 44–48.
10. Зайченко В.Н., Фоманюк С.С., Краснов Ю.С., Колбасов Г.Я. Регенерация вольфрама и кобальта из вторичного сырья. *Энерготехнологии и ресурсосбережение*. 2011. № 2. С. 51–54.

Надійшла до редакції 06.02.19

Тульський Г.Г., докт. техн. наук, проф.,
Ляшок Л.В., канд. техн. наук, проф.,
Османова М.П., аспірант, **Соболева А.Е.**

*Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков
ул. Кирпичова, 2, 61002 Харьков, Украина, e-mail:osmnovamaki@gmail.com*

Электрохимическое получение оксида вольфрама из псевдосплава карбидного типа WC-Co

Широкое использование специализированных инструментов, составной частью которых является вольфрам, приводит к накоплению их как вторичного сырья (отработанные инструменты, напайки, резцы, сверла и др.). В связи с этим возникает необходимость в создании технологий для рециклинга затребованных металлов, в частности, вольфрама. Цель данной работы — исследование анодного поведения псевдосплава карбидного типа ВК в растворах азотной кислоты с добавлением фтористой кислоты для получения в качестве целевого продукта высшего оксида вольфрама в одну стадию. Исследовано коррозионное поведение псевдосплава карбидного типа в растворах кислот. Установлено, что наибольшая скорость окисления происходит в концентрированном растворе азотной кислоты. С целью ускорения протекания процесса и для увеличения покомпонентного выхода предложено добавление к рабочему электролиту фтористой кислоты. В результате исследований установлено, что характер поведения при растворении псевдосплава карбидного типа характеризуется свойствами основного компонента — вольфрама. Предложен электролит для получения высшего оксида вольфрама в одну стадию. *Бібл. 10, рис. 1, табл. 1.*

Ключевые слова: оксид вольфрама, сплав WC-Co, анодное растворение, окисление.

Tulsky G.G., Doctor of Technical Sciences, Professor,
Lyashok L.V., Candidate of Technical Sciences, Professor,
Osmanova M.P., PhD Student, **Soboleva A.E.**

National Technical University «Kharkov Polytechnic Institute», Kharkov
2, Kirpichova Str., 61002 Kharkov, Ukraine, e-mail: osmnovamaki@gmail.com

Electro-Chemical Production of Tungsten Oxide from Pseudo-Alloy Carbide Type WC-Co

Widespread use of specialized tools, the component part of which is tungsten, leads to the accumulation of its secondary raw materials (worked tools, cutters, drills, etc.). That is why there is a need to create technologies for recycling of the demanded metals, in particular tungsten. The purpose of this work is to study the anode behavior of carbide pseudoalloy type WC-Co in solutions of nitric acid with the addition of fluoride acid to obtain, as a target product, higher tungsten oxide in one stage. The corrosion behavior of carbide type pseudoalloy in acid solutions has been studied, and it has been found that the highest oxidation rate occurs in a concentrated solution of nitric acid. In order to accelerate the process and to increase the yield on the substance, adding to the fluoride acid working electrolyte has been proposed. As a result of the researches, it has been found that the behavior of the dissolution of pseudoalloys of the carbide type is characterized by the properties of the main component – tungsten. An electrolyte for obtaining higher tungsten oxide in one stage has been proposed. *Bibl. 10, Fig. 1, Tab. 1.*

Key words: tungsten oxide, WC-Co alloy, nitric acid, anode dissolution, oxidation.

References

1. Bajrachnyj B.I., Lyashok L.V. [Rare scattered and noble elements. In: Technology of production and use]. Xarkiv : Nacional'nyi texnichnyi universytet «XPI», 2007. 303 p. (Ukr.)
2. Weidman M.C., Esposito D.V., Hsu I.J., Chen J.G. Electrochemical stability of tungsten and tungsten monocarbide (WC) over wide pH and potential ranges. *Journal of the Electrochemical Society*. 2010. No. 157 (12). pp. F179–F188.
3. Osmanova M.P., Tul's'kij G.G., Lyashok L.V., Soboleva A.E., Zhuk A.M. [Investigation of oxidation process of carbide tungsten pseudoalloys in aqueous solutions]. *Informacijni tekhnologii: nauka, tekhnika, tekhnologiya, osvita, zdorov'ya*. 2018. Pt 2. P. 278. (Ukr.)
4. Kolobov G.A., Vodennikov S.A., Pavlov V.V., Kirichenko A.G., Mosejko Yu.V., Pecherica K.A., Karpenko A.V. [Recycling of waste tungsten and molybdenum steels and compound alloys]. *Metallurgiya*. 2016. Iss. 1. pp. 19–23. (Rus.)
5. Lyashok L.V., Gomozov V.P., Osmanova M.P., Zhuk A.N. [Electrochemical synthesis of oxidant for dissolution of WC-Co alloys in hydrochloric acid]. *Visnyk Nacional'nogo texnichnogo univertytetu «XPI». Ser. Ximiya, ximichna tekhnologiya ta ekologiya*. 2018. No. 35. pp. 66–70. (Rus.)
6. Tomoyuki Ishida, Takeshi Itakura, Hideki Moriguchi, Akihiko Ikegaya. Development of technologies for recycling cemented carbide scrap and reducing tungsten use in cemented carbide tools. SEI Technical review. 2012. No. 75. pp. 38–45.
7. Kunt'y'j O.I., Yavors'ky'j V.T., Ivashkiv V.R., Kozibroda Ya.I. [Electrochemical transformation of WC-Ni alloy in solutions of H₂SO₄]. *Voprosy himii i himicheskoy tekhnologii*. 2005. No. 5. pp. 169–172. (Ukr.)
8. Parshutin V.V. [Corrosion and electrochemical behavior of pseudoalloys based on tungsten and their components]. *Ehlektronnaya obrabotka materialov*. 2008. No. 6. pp. 27–45. (Rus.)
9. Zajchenko V.N., Fomanyuk S.S., Krasnov Yu.S., Kolbasov G.Ya. [Extraction of tungsten and cobalt from solid metal wastes electrochemically]. *Zhurnal Hromatografichnogo tovarstva*. 2013. 13 (1–4). pp. 44–48. (Rus.)
10. Zajchenko V.N., Fomanyuk S.S., Krasnov Yu.S., Kolbasov G.Ya. [Regeneration of tungsten and cobalt from secondary raw materials]. *Energo-tekhnologii i resursosberezhenie [Energy Technologies and Resource Saving]*. 2011. No. 2. pp. 51–54. (Rus.)

Received February 6, 2019