

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

DOI - 10.32743/UniChem.2022.97.7.14012

АНОДНАЯ ПЕРЕРАБОТКА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОТХОДОВ ВОЛЬФРАМА
В АММИАЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ С ДОБАВКОЙ НИТРАТА АММОНИЯ**Рузиев Улугбек Нематович***главный инженер НПО АО "Алмалыкский ГМК",
Республика Узбекистан, г. Алмалык***Расулова Ситора Нормуратовна***докторант,
Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: sitora_r91@mail.ru***Гуро Виталий Павлович***зав. лабораторией «Металлургические процессы и материалы»,
Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: vpguro@gmail.com***Шарипов 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,***Эрназаров Умид Рустамович***соискатель,
Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент*ANODIC PROCESSING OF TUNGSTEN METAL WASTE IN AMMONIA ELECTROLYTE
WITH ADDITIVE AMMONIUM NITRATE**Ulugbek Ruziev***Chief Engineer of Scientific-Production
Association JSC "Almalyk MMC"
Republic of Uzbekistan, Almalyk***Sitorabonu Rasulova***Doctoral student,
Institute of General and Inorganic Chemistry
of Uzbekistan Academy of Sciences,
Republic of Uzbekistan, Tashkent***Vitaliy Guro***Manager of lab of «Metallurgical processes and materials»
Institute of General and Inorganic Chemistry
of Uzbekistan Academy of Sciences,
Republic of Uzbekistan, Tashkent*

Khasan Turabovich Sharipov

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

Matluba Ibragimova

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

Umid Ernazarov

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

АННОТАЦИЯ

Образующиеся в процессе производства вольфрама, сплавов на его основе, металлические отходы подвергают рециклингу. Наиболее рациональная схема – переработка электрохимическим способом металлоотходов вольфрама в аммиачном электролите с добавкой нитрата аммония. Разработаны режимы их анодного растворения в электролизной ванне с насыпным анодом. Предварительный расчет демонстрирует высокую технико-экономическую эффективность процесса.

ABSTRACT

Formed in the process of production of tungsten, alloys based on it, metal waste is subjected to recycling. The most rational scheme is the electrochemical processing of tungsten metal waste in an ammonia electrolyte with the addition of ammonium nitrate. The modes of their anodic dissolution in an electrolysis bath with a bulk anode have been developed. The preliminary calculation demonstrates the high technical and economic efficiency of the process.

Ключевые слова: вольфрам, твердые сплавы, металлические отходы, анодное растворение, аммиачный электролит, добавка, нитрат аммония.

Keywords: tungsten, hard alloys, metal waste, anodic dissolution, ammonia electrolyte, additive, ammonium nitrate.

Введение. Отход производства изделий из металлического вольфрама и его сплавов подлежит переработке, для чего применяют сплавление с нитратами [1], растворение в щелочной среде (автоклав) [2], в диметилформамиде с хлором [3], в растворе пероксида водорода [4], электрохимическое растворение в щелочных [5], нейтральных [6], кислотных средах [7-8], водно-органическом растворе NaCl [9], HCl [10], NaOH [11], аминов [12], аммиака [13]. Анодное растворение W в NaOH электролите затрудняет выделение паравольфрамата аммония. Удобным в эксплуатации представляется электролит на основе аммиака, ввиду упрощенной схемы получения этого целевого продукта. Из-за его низкой электропроводности целесообразно вводить в состав компоненты, повышающие ее.

Цель: исследование технологических особенностей электролизной переработки металлических отходов вольфрама и его сплавов в растворах электролитов на основе аммиака.

Объекты и методы исследования. Объект исследования - отход производства W штабиков НПО

ПРМиТС АО «Алмалыкский ГМК». Элементный анализ выполняли на Agilent 7500ICP и искровом эмиссионном спектрометре, электрохимические измерения - на потенциостате ПИ-50-1, электролиз - в ванне объемом 6 дм³, открытым верхом, источником постоянного тока (50 А, 24 В); 3 кг W-отхода (1x1x1 см) загружали в пластиковую перфорированную корзину, с подводом анодного тока. По мере выпаривания раствора объем доводили водой до 3-х дм³, контролируя плотность $d=1.145-1.150$ кг/дм³ и температуру 18-20 °С.

Результаты и их обсуждение. Ввиду низкой электропроводности 25% раствор аммиака, подбирали добавки к нему, повышающие электропроводность: соли H₂MoO₄, NH₄Cl, NH₄NO₃. Электролизное анодное растворение W в корзине заканчивали по достижении плотности раствора $d=1.15-1.17$, что соответствовало концентрации вольфрама 100-110 г/дм³ и не выше, во избежание ухудшения электропроводности и нарастания напряжения в цепи до максимума, а также риска преждевременной кристаллизации паравольфрамата аммония (табл. 1).

Таблица 1.

Влияние компонентов аммиачного электролита на выход по току процесса анодной переработки отхода вольфрама, в условиях: $I = 20 \text{ А}$; $t^\circ 20 \text{ }^\circ\text{С}$, 25% NH_4OH , масса загрузки вольфрама 3 кг, объем электролита 3 дм^3

Добавка	Концентрация, г/л	Напряжение, В	выход по току, %
H_2WO_4	25	13	95-97
NH_4Cl	54	3	87-92
	108	5	91-93
NH_4NO_3	80	9	92-95
	160	5	94-97

Как следует из табл. 1, добавка H_2WO_4 до 25 г/дм^3 не привело к росту выхода по току (ВТ), вплоть до напряжения 13 В, а повышение концентрации выше 25 г/дм^3 экономически нецелесообразно. Добавка NH_4Cl экономически более эффективна, но она повышает коррозионную агрессивность электролита в отношении металлической аппаратуры. Предпочтительна добавка NH_4NO_3 и электролит

состава, 25% NH_4OH , NH_4NO_3 150-160 г/дм^3 – он использован в последующих экспериментах по разработанной технологической схеме (рис. 1).

В соответствии со схемой рис. 1, проведены балансовые опыты (табл. 2), с расходом 4 кг отхода вольфрама. Время до появления шлама на дне ванны 2-3 ч.

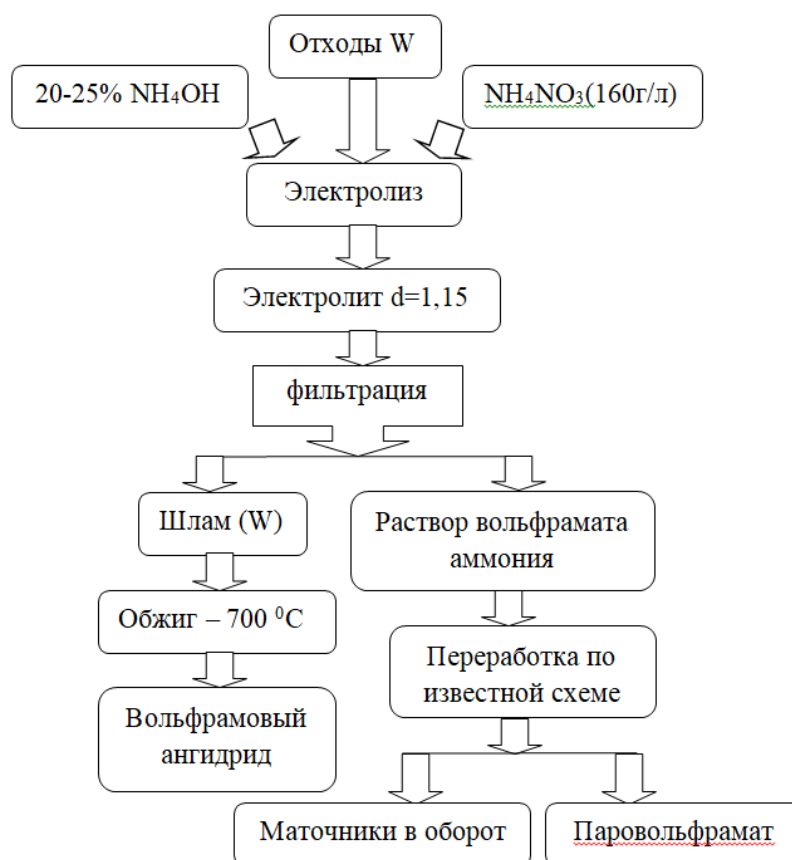


Рисунок 1. Схема процесса электрохимической регенерации вольфрама

Таблица 2.

Балансовые опыты электрохимической регенерации вольфрама

Масса переработанного вольфрама, кг	Количество W в шламе		Количество W в ПВА		Всего извлечено W, %	Расход электроэнергии кВт·ч	Расход аммиачной воды 25% NH ₄ OH, кг	Дебаланс, %
	г	от растворенного %	г	от растворенного W, %				
0.62	20.13	3.2	587.1	94.7	98.1	3.7	3.8	-1.9
0.62	30.05	4.8	572.9	92.4	97.2	3.5	3.9	-2.8
0.62	25.37	4.1	587.8	94.8	98.9	3.8	3.7	-1.1
0.57	15.74	2.8	543.8	95.4	98.2	3.6	3.5	-1.8
0.55	17.60	3.2	520.3	94.6	97.8	3.7	3.4	-2.2
0.620	29.15	4.7	584.0	94.2	99.9	3.6	3.8	-0.1

Примечание: В балансе учитывалось количество вольфрама в маточниках, в контрольных опытах оно не превышало 0.2-0.3% и учтено в графе «дебаланс». Расход электроэнергии и аммиачной воды дан в пересчете на переработку 1 кг металлических отходов вольфрама

Продукты – шлам, из которого получали при 700 °С WO₃, и ПВА (табл. 3).

Таблица 3.

Чистота ПВА, выделенного из W-отхода анодным растворением

Примеси, %	Партия 1	Партия 2
Mo	0.02	0.010
Fe ₂ O ₃	0.004	0.002
CaO	0.008	0.002
As	0.003	0.001
SiO ₂	не опред.	0.002
NaCl	не опред.	0.010

Из табл. 3 следует, что извлечение вольфрама составляет 98.3%. Расход аммиачной воды 3.4-3.9 кг на 1 кг отхода, что в два раза больше теоретического значения. Дополнительный расход аммиака связан с его испарением.

Заключение. Разработана технологическая схема электрохимического способа регенерации вольфрама из металлических отходов. Установлены оптимальные условия процесса в аммиачном электролите с добавкой нитрата аммония, а также эффективность применения насыпного анода из раздробленного вольфрама, получены данные, позволившие считать экономический эффект.

Список литературы:

1. Зеликман А.Н., Никитина А.С. Вольфрам. М.: Металлургия, 1978, 272.
2. Пирматов Э.А. Физико-химические основы и разработка технологии комплексной переработки вольфрамосодержащего сырья. Автореф. дис. д.т.н. Алматы. 2003, 50 с https://rusneb.ru/catalog/000200_000018_RU_NLR_bibl_476201.
3. Печенкина Е.Н. Окислительное растворение молибдена, вольфрама и рения при хлорировании в органической среде. Дисс на соис уч ст. к.х.н. М. 2005.
4. Ганиев Ш.У. О кинетике и продуктах растворения молибдена и вольфрама в перекиси водорода // Журн. неорганич. химии. 1973. Т.18. № 3. С.709-711.
5. Ким Г.Ч., Гуро В.П. Электрохимическая переработка отходов Mo, W в щелочном растворе // Узб. хим. ж. 1997. - № 2. - С.72-76.
6. Ганиев Ш.У., Исмаилов Н.П., Гуро В.П. Анодное растворение металлических отходов молибдена и вольфрама в нейтральных растворах // Химия и химическая технология – 2004. - №1-2. - С. 59-61.
7. V.P. Guro, Molybdenum Dissolution in Mixtures of H₂O₂ and Concentrated HNO₃ and H₂SO₄ in the Presence of Tungsten (2008), Inorganic Materials, Vol. 44, No. 3, pp. 291–295. © Pleiades Publishing, Ltd., 2008. Original Russian Text © DOI: 10.1134/S0020168508030059.
8. Палант А.А. Патент RU 2340707. Способ электрохимической переработки металлических отходов вольфрама или рения. Оpubл. 10.12.2008.

9. 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.
10. Коленков В.В. Патент SU 233922 А1. Электрохимический способ растворения металлического вольфрама. Опубл. 1968.12.24.
11. Левин А.М. Влияние карбоната натрия на предельный ток растворения вольфрама и молибдена в растворах NaOH. В сб. статей Междунар. н.-практ. Конф. «Концепции фундаментальных и прикладных научных исследований». - 20.02.2017 г. В 4 ч. - Уфа: АЭТЕРНА, 2017. – ч. 4. С.17-19.
12. Павловский В.А. Патент SU 1794108 А3. Способ переработки отходов металлического вольфрама. Заяв. № 4936980, опубл. 1993-02-07.
13. Палант А.А. Физико-химические и технологические основы электрохимической переработки отходов металлического вольфрама. Технология металлов, - 2003.- № 11.- С. 3-7.