**Левчук, Оксана Михайловна. Электрохимическое окисление отходов редких тугоплавких металлов под действием переменного тока промышленной частоты : диссертация ... кандидата технических наук : 05.16.02 / Левчук Оксана Михайловна; [Место защиты: Ин-т металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН].- Москва, 2011.- 120 с.: ил. РГБ ОД, 61 11-5/2109**

**ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ
им.А.А.БАЙКОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

**(ИМЕТ РАН)**

***На правах рукописи***

04**.**2.01158451 **"**

**Левчук Оксана Михайловна**

**Электрохимическое окисление отходов редких
тугоплавких металлов и их сплавов под действием
переменного тока промышленной частоты
05.16.02- Металлургия черных, цветных и редких металлов**

**Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук**

***Научный руководитель- профд.пип. Пал ант А.А.***

**Москва - 2011**

**СОДЕРЖАНИЕ**

Введение 4

[ГЛАВА 1. Сырьевые и технологические основы извлечения редких тугоплавких металлов (РТМ) 7](#bookmark2)

1. Характеристика вольфрам-, молибден- и

ренийсодержащих отходов 12

1. Современные технологии переработки техногенного сырья

редких тугоплавких металлов 14

1. Влияние переменного тока на электрохимическое

поведение редішх тугоплавких металлов 24

ГЛАВА 2. Исходные материалы и реактивы. Методы

исследования и анализа 33

ГЛАВА 3. Электрохимическое окисление металлических отходов редких тугоплавких металлов в аммиачных электролитах под действием переменного тока ..37

* 1. Электропроводность аммиачных растворов

вольфрама, молибдена и рения 37

* 1. Анодное окисление вольфрама 56
	2. Анодное окисление молибдена 64
	3. Анодное окисление рения 71

[ГЛАВА 4. Электрохимическая переработка карбидных отходов твердых сплавов 78](#bookmark7)

1. Исследование процесса электрохимического

окисления карбидных отходов сплавов ВК 78

1. Проведение укрупненных лабораторных испытаний по

электрохимической переработке карбидных отходов твердого сплава марки ВК-8 83

1. Электрохимическое окисление тантал содержащих карбидных

отходов сплавов ТК ." 87

1. Технологические схемы процесса электрохимического

окисления карбидных отходов ВК, ТК 89

1. Осаждение кобальта из растворов электрохимической

переработки сплавов ВК8 и Т15К6 92

1. Сорбционное доизвлечение кобальта из маточных растворов 93
2. Электрохимические аспекты окисления карбидных

отходов твёрдых сплавов под действием переменного тока 98

ГЛАВА 5. Электрохимическая переработка отходов сплава W-Re в щелочных электролитах под действием

переменного тока 104

1. Электрохимическое растворение отходов сплава ВР-5 и ВР-20 под действием симметричного переменного тока промышленной частоты 104
2. Технологическая схема электрохимической переработки отходов

сплавов ВР-5 и ВР-20 Л11

**ВЫВОДЫ** 114

**БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙСПИСОК 118**

**ПРИЛОЖЕНИЕ**

**Введение**

После распада СССР Россия осталась без наиболее освоенных и богатых месторождений редких тугоплавких металлов (РТМ), производство которых в связи с этим значительно сократилось. В большей степени это касается рения, освоенные месторождения которого находятся в Казахстане, Армении и Узбекистане.

Переработка рудного сырья вольфрама сохранилась в Уральском регионе (Кировоградский завод твердых сплавов), на Северном Кавказе (Нальчикский гидрометаллургический завод). Данные предприятия работают на вольфрамитовых и шеелитовых концентратах, добываемых в Приморском ГОКе, единственном работающем сырьевом предприятии СНГ.

' .‘jr/Небольшое количество молибденовой продукции поступает из Западной Сибири (Жирекенский комбинат- ферромолибден, Сорский комбинат- концентрат). Общий объем товарной продукции обоих комбинатов не превышает 5-6 тыс.т. в год (в пересчете на металл), и разумеется, не может в полном объеме покрыть потребности внутреннего рынка в молибдене.

В свете вышеизложенного резко возрастает целесообразность максимального использования вторичного сырья редких тугоплавких металлов, что в значительной мере позволило бы снизить дефицит этих металлов на российском рынке. Из наиболее значимых видов вторичного сырья РТМ следует отметить различные виды металлических отходов W, Мо и Re, образующиеся в процессе их получения и эксплуатации и отходы твердых сплавов на основе карбида вольфрама (WC).

Согласно имеющимся данным технология регенерации данного вида сырья основана на пирометаллургических процессах сплавления с селитрой, окислительных методах (включая хлорирование) и т.д. Однако, принимая во внимание значительные недостатки этих методов — сложность

технологических схем, низкая экологическая чистота, потеря ценных компонентов в процессе переработки, многие перерабатывающие предприятия заинтересованы в частичном переходе на гидрометаллургические схемы.

Одним из возможных направлений гидрометаллургической переработки являются электрохимические методы, которые позволяют при высоких показателях извлечения ценных компонентов существенно упростить технологическую схему и аппаратурное оформление процесса, сократить продолжительность переработки вторичных отходов и улучшить экологические показатели.

Электрохимическое окисление под действием переменного тока представляется эффективным методом по переработке данных материалов и позволяет перевести металлы в раствор, минуя пирометаллургические переделы, повысить извлечение металлов в конечные продукты, а также добиться эффективного разделения металлов уже на стадии электролиза. К несомненным достоинствам переменного тока можно отнести отказ от дорогостоящего выпрямляющего оборудования и увеличение производительности процесса.

Учитывая вышесказанное, настоящая работа посвящена исследованиям по электрохимической переработке металлических и карбидных отходов РТМ в различных электролитах под действием переменного тока промышленной частоты. Объекты исследования — металлические отходы W, Мо и Re, бинарные сплавы W-Re (до 10% Re), отходы твердых сплавов на основе WC - ВК8, Т15К6.

В процессе выполнения работы решались следующие задачи:

1. исследование электрохимического окисления металлических отходов

*9*

редких тугоплавких металлов в аммиачных электролитах под

действием переменного электрического тока; изучение

электропроводности аммиачных растворов вольфрама, молибдена и рения;

1. изучение электрохимического окисления карбидных отходов твердых сплавов;

изучение электрохимического окисления отходов сплава W-Re в щелочных электролитах под действием переменного тока;

электрохимическое получение концентрированных растворов рениевой кислоты под действием переменного тока промышленной частоты.

**Выводы**

1. Изучен процесс анодного растворения тугоплавких металлов (W, Mo, Re) и сплавов на их основе (вольфрам-кобальт, вольфрам-рений, титан-тантал-кобальт) при наложении постоянного, переменного синусоидального и переменного однополупериодного ассиметричного тока промышленной частоты. Обсуждено влияние различных параметров (температура, напряжение, плотность тока, электропроводность начального электролита) на исследуемый процесс электрохимического окисления W, Mo, Re. На основе проведенных исследований предложены схемы электрохимической переработки отходов данных видов вторичного сырья.
2. На основе проведенных исследований показано, что применение переменного тока промышленной частоты (50 Гц) значительно активирует процесс анодного растворения по сравнению с процессом их химического окисления. Применение переменного тока обеспечивает выход по току до 100% и позволяет интенсифицировать переработку за счет работы при высоких плотностях тока вплоть до искрового разряда.
3. Впервые показана возможность использования

однополупериодного ассиметричного тока промышленной частоты для повышения эффективности электрохимической переработки отходов сплавов вольфрам-кобальт, тантал-кобальт, вольфрам-рений. В качестве противоэлектрода рекомендуется применять пластины металлического тантала или ниобия.

1. Впервые изучены технологические основы анодного растворения тугоплавких металлов (W, Mo, Re) в аммиачных растворах при наложении переменного синусоидального тока и методом математического планирования эксперимента определены оптимальные параметры электрохимического передела (частота переменного тока, температура, плотность тока).
2. К ранее исследованной электропроводности растворов, содержащих вольфрамат-ионы (0,1-0,535 моль-л) и молибдат-ионы (0,1­1,04 моль/л) добавлена впервые изученная с помощью метода математического планирования эксперимента электропроводность аммиачных растворов, содержащих перренат-ионы (0,058-0,21 моль/л). Установлено, что с увеличением температуры и концентрации рения в растворе электропроводность исследуемой системы закономерно увеличивается, достигая в оптимальных условиях (10-20 г/л Re, 25-30 г/л W или Мо) значений эквивалентной электропроводности растворов сильных электролитов.

Установлено, что наложение постоянного магнитного поля мощностью

1500 Э способствует устойчивому позитивному эффекту повышения

электропроводности ( до —5%) для растворов, содержащих вольфрамат- или перренат-ионы, а увеличение продолжительности магнитной обработки (до 100 часов) способствует увеличению уд. электропроводности до 52%. Методом статистической обработки

экспериментальных данных рассчитаны соответствующие функциональные зависимости удельной электропроводности

рассматриваемой системы без наложения и с наложением

постоянного магнитного поля от температуры и концентрации рения.

1. Изучено анодное поведение электродов из отходов твердых сплавов марок ВК10 и ВК20 под воздействием постоянного, переменного синусоидального промышленной частоты (50 Гц) и ассиметричного однополупериодного (анодная половина синусоиды на электроде из ВК) электрического тока в растворах сильных минеральных кислот: азотной, серной, соляной. Впервые установлено, что наиболее эффективно электрохимическое окисление происходит

при наложении однополупериодного ассиметричного тока в азотнокислой среде.

Проведены поисковые исследования электрохимического растворения твердых карбидных сплавов марок ВК и ТК в кислых электролитах под действием переменного тока промышленной частоты (50 Гц), на основе которых определены оптимальные условия электрохимического растворения. Выход по току в данном режиме составляет ~95 %.

Разработана и опробована в лабораторном масштабе схема электрохимической переработки карбидных отходов сплавов марок ВК8 и Т15К6 с доизвлечением кобальта из маточного раствора сполучением опытных образцов товарной продукции (ДВА, С03О4, ТЮ2). Качество полученной продукции соответствует техническим условиям на данную продукцию. Исследован процесс

электрохимического окисления отходов вольфрам-рениевых сплавов типа BP-10, ВР-20 в 15% (масс.) содовом растворе и 3,5% (масс.) растворе едкого натра в режиме переменного синусоидального тока. Значение выхода по току достигало 97%. На основе проведенных исследований установлены оптимальные условия

электрохимического растворения. Выход по току в данном режиме составляет -80-90%. Прямой выход рения в перренат калия составил 68,7% для сплава ВР-5 и 82 % для сплава ВР-20, а общая степень извлечения рения на переделе в обоих случаях достигает более 99%.

1. Исследован процесс электрохимического получения рениевой кислоты HReC>4 путем растворения отходов металлического рения в растворе азотной кислоты (5 г/л) в режиме переменного синусоидального тока. На основе проведенных исследований выбран оптимальный режим переработки отходов металлического рения. Прямой выход рения в перренат аммония достигал ~ 80%, общее

извлечение рения на переделе с учётом доизвлечения металла из маточных растворов по данным материального баланса > 99,5% .