

Научная статья
УДК 541.135
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.034

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ОТХОДОВ СПЛАВОВ ВОЛЬФРАМ-РЕНИЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПОСТОЯННОГО И ПЕРЕМЕННОГО ТОКА В РАСТВОРЕ КАРБОНАТА АММОНИЯ

Ольга Геннадьевна Кузнецова¹, Оксана Михайловна Левчук², Александр Сергеевич Анохин³

^{1, 2, 3}Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия

¹olyakolya@mail.ru

²grachi.2005@gmail.com

³aanokhin@imet.ac.ru

Аннотация

Исследован процесс электрохимического окисления отходов сплава W-Re (на примере сплава типа ВР-26 (мас. %: 74 W, 26 Re)) под действием постоянного и симметричного синусоидального переменного тока промышленной частоты (50 Гц) при изменении плотности тока ($0,5 \div 2,0 \text{ A/cm}^2$) и температуры электролита ($20 \div 50 \text{ }^\circ\text{C}$) в водном растворе карбоната аммония ($0,5 \div 1,0 \text{ M}$). Было установлено, что в оптимальных условиях использование постоянного тока обеспечивает высокоскоростное растворение сплава ($\sim 22 \text{ кг/м}^2\cdot\text{ч}$), в то время как применение переменного тока позволяет синтезировать микродисперсный оксидный вольфрам-рениевый порошок. Предложена принципиальная технологическая схема получения W-Re порошка электрохимическим способом, обеспечивающая степень извлечения вольфрама и рения из отходов в порошок $\sim 50 \text{ } \%$.

Ключевые слова:

сплав W-Re, электролиз, растворение, порошок, постоянный ток, переменный ток, карбонат аммония

Финансирование:

государственное задание № 075-00319-25-00.

Для цитирования:

Кузнецова О. Г., Левчук О. М., Анохин А. С. Электрохимическое окисление отходов сплавов вольфрам-рений под действием постоянного и переменного тока в растворе карбоната аммония // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 190–194. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.034.

Original article

ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF W-Re ALLOY WASTES UNDER THE INFLUENCE OF DIRECT AND ALTERNATING CURRENT IN AMMONIUM CARBONATE SOLUTION

Olga G. Kuznetsova¹, Oksana M. Levchuk², Alexander S. Anokhin³

^{1, 2, 3}A. A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

¹olyakolya@mail.ru

²grachi.2005@gmail.com

³aanokhin@imet.ac.ru

Abstract

The electrochemical oxidation process of W-Re alloy waste (using VR-26 alloy (weight %: 74 W, 26 Re) as an example) under the action of direct and symmetrical sinusoidal alternating current of industrial frequency (50 Hz) with changing current density ($0,5 \div 2,0 \text{ A/cm}^2$) and electrolyte temperature ($20 \div 50 \text{ }^\circ\text{C}$) in an aqueous solution of ammonium carbonate ($0,5 \div 1,0 \text{ M}$) was investigated. It was found that the use of direct current under optimal conditions ensures high-speed dissolution of the alloy ($\sim 22 \text{ kg/m}^2\cdot\text{h}$), while the use of alternating current makes it possible to synthesize microdispersed tungsten-rhenium oxide powder. A fundamental process flowchart for producing W-Re powder using an electrochemical method is proposed. The fundamental process flowchart ensures a $\sim 50\%$ recovery of tungsten and rhenium from waste into powder.

Keywords:

W-Re alloy, electrolysis, dissolution, powder, direct current, alternating current, ammonium carbonate

Funding:

State task № 075-00319-25-00.

For citation:

Kuznetsova O. G., Levchuk O.M., Anokhin A.S. Electrochemical oxidation of W-Re alloy waste under the influence of direct and alternating current in ammonium carbonate solution // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 190–194. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.034.

Введение

Повышение степени рециклирования вольфрама и рения (стратегически важных металлов) из промышленных отходов и вторичного сырья является одной из первоочередных задач, решение которой способствует устойчивому развитию Российской Федерации. Для этой цели необходимо упрощение применяемых технологий переработки отходов тугоплавких металлов, а также их ориентирование на обеспечение безопасности окружающей среды.

Отходы сплавов W-Re являются чрезвычайно ценным техногенным сырьем благодаря высокому содержанию рения [1–3], его переработка с высокой степенью извлечения ценных компонентов и бережным природопользованием может быть осуществлена гидроэлектрохимическим методом [1; 3; 4]. Возможна реализация процесса с применением не только постоянного, но и переменного тока [5; 6], при этом максимальная скорость растворения вольфрам-рениевых сплавов достигается при использовании в качестве электролита растворов щелочных металлов. Недостатком указанного решения является необходимость конверсии преимущественно натриевых либо калиевых солей вольфрама и рения в их основные промежуточные продукты (например, в соответствующие аммонийные соли).

Применение в качестве электролита водного раствора аммиака с различными токопроводящими добавками сокращает технологический процесс получения аммонийных солей вольфрама и рения до двух стадий (растворение отходов и упаривание электролита), однако снижает его производительность [4–6].

Ранее нами было установлено [7–10], что оптимальной альтернативой использования водных растворов аммиака с различными токопроводящими добавками для электрохимической переработки металлических отходов тугоплавких металлов является применение водных растворов карбоната аммония, в связи с чем целью настоящей работы явилось исследование процессов электрохимического окисления отходов сплава W-Re в водных растворах карбоната аммония под действием постоянного и переменного тока.

Результаты

Был проведен сравнительный анализ процессов электрохимического окисления отходов сплавов W-Re на примере сплава типа BP-26 (мас. %: 74 W, 26 Re) в растворах карбоната аммония под действием постоянного и симметричного синусоидального переменного тока промышленной частоты (50 Гц) при изменении плотности тока в диапазоне $0,5 \div 2,0 \text{ А/см}^2$, температуры — $20 \div 50 \text{ }^\circ\text{C}$ и концентрации карбоната аммония — $0,5 \div 1,0 \text{ М}$ в электролите. Исследования проводились при постоянном количестве электричества $0,25 \text{ А}\cdot\text{ч}$ в термостатируемой ячейке с использованием двух электродов, выполненных из отходов сплава BP-26. Скорость окисления сплава, а также выход по току определяли исходя из убыли массы электродов за время опыта.

Морфологию и элементный состав электролизного порошка, полученного при окислении сплава BP-26 под действием переменного тока, исследовали с помощью растрового (сканирующего) электронного микроскопа LEOSUPRA 50VP (Carl Zeiss, Германия), снабженного системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy+ (Oxford Instruments, Великобритания). Фазовый состав электролизного порошка определяли методом рентгенофазового анализа с использованием рентгеновского дифрактометра Tonga3700, снабженного высокоскоростным детектором MYTHEN 2.

Было установлено, что условия максимальной скорости окисления сплава (соответствующей его полному растворению) под действием постоянного и переменного тока отвечают плотности тока $2,0 \text{ А/см}^2$, температуре $50 \text{ }^\circ\text{C}$ и концентрации карбоната аммония $1,0 \text{ М}$ в электролите.

На рисунке 1 представлены зависимости скорости окисления сплава BP-26 (соответствующей его полному растворению) и выхода по току от плотности постоянного и переменного тока при температуре $50 \text{ }^\circ\text{C}$ и концентрации карбоната аммония $1,0 \text{ М}$.

Сравнение скоростей окисления сплава BP (см. рис. 1, а) и его выхода по току (см. рис. 1, б) под действием переменного и постоянного тока показывает преимущества последнего, что обусловлено протеканием нежелательных обратимых процессов на растворяемых электродах в течение катодного полупериода переменного тока [9]. Из рис. 1, а видно, что скорость окисления сплава под действием постоянного тока достигает высоких значений ($\sim 2 \text{ 230 мг/см}^2\cdot\text{ч}$) и более чем в два раза превышает таковую при использовании переменного тока. Важно отметить, что переход от переменного к постоянному току приводит также к увеличению выхода по току с ~ 77 до $\sim 100 \text{ \%}$ (см. рис. 1, б) и снижению удельного расхода электроэнергии с $13,0$ до $8,2 \text{ кВт}\cdot\text{ч/кг}$.

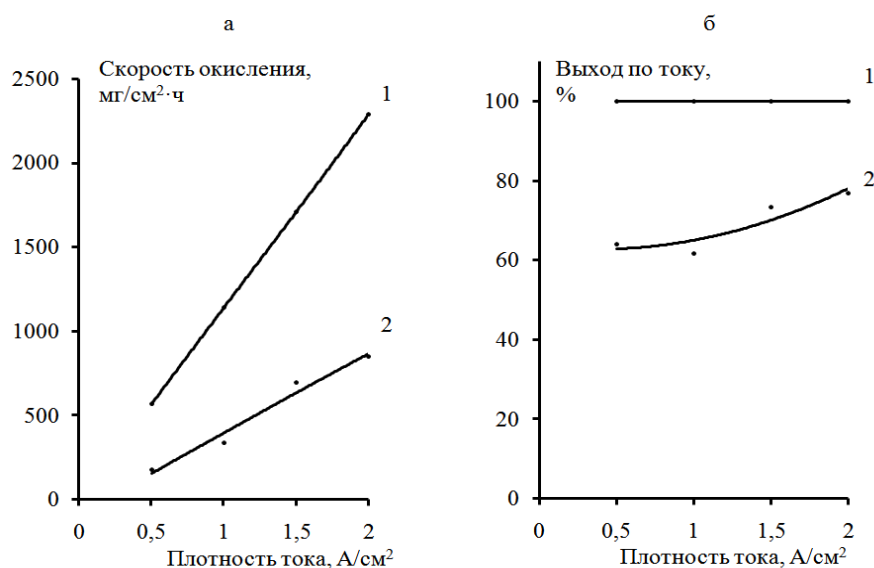


Рис. 1. Зависимости скорости окисления сплава ВР-26 (а) и его выхода по току (б) от плотности тока в растворе карбоната аммония 1,0 М при температуре 50 °С:
1 — постоянный ток; 2 — переменный ток

Полученные данные позволяют рекомендовать применение постоянного тока для электрохимического растворения отходов сплавов W-Re (так же как для металлических вольфрама и рения [9; 10]). Переработка полученного электролита с получением товарных продуктов вольфрама и рения не вызывает затруднений и может быть осуществлена известными методами [3–7].

При использовании постоянного тока основное интенсифицирующее воздействие на процесс растворения сплава ВР-26 оказывает рост величины плотности тока. В случае применения переменного тока увеличение его плотности с 0,5 до 2,0 А/см² при обоюдном снижении температуры электролита с 50 до 20 °С и концентрации карбоната аммония с 1,0 до 0,5 М вызывает образование мелкодисперсного темно-коричневого электролизного порошка на основе оксидов вольфрама, что также характерно для переработки отходов металлического вольфрама [10].

Электрохимическое окисление техногенных отходов сплава ВР-26 под действием переменного тока с целью получения порошка осуществляли при плотности тока 2,0 А/см², температуре 20 °С в растворе карбоната аммония концентрацией 0,5 М. Было установлено, что полученный порошок является микродисперсным, с массовым соотношением вольфрама к рению, близким к таковому в перерабатываемом сплаве. Степень извлечения суммы металлов вольфрама и рения в электролизный порошок составила ~50 %.

На рисунке 2 представлена принципиальная технологическая схема переработки отходов вольфрам-рениевых сплавов электрохимическим способом с получением порошка. В процессе электрохимического окисления отходов сплава ВР под действием переменного тока в водном растворе карбоната аммония происходит синтез микродисперсного порошка, содержащего как вольфрам, так и рений, который после фильтрации промывки и удаления влаги может быть подвергнут водородному восстановлению с целью получения металлического вольфрам-рениевого порошка, необходимого для получения жаростойких авиационных сплавов [11]. Электролит после фильтрации порошка может быть направлен на осаждение и кристаллизацию основного количества вольфрама в виде паравольфрамата аммония [7] с получением раствора вольфрамата и перрената аммония, перерабатываемого традиционными методами (экстракция, ионный обмен и др.).

Важно отметить, что применяемый на предприятиях способ получения порошков вольфрама и рения при электрохимической переработке отходов сплавов типа ВР [4] включает их растворение под действием постоянного тока в аммиачном электролите, упаривание полученного раствора и кристаллизацию смеси солей паравольфрамата и перрената аммония, далее смесь солей восстанавливают водородом с образованием смеси металлических порошков вольфрама и рения.

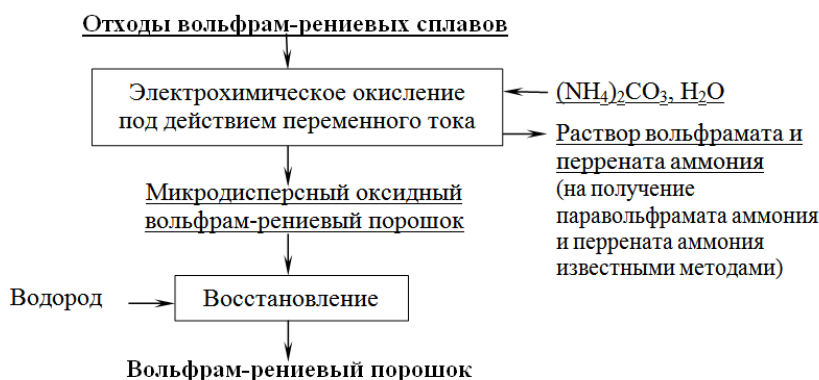


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема переработки отходов вольфрам-рениевых сплавов электрохимическим способом с получением порошка

Таким образом, предлагаемый электрохимический способ получения металлического вольфрам-рениевого порошка из отходов сплавов W-Re (см. рис. 2) позволяет реализовать процесс за меньшее число технологических операций.

Выводы

Показана возможность высокоскоростного электрохимического растворения отходов сплава W-Re под действием постоянного тока в водных растворах карбоната аммония.

Осуществлен электрохимический синтез микродисперсного оксидного вольфрам-рениевого порошка из отходов сплава W-Re при использовании симметричного переменного тока в водном растворе карбоната аммония. Предложена принципиальная технологическая схема переработки отходов вольфрам-рениевых сплавов электрохимическим способом под действием симметричного переменного тока с получением порошка, обеспечивающая степень извлечения вольфрама и рения из отходов в порошок ~50 %.

Список источников

1. Yagi R., Okabe T. N. Review: Rhenium and its smelting and recycling technologies // International Materials Reviews. 2024. Vol. 69 (2). P. 141–177.
2. Werner T. T., Mudd G. M., Jowitt S. M., Haston D. Rhenium mineral resources: A global assessment // Resources Policy. 2023. Vol. 82. 103441.
3. Shen L., Tesfaye F., Li X., Linberg D., Tashkienen P. Review of rhenium extraction and recycling technologies from primary and secondary resources // Minerals Engineering. 2021. Vol. 161. 106719.
4. Букин В. И., Игумнов М. С., Сафонов В. В., Сафонов В. В. Переработка производственных отходов и вторичных сырьевых ресурсов, содержащих редкие, благородные и цветные металлы. М.: ООО «Издательский дом “Деловая столица”», 2002. 224 с.
5. Касиков А. Г. Рециклинг рения. М.: РИОР, ИНФА-М. 2017. 95 с.
6. Палант А. А. Технология рения. М.: ООО «Галлея-Принт», 2015. 329 с.
7. Кузнецова О. Г., Левин А. М., Леонтьев В. Г., Севостьянов М. А., Больших А. О., Левчук О. М. Получение паравольфрамата аммония в процессе электрохимической переработки сплавов вольфрам-рений в растворах карбоната аммония // Металлы. 2024. № 2. С. 3–8.
8. Кузнецова О. Г., Левин А. М., Конушкин В. Г., Цыбин О. И. Электрохимическая переработка отходов тяжелых вольфрамовых сплавов в растворах карбоната аммония // Металлы. 2023. № 1. С. 9–15.
9. Кузнецова О. Г., Больших А. О., Скородумов Д. В., Левчук О. М. Электрохимическое растворение металлических отходов рения под действием симметричного, однополупериодного и двухполупериодного выпрямленного синусоидального переменного тока // Сб. тезисов докладов Арктического семинара по электрохимии редких металлов. Екатеринбург, 2024. 38–39, № 4. С. 706–723.
10. Кузнецова О. Г., Левин А. М., Анохин А. С., Левчук О. М., Больших А. О., Леонтьев В. Г. Электрохимическое получение микродисперсного порошка оксидов вольфрама из техногенных отходов металлического вольфрама под действием переменного тока // Металлы. 2025. № 1. С. 78–90.

11. Бондаренко Ю. А. Тенденции развития высокотемпературных металлических материалов и технологий при создании современных авиационных газотурбинных двигателей // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 2 (55). С. 3–11.

References

1. Yagi R., Okabe T. N. Review: Rhenium and its smelting and recycling technologies. *International Materials Reviews*, 2024, 69 (2), 141–177.
2. Werner T. T., Mudd G. M., Jowitt S. M., Haston D. Rhenium mineral resources: A global assessment. *Resources Policy*, 2023, 82, 103441.
3. Shen L., Tesfaye F., Li X., Linberg D., Tashkienen P. Review of rhenium extraction and recycling technologies from primary and secondary resources. *Minerals Engineering*, 2021, 161, 106719.
4. Bukin V. I., Igumnov M. S., Safonov V. V., Safonov V. V. *Pererabotka proizvodstvennykh othodov i vtorichnykh syr'evykh resursov, sodержashchikh redkie, blagorodnye i cvetnye metally* [Processing of industrial waste and secondary raw materials containing rare, noble and non-ferrous metals]. Moscow, Publishing House "Business Capital" LLC, 2002, 224 p. (In Russ.).
5. Kasikov A. G. *Restsikling reniya* [Rhenium recycling]. Moscow, RIOR, INFA-M, 2017, 95 p. (In Russ.).
6. Palant A. A. *Tehnologiya reniya* [Rhenium technology]. Moscow, ООО "Galleya-Print", 2015, 329 p. (In Russ.).
7. Kuznetsova O. G., Levin A. M., Leontyev V. G., Sevostyanov M. A., Bolshikh A. O., Levchuk O. M. Poluchenie paravolframata ammoniya v processe elektrohimicheskoy pererabotki splavov vol'fram-renij v rastvorah karbonata ammoniya [Preparation of ammonium paratungstate during the electrochemical processing of tungsten-rhenium alloys in ammonium carbonate solutions]. *Metally*, 2024, 2, 3–8. (In Russ.).
8. Kuznetsova O. G., Levin A. M., Konushkin V. G., Tsybin O. I. Elektrohimicheskaya pererabotka othodov tyazhelykh vol'framovykh splavov v rastvorah karbonata ammoniya [Electrochemical processing of heavy tungsten alloy waste in ammonium carbonate solutions]. *Metally*, 2023, 1, 9–15. (In Russ.).
9. Kuznetsova O. G., Bolshikh A. O., Skorodumov D. V., Levchuk O. M. Elektrohimicheskoe rastvorenie metallicheskih othodov reniya pod dejstviem simmetrichnogo, odnopoluperiodnogo i dvuhpoluperiodnogo vypryamlenno sinusoidal'nogo peremennogo toka [Electrochemical dissolution of metallic rhenium waste under the action of symmetrical, half-wave and two-wave rectified sinusoidal alternating current]. *Arctic Seminar on Electrochemistry of Rare Metals*. Ekaterinburg, 2024, pp. 38–39. (In Russ.).
10. Kuznetsova O. G., Levin A. M., Anokhin A. S., Levchuk O. M., Bolshikh A. O., Leontiev V. G. Elektrohimicheskoe poluchenie mikrodispersnogo poroshka oksidov vol'frama iz tekhnogennykh othodov metallichesкого vol'frama pod dejstviem peremennogo toka [Electrochemical production of microdispersed tungsten oxide powder from technogenic tungsten metal waste under the influence of alternating current]. *Metally*, 2025, 1, 78–90. (In Russ.).
11. Bondarenko Yu. A. Tendencii razvitiya vysokotemperaturnykh metallicheskih materialov i tekhnologij pri sozdanii sovremennykh aviacionnykh gazoturbinnnykh dvigatelej [Trends in the development of high-temperature metallic materials and technologies in the creation of modern aircraft gas turbine engines]. *Aviation materials and technologies*, 2019, 2 (55), 3–11. (In Russ.).

Информация об авторах

О. Г. Кузнецова — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник;

О. М. Левчук — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;

А. С. Анохин — кандидат технических наук, научный сотрудник.

Information about the authors

O. G. Kuznetsova — Ph.D (Engineering), Leading Researcher;

O. M. Levchuk — Ph.D (Engineering), Senior Researcher;

A. S. Anokhin — Ph.D (Engineering), Researcher.

Статья поступила в редакцию 26.05.2025; одобрена после рецензирования 16.06.2025; принята к публикации 30.06.2025.
The article was submitted 26.05.2025; approved after reviewing 16.06.2025; accepted for publication 30.06.2025.