

# Очистка и переработка отходов

УДК 669.849

*Байрачный Б.И., Ляшок Л.В.,  
Токарева И.А., Сёмкина Е.В., Тегина А.Г.  
Национальный технический университет «ХПИ», Харьков*

## Комплексная переработка техногенных отходов вольфрама

Показана возможность химического и электрохимического растворения вольфрамсодержащих отходов. Рассчитаны термодинамические и кинетические характеристики процесса выщелачивания вольфрамового сырья. Рассмотрено анодное поведение сплава W-Re в щелочном электролите. Установлено влияние концентрации и температуры электролита на процесс электрохимического растворения вольфрамовых отходов. Предложен алгоритм комплексной переработки вторичного вольфрамсодержащего сырья с использованием электрохимических методов.

**Ключевые слова:** вольфрамсодержащее вторичное сырье, электрохимическое растворение, поляризационная зависимость, щелочной электролит.

Показано можливість хімічного та електрохімічного розчинення вольфрамвмісних відходів. Розраховано термодинамічні та кінетичні характеристики процесу вилугування вольфрамової сировини. Розглянуто анодну поведінку сплаву W-Re у лужному електроліті. Встановлено вплив концентрації та температури електроліту на процес електрохімічного розчинення вольфрамових відходів. Запропоновано алгоритм комплексної переробки вторинної вольфрамвмісної сировини із застосуванням електрохімічних методів.

**Ключові слова:** вольфрамвмісна вторинна сировина, електрохімічне розчинення, поляризаційна залежність, лужний електроліт.

В связи с дефицитом рудных сырьевых ресурсов редких тугоплавких металлов (РТМ) в Украине возрастает целесообразность максимального использования вторичного сырья, содержащего эти металлы, что в значительной мере позволило бы удовлетворить потребность в них на украинском рынке. Вольфрам и его сплавы широко применяются в различных отраслях современной промышленности, что, в свою очередь, приводит к появлению вольфрамсодержащих отходов, комплексная переработка которых является актуальной, поскольку позволяет вернуть ценные металлы (вольфрам, рений и др.) в производственный цикл.

Вторичное вольфрамовое сырье можно разделить на три основные группы: пылевидные отходы от заточки твердосплавного инструмента; отходы специальных сталей; отходы металлического вольфрама и его сплавов.

Для переработки отдельных видов вторичного сырья РТМ разработаны различные технологические схемы, предусматривающие наиболее рациональное использование всех составляющих компонентов. Выбор схемы определяется типом, фазовым и химическим составом исходного сырья, масштабом производства, требованиями к чистоте конечного продукта [1].

В данной работе в качестве исходного материала для исследования было взято вторичное вольфрамсодержащее сырье, а именно: сплав ВР (W – 95,15 %, Re – 4,85 %).

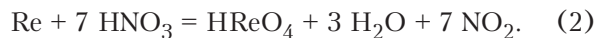
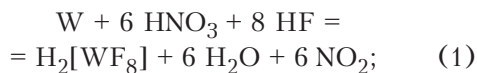
В литературе [2–4] приведены основные способы переработки отходов металлического вольфрама и его сплавов: окисление, хлорирование, электрохимические методы (электролиз в солевых расплавах, электрохимическое растворение).

Один из распространенных способ переработки отходов твердых сплавов – сплавление их с селитрой (NaNO<sub>3</sub>). Процесс проводят при (800–900) °С, сплав измельчают и выщелачивают водой. Полученный раствор вольфрамата натрия отделяют от осадка фильтрацией. Недостатки способа: значительный расход реагентов, большое количество различного специального оборудования, выделение агрессивных газов (NO, NO<sub>2</sub>) – ограничивают его использование. Этот метод целесообразно применять на предприятиях, перерабатывающих вольфрамовые концентраты [2].

Окислением кислородом при (900–1000) °С с последующим выщелачиванием WO<sub>3</sub> из продукта обжига растворами соды или щелочи можно перерабатывать кусковые отходы твердых сплавов, содержащих вольфрам. Этот метод в отличие от сплавления с селитрой характеризуется сокращением количества операций, повышением производительности труда, сокращением расхода реагентов, а также отсутствием сбросов растворов и газов. Недостаток способа – высокая температура процесса.

Метод хлорирования применяют для различных видов вторичного сырья. При хороших технологических показателях данного способа отмечают громоздкость оборудования для хлорных схем, а также трудности, связанные с агрессивностью и токсичностью хлора и хлоридов, необходимостью использования специальных коррозионностойких материалов для аппаратуры и значительными затратами реагентов [1].

Одной из ключевых операций при переработке вольфрамсодержащих отходов является процесс растворения. Растворение тугоплавких металлов (W, Re) можно осуществлять химически в смеси азотной и плавиковой кислот. При этом протекают следующие реакции [5, 6]:



Поскольку содержание рения в сплаве незначительно, используя данные справочной литературы [7, 8], основные термодинамические

характеристики рассчитали для реакции (1). На основании полученных данных (табл.1) можно сделать вывод, что процесс растворения исходного сырья – экзотермический ( $\Delta U < 0$ ), в интервале температур 30–80 °С протекает самопроизвольно ( $\Delta F < 0$ ).

Для исследования скорости протекания реакции выщелачивания вольфрамового сырья была изучена кинетика этого процесса. Экспериментально определено влияние температуры и концентрации электролита на степень извлечения вольфрама из вторичного сырья. Установлено, что наибольшая скорость растворения исследуемого сплава (65 г/(дм<sup>2</sup>·ч)) достигается при температуре (70–80) °С, концентрации азотной и плавиковой кислот 85 %.

Было рассчитано, что энергия активации  $E = 6,37$  кДж/моль и порядок реакции по реагенту  $n = 0,8$ , следовательно, процесс протекает в диффузионной области, что свидетельствует о целесообразности его проведения при перемешивании.

Одним из существенных недостатков химического растворения сплава ВР является выделение токсичных газов – оксидов азота. Как альтернатива химическому выщелачиванию в работе предлагается электрохимическое растворение вторичного вольфрамсодержащего сырья.

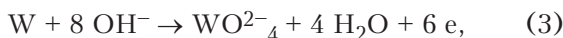
Электрохимические методы являются одним из возможных способов интенсификации гидрометаллургической переработки РТМ. Они заслуживают особого внимания, так как позволяют при высоких показателях извлечения ценных компонентов существенно упростить технологическую схему и аппаратное оформление процесса, сократить продолжительность переработки вторичных отходов и улучшить экологические показатели.

Так как исходный сплав ВР на 95,15 % состоит из вольфрама, его анодное поведение определяется именно этим компонентом. При анодной поляризации в водных растворах поверхность вольфрама покрывается пленкой, состоящей из оксидов, которые плохо растворимы в кислых и нейтральных средах. Поэтому для электрохимического растворения вольфрама и его сплавов преимущественно применяют электролиты с высоким значением рН ( $\geq 12$ ), в ко-

**Таблица 1. Термодинамические характеристики процесса растворения вольфрамового сырья**

Характеристики	30 °С	50 °С	80 °С
Изменение энергии Гельмгольца $\Delta F$ , кДж/моль	-606,13	-609,52	-614,45
Тепловой эффект реакции $\Delta U$ , кДж/моль	-551,61	-550,07	-549,04

торых оксидная пленка растворяется. Процесс анодного растворения вольфрама в щелочных растворах описывается следующей суммарной реакцией:



то есть протекает с большим потреблением гидроксильных ионов.

Скорость химического растворения оксидной пленки вольфрама возрастает при увеличении pH среды. В водных растворах щелочи увеличение скорости анодного растворения вольфрама ограничивается возникновением предельного тока, имеющего диффузионную природу: предельный ток наступает, когда снижается до нуля концентрация гидроксильных ионов, участвующих в процессе растворения металла по реакции (3), а в очень концентрированных водных растворах щелочи предельный ток обусловлен задержкой отвода продуктов реакции от поверхности анода [9].

Для изучения анодного поведения сплава ВР и определения условий эффективного проведения процесса растворения использовали метод вольтамперометрии. Регистрацию поляризационных зависимостей проводили с помощью потенциостата ПИ-50-1, программатора ПР-8, прибора двухкоординатного регистрирующего ПДА-1 в электрохимической ячейке при скорости развертки потенциала  $10^{-2}$  В/с. В качестве анода использовали исходный сплав, катода — пластинку из нержавеющей стали. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод. Величины потенциалов пересчитывали относительно нормального водородного электрода.

На рис.1 приведены анодные поляризационные зависимости для сплава W-Re в растворах NaOH различной концентрации при  $T = 18^\circ C$ . Видно, что полученные зависимости имеют аналогичный характер. Перегибы на кривых свидетельствуют о том, что анодное окисление вольфрама протекает стадийно, через соединения промежуточных валентностей. Увеличение концентрации щелочи приводит к повышению рабочих плотностей тока, а следовательно, и скорости растворения сплава. Поэтому для изучения влияния температуры раствора на скорость анодного растворения исходного сплава дальнейшие исследования проводили в электролите 40 % NaOH (рис.2).

На анодных зависимостях наблюдается трансформация форм поляризационных кривых, связанная с влиянием температуры на соотношение скоростей образования оксидов (характер которых зависит от условий эксперимен-

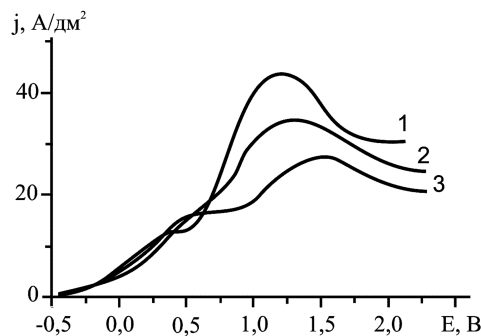


Рис.1. Поляризационные зависимости растворения сплава ВР в электролите NaOH, %: 1 — 40; 2 — 15; 3 — 5.

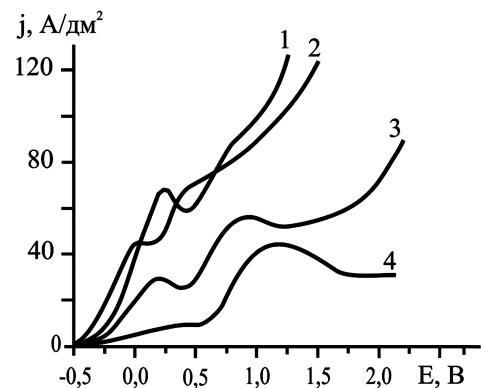


Рис.2. Поляризационные зависимости растворения сплава ВР в электролите 40 % NaOH при различных температурах, °С: 1 — 80; 2 — 60; 3 — 40; 4 — 20.

та) и их химического и электрохимического растворения. Анализ данных рис.2 свидетельствует, что повышение температуры электролита до  $80^\circ C$  способствует ускорению процесса растворения сплава ВР.

Расчет скорости растворения и выход по току сплава ВР в щелочном электролите приведены в табл.2, из которой следует, что для эффективного электрохимического растворения исходного вольфрамсодержащего сплава процесс целесообразно вести в концентрированном растворе щелочи (40 % NaOH) при повышенной температуре ( $80^\circ C$ ).

Проведенные исследования и расчеты свидетельствуют о возможности растворения исходного вторичного вольфрамового сырья

**Таблица 2. Скорость растворения сплава ВР в 40 %-м NaOH**

T, °C	Плотность тока j, A/дм²	Выход по току ВТ, %	Скорость растворения V, г/(дм²·ч)
20	10	88	10
40	30	91	31
60	45	94	48
80	65	97	72

(сплава ВР) химическим и электрохимическим методами. Однако, электрохимическое растворение имеет преимущества перед химическим растворением, а именно: скорость при электрохимическом растворении выше, чем при химическом (72 и 65 г/(дм<sup>2</sup>·ч) соответственно); используются менее токсичные реактивы, не требующие специальной защиты оборудования; при электрохимическом растворении компоненты сплава ВР переходят в раствор в виде растворимых соединений, из которых достаточно легко можно выделить вольфрам и рений.

На основании вышесказанного, а также анализа данных литературы [1–4] предлагаем алгоритм переработки исходного вольфрамсодержащего сырья, основные этапы которого следующие:

- электрохимическое растворение сплава ВР в электролите 40 % NaOH при плотности тока 65 А/дм<sup>2</sup> и температуре раствора 70–80 °С;
- селективное выделение рения из полученного раствора в виде малорастворимого перената калия добавлением 25 %-го раствора KCl, использование методов экстракции и ионного обмена;
- осаждение вольфрамовой кислоты добавлением расчетного количества HCl;
- фильтрация и сушка H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>;
- прокаливание H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> при (500–550) °С;
- восстановление полученного WO<sub>3</sub> до металлического вольфрама (в атмосфере водорода или электрохимически из ионных расплавов).

Таким образом, создание комплексных технологий, которые объединяют традиционные и электрохимические методы, позволяет решать проблемы, вызванные усложнением химического и фазового составов вторичных сырьевых ресурсов, с ужесточением требований к охране окружающей среды и чистоте полученных металлов.

## Выводы

Предложена схема рециклинга вольфрамсодержащих отходов с использованием электрохимических методов.

Рассчитаны термодинамические и кинетические характеристики процесса растворения вольфрамового сырья. Установлено, что этот процесс экзотермический, протекает самопроизвольно в прямом направлении, лимитирующей стадией является диффузия.

Определены условия эффективного анодного растворения сплава ВР в щелочном электролите с последующим выделением вольфрама и рения в виде соединений или металлов.

## Список литературы

1. Никитина Л.С. Переработка отходов тугоплавких металлов (вольфрама, молибдена, рения). — М., 1977. — 52 с.
2. Байрачный Б.И., Ляшок Л.В. Рідкісні розсіяні і благородні елементи. Технологія виробництва та використання. — Харків : Нац. техн. ун-т «ХПИ», 2007. — 303 с.
3. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология / Под ред. С.С.Коровина. — М. : Моск. ин-т стали и сплавов, 2003. — Кн. 3. — 440 с.
4. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. Металлургия редких металлов. — М. : Metallurgy, 1991. — 432 с.
5. Бризицька А.М., Ключева Р.Г. Загальна та неорганічна хімія. — Харків : Прапор, 2000. — 464 с.
6. Шиманович Е.И., Павлович М.Л., Тикавий В.Ф. Общая химия в формулах, определениях, схемах. — М. : Польша, 1996. — 528 с.
7. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А.Равделя. — Л. : Химия, 1983. — 231 с.
8. Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник. — Минск : Современ. шк., 2005. — 608 с.
9. Васько А.Т. Электрохимия вольфрама. — Киев : Техника, 1969. — 164 с.

Поступила в редакцию 12.12.11

**Bayrachny B.I., Lashok L.V.,  
Tokareva I.A., Semkina E.V., Tegina A.G.**  
*National Technical University «KhPI», Kharkov*

## Recycling of Tungsten Industrial Wastes

The possibility of chemical and electrochemical dissolution of tungsten-containing wastes is displayed. The thermodynamic and kinetic characteristics of tungsten raw materials leaching. The influence of electrolyte concentration and temperature on the process of electrochemical dissolution of tungsten wastes is conducted. The algorithm for the complex processing of tungsten secondary raw materials by electrochemical methods is proposed.

**Key words:** tungsten-containing secondary raw materials, electrochemical dilution, polarization dependence, alkaline electrolyte.

Received December 12, 2011