

## Очистка и переработка отходов

УДК 621.35

**Ведь М.В.<sup>1</sup>**, докт. техн. наук, проф.,  
**Сахненко Н.Д.<sup>1</sup>**, докт. техн. наук, проф.,  
**Ермоленко И.Ю.<sup>1</sup>**, канд. техн. наук, **Корний С.А.<sup>2</sup>**, канд. техн. наук

<sup>1</sup> **Национальный технический университет «ХПИ», Харьков**  
ул. Фрунзе, 21, 61002 Харьков, Украина, e-mail: [vtv@kpi.kharkov.ua](mailto:vtv@kpi.kharkov.ua)

<sup>2</sup> **Физико-механический институт, Львов**  
ул. Научная, 5, 70960 Львов, Украина, e-mail: [kornii@ipm.lviv.ua](mailto:kornii@ipm.lviv.ua)

### Моделирование и оптимизация процесса электрохимического рециклинга псевдосплавов вольфрама

Исследовано влияние энергетических и временных параметров импульсного электролиза на выход по току, скорость и селективность анодного растворения псевдосплава ВК 10. Определено влияние температуры электролита на выход по току и скорость растворения исходного материала. Показано, что варьирование амплитуды тока, длительности импульса и паузы, а также их соотношения позволяют управлять маршрутом растворения и контролировать скорость отдельных стадий и процесса в целом. Определены оптимальные значения параметров импульсного режима, обеспечивающие активное растворение компонентов сплава ВК 10 с выходом по току 80–95 %. Построена имитационная модель процесса, отражающая зависимость между изменением состава обрабатываемого сплава и количеством пропущенного электричества. Использование предложенной модели позволяет определять концентрацию вольфрама на обрабатываемой поверхности и содержание его соединений в электролите в ходе электролиза. *Библ. 7, рис. 5.*

**Ключевые слова:** псевдосплав ВК 10, анодное растворение, импульсный режим, оптимизация, рециклинг, электролиз.

Ограниченная сырьевая база вольфрама в Украине и высокая себестоимость его производства обуславливают поиск альтернативных источников тугоплавкого металла, одним из которых можно считать вторичное сырье. Учитывая, что практически 60 % металла используется для производства сверхтвердых материалов на основе карбида вольфрама, именно лом псевдосплавов марок ВК, ТК, ТТК, МС можно считать перспективным объектом для переработки. Однако повышенная прочность и твер-

дость этих материалов значительно усложняют процессы дробления и химического окисления при организации эффективного рециклинга. В данных условиях внимание привлекают электрохимические технологии, среди бесспорных преимуществ которых следует отметить увеличение производительности процесса, экологическую чистоту, малореагентность, управляемость технологическими параметрами и селективность, практически отсутствующие в общепринятых схемах переработки.

Важным технологическим аспектом электрохимической переработки псевдосплавов вольфрама, в частности, твердых сплавов типа ВК является выбор состава и рН электролита, поскольку сплавообразующие компоненты отличаются анодным поведением, обусловленным их химическими свойствами. В работах [1, 2] был установлен механизм анодного окисления псевдосплава ВК в полилигандном электролите на основе калия дифосфата и натрия цитрата, обоснован количественный состав электролита, позволяющий решить вопрос интенсификации процесса растворения исходного продукта варьированием содержания и соотношения концентраций лигандов.

Не менее важным аспектом организации электрохимической переработки псевдосплавов является оптимизация режимов электролиза. На наш взгляд, наиболее эффективным вариантом интенсификации рециклинга вольфрама при одновременном снижении энергозатрат является использование импульсного режима, позволяющего работать при повышенных плотностях тока. Предотвращение пассивации в таком режиме обеспечивается специфическими условиями, создающимися в период прерывания тока (паузы) и способствующими адсорбции лигандов, которые образуют растворимые продукты со сплавообразующими компонентами, десорбции и отводу продуктов реакции из прианодного пространства [3].

Цель работы — оптимизация режимов и параметров импульсного электролиза, обеспечивающих интенсификацию и гибкое управление процессом анодного растворения псевдосплавов вольфрама.

### Методика эксперимента

Исследовали образцы псевдосплава ВК с различным содержанием кобальта (2–19 % (мас.)). Состав сплавов и покрытий определяли рентгеновским флуоресцентным методом с использованием портативного универсального технического спектрометра «Спрут» с относительным стандартным отклонением  $10^{-3}$ – $10^{-2}$ . Поверхность образцов обезжиривали, травили и тщательно промывали дистиллированной водой по стандартной методике [4]. Анодное растворение псевдосплавов проводили в электролите с варьированным соотношением концентраций цитрат- и дифосфат-ионов при умеренном перемешивании и температуре 40 °С, величину рН корректировали добавлением натрия гидроксида. Электролиз проводили в стеклянной ячейке по двухэлектродной схеме с использованием радиально расположенных катодов из нержавеющей стали марки Х18Н10Т. Отработку режимов электролиза осуществляли в режиме импульсной гальваностатической поляриза-

ции. Значения тока, форму сигнала поляризации, время импульса и паузы задавали на программаторе ПР8 и обрабатывали на потенциостате ПИ-50-1. Содержание кобальта в электролите определяли атомно-абсорбционным спектрометром «Сатурн». Морфологию поверхности образцов исследовали сканирующим электронным микроскопом ZEISS EVO 40XVP. Выход по току сплавов определяли гравиметрическим методом.

### Результаты эксперимента и их обсуждение

Варьирование энергетических (температура, амплитуда тока  $j_a$ ) и временных (длительность импульса  $t_{\text{и}}$  и паузы  $t_{\text{п}}$  и их соотношение, частота импульсов  $f$  и коэффициент заполнения  $D$ ) параметров электролиза создает возможность гибкого управления скоростью отдельных стадий и процесса в целом.

Результаты исследований показали, что в отсутствие термостатирования при температуре 20 °С во время электролиза происходит авторазогрев электролита до 30–35 °С за счет выделения джоулева тепла, обусловленного локальным повышением удельного электрического сопротивления поверхности электрода при образовании оксидной пленки. Установлено, что повышение температуры электролита от 40 до 70 °С увеличивает выход по току и скорость анодного растворения сплава ВК 10 всего на 5–8 %. По этой причине реализация технологического процесса при температурах выше 50 °С представляется нецелесообразной, и оптимальным можно считать интервал температур 40–50 °С, который обеспечивает стабильное протекание процесса при значительном снижении затраты энергоносителей по сравнению с известными технологиями [5].

Другим параметром управления маршрутом и скоростью процесса является ток поляризации, поскольку варьирование указанного параметра позволяет поддерживать обрабатываемый материал в заданном состоянии — активного растворения, пассивации или транспассивности. В работе [6] установлено, что при амплитудах тока до 50 А/дм<sup>2</sup> происходит окисление преимущественно кобальтовой составляющей, и на поверхности анода накапливаются соединения вольфрама переменной валентности. Увеличение амплитуды анодного тока до 70–75 А/дм<sup>2</sup> ускоряет растворение карбидной фазы сплава ВК 10, вследствие чего, судя по результатам атомно-абсорбционного анализа электролита, происходит его насыщение соединениями вольфрама.

При амплитуде тока свыше 100 А/дм<sup>2</sup> и неизменных прочих параметрах электролиза

выход по току снижается практически вдвое, что можно объяснить сдвигом потенциала в положительную сторону и, как следствие, увеличением вклада в анодный процесс конкурирующей реакции выделения кислорода.

Существенное влияние на процесс растворения материала оказывают длительность импульса и паузы, а также их соотношение — коэффициент заполнения  $D$ , то есть величина, обратная скважности импульсов. Так, при длительности импульса в интервале  $1 \cdot 10^{-2}$ – $2 \cdot 10^{-2}$  и длительности паузы в пределах  $2 \cdot 10^{-2}$ – $5 \cdot 10^{-2}$  выход по току составляет  $V_T = 80$ – $95$  %, а при соотношении импульс : пауза = 2 : 5 достигаются его максимальные значения (рис.1,а).

Замечено влияние плотности тока импульса и коэффициента заполнения на выход по току, которое заключается в повышении эффективности растворения с ростом  $j$  в интервале  $40$ – $60$  А/дм<sup>2</sup> при одновременном снижении  $D$  с  $0,8$  до  $0,5$  (рис.1,б). Поэтому вполне естественно, что

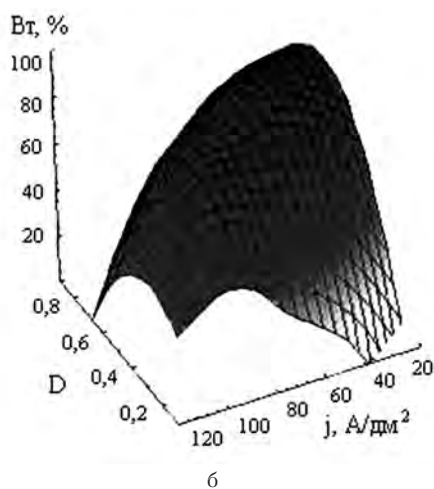
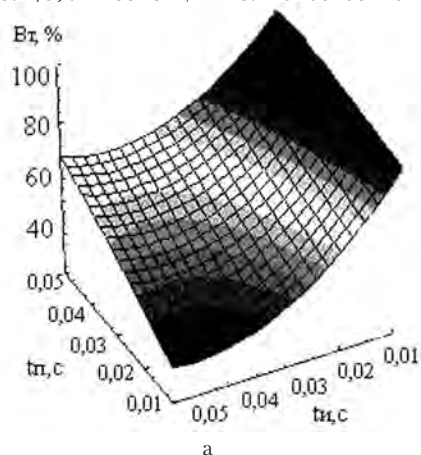


Рис.1. Влияние параметров электролиза (длительность импульса и паузы (а), амплитуды тока и коэффициента заполнения (б)) на выход по току анодного растворения псевдосплава ВК 10.

при снижении плотности тока до  $20$ – $30$  А/дм<sup>2</sup> следует увеличивать коэффициент заполнения, чтобы обеспечить необходимое для растворения количество электричества. Статистическая обработка результатов серии опытов ( $n = 110$ ) по анодному растворению сплава ВК 10 и 3D-визуализация полученных зависимостей позволяет определять выход по току при любых варьируемых значениях временных и энергетических параметров электролиза.

Особое внимание в ходе анодного растворения отходов псевдосплавов вольфрама следует обращать на количественный состав и характер поверхности обработанного материала. Результаты сканирующей электронной спектроскопии и рентгеновского микроанализа поверхности образцов ВК 10 до и после анодной обработки в течение  $2$  ч в полилигандном электролите при  $t_{и} = 2 \cdot 10^{-2}$  с,  $t_{и}/t_{п} = 2/5$ ,  $D = 0,28$ ,  $j_a = 73,3$  А/дм<sup>2</sup> показали, что морфология поверхности меняется от плотной структуры четких кубических кристаллитов карбида вольфрама (рис.2,а) к слоистой структуре кобальта, который перекрывает вольфрамсодержащую фазу во впадинах (рис.2,б). Кроме того, установлено, что поверхность анода обогащается кобальтом в отличие

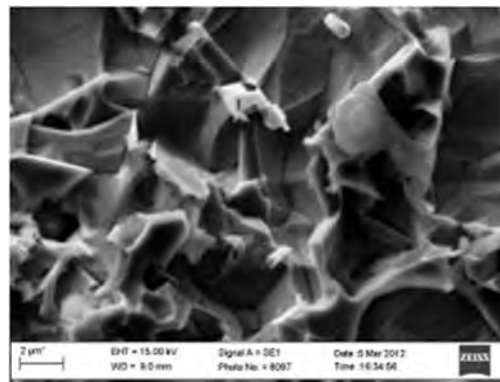
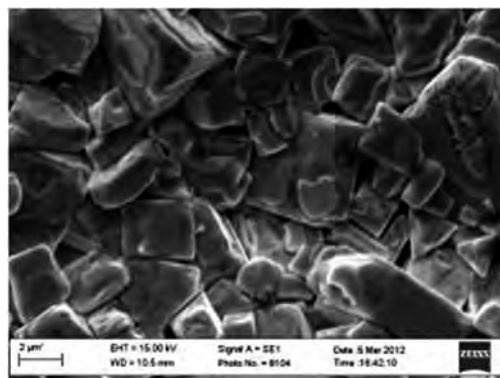


Рис.2. Микрофотографии ( $\times 3000$ ) состав сплава ВК 10 до (а) и после (б) обработки.

от электролита, который обогащается растворимыми соединениями вольфрама. Химический состав сплава ВК 10 до обработки, % (мас.): O — 2,65; Co — 0,18; W — 97,17, после анодной обработки, % (мас.): O — 5,12; P — 0,22; Fe — 0,41; Co — 25,85; W — 68,40.

Полученные результаты составили основу для построения модели процесса анодного рас-

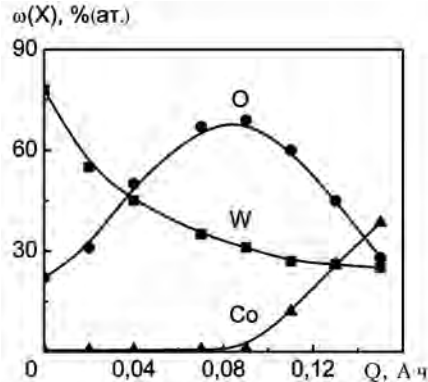


Рис.3. Зависимость атомной доли элементов на поверхности аноднообработанного сплава ВК от количества пропущенного электричества.

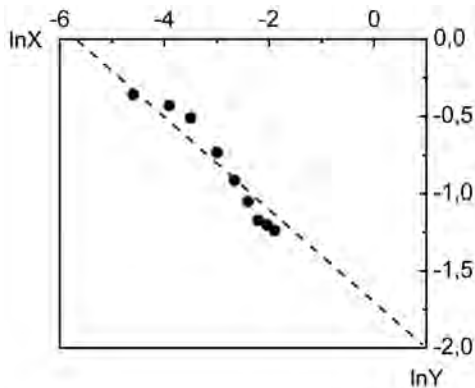


Рис.4. Аппроксимация зависимости поверхностного содержания вольфрама от количества электричества, потраченного на анодную обработку сплава ВК.

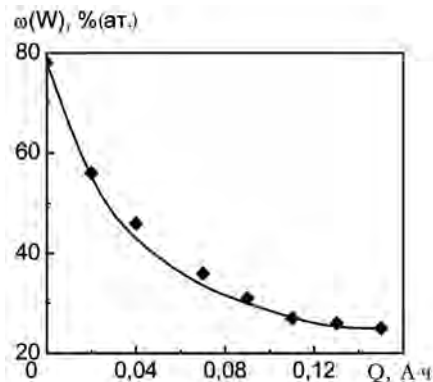


Рис.5. Экспериментальная (точки) и рассчитанная по (3) (линия) зависимости поверхностного содержания вольфрама от количества электричества.

творения псевдосплавов вольфрама. Зависимость концентраций элементов (вольфрама, кобальта, кислорода) на поверхности анодно обработанного сплава от количества пропущенного электричества Q, которое является одновременно энергетическим и временным фактором процесса, отражает наблюдаемый факт обогащения поверхности материала кобальтом и асимптотику содержания вольфрама (рис.3).

Для построения искомой зависимости  $f(Q)$  были использованы массивы экспериментальных данных  $\omega(X) = f(Q)$ , где X — сплавобразующий компонент, с учетом их статистического рассеивания, которое учитывали в результате соответствующей обработки по стандартному алгоритму. Поскольку основным компонентом сплава ВК является вольфрам, именно динамика его содержания отражает общие тенденции анодного процесса. Чтобы избежать некоторого разброса данных, неизбежно возникающего при работе с псевдосплавами вольфрама, химический состав которых может варьироваться, была использована безразмерная переменная  $\lambda(Q)$ , которую определяли как отношение текущего значения содержания элемента  $\omega(X)$  к его максимальному значению  $\omega_{\max}(X)$ :

$$\lambda(Q) = \omega(X) / \omega_{\max}(X). \quad (1)$$

Учитывая геометрию зависимостей  $\omega(X) = f(Q)$  (см. рис.3), их аналитическую форму находили методом выравнивания, принимая, что в простейшем случае  $\lambda(Q)$  может быть представлено соотношением [7]:

$$\lambda(Q) = a Q^b, \quad (2)$$

где a — параметр масштаба; b — параметр формы.

Экспериментальные данные  $\lambda(Q)$  линеаризуются с незначительным уровнем рассеивания относительно довольно четко определенного тренда в логарифмических координатах (рис.4), где X — относительная концентрация вольфрама, Y — количество электричества. Параметры аппроксимации составляют  $a = 0,15$ ,  $b = -0,33$ .

Уравнение (2) имеет достаточно прозрачный физико-химический смысл: отражает стадийный механизм процесса (параметр формы) и последовательную отдачу 6 электронов (параметр масштаба) при окислении вольфрама. Изменение содержания вольфрама в поверхностном слое псевдосплава ВК 10 при его анодном растворении  $\omega(W)$  (рис.5), рассчитанное по уравнению

$$\omega(W) = 0,15 \omega_{\max}(W) / Q^{1/3}, \quad (3)$$

адекватно отражает характер процесса и демонстрирует высокое совпадение с экспериментальными данными.



### Выводи

Использование нестационарного программированного электролиза позволяет интенсифицировать процесс анодного растворения псевдосплава ВК 10 за счет гибкого управления маршрутом процесса и контролируемого соотношения скоростей парциальных стадий анодного процесса.

Предложена имитационная модель процесса, адекватно отражающая зависимость химического состава поверхности обрабатываемого сплава от количества прошедшего электричества. Использование модели процесса растворения вольфрамсодержащей компоненты псевдосплава позволяет определять содержание соединений вольфрама в электролите по известным значениям параметров электролиза.

### Список литературы

1. Єрмоленко І.Ю., Ведь М.В., Зюбанова С.І., Андрощук Д.С. Полілігандні електроліти для анодного розчинення сплавів вольфраму // Вопр. химии и хим. технологии. — 2011. — № 4. — С. 192–195.
2. Пат. 50653 Укр., МПК<sup>8</sup> С 22 В 34/36, С 25 В 1/00. Електроліт для швидкісного розчинення сплавів вольфраму / М.Д.Сахненко, М.В.Ведь, І.Ю.Єрмоленко, М.С.Панкратьєва. — Опубл. 25.06.10, Бюл. № 12.
3. Єрмоленко І.Ю., Ведь М.В., Сахненко М.Д., Богдаєвська О.В. Рециклінг вольфраму з вторинної сировини // 36. тез доп. І Всеукр. наук.-техн. конф. «Хімічна технологія : Наука та виробництво», Шостка, 7–9 лист. 2011 р. — Суми : Сум. держ. ун-т, 2011. — С. 53.
4. Отто М. Современные методы аналитической химии. — М. : Техносфера, 2006. — 416 с.
5. Пат. 1804129 РФ, МПК<sup>6</sup> С 22 В 34/36. Способ извлечения вольфрама из пылевидных отходов от заточки твердосплавного инструмента / И.В.Дорофеев, Е.М.Бульжєв, П.А.Тарасов, В.В.Богданов, Н.Д.Михайлов. — Опубл. 27.03.96, Бюл. № 9.
6. Єрмоленко І.Ю., Ведь М.В., Сахненко М.Д. Селективне розчинення псевдосплавів вольфраму в імпульсному режимі // Вопр. химии и хим. технологии. — 2012. — № 3. — С. 156–159.
7. Івашенко О.В., Михальчук В.М., Біла Н.І. та ін. Статистичні методи у хімії. — Донецьк : Вид-во Донец. нац. ун-ту, 2012. — 504 с.

Поступила в редакцію 15.03.13

**Ведь М.В.<sup>1</sup>**, докт. техн. наук, проф., **Сахненко М.Д.<sup>1</sup>**, докт. техн. наук, проф., **Єрмоленко І.Ю.<sup>1</sup>**, канд. техн. наук, **Корній С.А.<sup>2</sup>**, канд. техн. наук

<sup>1</sup> **Національний технічний університет «ХПІ», Харків**

вул. Фрунзе, 21, 61002 Харків, Україна, e-mail: vtv@kpi.kharkov.ua

<sup>2</sup> **Фізико-механічний інститут, Львів**

вул. Наукова 5, 79060 Львів, Україна, e-mail: kornii@ipm.lviv.ua

## Моделювання та оптимізація процесу електрохімічного рециклінгу псевдосплавів вольфраму

Досліджено вплив енергетичних та часових параметрів імпульсного електролізу на вихід за струмом, швидкість та селективність анодного розчинення псевдосплаву ВК 10. Визначено вплив температури електроліту на вихід за струмом та швидкість розчинення вихідного матеріалу. Показано, що варіювання амплітуди струму, тривалості імпульсу та паузи, а також їх співвідношення дозволяє керувати маршрутом процесу та контролювати швидкість окремих стадій та процесу в цілому. Визначено оптимальні величини параметрів імпульсного режиму, які забезпечують активне розчинення компонентів сплаву ВК 10 та вихід за струмом 80–95 %. Побудовано імітаційну модель процесу, яка відображає залежність між зміненням складу оброблюваного сплаву та кількістю витраченого електричного струму. Застосування запропонованої моделі дозволяє визначити концентрацію вольфраму на оброблюваній поверхні та вміст його сполук в електроліті протягом електролізу. *Бібл. 7, рис. 5.*

**Ключові слова:** псевдосплав ВК 10, анодне розчинення, імпульсний режим, оптимізація, рециклінг, електроліз.

**Ved M.V.<sup>1</sup>**, Doctor of Technical Science, Professor,  
**Sakhnenko M.D.<sup>1</sup>**, Doctor of Technical Science, Professor,  
**Yermolenko I.Yu.<sup>1</sup>**, Candidate of Technical Science,  
**Korniy S.A.<sup>2</sup>**, Candidate of Technical Science

<sup>1</sup> **National Technical University «Kharov Polytechnic Institute», Kharkov**

21 Frunze Str., 61002 Kharkov, Ukraine, e-mail: vmv@kpi.kharkov.ua

<sup>2</sup> **Karpenko Physico-Mechanical Institute, Lvov**

5, Nauchnaya Str., 79060 Lvov, Ukraine, e-mail: kornii@ipm.lviv.ua

## Simulation and Optimization of Tungsten Alloys Electrochemical Recycling

The effect of both the electrolysis mode energetic and time parameters on the current efficiency, rate and selectivity of tungsten pseudo-alloy anodic dissolution was investigated. The influence of electrolyte temperature on the current efficiency and the anodic material dissolution rate was determined. It was shown that by means of varying the current amplitude and on-time and off-time duration as well as the ratio of latters it was possible to control the dissolution mechanism and the rate of both separate stages and the process in general. The pulse mode parameters providing tungsten pseudo-alloy components active dissolution with current efficiency value of 80 to 95% were found. The process simulation model reflecting the dependence of alloy composition change on the quantity of electricity passed through the system was developed. The model allowed for determining the tungsten concentration on surface under the treatment and its compounds within the electrolyte during the electrolysis. *Bibl. 7, Fig. 5.*

**Key words:** anodic dissolution, pulse mode, optimization, tungsten alloy, recycling, electrolysis.

### References

1. Yermolenko I.Yu., Ved M.V., Zyubanov S.I., Androschuk D.S. (2011), Poliligandni electrolytes for anodic dissolution of alloys of tungsten. *Questions of chemistry and chemical technology*, (4), pp. 192–195. (Ukr.)
2. Pat. 50653 Ukraine, МПК<sup>8</sup> C 22 B 34/36, C 25 B 1/00. An electrolyte is for speed dissolution of alloys of tungsten / N.D.Sakhnenko, M.V.Ved, I.Yu.Yermolenko, M.S.Pankrat'eva; a declarant and patentoobladatel' is the NTU «KhPI». – № u200909621; declared 21.09.09; published 25.06.10, Bul. № 12. (Ukr.)
3. Yermolenko I.Yu., Ved M.V., Sakhnenko N.D., Bogoyavlenskaya O.V. (2011). Tungsten recycling from wastes, Proceedings of the 1st Ukrainian science-technical conference «Chemical technology : Science and industry», Shostka, Ukraine, 7–9 Nov., 2011. – Sumy : Sumy State University, p. 53. (Ukr.)
4. Otto M. (2006). Modern methods of analytic chemistry. Moscow : Tekhnosfera, 416 p. (Rus.)
5. Pat. 1804129 Rus., МПК<sup>6</sup> C 22 B 34/36. Method for tungsten extraction from dust wastes of hard alloy tools grinding / I.V.Dorofeev, E.M.Buligev, P.A.Tarasov, V.V.Bogdanov, N.D.Mikhaylov; a declarant and patentoobladatel' is the Ul'yanovskiy motor-car factory. – № 4879769/02; declared 06.09.90; published 27.03.96, Bul. № 9. (Rus.)
6. Yermolenko I.Yu., Ved M.V., Sakhne N.D. (2012). Selective dissolution of pseudoalloys of tungsten is in the pulse-mode. *Questions of chemistry and chemical technology*, (3), pp. 156–159. (Ukr.)
7. Ivaschenko O.V., Mikhal'chuk V.M., Bila N.I. (2012). Statistic methods in chemistry. – Donetsk : Publishing house DonHU, 504 p. (Ukr.)

Received March 15, 2013