

ТЕОРІЯ, ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ, ВЛАСТИВОСТІ ПОРОШКІВ І ВОЛОКОН

УДК 669.583.9

Г.Г. Тульский, Л.В. Ляшок, М.П. Османова*, И.Н. Колупаев

Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”,
ул. Кирпичова, 2, Харьков, Украина, 61002

*E-mail: osmnovamaki@gmail.com

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКА ВОЛЬФРАМА ИЗ ОТХОДОВ ВОЛЬФРАМОСОДЕРЖАЩИХ СПЛАВОВ

Создание твердых сплавов для сложных условий эксплуатации основано на использовании металлических порошков, в частности вольфрама. Растущее потребление вольфрама в промышленности диктует необходимость совершенствования технологий его получения из техногенных отходов. Цель работы состояла в восстановлении металлического вольфрама в виде порошка из хлоридных и хлоридно-фторидных расплавов и определении факторов, влияющих на его дисперсность. Исходным сырьем служил оксид вольфрама WO_3 , полученный электрохимическим способом из вторичного сырья (псевдосплавов вольфрама карбидного типа ВК-6). В качестве расплава были использованы эвтектические смеси $KCl-NaCl-CsBr$ и $NaCl-KCl-CsBr-Na_3WO_3F_3$. Установлено, что при электролизе расплава с высоким содержанием $WO_2F_4^{2-}$ вольфрам выделяется в виде высокодисперсного порошка. Морфология осадков демонстрирует зависимость размеров зерен порошка вольфрама от условий электролиза. По результатам исследования разработан сравнительно недорогой и производительный способ получения порошка вольфрама.

Ключевые слова: вольфрам, электрохимическое восстановление, расплав, дисперсность, электролиз, статистический анализ.

Введение

Ограниченная сырьевая база вольфрама в Украине обуславливает необходимость совершенствования технологий его получения. Потребности в вольфраме для промышленности в настоящее время удовлетворяются за счет импорта из различных стран. Кроме того, металлический вольфрам в небольших количествах извлекается из техногенных отходов. Накапливающийся на действующих предприятиях лом псевдосплавов марок ВК, ТК и др., которые содержат преимущественно вольфрам (IV) карбид, можно считать перспективным исходным сырьем для выделения вольфрама. В связи с этим разработка эффективной технологии переработки псевдосплавов карбидного типа с получением порошка вольфрама чистотой 99,99% и возможностью

варьировать его гранулометрический состав является актуальной научно-практической задачей.

© Г.Г. ТУЛЬСКИЙ, Л.В. ЛЯШОК, М.П. ОСМАНОВА, И.Н. КОЛУПАЕВ, 2019

Состояние вопроса

В настоящее время в отечественной и зарубежной промышленности существует ряд способов переработки отходов вольфрамсодержащих спеченных твердых сплавов [1–4]. Технологии получения металлических порошков вольфрама являются сложными многостадийными процессами, которые предусматривают переработку сырья с извлечением полезных компонентов и последующим химическим восстановлением полученных оксидов вольфрама. Все эти способы характеризуются крупнотоннажностью, энергоемкостью, малой производительностью и, кроме того, сопряжены с экологическими проблемами (сточные воды, вредные выбросы). Важной задачей является упрощение технологий селективного извлечения вольфрама из сырья и получение его в виде порошка. Большая практическая значимость металлических порошков вольфрама, а также недостатки существующих технологий стимулируют развитие исследований в этой области, в частности совершенствование известных и разработку новых экономических и экологически безопасных методов получения высокочистых порошковых металлов.

Широкие перспективы для получения вольфрама и его соединений в виде порошка различного гранулометрического состава открывают электрохимические технологии, в частности высокотемпературный электрохимический синтез в солевых расплавах.

Анализ достижений и литературы

О применении солевых расплавов для получения металлического порошка вольфрама известно достаточно давно [2, 5]. Переработка техногенных отходов заключается в использовании гидроэлектрметаллургических методов с получением промежуточных продуктов и их дальнейшим переделом [5, 6]. Такие технологии имеют целью перевод вольфрама из вторичного сырья в раствор в виде вольфрамата натрия или других продуктов и являются промежуточным этапом в общей схеме, за которым следует получение металлического порошка восстановлением соединений вольфрама водородом или углеводородсодержащей газовой фазой. Использование высших галогенидов в высокотемпературных газовых потоках требует нагрева выше 2273 К и отличается повышенной коррозионной активностью среды, а также сложностью аппаратного оформления [4]. Плазмохимический метод получения порошков, основанный на испарении и конденсации исходного сырья в плазме, требует нагрева выше 4273 К.

Традиционный метод водородного восстановления кислородных соединений вольфрама не в полной мере отвечает требованиям современных технологий, характеризуется относительно низкой производительностью и большими затратами [6].

Методы решения задачи

Определенный интерес представляют восстановительные процессы в ионных расплавах, в том числе алюмотермия оксидов вольфрама в расплавах солей щелочных металлов [4]. Исследована принципиальная возможность получения порошка вольфрама на стадии пирометаллургического передела шеелитового концентрата в среде ионных расплавов. Процесс состоит из высокотемпературного разложения концентрата в солевом расплаве и алюмотермического восстановления кислородного соединения вольфрама в расплаве. По данным работ [5–7], расплавы хлоридов, фторидов и карбонатов щелочных металлов хорошо растворяют оксид вольфрама, что обуславливает их пригодность для вскрытия сырья и селективного извлечения вольфрама. Предлагаемый метод обеспечивает получение порошка вольфрама с большой удельной поверхностью на стадии пирометаллургического передела исходного сырья, минуя гидрометаллургическую.

Общим недостатком большинства известных методов получения порошка вольфрама является высокая стоимость конечного продукта, невозможность управлять гранулометрическим составом порошка, сложность оборудования [4, 7].

Преимущество электрохимического выделения по сравнению с другими методами получения тугоплавких металлов заключается в том, что синтез проводится при относительно низких температурах (600–700 °С). Более того, есть возможность получения высокодисперсных материалов. Электрохимический синтез позволяет упростить технологическую схему получения тугоплавких металлов и осуществлять регенерацию электролита, что делает технологию практически безотходной и экологически безопасной.

Цель данной работы состояла в электрохимическом восстановлении вольфрама в виде порошка из хлоридных и хлоридно-фторидных расплавов и определении факторов, влияющих на его дисперсность.

Материалы и методика исследований

В качестве расплава использовали эвтектические смеси 18,3% (мас.) KCl, 13,5% (мас.) NaCl; 72,0% (мас.) CsBr и NaCl–KCl–CsBr–Na₃WO₃F₃ с содержанием фторида натрия до 10% (мас.). Вольфрам в виде WO₃ вводили в количестве до 15,0% (мас.). Оксид вольфрама получали электрохимическим методом при переработке вторичного сырья — псевдосплавов вольфрама карбидного типа ВК-6 (94% WC, 6% Co). Электрохимическое выщелачивание проводили в кислом растворе с получением товарного продукта WO₃ [8].

Электрохимические процессы осуществляли с помощью источника постоянного и реверсного тока серии Б5-43 в режиме стабилизации тока или напряжения. Поляризационные измерения выполняли на потенциостате-гальваностате Р-45Х. Для измерения потенциалов использовали высокоомный вольтметр. Электродом сравнения служил платино-кислородный электрод.

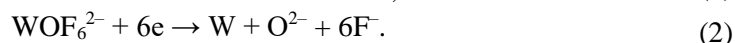
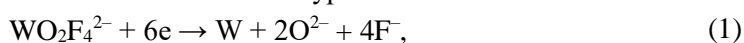
Рентгеноструктурный анализ полученных порошков проводили на дифрактометре ДРОН-6. Чистоту порошка подтверждали с помощью настольного энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра “ElvaX”.

Микрофотографии получены на микроскопе Optika XDS-3MET, порошки подвергали статистическому анализу в рамках пакета прикладных программ MATLAB с использованием специально разработанной (специалистами Национального технического университета “Харьковский политехнический институт”) программы для построения гистограмм распределения частиц по размерам.

Результаты исследований и их обсуждение

Электровосстановление фтороксидных комплексов вольфрама изучали на фоне тройной эвтектики хлоридов натрия, калия, цезия. На катодной вольтамперограмме имеются два четких пика электровосстановления, которые соответствуют разряду двух фтороксидных комплексов вольфрама: $WO_2F_4^{2-}$ ($-0,95 \dots -1,10$ В) и WOF_6^{2-} ($-1,10 \dots -1,25$ В). Разность потенциалов катодных пиков равна 100 мВ. С увеличением концентрации фтороксидвольфрамата два пика на катодной вольтамперограмме сохраняются. При повышении скорости поляризации высота пиков растет, а их максимумы смещаются в более отрицательную область потенциалов. Анализ дифрактограммы осадка (рис. 1), полученного при потенциостатическом электролизе, показал, что он состоит из оксида вольфрама.

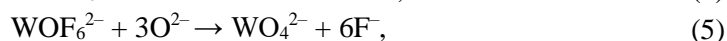
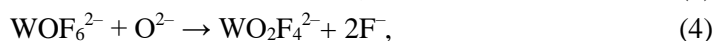
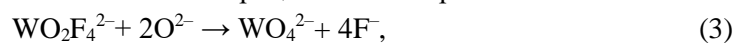
Процесс электровосстановления фтороксидвольфрама-ионов в расплаве NaCl–KCl–CsBr можно описать уравнениями:



Соотношение концентраций электроактивных частиц $WO_2F_4^{2-}$ и WOF_6^{2-} должно зависеть от концентрации фторид-ионов в расплаве.

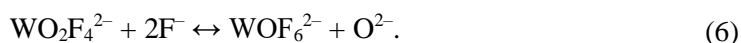
Изучение структуры осадков при электролизе расплава с высоким содержанием $WO_2F_4^{2-}$ показало, что вольфрам выделяется в виде высокодисперсного порошка.

Процесс электровосстановления фтороксидвольфрама-ионов на фоне низкотемпературного эвтектического расплава KCl–NaCl–NaF–CsCl можно представить следующим образом. Вслед за реакцией (1) протекают быстрые необратимые химические процессы в электролите:



которые могут влиять на электродный процесс, описываемый реакцией (2).

Соотношение концентраций электроактивных частиц $WO_2F_4^{2-}$ и WOF_6^{2-} должно зависеть от концентрации фторид-ионов в расплаве. Повышение концентрации ионов F^- приводит к росту концентрации WOF_6^{2-} :



Установлено, что при электролизе расплава с высоким содержанием ионов $WO_2F_4^{2-}$ вольфрам выделяется в виде высокодисперсного порошка вольфрама, а при высокой концентрации ионов WOF_6^{2-} в расплаве осаждаются хорошо сцепленные сплошные слои металлического вольфрама. Получению мелкодисперсных порошков воль-

Рис. 1. Дифрактограмма порошка WO_3 , полученного электрохимически в электролитах H_2SO_4 (1), HCl (2) и $HNO_3 + HF$ (3)

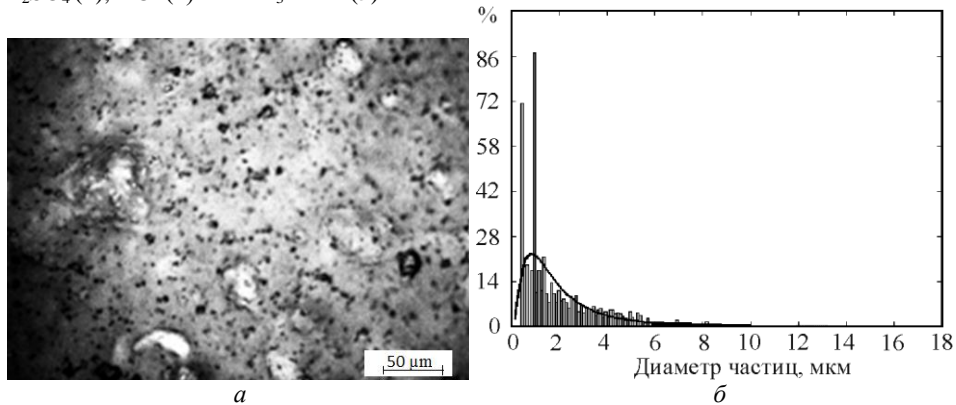


Рис. 2. Морфология высокодисперсного порошка вольфрама (а) и гистограмма (б) распределения его частиц по размерам

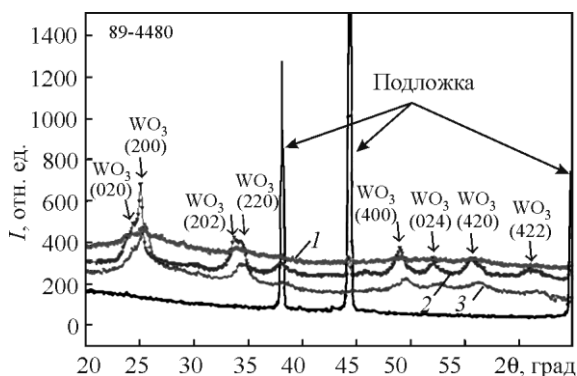
фрама способствуют следующие факторы: повышение температуры; использование импульсных режимов и повышенной плотности тока, особенно в начальный период.

Полученные микрофотографии (рис. 2, а) подвергались обработке в программе MATLAB. Построенная гистограмма распределения порошка по размерам (рис. 2, б) свидетельствует о том, что размер частиц полученного порошка в основном соответствует размерам 2–3 мкм.

Для увеличения количества зародышей на поверхности катода, которое может способствовать получению мелкодисперсных порошков, плотность тока необходимо повысить с 1,0 до 12,0 А/см².

Методом рентгенофлуоресцентного анализа подтверждена высокая чистота полученного порошка вольфрама: 99,99%.

Выводы



Предложен сравнительно недорогой и производительный способ получения порошков вольфрама из различных отходов промышленности, военно-промышленного комплекса и металлургии. Обладая достаточной простотой и эффективностью, способ

позволяет получать высокочистые порошковые металлы для создания высокотехнологичных материалов.

Исследование морфологии порошкообразных образцов вольфрама позволило определить размеры зерен (2–3 мкм). Установлено, что при электролизе расплава с высоким содержанием $WO_2F_4^{2-}$ вольфрам выделяется в виде высокодисперсного порошка, а при электролизе расплава с высоким содержанием WO_6^{2-} осаждаются хорошо сцепленные сплошные слои.

Г.Г. Тульский, Л.В. Ляшок, М.П. Османова, И.М. Колупаев

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ОДЕРЖАННЯ ПОРОШКУ ВОЛЬФРАМУ З ВІДХОДІВ ВОЛЬФРАМВМІСНИХ СПЛАВІВ

Створення твердих сплавів для складних умов експлуатації базується на використанні металевих порошків, зокрема вольфраму. Зростаюче споживання вольфраму в промисловості спонукає до удосконалення технологій його отримання з техногенних відходів. Мета роботи полягала у відновленні металевого вольфраму з хлоридних і хлоридно-фторидних розплавів, а також визначенні чинників, що впливають на його дисперсність. Вихідною сировиною слугував оксид вольфраму WO_3 , отриманий електрохімічним способом із вторинної сировини (псевдосплавів вольфраму карбідного типу ВК-6). Як розплав були використані евтектичні суміші $KCl-NaCl-CsBr$ і $NaCl-KCl-CsBr-Na_3WO_3F_3$. Встановлено, що при електролізі розплаву з високим вмістом $WO_2F_4^{2-}$ вольфрам виділяється у вигляді високодисперсного порошку. Морфологія осадів демонструє залежність розмірів зерен порошку вольфраму від умов електролізу. За результатами дослідження розроблено відносно недорогий і продуктивний спосіб отримання порошку вольфраму.

Ключові слова: вольфрам, електрохімічне відновлення, розплав, дисперсність, електроліз, статистичний аналіз.

G.G. Tul'skij, L.V. Liashok, M.P. Osmanova, I.N. Kolupaev

ELECTROCHEMICAL PRODUCTION OF TUNGSTEN POWDERS FROM TUNGSTEN-CONTAINING ALLOY TREATMENT WASTE

Hardmetals intended to perform in harsh operating conditions are developed with the use of metallic powders, in particular, tungsten powders. The growing consumption of tungsten in industry necessitates the improvement of techniques employed to produce it from industrial waste. The objective of this research effort was to reduce metallic tungsten (as a powder) from chloride and chloride-fluoride melts and determine the factors influencing its particle size. The starting material was tungsten oxide (WO_3) produced electrochemically from secondary raw products (tungsten carbide pseudoalloy VK-6). The $KCl-NaCl-CsBr$ and $NaCl-KCl-CsBr-Na_3WO_3F_3$ eutectic mixtures were used as the melt. In the electrolysis of the melt with a high $WO_2F_4^{2-}$ content, tungsten precipitates as a superfine powder. The precipitate morphology shows that the tungsten powder grain size depends on electrolysis conditions. A relatively inexpensive and effective method of producing tungsten powders was developed upon the research.

Keywords: tungsten, electrochemical reduction, melt, particle size, electrolysis, statistical analysis.

Список литературы

1. Коровин С.С., Дробот Д.В., Федоров П.И. *Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология*. М.: Моск. ин-т стали и сплавов, 1999. 461 с.
2. Байрачний Б.І., Ляшок Л.В. *Рідкісні розсіяні і благородні елементи. Технологія виробництва та використання*: підручник. Харків: НТУ "Харків. політехн. ін-т", 2007. 288 с.

3. Івашків В.Р., Яворський І.Т., Кунтий О.І. Електрохімічна поведінка псевдосплаву WC–Co у водних розчинах мінеральних кислот та лугів. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2008. Т. 476. С. 480.
4. Дворник М.И., Верхотуров А.Д. Переработка вольфрамкобальтового твердого сплава электроэрозийным диспергированием в воде с последующей карбидизацией. *Порошковая металлургия*. 2008. № 7/8. С. 137–145.
5. Гостищев В.В. Физико-химические аспекты получения порошка вольфрама металлотермией шеелитового концентрата в ионных расплавах. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2015. № 3. С. 22–26.
6. Leo V.M. Antony, Ramana G. Reddy. Processes for production of high-purity metal powders. *J. Miner. Met. Mater. Soc.* 2003. Vol. 55. No. 3. P.14.
7. Won C.W., Nersisyan H.H., Won H.I., Lee J.H. Refractory metal nanopowders: synthesis and characterization. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2010. Vol. 14. No. 3–4. P. 53–68.
8. Ляшок Л.В., Гомозов В.П., Османова М.П., Жук А.Н. Электрохимический синтез окислителя для растворения сплава WC–Co в среде хлористоводородной кислоты. *Вісн. Нац. техн. ун-ту "Харків. політехн. ін-т."* Сер.: Хімія, хімічна технологія та екологія. 2018. № 35. С. 66–70.

Статья поступила 02.04. 2019