

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

DOI - 10.32743/UniChem.2022.100.10.14302

**ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ
СПЛАВОВ ВОЛЬФРАМ-РЕНИЙ И МОЛИБДЕН-РЕНИЙ****Рузиев Улугбек Нематович***главный инженер,
НПО “Алмалыкский ГМК”,
Республика Узбекистан, г. Алмалык***Расулова Ситора Нормуратовна***докторант,
Институт общей и неорганической химии
АН Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент***Гуро Виталий Павлович***зав. лабораторией,
Институт общей и неорганической химии
АН Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: vrguro@gmail.com***Шаринов Хасан Турабович***директор,
Институт общей и неорганической химии
АН Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент***Ибрагимова Матлуба Анваровна***ст. науч. сотр.,
Институт общей и неорганической химии
АН Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент***Адинаев Хайитали Файзуллаевич***соискатель,
Институт общей и неорганической химии
АН Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент***TECHNOLOGY OF ELECTROCHEMICAL PROCESSING OF WASTE ALLOYS
OF TUNGSTEN-RHENIUM AND MOLYBDENUM-RHENIUM****Ulugbek Ruziev***Chief Engineer
of Scientific-Production Association “Almalyk MMC”,
Republic of Uzbekistan, Almalyk***Sitorabonu Rasulova***Doctoral student,
Institute of General and Inorganic Chemistry,
Uzbekistan Academy of Sciences,
Republic of Uzbekistan, Tashkent*

Vitaliy Guro

Head of lab,
Institute of General and Inorganic Chemistry,
Uzbekistan Academy of Sciences,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Khasan Sharipov

Director,
Institute of General and Inorganic Chemistry,
Uzbekistan Academy of Sciences,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Matluba Ibragimova

Researcher,
Institute of General and Inorganic Chemistry,
Uzbekistan Academy of Sciences,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Khayitali Adinayev

Applicant,
Institute of General and Inorganic Chemistry,
Uzbekistan Academy of Sciences,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Одним из направлений развития металлургической отрасли республики является ресурсосбережение. Особенно, когда речь идет о дорогостоящем вторичном сырье редких металлов, которое подлежит рециклингу. *Цель:* разработка технологии электролизной переработки их металлических отходов. Получены поляризационные кривые анодного растворения молибдена, вольфрама и сплавов рения: MR-47 и BP-20. Разработана технология их электрохимической переработки.

ABSTRACT

One of the directions of development of the metallurgical industry of the republic is resource saving. Especially when it comes to expensive secondary raw materials of rare metals, which are subject to recycling. *Purpose:* development of technology for electrolysis processing of their metal waste. Polarization curves of anodic dissolution of molybdenum, tungsten and rhenium alloys: MR-47 and TR-20 are obtained. The technology of their electrochemical processing has been developed.

Ключевые слова: отходы, сплав вольфрам-рений, сплав молибден-рений, вольфрамат-ионы, ренат калия, едкое кали.

Keywords: waste, tungsten-rhenium alloy, molybdenum-rhenium alloy, tungstate ions, potassium rhenate, caustic potash.

Введение. Отход производства металлических изделий из сплавов вольфрам-рений и молибден-рений подлежит переработке, с регенерацией вольфрама, молибдена и рения. Для этого применяют *сплавление отходов с нитратами и нитритами [1-3], что энергозатратно.* Среди альтернативных схем - автоклавная [4], окислительное растворение Mo, W и Re в органических средах (диметилформамиде и пр.), с применением хлора [5], пероксида водорода [6], электрохимическое растворение в щелочных и нейтральных [7], кислых [8] средах. Для анодного растворения W применяют раствор хлорида натрия в водно-органических средах [9-10], электролиты на основе соляной кислоты [11], аммиака и аминов [12-14]. Интерес проявляется к электролитам на основе NaOH [15]. Однако, целесообразно изучить возможность замены его на едкое кали, ввиду нерастворимости калия рената, создающей возможность селективного извлечения рения [16].

Цель: изучение электрохимических характеристик анодного растворения W-Re и Mo-Re сплавов в

растворах едкого кали и разработка технологии их переработки.

Объекты и методы исследования. Объект исследования – металлические отходы Mo, W, Re, сплавов W-Re и Mo-Re НПО ПРМиТС АО «Алмалыкский ГМК». Применялась установка из ванны постоянного тока (i_a 50 А, U 24 В). В нее загружали, в перфорированной корзине раздробленные до крупности 1x1x1 см, штабики сплавов, массой до 1 кг. Элементный анализ проб проводили на спектрометре Agilent 7500 ICP. Потенциал (φ) торцевой поверхности проволок из Mo, W, Re, сплавов Mo-W (1:1), W-Re марки BP-20, Mo-Re марки MR-47, \varnothing 0,05-1,00 мм, ГОСТ 14338.0-82, во фторопластовой оправе, растворах KOH (20 °C), а также i - φ измерения на них, выполнены на потенциостате ПИ-50-1, φ относительно оксидно-ртутного электрода (при pH>7), х.с.э. (pH≤7), с пересчетом на нормальный водородный электрод (н.в.э.).

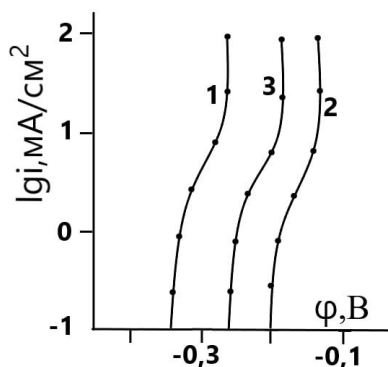


Рисунок 1. Поляризационные кривые растворения Mo (1), W (2), Mo-W (3) с масс. отн. Mo:W=1:1, в 1 М KOH, 25°C

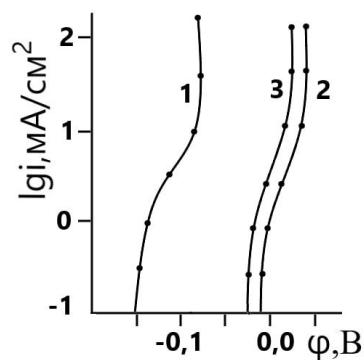


Рисунок 2. Поляризационные кривые растворения Mo (1), Re (2), сплава Mo-Re, (3) в 1 М KOH, 25°C

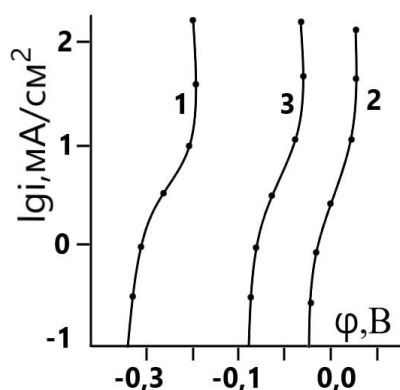


Рисунок 3. Поляризационные кривые растворения W (1), Re (2) и сплава W-Re в 1 М KOH, 25°C

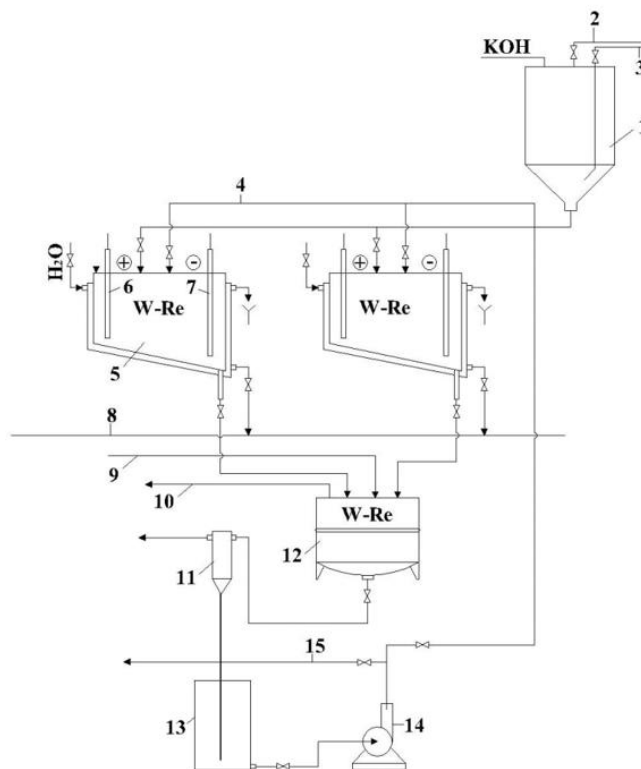


Рисунок 4 Технологическая схема процесса переработки отходов сплавов W-Re.

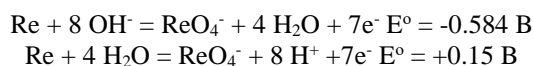
Обозначение: 1 – реактор, 2 – вода дистиллированная, 3 – воздух, 4 – раствор KOH с вольфрамат-ионами, 5-, 6 – аноды, 7 – катод, 8 – слив, 9 – пароконденсат, 10 – осадок калия перрената, 11 – вакуум, 12-, 13-, 14-, 15 – вольфрамат-содержащий раствор

Конверсию соли калия перрената в аммония перренат (АПР) проводили методом ионного обмена, с использованием поглотительной колонки диаметром 15 мм, высотой 200 мм, загрузкой 15 см³ катионита КУ-1, массой 8,00 г. Раствор перрената калия готовили в горячей воде (при 50 °С): этим достигалась растворимость соли около 30 г/л.

Результаты и их обсуждение. Получены поляризационные кривые анодного растворения Мо, W и сплава Мо-W в 1 М растворе КОН (рис. 1). Видно, что для у W сплава ее расположение - между поляризационными кривыми металлов-компонентов сплава. Такая картина типична для анодного растворения сплава.

Анодное поведение рения, сплава молибден-рений и вольфрам-рений в среде КОН.

В анодном поведении рения в 1 М растворе КОН проявляется та же картина, что для анодного поведения Мо, W (рис. 2 и 3). Рассмотрены стандартные потенциалы процесса:



Из рис. 2 и 3 видно, что кривая анодного растворения Re в 1 М КОН экстраполируется на более положительное значение потенциала, чем стандартный потенциал Re (-0,584 В, +0,15 В, соответственно) [17]. На кривой растворения Re, наблюдается изгиб, как и для Мо, W. Объяснение этому явлению дано в [18].

Технология переработки отходов сплавов W-Re, Mo-Re. В основу технологии положен принцип анодного растворения сплава в растворе КОН (рис. 4), сопровождаемого выделением рения в форме нерастворимого перрената калия.

Отработанные растворы, направляются на извлечение паравольфрамата аммония. Для экспериментов использован выпрямитель ИПТ (20 А, 24 В) и генератор 500/1000 А, 24 В. В предварительных опытах определен оптимальных режим растворения: концентрация КОН 300 г/л; плотность анодного тока 20-22 А/дм²; температура 70-75°С.

Таблица 1.

Растворимость перрената калия в воде при различных температурах

Т, °С	KReO ₄ , г/л	Т, °С	KReO ₄ , г/л
2,1	4,945	38,95	20,16
8,3	5,207	44,85	25,25
10,2	5,777	50,45	31,28
16,9	8,350	65,80	50,01
23,8	11,580	86,15	75,22
30,9	15,410	100,30	94,84
35,0	17,920		

Для расчета баланса по сплаву W-Re растворено 730,0 г из 790,0 г сплава W-Re с содержанием Re 27%. При плотности тока 21 А/дм² и напряжении 11,5 В, процесс длился 18,4 ч. Затраты на растворение 100 г W-Re составили: электроэнергии - 1,32 кВт·ч, щелочи - 120 г КОН. Перренат калия переработан АПР, 239,0 г. Выход рения 84,2 %. Для баланса по сплаву Мо-Re растворено 1285 г из 1350 г: 950 г сплава Мо-Re, (Re 33%) и 400 г сплава (Re 47%). При плотности тока 40-45 А/дм² и напряжении 7 В, процесс длился 20 ч. Концентрация КОН 240 г/л. Затраты на растворение 100 г Мо-Re: электроэнергии - 0,92 кВт·ч, щелочи - 160 г КОН. Осадок переработан на АПР, 621,9 г. Выход рения 86,1%.

Растворимость перрената калия (табл. 1) зависит от присутствия едкого кали [16] (1):

$$K_s = S_0^2 \quad (1)$$

где K_s - произведение растворимости,
 S_0 - растворимость соли, моль/л.

Концентрацию постороннего электролита с общим ионом обозначаем X, получаем (2):

$$(S + X)S = K_s = S_0^2 \quad (2)$$

где S – растворимость соли в присутствии в растворе X моль/л постороннего электролита

$$S = -\frac{1}{2} X + \sqrt{\frac{1}{4} X^2 + S_0^2} \quad (3)$$

Сделан расчет растворимости перрената калия при 5 °С, равной 5 г/л (0,0173 М), получено значение растворимости перрената калия в этих условиях:

$$S = -\frac{1}{2} * 1 + \sqrt{\frac{1}{4} * 1^2 + (0.0173)^2} = 0.0003 \text{ М} = 0.086 \text{ г/л} \quad (4)$$

По технологической схеме перренат калия должен пройти ионообменную очистку (смолы Purolite A-170, Purolite A-172) и переведен в перренат аммония. Десорбцию рения проводили азотной кислотой. Для конверсии перрената калия в перренат аммония использован катионит КУ-1 при 50-60 °С, в водородной форме с получением рениевой кислоты, после нейтрализации которой аммиаком получен перренат аммония. Результаты конверсии калия перрената в рениевую кислоту представлены в табл. 2.

Таблица 2.

Содержание рениевой кислоты на выходе, Мошь, катионит КУ–1, 45 °С

Пропущено раствора мл	Удельная нагрузка, час ⁻¹			воспроизводительность повторных циклов при удельной нагрузке 5 час ⁻¹		
	5	10	15	I	II	III
15	0,087	0,087	0,087	0,087	0,087	0,087
30	0,087	0,087	0,087	0,087	0,087	0,087
45	0,087	0,087	0,087	0,087	0,087	0,087
60	0,087	0,087	0,087	0,087	0,087	0,087
75	0,087	0,087	0,087	0,087	0,087	0,087
90	0,087	0,087	0,087	0,087	0,087	0,087
105	0,087	0,087	0,087	0,087	0,087	0,087
120	0,087	0,087	0,087	0,087	0,087	0,087
135	0,087	0,087	0,087	0,087	0,087	0,087
150	0,087	0,087	0,087	0,087	0,087	0,087
165	0,003	0,003	0,002	0,003	0,003	0,003
180	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001
195	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Как видно из табл. 2, емкость катионита КУ-1 до проскока равна 39,26% от максимально возможной. Полная емкость катионита 52,35%. Выходивший из колонки раствор имел концентрацию рениевой кислоты 22 г/л. После нейтрализации аммиаком раствор АПР (23 г/л) имел чистоту 99,7-99,8%. Примеси: К 0,2-0,3 %; Мо и W <0,001 %.

Заключение. Разработана технология электрохимической регенерации рения, вольфрама, молибдена из отходов сплавов W-Re, Mo-Re. Установлены оптимальные условия процессов анодного растворения их в электролите на основе едкого кали и регенерации рения методом ионного обмена из горячих растворов калия перрената, предварительно, в рениевую кислоту, затем в раствор аммония перрената.

Список литературы:

1. Зеликман А.Н. Вольфрам. Москва: Изд-во Металлургия, 1978, 272.
2. Kim B. Shedd. Tungsten recycling in the United States in 2000, Open-file report 2005-1028, published 2005 online // URL: <http://pubs.usgs.gov/of/2005/1028/index.html>
3. Lassner E., Schubert W.D. Tungsten: properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds. NY: Kluwer Academic, Plenum Publishers, 1999, 422 p.
4. Пирматов Э.А. Физико-химические основы и разработка технологии комплексной переработки вольфрамо-содержащего сырья. Автореф. дис. д.т.н. Алматы. 2003, 50 с https://rusneb.ru/catalog/000200_000018_RU_NLR_bibl_476201.
5. Печенкина Е.Н. Окислительное растворение молибдена, вольфрама и рения при хлорировании в органической среде. Диссер на соис уч ст. к.х.н. М.- 2005. 98 с.
6. Ганиев Ш.У., Артыкбаев Т.Д., Цыганов Г.А. Журн. неорганич. химии. 1973. Т.18. N 3. С.709-711.
7. Ганиев Ш.У., Исмаилов Н.П., Гуро В.П. Химия и химическая технология. Ташкент, 2004. - №1-2. - С. 59-61.
8. V.P. Guro (2008), Inorganic Materials, Vol. 44, No. 3, pp. 291–295. © Pleiades Publishing, Ltd., 2008. Original Russian Text © DOI: 10.1134/S0020168508030059.
9. Смирнова Л.В. Высокоскоростное анодное растворение вольфрама и твердых сплавов типа ВК в водно-органических растворах хлорида натрия. Автореф. дисс на соис уч ст к.т.н. Иваново 2000.
10. Козлова Н.Б. Электрохимическое растворение молибдена, вольфрама и сплавов на их основе в водных и водно-органических растворах электролитов. Дисс. на соис. уч. ст. к.т.н. г. Иваново. - 2003. 131 с.
11. Коленков В.В., Фунтикова Е.И., Шапиро К.Я. и др. Патент SU 233922 А1. Заяв. 1078010/22-1, 1966.05.14. Регистр. 1966.05.14; Оpubл. 1968.12.24
12. Палант А.А., Брюквин В.А., Левчук О.М. и др. Патент Ru 2340707. Заявл.: 2007-03-20; Оpubл. 10.12.2008.
13. Палант А.А., Павловский В.А. Технология металлов,- 2003.- № 11.- С. 3-7.
14. Павловский В.А., Палант А.А., Резниченко В.А. Патент SU 1794108 А3. Заяв. № 4936980, опубл. 1993-02-07.
15. Левин А.М., Кузнецова О.Г., Севостьянов М.А. В сб. статей Междунар. н.-практ. Конф. «Концепции фундаментальных и прикладных научных исследований». - Уфа: АЭТЕРНА, 2017. – ч. 4. С.17-19.
16. А.А. Полант, И.Д. Трошкина. Металлургия рения. М.: Наука. - 2007. - 298 с.

17. Д. Добош. Электрохимические константы: справочник для электрохимиков. Под ред. Я.М. Колотыркина. Пер. с англ. и венг. В.А. Сафонов. - М.: Мир, 1980. - 365 с.
18. У.Н. Рузиев, С.Н. Расулова, В.П. Гуро и др. Анодное растворение и кривые заряжения поверхности вольфрама в растворах едкого кали // Universum: химия и биология: электрон, научи, журн. 2022. 7(97). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/140II>; DOI -10.32743/UniChem.2022.97.7.14011