

DOI - 10.32743/UniChem.2022.97.7.14011

**АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ И КРИВЫЕ ЗАРЯЖЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ВОЛЬФРАМА  
В РАСТВОРАХ ЕДКОГО КАЛИ****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](mailto: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](mailto:vpguro@gmail.com)***Ибрагимова Матлуба Анваровна***ст. науч. сотр.,  
Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан,  
Республика Узбекистан, г. Ташкент***Ким Сергей Николаевич***науч. сотр. химического факультета  
Национального Университета Узбекистана,  
Республика Узбекистан, г. Ташкент***Эрназаров Умид Рустамович***соискатель,  
Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан,  
Республика Узбекистан, г. Ташкент***ANODE DISSOLUTION AND CHARGING CURVES OF THE SURFACE  
OF TUNGSTEN IN CAUSTIC POTASH SOLUTIONS****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*

**Matluba Ibragimova***Senior Researcher,  
Institute of General and Inorganic Chemistry  
of Uzbekistan Academy of Sciences,  
Republic of Uzbekistan, Tashkent***Sergey Kim***Researcher, Faculty of Chemistry,  
National University of Uzbekistan,  
Republic of Uzbekistan, Tashkent***Umid Ernazarov***Applicant,  
Institute of General and Inorganic Chemistry  
of Uzbekistan Academy of Sciences,  
Republic of Uzbekistan, Tashkent*

### АННОТАЦИЯ

При производстве вольфрама, сплавов на его основе и твердых сплавов нередко образуются металлические отходы, требующие переработки для регенерации вольфрама. Изучены электрохимические характеристики анодного растворения вольфрама в растворах едкого кали в диапазоне концентраций до 5 М. Использован метод записи кривых анодного заряжения вольфрамового электрода, показан ступенчатый характер изменения его потенциала. Методом вольтамперометрии выявлен изгиб поляризационных кривых.

### ABSTRACT

In the production of tungsten and its alloys, hard alloys, metal waste is often generated that requires processing for the regeneration of tungsten. The electrochemical characteristics of the anodic dissolution of tungsten in caustic potash solutions in the concentration range up to 5 M were studied. The method of recording the curves of anodic charging of the tungsten electrode was used, and the stepwise nature of the change in its potential was shown. Voltammetry revealed a bend in the polarization curves.

**Ключевые слова:** металлические отходы, вольфрам, твердые сплавы, раствор едкого кали, потенциал поверхности, анодное заряжение электрода.

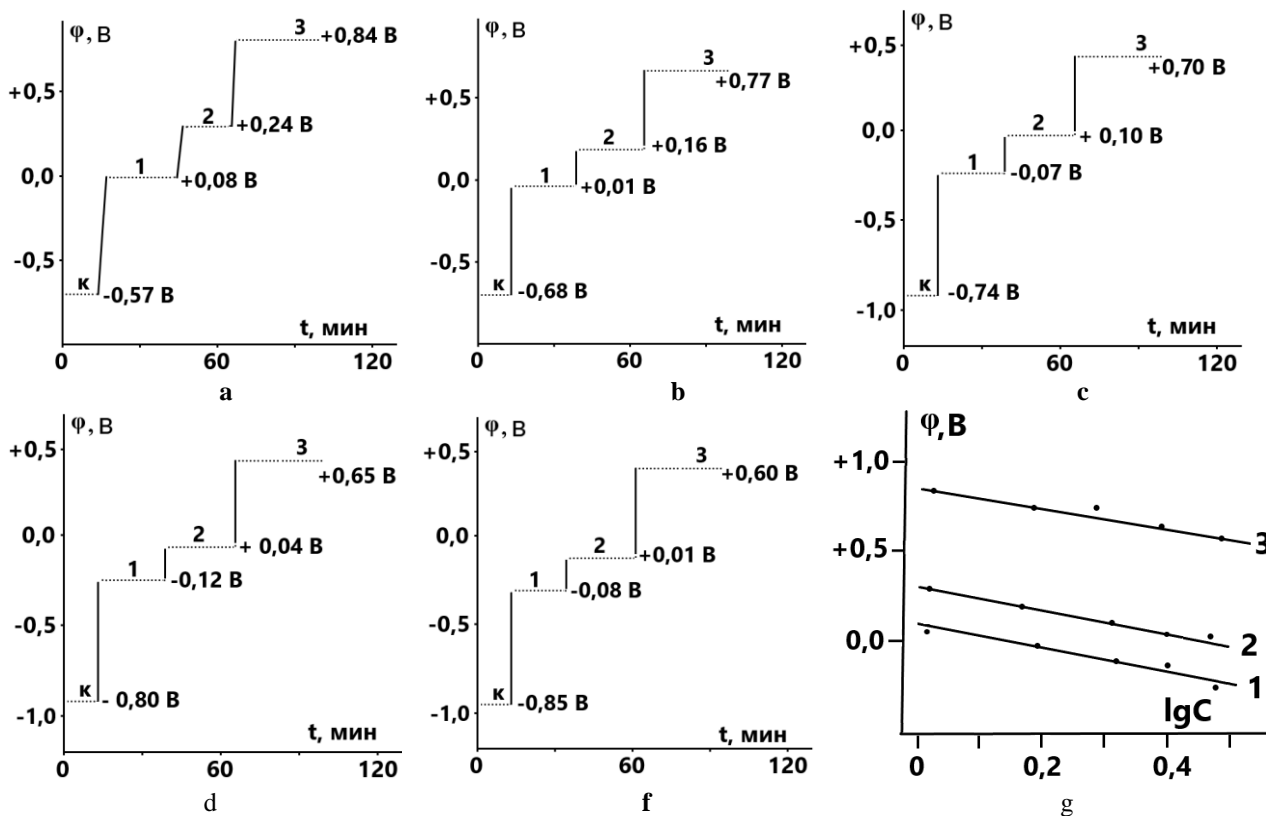
**Keywords:** metal waste, tungsten, hard alloys, caustic potash solution, surface potential, anodic charging of the electrode.

**Введение.** Техногенный вольфрам (W) локализован в отходах производства изделий порошковой металлургии, вольфрамовых и быстрорежущих сталей, твердых сплавов. Для его *регенерации применяют сплавление с нитратами и нитритами щелочных металлов [1-2], однако, из-за высокой энергоемкости процесса, идет поиск экономичных альтернативных схем.* Среди них - окислительные химические методы: в автоклаве [3], хлорное растворение в диметилформамиде [4], в растворах пероксида водорода [5], электрохимические технологии в щелочных и нейтральных [6] средах. Так, отделению вольфрама от молибдена способствует нерастворимость его в смеси азотной и серной кислот [7-8]. Для анодного растворения W применяют растворы аммиака [9], аминов [10], хлорида натрия в водно-органических средах [11], едкого натра [12]. Применение едкого кали мало изучено.

*Цель исследования:* изучение электрохимических характеристик процесса анодного окислительного растворения вольфрама в растворах едкого кали.

**Объекты и методы исследования.** Потенциал ( $\varphi$ ) W-электрода, проволоки  $\varnothing$  0,05 мм, ГОСТ 29103-91, в термостатированных (20 °C) растворах KOH, концентрацией до 5 М, а также  $i$ - $\varphi$  измерения выполнены на потенциостате ПИ-50-1, с отсчетом значения  $\varphi$  относительно оксидно-ртутного (о.р.э.) электрода ( $\text{pH} > 7$ ) и хлорид-серебряного (х.с.э.) ( $\text{pH} \leq 7$ ), с пересчетом на нормальный водородный электрод (н.в.э.), анализ растворов - спектрометрически (Agilent 7500 ICP).

**Результаты и их обсуждение.** Приоритетом при переработке отходов вольфрама является его анодное растворение в щелочах, поэтому его изучение начато со съема кривых анодного заряжения (к.а.з.) в растворах KOH, моль: 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0, без перемешивания, плотность анодного тока  $i$  (анод) 200 мА/см<sup>2</sup>. К.а.з. электрода снимали в течение 1-2 ч, с предварительной его катодной поляризацией  $i$  (катод) 200 мА/см<sup>2</sup>, в течение 10 мин.



**Рисунок 1.** Кривые анодного заряжения W электрода в растворе KOH, M: a - 1,0; b - 1,5; c - 2,0; d - 2,5; f - 3,0, зависимость потенциала площадок анодного заряжения от логарифма концентрации KOH в растворе (g). Обозначение: номера 1-2-3 на (g) отвечают номерам площадок на (a-f) графиках

Кинетические зависимости потенциала поверхности W-электрода – к.а.з. в растворе KOH имеют вид площадок потенциала (рис. 1 a-f). Нижняя площадка на графиках отвечает потенциалу выделения водорода, верхняя – кислорода. Промежуточные – соответствуют равновесным потенциалам растворения металла и образования оксидов, в координатах  $\phi$ - $\lg C_{\text{KOH}}$  они имеют вид прямых (рис. 1g): №1 соответствует равновесному состоянию W со степенью окисления +4, +5, №2 - W +6, №3 – разряду молекул воды или гидроксил-ионов до  $O_2$ .

Угловой коэффициент наклона зависимостей  $\phi$ - $\lg C_{\text{KOH}}$  (№1, 2, 3 рис.1g) равен 0,6, что свидетельствует о стадийности гетерогенных реакций [13].

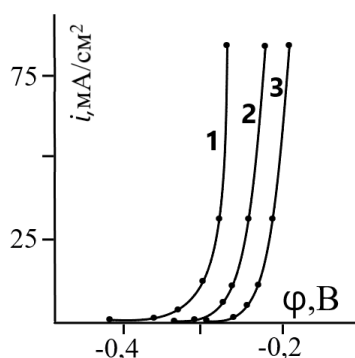
Следует отметить, что для приближения экспериментально измеренного значения  $\phi$  к термодинамически рассчитанному равновесному потенциалу вольфрама [14] требуется применение низкой плотности тока. Тогда площадке подбирают термодинамически разрешенную реакцию образования. Наш случай анодного заряжения W, когда применяется высокая плотность анодного тока, 200 мА/см<sup>2</sup> (в противном случае оксидная пленка не сохраняется, растворяясь в растворе KOH), не может быть так интерпретирован. Предложено следующее объяснение феномену. Если поверхностный слой анода не пассивирован (не покрыт оксидно-гидроксидным слоем) [15-16], препятствующим электролизу, металл растворяется. Преодоление пассивации сдвигом потенциала дальше в анодную область, запускает

новый электродный процесс: оксидирование (переход от 1-й ко 2-й площадке), или выделение кислорода (к площадке 3).

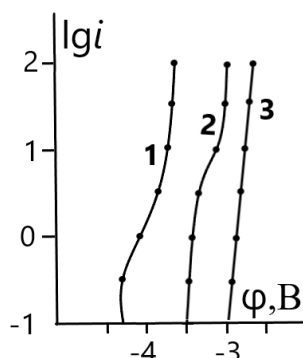
Рис. 1g подтверждает это суждение: потенциал выделения  $O_2$  на W при  $i_a = 200$  мА/см<sup>2</sup>, является линейной функцией от  $\lg C_{\text{KOH}}$ . Зависимость потенциала анодного растворения вольфрама, при той же плотности тока, также выражается линейной функцией от логарифма  $C_{\text{KOH}}$ , т.е. в кинетическом отношении процесс анодного растворения металла ведет себя аналогично процессу выделения водорода и кислорода на поверхности W-электродов

Из рис. 2 и 3 видно, что поляризационные кривые анодного растворения вольфрама экстраполируются на более положительные значения электродных потенциалов. Аналогичную картину сдвига потенциала  $\phi$  в положительную область мы наблюдали и на кинетических зависимостях  $\phi$  (рис. 1).

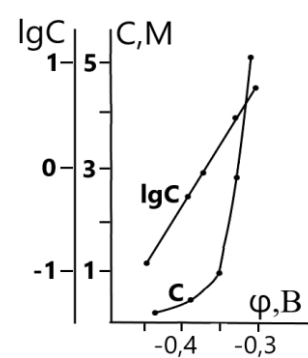
Представляется, что смещение поляризационных кривых процесса анодного растворения вольфрама в растворах едкого кали в положительную область потенциалов, относительно их значений стандартных потенциалов, связано с влиянием фактора кинетического характера, а именно, с обеднением прианодного слоя электролита (по мере повышения  $i_a$ ) гидроксил-ионами и обогащения молекулами воды (т.е. с наступлением концентрационной поляризации – медленной стадии их диффузии). Такая смена природы разряжающихся на аноде частиц означает смену механизма процесса [13].



**Рисунок 2.** Поляризационные кривые анодного растворения W:  $\varphi(V) - i$  ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) в растворах KOH, при  $25^\circ\text{C}$ , концентрацией, M: 1 - 0,0; 2 - 1,0; 3 - 5,0.



**Рисунок 3.** Поляризационные кривые анодного растворения W:  $\varphi(V) - \lg i$  ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) в растворах KOH, при  $25^\circ\text{C}$ , концентрацией, M: 1 - 0,0; 2 - 1,0; 3 - 5,0.



**Рисунок 4.** Зависимости потенциала W-электрода при  $i_a = 10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ,  $25^\circ\text{C}$ , от  $C_{\text{KOH}}$ , (моль), в виде  $\varphi - C$  и  $\varphi - \lg C$  кривых.

О смене механизма анодной реакции свидетельствует изгиб поляризационных кривых  $\lg i - \varphi$  (рис. 3), означающий возрастание роли молекул воды в разряде, в результате чего на аноде образуются атомы кислорода не только за счет разряда ионов гидроксила, но и молекул воды. На рис 3 виден сдвиг потенциала анода в положительную область по мере роста концентрации гидроксил-ионов – от нейтральной среды до 5M раствора KOH. На основе рис. 3 построен рис. 4 - зависимость потенциалов W-электродов, при анодной плотности тока  $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , от концентрации KOH в растворе.

**Заключение.** Изучено анодное поведение вольфрама в растворах электролитов на основе едкого кали, при комнатной температуре в диапазоне концентраций щелочи от нуля до 5 M. Методом кривых анодного заряжения W, при плотности тока  $200 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , показан ступенчатый характер изменения потенциала поверхности. Методом вольтамперометрии, в диапазоне плотности тока  $10-80 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , выявлен изгиб поляризационных кривых, свидетельствующий о смене механизма процесса растворения вольфрама.

#### Список литературы:

1. Зеликман А.Н., Никитина А.С. Вольфрам. М.: Металлургия, 1978, 272.
2. Никитина Л.С. Производство вольфрама из вторичного сырья. Цветные металлы. 1989, No. 9, 84.
3. Ruziev U.N., Guro V.P., Sharipov Kh.T., Kayumov B.B., Niyazmatov A.A. Raw materials for modified hard alloys based on tungsten carbide. Chem. J. Kaz., 2022, 1(77), 37-50. DOI: 10.51580/2022-1/2710-1185.55 (In Russ.).
4. Печенкина Е.Н. Окислительное растворение молибдена, вольфрама и рения при хлорировании в органической среде. Дисс на...к.х.н. М., 2005. 98 с.
5. Ганиев Ш.У., Артыкбаев Т.Д., Цыганов Г.А. О кинетике и продуктах растворения молибдена и вольфрама в перекиси водорода // Журн. неорганич. химии. 1973. Т.18. N 3. С.709-711.
6. Ганиев Ш.У., Исмаилов Н.П., Гуро В.П. Анодное растворение металлических отходов молибдена и вольфрама в нейтральных растворах // Химия и химическая технология, Ташкент, 2004, №1-2. С. 59-61.
7. Ибрагимова М.А., Гуро В.П. и др. Состав травильной жидкости для снятия вольфрамовых спиралей с молибденовых кернов. - Патент РУз 04223. - Заяв. 22.12.1999. – Заяв. № IHDP 9800820.1.- Приор. 23.11.1998.
8. V.P. Guro, Molybdenum Dissolution in Mixtures of  $\text{H}_2\text{O}_2$  and Concentrated  $\text{HNO}_3$  and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in the Presence of Tungsten (2008), Inorganic Materials, Vol. 44, No. 3, pp. 291–295. DOI: 10.1134/S0020168508030059.
9. Палант А.А. и др. Патент Ru 2340707. Способ электрохимической переработки металлических отходов вольфрама или рения. Оpubл. 10.12.2008.
10. Павловский В.А. и др. Патент SU 1794108 A3. Способ переработки отходов металлического вольфрама. Заяв. № 4936980, опубл. 1993-02-07.
11. 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.
12. Березина С.Л., Горячева В.Н., Двудличанская Н.Н. Анодное поведение вольфрама с различной поверхностной структурой в щелочном электролите, Успехи современного естествознания 2017.–№4.–С.7-11; URL: <https://natural-sciences.ru/ru/article/view?id=36426>.
13. Феттер К. Электрохимическая кинетика. - М.: Химия, 1967.- 856 с.

14. Добош, Д. Электрохимические константы: справочник для электрохимиков. Под ред. Я.М. Колотыркина. Пер. с англ. и венг. В.А. Сафонов. - М.: Мир, 1980. - 365 с.
15. Колотыркин Я.М. Коррозия металлов. Отредактировано 03.08.2020. Серия "Защита металлов от коррозии". - М.: Металлургия, 1985. - 88 с.
16. J.R. Scully, K. Lutton, in Encyclopedia of Interfacial Chemistry, 2018.