

СЕЛЕКТИВНЕ РОЗЧИНЕННЯ ПСЕВДОСПЛАВІВ ВОЛЬФРАМУ В ІМПУЛЬСНОМУ РЕЖИМІ

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Досліджено вплив складу електроліту і режимів електролізу на ефективність анодного розчинення псевдосплавів вольфраму. Для інтенсифікації процесу розчинення компонентів сплаву запропоновано полілігандний електроліт і імпульсний електроліз, які сприяють селективному окисненню складових з утворенням розчинних сполук.

Вступ

Науково-технічний прогрес та інтенсивний розвиток металургійної, електротехнічної, електровакуумної, хімічної та інших галузей промисловості передбачає використання сучасних матеріалів, до функціональних властивостей яких висувають вимоги щодо підвищених твердості і опору зношуванню, високої корозійної стійкості, червонотривкості та міцності до стискання і згину. Найбільш відомим стратегічним матеріалом і одним з основних елементів, який забезпечує формування таких характеристик та використовується у виробництві твердих сплавів, є вольфрам. Враховуючи обмежену сировинну базу цього металу, з одного боку, і розв'язання проблем оптимізації і поліпшення екологічного стану довкілля, зменшення капітальних і енергетичних витрат, збільшення виробництва рідкісних металів, створення мало-відходних технологій, з іншого, на порядок денний виходять питання перероблення вольфрамвмісної вторинної сировини. Серед відомих способів перероблення вольфрамвмісних псевдосплавів найбільш розповсюдженими є хімічний, без накладання зовнішнього струму ($j=0$), та електрохімічний ($j \neq 0$) (рис. 1).

Хімічний спосіб перероблення псевдосплавів відрізняється багатостадійністю та складністю реалізації, застосуванням високовартісних і агресивних реагентів, значними викидами токсичних речовин, високими енерговитратами на підігрів розчинів, вентиляцію тощо. Електрохімічний спосіб забезпечує гнучке керування стадійністю процесу і дозволяє отримувати такі ж самі цільові продукти, однак без використання високовартісних та/або небезпечних реагентів, громіздкого обладнання, а відтак, і енерговитрат. Водночас, крім вилучення традиційних сполук вольфраму у вигляді карбіду, вольфрамату амонію $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$, оксиду та інших сполук, цей спосіб відкриває перспективи електролітичного осадження в одному технологічному процесі покриттів $[\text{W}-\text{M}]$ з наперед заданими фун-

кціональними властивостями, широкий спектр яких може задовольняти потреби у зносо- та корозійностійких, каталітичних та інших матеріалах [1,4].

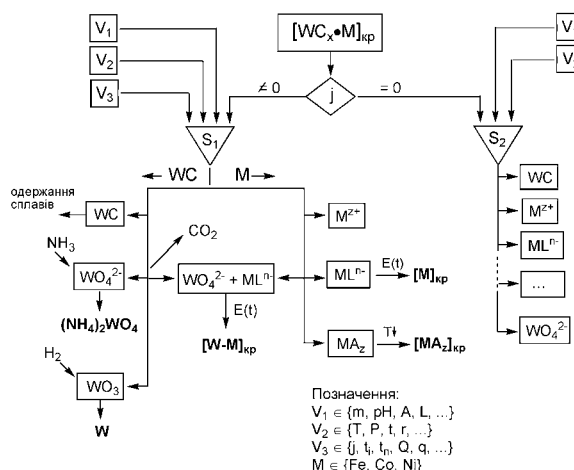


Рис. 1. Схема рециклінгу вольфрамвмісних сплавів

У попередніх роботах [2,3] було визначено механізм анодного розчинення псевдосплавів вольфраму у змішаному полілігандному електроліті на основі дифосфат- і цитрат-іонів, та обґрунтовано склад електроліту і режими електролізу, завдяки яким вирішується питання забезпечення селективності процесу рециклінгу вольфраму. Використання нестационарного (імпульсного) режиму електролізу дозволяє підтримувати матеріал в стані активного розчинення під час імпульсу, протягом якого відбувається прискорення іонізації компонентів сплаву. Водночас, в період паузи перебігають процеси адсорбції лігандів, десорбції продуктів і відведення розчинних продуктів реакції з прианодного шару [4]. Ефективність впливу імпульсного струму обумовлюється його параметрами і ступенем необоротності анодного процесу, підвищуючись при переході від простих електролітів до комплексних, зменшенні температури, а також

збільшенні амплітуди і частоти струму поляризації [4,5]. В даній роботі розглянуто питання підвищення швидкості розчинення та селективності вилучення компонентів.

Методика експерименту

Для дослідження процесів анодного розчинення використовували зразки сплаву ВК з вмістом металів, мас. %: Fe – 0,4–2, Со – 5–13, W – 86–94. Склад сплавів і металів визначали рентгєнівським 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 [6]. Як робочі розчини використовували полілігандні електроліти з варійованою концентрацією дифосфат- та цитрат-іонів, величину рН корегували додаванням натрію гідроксиду.

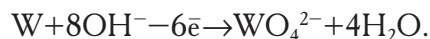
Електроліз проводили в скляній комірці за двохелектродною схемою із застосуванням радіально розташованих катодів з нержавіючої сталі марки Х18Н10Т. Температура електроліту становила 30–35°C внаслідок авторозігріву розчину. Для варіювання інтенсивності перемішування розчинів і забезпечення їх постійної 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. Швидкість розчинення та вихід за струмом контролювали гравіметрично.

Результати та їх обговорення

Варіювання такими параметрами, як склад електроліту (співвідношення концентрацій дифосфат- і цитрат-іонів), рН розчину і режим імпульсного електролізу (амплітуда струму j_a , тривалість та співвідношення тривалості імпульсу і паузи, шпаруватість) надає можливість керувати процесом редиклінгу, впливати на швидкість розчинення сплаву v , селективність вилучення компонентів та вихід за струмом V_c .

Враховуючи те, що в ході анодного розчинення сплаву відбувається постійне зменшення площі анода, швидкість анодної реакції v слід вважати величиною умовною, тому більш важливим у даному випадку є показник виходу за струмом V_c , який власне і характеризує ефективність розчинення матеріалу. Слід відзначити, що застосування імпульсного електролізу дозволяє деяким чином нівелювати вплив геометричного фактора на кінетику анодного процесу. Результати досліджень показали, що ефективність розчинення псевдосплаву суттєво залежить від рН розчину. При рН < 9, загальному вмісті лігандів 0,5 моль/л та їх співвідношенні 1:1 вихід за струмом при анодному розчиненні в інтервалі $j_a=50-60$ А/дм² зменшується майже на 25% порівняно з рН=12 (табл. 1). Імовірно це можна пояснити гальмуванням при

зниженні концентрації ОН⁻ – іонів бруто реакції, що відбувається за їх участю:



Таблиця 1

Вплив рН електроліту, концентрації лігандів (Σc_L) та їх співвідношення на вихід за струмом при $j_a=50-60$ А/дм² і температурі 30–35°C

Σc_L , моль/л	Співвідношення $c(Cit^{3-})/c(P_2O_7^{4-})$	рН	Вихід за струмом, V_c , %
0,50	1:1	12	137,9
0,50	1:1	9	113,4
0,75	2:1	10	77,5
1,50	2:1	13	29,1
2,0-	1:1	13	15,2

В той же час підвищення рН розчину до 13 при $j_a=50-60$ А/дм² приводить до стійкої пасивації анода з утворенням на поверхні темно-коричневого осаду, що супроводжується суттєвим падінням виходу за струмом. Пасивація анода пов'язана з накопиченням важкорозчинних сполук кобальту та вольфраму, що відбувається при руйнуванні комплексів у середовищі підвищеної лужності [7].

Найбільш оптимальним рішенням в даній ситуації є підтримання рН електроліту в інтервалі 10–12, при якому анодний вихід за струмом перевищує 100%, що свідчить про одночасний перебіг як електрохімічної, так і хімічної реакції. Водночас, при концентрації дифосфат-іонів нижче, ніж 0,5 моль/л, навіть за оптимальних величин рН спостерігається накопичення продуктів іонізації вольфрамовмісної складової на поверхні анода у вигляді сірої пухкої маси, під якою знаходиться щільний осад темно синього кольору. Оскільки цей процес відбувається в інтервалі потенціалів, який відповідає області пасивації вольфраму на поляризаційній залежності ($E=0,5-1,5$ В), цілком логічно припустити утворення в даних умовах нерозчинних сполук вольфраму змінної валентності. Підвищення амплітуди струму приводить до зсуву потенціалу у позитивний бік, при цьому відбувається окиснення вольфрамової складової до розчинних сполук з більшим ступенем окиснення WO_4^{2-} .

Анодне розчинення псевдосплавів вольфраму за щільності струму $j_a=55-95$ А/дм² супроводжується авторозігрівом електроліту до температури 30–35°C, тому певну зацікавленість викликає дослідження закономірностей перебігу реакцій без додаткового підігріву розчину. При загальній концентрації лігандів (Σc_L) 0,5 моль/л і співвідношенні концентрацій цитрат-/дифосфат – іонів 1:1 (табл. 2) підвищення амплітуди струму до 90–92 А/дм² інтенсифікує процес травлення вольфрамовмісної складової псевдосплаву, а поверхня

анода збагачується кобальтом Після $Q=0,66$ А·год травлення вміст вольфраму на поверхні сплаву зменшується на 6,31%, а кобальт зростає на 7,22%. Зменшення амплітуди струму j_a до 50–60 А/дм² приводить до падіння виходу за струмом, при цьому відбувається збагачення поверхні анода вольфрамом, що підтверджується рентгенівським аналізом поверхні.

Таблиця 2

Залежність виходу за струмом від співвідношення тривалості імпульсу і паузи при концентрації лігандів (Σc_L) 0,5 моль/л (співвідношення концентрацій цитрат-/дифосфат-іонів 1:1, рН=12, $t=30-35^\circ\text{C}$)

t_i, c	$t_{п}, \text{c}$	q	$j_a, \text{A/дм}^2$	$V_c, \%$
$2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	0,6	90–92	61–65
$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	0,82	58–60	38–42
$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	0,18	65–67	79–83
$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	0,15	72–74	3–5

Слід відзначити, що суттєвий вплив на процес розчинення матеріалу анода виявляє шпаруватість імпульсів струму, яка в свою чергу обумовлюється співвідношенням тривалості імпульсу і паузи. При шпаруватості $q > 0,5$ тривалість імпульсу більше, ніж паузи, і швидкість відведення продуктів реакції з прианодного шару зменшується, при цьому на поверхні анода спостерігається накопичення сірої пухкої маси малорозчинних проміжних сполук. Збільшення тривалості паузи відносно імпульсу підвищує ефективність розчинення, водночас співвідношення $t_{п}/t_i > 4$ викликає значне уповільнення стадії іонізації, що приводить до падіння виходу за струмом до 5%, і процес окиснення практично припиняється. Утворення і накопичення важкорозчинних сполук кобальту і вольфраму на поверхні анода можна пояснити низкою причин. З одного боку, концентрація лігандів у розчині є недостатньою для перебігу наступної хімічної реакції утворення розчинних комплексів складових сплаву. З іншого, при невеликих величинах шпаруватості ($q < 0,18$) робоча щільність струму j_a значно менша за амплітуду щільності струму j_a , що викликає зсув потенціалу E_a у негативний бік, тобто цілком імовірно потрапляння в зону пасивації анода за одним чи обома компонентами сплаву, яка відповідає інтервалу потенціалів +0,35–+1,5 В на поляризаційній залежності анодного розчинення псевдосплавів вольфраму у лужних електролітах (рис. 2). Крім того, авторозігрів електроліту до температур 30–35°C виявляється недостатнім для інтенсифікації процесу розчинення. Враховуючи вищенаведене, можна зробити висновок, що для підвищення ефективності розчинення температуру розчину доцільно підтримувати в інтервалі 40–50°C, тоді як подальше підвищення температури стає економічно невигідним.

Разом з цим варіювання концентрації лігандів та їх співвідношення дозволяє вирішити питання

депасивації анода та контролювати збагачення розчину вольфрамом або кобальтом для подальшого селективного вилучення компонентів сплаву. Дослідження довели, що підвищення температури електроліту до 45°C при загальному вмісті лігандів у розчині 0,75 моль/л і співвідношенні концентрацій цитрат-/дифосфат – іонів 2:1 дозволило підвищити вихід за струмом практично до 90% (табл. 3), але на поверхні анода продовжується утворення важкорозчинних сполук вольфраму і кобальту, хоч їх кількість значно зменшується. Оскільки концентрація цитрат – іонів більша, ніж дифосфат – іонів, виникає імовірність формування у розчині як більш стійких цитратних комплексів вольфраму ($\rho K [WO_2C_6H_4O_7^{2-}] = 23,5$), так і моноцитрату кобальту ($\rho K [CoCit^{1-}] = 4,8$). Істотно іони $[WO_2C_6H_4O_7^{2-}]$ переважають у розчині, що підтверджено результатами атомно-абсорбційного аналізу електроліту травлення. При загальному виході за струмом 90% вміст іонів Co^{2+} у розчині складає 20% від теоретично розрахованого, що підтверджує збагачення розчину вольфрамом.

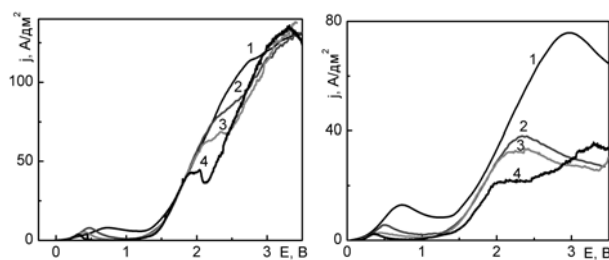


Рис. 2. Поляризаційні залежності анодного розчинення псевдосплаву ВК у розчині 1 моль/дм³ Na₂SO₄ при додаванні 0,1 моль/дм³ P₂O₇⁴⁻ (а) і 0,1 моль/дм³ C₆H₅O₇³⁻ (б); швидкість розгортки потенціалу $s, \text{В/с}$: 1·10⁻¹ (1), 2·10⁻² (2), 1·10⁻² (3), 2·10⁻³ (4)

Таблиця 3

Залежність виходу за струмом від співвідношення тривалості імпульсу і паузи при концентрації лігандів (Σc_L) 0,75 моль/л (співвідношення концентрацій цитрат-/дифосфат-іонів 2:1, рН=10, $t=45^\circ\text{C}$)

t_i, c	$t_{п}, \text{c}$	q	$j, \text{A/дм}^2$	$V_c, \%$
$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	0,26	108–110	45–48
$5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-1}$	0,18	90–92	67–70
$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	0,26	72–74	86–89
$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	0,18	65–67	73–76

Підвищення амплітуди струму j_a до 110 А/дм² при незмінних інших параметрах електролізу викликає зменшення виходу за струмом вдвічі, що пояснюється зсувом потенціалу у позитивний бік і, як наслідок, збільшенням внеску в анодний процес конкуруючої реакції виділення кисню. Враховуючи вищенаведене можна зробити висновок, що найбільш ефективним є підтримання амплітуди щільності струму j_a в інтервалі 70–75 А/дм².

Збільшення вмісту дифосфат-іонів у розчині сприяє утворенню координаційно насичених міцних комплексів кобальту, причому на поверхні анода не утворюється пасивуюча плівка, тобто співвідношення концентрацій цитрат-/дифосфат-іонів 1:2 при загальній концентрації лігандів 0,75 моль/л сприяє ефективному розчиненню обох складових псевдосплаву.

При амплітуді щільності струму j_a 72–75 А/дм² вихід за струмом змінюється залежно від співвідношення тривалості імпульсу та паузи t_n/t (табл. 4) і шпаруватості q , оскільки залежно від цих параметрів змінюється істинна робоча щільність струму j_a' . Максимальний вихід за струмом спостерігається при $j_a'/=18–20$ А/дм².

Таблиця 4

Залежність виходу за струмом від співвідношення тривалості імпульсу і паузи при концентрації лігандів (Σc_L) 0,75 моль/л (співвідношення концентрацій цитрат-/дифосфат-іонів 2:1, рН=11,5; t=45°C)

t_i, c	t_n, c	q	$j, A/дм^2$	Вс, %
$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	0,26	72–75	79–82
$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	0,45	72–75	30–33
$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	0,30	72–75	63–66
$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	0,30	72–75	64–67

В результаті анодного розчинення псевдосплаву можна одержати електроліт, який містить розчинні сполуки обох складових і придатний для подальшого використання. Без додаткового його коригування осаджене покриття W–Co з вмістом вольфраму 23–28% та кобальту 72–77%. Таким чином, при анодному окисненні псевдосплаву швидкість іонізації вольфраму перевищує показник для кобальту, тобто досягається селективність анодного процесу. Водночас при катодному осадженні покриття з одержаного при травленні електроліту спостерігається переважне відновлення кобальту. Виходячи з цього можна зробити висновок, що електроліт збагачується сполуками вольфраму, а отже, його можна використовувати для вилучення тугоплавкого компонента відомим хімічним способом [8]. Отримані результати дозволяють безпосередньо в процесі електрохімічного перероблення псевдосплавів вольфраму при незначному коригуванні електроліту травлення отримувати покриття з заданими функціональними властивостями, що відкриває перспективи для подальших досліджень у цьому напрямі.

Висновки

Запропонований склад електроліту і режими електролізу дозволили здійснювати селективне розчинення компонентів псевдосплаву вольфраму.

Встановлено, що відбувається відносно збагачення поверхні сплаву кобальтом, а отже прискорення окиснення вольфраму внаслідок утворення розчинних комплексних сполук.

Здійснені дослідження дають підставу для створення технології локального рециклінгу псевдосплавів вольфраму і подальшого використання електроліту травлення для одержання каталітично активних, магнітних матеріалів на основі вольфраму, а також традиційних товарних продуктів тугоплавкого металу.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Ведь М.В., Сахненко М.Д.* Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей. – Харків: НТУ «ХП», 2010. – 272 с.
2. *Інтенсифікація електрохімічного розчинення сплавів на основі вольфраму /* *Ведь М.В., Єрмоленко І.Ю., Сахненко М.Д., Любимов Д.І.* // Вісник НТУ «ХП». – 2010. – № 30. – С.82-86.
3. *Патент 50653 Україна, МПК С22В 34/36, С25В 1/00.* Електроліт для швидкісного розчинення сплавів вольфраму / *М.Д. Сахненко, М.В. Ведь, І.Ю. Єрмоленко, М.С. Панкратьєва; заявник і патентовласник НТУ «ХП».* – № u200909621; Заяв. 21.09.2009; Опубл. 25.06.2010, Бюл. № 12. – 4 с.
4. *Енергозаощаджувальний рециклінг псевдо сплавів вольфраму /* *І.Ю. Єрмоленко, М.В. Ведь, М.Д. Сахненко, О.В. Боговяленська //* Інтегровані технології та енергозбереження. – Харків: НТУ «ХП». – 2011. – № 3. – С.12-14.
5. *Костин Н.А., Кублановский В.С.* Импульсный электролиз сплавов. – К.: Наук. думка, 1996. – 207 с.
6. *Отто М.* Современные методы аналитической химии: Пер. с немец. Ред. А.В. Гарамаша. – М.: Техносфера, 2006. – 416 с.
7. *Желиговская Н.Н., Черняев И.И.* Химия комплексных соединений / *Н. Н. Желиговская, И. И.* – М.: Изд. «Высшая школа», 1996. – 388 с.
8. *Коровин С.С., Дробот Д.В., Федоров П.И.* Рассеянные и растворенные элементы. Химия и технология. В 3-х книгах. Книга 2: Учебник для вузов / Ред. С.С. Коровина. – М.: «МИСИС», 1999. – 464 с.

Надійшла до редакції 22.02.2012