

Регенерация вольфрама и кобальта из вторичного сырья

Зайченко В.Н., Фоманюк С.С., Краснов Ю.С., Колбасов Г.Я.

Институт общей и неорганической химии НАН Украины, Киев

Исследован комбинированный электрохимический и химический процесс извлечения вольфрама и кобальта из твердых сплавов марок ВК с получением в качестве полупродуктов вольфрамовой кислоты и оксалата кобальта с последующим их термическим восстановлением в среде водорода до металлических порошков повышенной степени чистоты.

Ключевые слова: вольфрам, кобальт, электродные процессы, твердые сплавы, регенерация.

Досліджено комбінований електрохімічний та хімічний процес вилучення вольфраму та кобальту з твердих сплавів марок ВК з отриманням як напівпродуктів вольфрамової кислоти та оксалату кобальту з подальшим їх термічним відновленням у середовищі водню до металічних порошків підвищеної чистоти.

Ключові слова: вольфрам, кобальт, електродні процеси, тверді сплави, регенерація.

В экономически развитых странах на производство твердых сплавов расходуется до 50–60 % производимого вольфрама. Учитывая дефицит этого металла, всегда остро стояла проблема его извлечения из вторичного сырья, так как вторичный вольфрам перешел в категорию основного вида сырья в твердосплавной промышленности.

Из всех известных технологических процессов по переработке вторичного вольфрам-кобальтового сырья [1–4] наиболее рациональными являются электрохимические [5–9], поскольку они наиболее просты в исполнении, легко управляемы изменением входных параметров и позволяют получать полупродукты и продукты высокой степени чистоты с широким спектром физико-химических и технологических свойств.

Использование растворов серной и соляной кислот и их смеси в качестве электролитов позволяет получать в одну стадию в осадке вольфрам-кобальтовую кислоту и соответствующие соли кобальта в растворе или металлический кобальт на катоде [6–9]. Однако в настоящее время предъявляются повышенные требования к чистоте порошков вольфрама и кобальта по натрию, хлору, сере и другим примесям, поэтому присутствие этих элементов в растворе нежелательно, так как они трудно отмываются от дисперсных осадков и в итоге их загрязняют, снижая качество, а следовательно, и стоимость порошков.

В связи с этим представляет научный и практический интерес изучение процесса электрохимического растворения сплавов марок ВК в растворе азотной кислоты. Выбор такой рабо-

чей среды оправдан тем, что эффективность процесса анодного растворения твердых сплавов увеличивается в ряду $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HCl} - \text{HNO}_3$ [6] благодаря окислительной способности азотной кислоты. Кроме того, ионы NO_3^- легче отмываются от дисперсных осадков, чем Cl^- и SO_4^{2-} , а при термическом отжиге удаляются в виде оксидов азота. Поэтому, как мы полагаем, получаемые по этой технологии порошки W и Co будут обладать повышенной степенью чистоты.

Цель настоящей работы — изучение и разработка простого комбинированного электрохимического и химического способа регенерации из вторичных твердых сплавов вольфрама и кобальта с получением их порошков повышенной степени чистоты.

Для изучения процесса анодного растворения твердых сплавов марок ВК использовали электролизер из винипласта высотой 100 и сечением 60 на 70 мм и стандартную электрохимическую ячейку. Запись поляризационных кривых осуществляли с помощью потенциостата типа EP-21 в комбинации с персональным компьютером. Электролитом служил 10–12 %-й раствор азотной кислоты квалификации ЧДА, обладающий достаточно высокой электропроводимостью 49–57 $\text{Om}^{-1}\text{m}^{-1}$ при 25 °С. Использование более концентрированных растворов HNO_3 нецелесообразно в силу ее агрессивности. Анодом являлся вторичный твердый сплав марок ВК; в случае кусковых отходов их помещали в перфорированный карман из титана. В качестве катодов изучали такие материалы, как титан, вольфрам и нержавеющей сталь марки

1X18H10T, с целью определения их стойкости в среде 10 %-й HNO_3 при катодной поляризации и возможности стимулирования или ингибирования электродных реакций разряда кобальта и водорода. Температурный режим поддерживали с помощью циркуляционного ультратермостата типа У 4. Электродом сравнения являлся насыщенный хлоридсеребряный электрод. Для химического анализа продуктов электродных реакций использовали спектральный и атомно-абсорбционный анализ на спектрофотометре SP-9 фирмы Pye Unicam Ltd.

Вначале были выполнены качественные опыты в упомянутом электролизере. В качестве перерабатываемого материала использовали твердые сплавы марок ВК-6 и ВК-15 индивидуально и в контакте с титаном. Последний выбран в качестве токоподвода с учетом его химической стойкости. Известно, что титан при анодной поляризации в кислой среде, являясь вентильным металлом, «запирается» и не пропускает ток. Однако, в контакте с другими металлами под зеркалом электролита этого не наблюдается, и электродная система ведет себя как обычная. При пропускании тока через электролизер силой 1–5 А, что соответствует плотности тока на аноде 3,5–17,7 А/дм², напряжение на ячейке при $20 \pm 0,2$ °С составляло 2,5–4,5 В. При этом на аноде визуально наблюдается образование порошка желтого цвета, оседающего на дно электролизера, и газовыделение, на катоде — обильное газовыделение.

При извлечении катода на его поверхности видна темно-синяя пленка, которая после промывки и высушивания обесцвечивается. При повторной катодной поляризации в 10 %-й HNO_3 она мгновенно окрашивается в темно-синий цвет. Это говорит о том, что пленка состоит из триоксида вольфрама с дефицитом по кислороду WO_{3-x} . Так как вольфрамовая кислота не растворяется в HNO_3 , то остается предполо-

жить, что такая электрохромная пленка формируется на катоде из взвешенных в электролите частиц вольфрамовой кислоты, то есть по твердофазному механизму. По электрохромным свойствам такая пленка идентична пленкам, полученным известными способами.

На аноде из твердого сплава по мере протекания электролиза образуется желтый слой, состоящий из мелкодисперсного WO_3 , оседающий на дно электролизера, чему способствует газовыделение. При отключении электропитания в 10 %-м растворе HNO_3 под желтым слоем WO_3 образуется темно-синий слой WO_{3-x} , обладающий электрохромными свойствами. Причиной этого является наличие разности потенциалов между слоем WO_3 и подложкой в присутствии протонсодержащего электролита. Кобальт, выполняющий роль связки в твердом сплаве, при анодной поляризации растворяется и накапливается в растворе, о чем свидетельствует изменение цвета от розового до бордового. На катоде в условиях проведения электролиза он практически не осаждается. Для выявления механизма электродных процессов далее были сняты анодная и катодные поляризационные кривые в потенциостатическом режиме при скорости развертки 10 мВ/с. Анодом служил твердый сплав марки ВК-15, катодами — вольфрам, титан и нержавеющая сталь марки 1X18H10T.

На рис.1 представлена типичная, хорошо воспроизводимая анодная кривая. Анодный процесс растворения карбида вольфрама с кобальтом протекает с ограничением, о чем свидетельствует наличие предельного тока. Это ограничение связано с образованием на поверхности анода слоя WO_3 и экранированием части поверхности, то есть с затруднением удаления продукта анодного окисления вольфрама из зоны реакции. Спад тока в области потенциалов 800–1000 мВ объясняется ростом толщины этого слоя. При потенциалах выше 1000 мВ начинает интенсивно выделяться кислород, пузырьки которого способствуют удалению WO_3 с поверхности анода. Видно, что анодное растворение твердого сплава целесообразно проводить в интервале потенциалов 500–800 мВ, когда следует ожидать максимального выхода по току полезных продуктов.

Для исследования катодного процесса использовали в качестве электродов вольфрам, титан и нержавеющую сталь марки 1X18H10T. Потенциостатические поляризационные кривые представлены на рис.2. Восходящие ветви кривых отвечают процессу выделения водорода. Как видно, наименьшим перенапряжением вы-

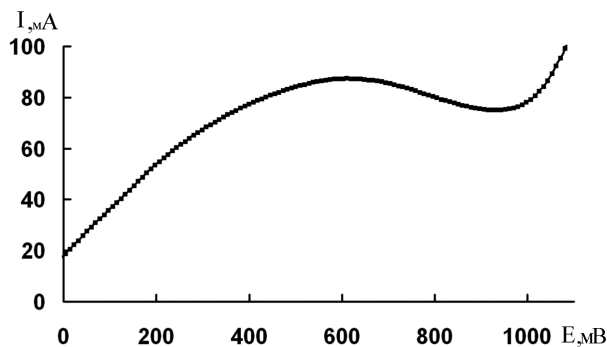


Рис.1. Зависимость анодного тока I от потенциала $E_{\text{отн}}$ Ag/AgCl на электроде из твердого сплава ВК-15 в 10 %-м растворе HNO_3 , катод из вольфрама.

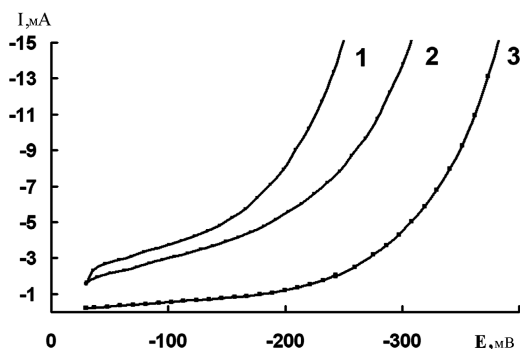


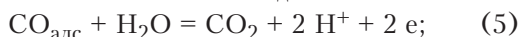
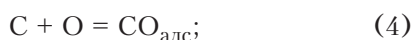
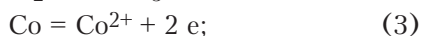
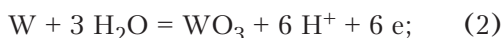
Рис.2. Зависимость катодного тока I от потенциала $E_{отн}$ Ag/AgCl на вольфраме (1), титане (2), нержавеющей стали (3) в 10 %-й HNO_3 , анод из сплава ВК-15.

деления водорода обладает вольфрам, что согласуется с данными других исследователей.

Отмечается снижение перенапряжения выделения водорода на титановом катоде с образовавшейся на нем электрохромной пленкой WO_{3-x} (рис.3). Такое стимулирующее действие пленки WO_{3-x} отмечено еще в [9] на электродной системе, не содержащей металлической фазы, и только после циклирования (смены полярности) более 10^3 раз. Уменьшение перенапряжения выделения водорода на оксидах имеет важное прикладное значение и требует дальнейшего изучения.

Качественно электродные процессы в исследованной системе можно описать следующими реакциями:

– на аноде



– на катоде

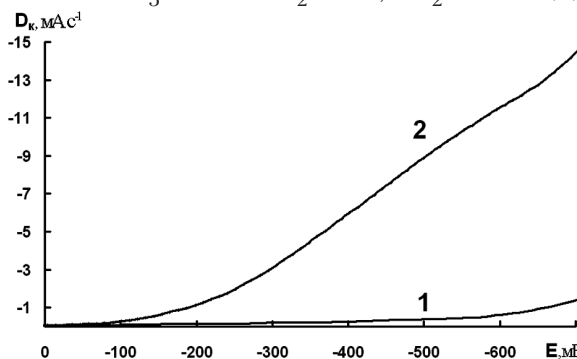
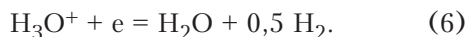


Рис.3. Зависимость катодной плотности тока D_k от потенциала E отн. н.в.э. при выделении водорода на титане (1) и титане с содержащей кобальт электрохромной пленкой WO_{3-x} (2) в 10 %-й HNO_3 , анод из графита.

По завершении электролиза вольфрамовая кислота отделяется от раствора фильтрацией на нутч-филтре, промывается водой, сушится и отжигается на воздухе при $750-850$ °С. При этом образуется WO_3 чистотой не менее 99,9 %, что отвечает требованиям при производстве твердых сплавов. Основной примесью в WO_3 , не превышающей 0,1 %, является кобальт, сорбируемый оксидом из раствора. Кобальт извлекается из подогретого маточного раствора и промывной воды с помощью оксалата аммония. Для полноты осаждения необходимо взять примерно 10 %-й избыток осадителя; при таких условиях извлечение кобальта из раствора составляет 97,7 %. Осадок оксалата кобальта также отделяется от раствора на нутч-филтре, промывается, сушится и термически восстанавливается в среде водорода при 750 ± 20 °С. По результатам спектрального анализа, в порошке кобальта имеются следы титана; вольфрам и железо не обнаружены. Это позволяет отнести его к особо чистому продукту.

Выводы

Изучены электродные процессы при электрохимическом растворении отходов твердых сплавов. Обнаружено, что на катоде и на аноде они протекают с образованием пленок оксидов вольфрама WO_{3-x} нестехиометрического состава, обладающих электрохромными свойствами. Показано, что при наличии такой пленки уменьшается перенапряжение выделения водорода на катоде.

По разработанной комплексной методике получены опытные партии порошков оксида вольфрама и кобальта высокой чистоты.

Список литературы

1. Никитина Л.С. Переработка отходов тугоплавких металлов (вольфрама, молибдена, рения) // Бюл. ЦНИИНЦМ. – 1977. – 53 с.
2. Хазан А.З., Резниченко В.А., Липиха М.С. Переработка отходов вольфрамкобальтовых твердых сплавов окислительно-восстановительным способом // Цв. металлы. – 1989. – № 7. – С. 95–98.
3. Никитина Л.С. Производство вольфрама из вторичного сырья // Там же. – № 9. – С. 84–89.
4. Клячко Л.И., Лейтман М.С. Лом вольфрама : Технология вторичной переработки и российский рынок // Там же. – 2005. – № 3. – С. 101–104.
5. Pat. 4140597 USA, IC C 25 C 5/00, C 25 C 1/08. Method of recovering the component metals from sintered metal carbides / Kobayakawa Yoshitaka. – Publ. 20.02.79.
6. Палант А.А., Левин А.М., Брюквин В.А. Электрохимическая переработка вольфрамсодержащих

- карбидных отходов твердых сплавов // Цв. металлы. — 1999. — № 8. — С. 42–45.
7. Зайченко В.Н., Давидян К.Г., Черногоренко В.Б. Анодная поляризация кобальта в серной кислоте в присутствии хлорид иона. // Вопр. химии и хим. технологии. — 1999. — № 1. — С. 124–125.
8. Черногоренко В.Б., Давидян К.Г., Зайченко В.Н. Электрохимическая переработка отходов вольфрамокобальтовых тугоплавких сплавов в растворе серной кислоты // Журн. прикл. химии. — 1999. — Т. 72, № 6. — С. 958–960.
9. Сыч О.А., Краснов Ю.С., Васько А.Т. и др. Предельное перенапряжение реакции выделения водорода на электрохромных пленках аморфного триоксида вольфрама. // Укр. хим. журн. — 1991. — Т. 57, № 6. — С. 628–632.

Поступила в редакцию 22.03.10

Wolfram and Cobalt Regeneration from Secondary Raw Materials

*Zaichenko V.N., Fomanyuk S.S.,
Krasnov Yu.S., Kolbasov G.Ya.*

Institute of General and Inorganic Chemistry of NASU, Kiev

The combined electrochemical and chemical process for tungsten and cobalt extraction from BK types hard alloys with tungstic acid and cobalt oxalate as intermediate products for their subsequent thermal reduction in hydrogen medium to metal increased degree purity powders is investigated.

Key words: tungsten, cobalt, electrode processes, hard alloys, regeneration.

Received March 22, 2010

Сводный каталог периодических изданий, выпускаемых Академиями наук — членами МААН

Новый каталог создан после принятия Советом Международной ассоциации академий наук решения о поддержке инициативы Совета по книгоизданию при МААН о создании совместного подписного каталога научных периодических изданий Академий наук и организаций — членов МААН.

Целью создания каталога является улучшение коммуникаций и обмена научной информацией между учеными и создание льготных условий для подписчиков, издателей и редакций научных изданий.

В «Сводном каталоге» изложены условия подписки на периодические и книжные издания на 2011 год.

В каталог на 2011 г. вошли периодические издания Национальных академий наук Армении, Республики Беларусь, Республики Казахстан, Российской Федерации, Республики Узбекистан, Украины.

По вопросам организации подписки, оформления заказов и обработки подписной документации следует обращаться

В Украине

Подписное агентство «Укринформнаука»
ул. Владимирская, 54, комн. 144
Киев-30, 01601
тел./факс +38 (044) 239 64 57
моб. +38 (050) 154 77 83
e-mail: innovation@nas.gov.ua

В России

Компания «Информнаука»
вед. специалист
Перова Ольга Александровна
тел.: 8 (495) 787 38 73
факс: 8 (499) 152 54 81
e-mail: perova@viniti.ru