

Научная статья
УДК 544.653.2
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.043

СОПОСТАВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫХ ОТХОДОВ ВОЛЬФРАМА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЕРЕМЕННОГО И ПОСТОЯННОГО ТОКА

О. Г. Кузнецова^{1✉}, А. М. Левин², А. С. Анохин³, О. М. Левчук⁴, А. О. Больших⁵

^{1–5}Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

¹olyakolya@mail.ru✉

²levin@deda.ru

³aanokhin@imet.ac.ru

⁴grachi.2005@gmail.com

⁵artem.bolshih@mail.ru

Аннотация

Проведён сравнительный анализ процессов электрохимической переработки металлического вольфрама в растворах карбоната аммония под действием постоянного и синусоидального переменного тока. Исследовано влияние плотности тока 0,3–2,0 А/см², температуры 20–50 °С и концентрации карбоната аммония 0,5–1,0 М. Установлено, что наибольшая скорость растворения вольфрама достигается при использовании постоянного тока, однако переменный ток позволяет перерабатывать металлизированные отходы вольфрама с получением микродисперсного порошка на основе WO₂.

Ключевые слова:

вольфрам, оксид вольфрама, порошок, электролиз, растворение, постоянный и переменный ток, карбонат аммония

Финансирование:

работа выполнена по государственному заданию № 075-00320-24-00.

Для цитирования:

Сопоставление электрохимических методов переработки металлизированных отходов вольфрама под действием переменного и постоянного тока / О. Г. Кузнецова [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 264–268. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.043.

Original article

COMPARISON OF ELECTROCHEMICAL METHODS FOR PROCESSING METALLISED TUNGSTEN WASTE UNDER AC AND DC CURRENTS

О. Г. Kuznetsova¹, А. М. Levin², А. С. Anokhin³,
О. М. Levchuk⁴, А. О. Bolshikh⁵

^{1–5}A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of RAS, Moscow, Russia

¹olyakolya@mail.ru

²levin@deda.ru

³aanokhin@imet.ac.ru

⁴grachi.2005@gmail.com

⁵artem.bolshih@mail.ru

Abstract

A comparative analysis of metal tungsten electrochemical processing in ammonium carbonate solutions under the influence of direct and sinusoidal alternating current was carried out. The influence of current density 0,3–2,0 A/cm², temperature 20–50 °C and ammonium carbonate concentration 0.5–1.0 M was studied. It was found that the highest rate of tungsten dissolution is achieved when using direct current, but alternating current makes it possible to process metallized tungsten waste to produce microdisperse powder based on WO₂.

Keywords:

tungsten, tungsten oxide, powder, electrolysis, dissolution, direct current, alternating current, ammonium carbonate

Funding:

the work was performed under state assignment No. 075-00320-24-00

For citation:

Comparison of electrochemical methods for processing metallised tungsten waste under AC and DC currents / O. G. Kuznetsova [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 264–268. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.043.

Техногенные отходы на основе металлического вольфрама могут быть эффективно переработаны электрохимическим методом, при этом широко используются щелочные растворы и постоянный ток [1, 2]. Авторы [3–5] исследовали применение синусоидального переменного тока с целью интенсификации процесса растворения вольфрама, а также для исключения необходимости использования выпрямляющих устройств. В работе [6] описано образование дисперсных шламов в виде трёхвалентных оксидов вольфрама при растворении металлического вольфрама в КОН под действием переменного тока.

Важно отметить, что наиболее предпочтительным является использование таких электролитов, которые позволяют при упаривании получать паравольфрамат аммония (ПВА) или обладают высокой электропроводностью. Первому требованию отвечают растворы гидроксида аммония, в том числе содержащие добавки ПВА, второму — растворы гидроксидов щелочных металлов, недостатком которых является последующее получение не ПВА, а соответствующего вольфрамата. Применение же в качестве электролита раствора карбоната аммония для электрохимической переработки вольфрамовых отходов позволяет не только напрямую кристаллизовать ПВА в процессе последующего упаривания электролита, но также обеспечивает более чем двукратное увеличение электропроводности раствора по сравнению с традиционным применением аммиачных электролитов, включающих добавки вольфрамат-анионов, в том числе с предварительной выдержкой раствора в постоянном магнитном поле [5, 7, 8].

Исследование процессов электрохимического окисления вольфрама проводили в растворах карбоната аммония концентрацией 0,5–1,0 М при плотности тока 0,3–2,0 А/см² и температуре 20–50 °С под действием синусоидального переменного тока промышленной частоты 50 Гц, а также при использовании постоянного тока — с целью сопоставления. Во всех экспериментах поддерживали постоянное количество электричества (0,25 А·ч) и объём электролита (75 мл), в качестве первого электрода (анода — в случае постоянного тока) использовали металлический вольфрам чистотой 99,9 мас. % с фиксированной площадью поверхности, вторым электродом служил стеклографит. Скорость окисления вольфрама определяли исходя из убыли массы электрода за время опыта.

Морфологию образующегося при электролизе микродисперсного порошка оксидов вольфрама исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA II SBU. Фазовый состав получаемого порошка определяли методом рентгенофазового анализа с использованием рентгеновского дифрактометра Tonga-3700.

Для изучения процессов, протекающих на вольфрамовом электроде под действием переменного тока, применяли метод циклической вольтамперометрии (ЦВА) в гальванодинамическом режиме с помощью импульсного потенциостата-гальваностата Р-45Х. Измерения проводили относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения с платиновым противоэлектродом при температуре 20 °С.

На рис. 1 представлены зависимости скорости окисления вольфрама от плотности постоянного и переменного тока, а также температуры электролита на примере раствора карбоната аммония концентрацией 1,0 М. Сравнение скоростей окисления вольфрама под действием переменного и постоянного тока показывает преимущества последнего (см. рис. 1), что может быть связано с протеканием обратимых

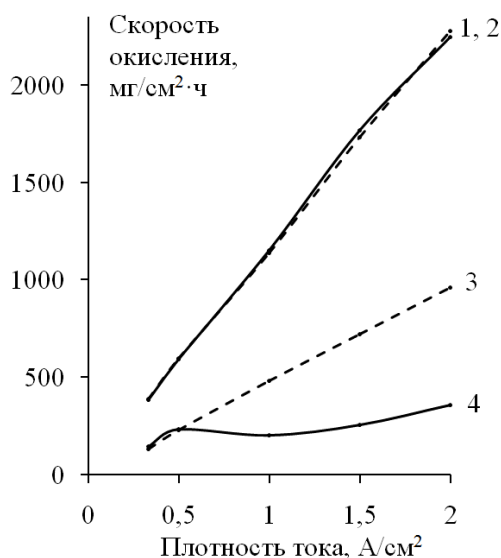


Рис. 1. Зависимость скорости окисления вольфрама от плотности тока в растворе карбоната аммония 1,0 М:

1, 2 — постоянный ток; 3, 4 — переменный ток.
Температура: 1, 3 — 50 °С; 2, 4 — 20 °С

процессов в катодный полупериод в случае переменного тока [9]. Электрохимическое окисление вольфрама в растворе карбоната аммония концентрацией 1,0 М при температуре 50 °С протекает путём его окисления до высшего оксида и полного перехода последнего в раствор в форме вольфрамат-ионов под действием как постоянного, так и переменного тока (см. рис. 1, кривые 1, 3) [2, 4].

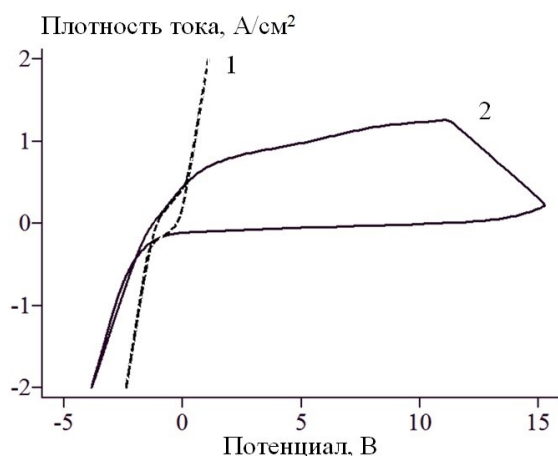


Рис. 2. ЦВА вольфрама (карбонат аммония 1,0 М) при температуре: 1 — 50 °С; 2 — 20 °С

плотности тока со скоростью развёртки 400 А/с, отвечающей частоте 50 Гц. Видно, что охлаждение раствора с 50 °С (см. рис. 2, кривая 1) до 20 °С (см. рис. 2, кривая 2) сопровождается многократным увеличением анодной поляризации вольфрамового электрода, при этом наблюдается образование мелкодисперсного порошка тёмно-коричневого цвета.

Рентгенофазовый анализ электролизного порошка, прокалённого в атмосфере гелия при температуре 900 °С показал, что его основной фазой является WO_2 .

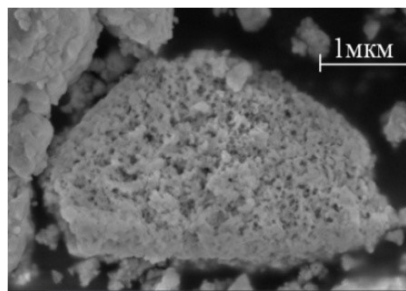


Рис. 3. Морфология частиц электролизного порошка, снятая при увеличении в $5 \cdot 10^4$

Методом сканирующей электронной спектроскопии было установлено, что высушенный при 60 °С электролизный порошок обладает развитой структурой (рис. 3), микродисперсный, преимущественный размер частиц — 3–10 мкм.

Проведена переработка техногенных отходов металлического вольфрама (99,7 мас. %) под действием синусоидального переменного тока частотой 50 Гц и плотностью 1,0 А/см² в растворе карбоната концентрацией 1,0 М при температуре 20 °С. Степень извлечения вольфрама из отходов в микродисперсный порошок составила приблизительно 40 %. Порошок может быть подвергнут измельчению с целью дальнейшего получения микродисперсного металлического вольфрама методом водородного восстановления [10].

Было установлено, что применение переменного тока промышленной частоты позволяет осуществить прямой электрохимический синтез микродисперсного порошка на основе WO_2 из отходов металлического вольфрама, в то время как традиционное использование постоянного тока обеспечивает высокоскоростное электрохимическое растворение перерабатываемого материала без образования электролизного шлама.

Список источников

1. Shen L., Li X., Linberg D., Taskinen P. Tungsten extractive metallurgy: a review of processes and their challenges for sustainability // *Minerals Engineering*. 2019. Vol. 142. P. 105934.
2. Переработка производственных отходов и вторичных сырьевых ресурсов, содержащих редкие, благородные и цветные металлы / В. И. Букин [и др]. М.: Деловая столица, 2002. 224 с.
3. Гуриев Р. А., Алкацев М. И. Электрохимическое растворение вольфрама под действием переменного тока // *Изв. вузов. Цв. металлургия*. 1980. Т. 1. С. 61.
4. Баешов А. Б., Абдувалиева У. А., Журинов М. Ж. Растворение вольфрама в щелочной среде при поляризации нестационарными токами // *Известия НАН Республики Казахстан. Серия химическая*. 2007. Т. 4. С. 3.
5. Способ электрохимической переработки металлических отходов вольфрама или рения: пат. 2340707 Рос. Федерация. № 2007109905/02; заявл. 20.03. 07; опубл. 10.12. 08, Бюл. № 34. 5 с.
6. Электрохимический синтез наноструктурных порошков при электролизе переменным асимметричным синусоидальным током в растворе калиевой щёлочи / Ю. А. Абраменко [и др.] // *Материалы национальной науч.-практ. конф. «Актуальные проблемы науки и техники» (Ростов-на-Дону, 15–17 мая 2017 г.)*. Ростов-н/Д: ДГТУ, 2017. С. 178.
7. Получение паравольфрамата аммония в процессе электрохимической переработки сплавов вольфрам-рений в растворах карбоната аммония / О. Г. Кузнецова [и др.] // *Металлы*. 2024. № 2. С. 3.
8. Левин А. М., Кузнецова О. Г., Севостьянов М. А. Удельная электропроводность вольфрамсодержащих водных растворов карбоната аммония // *Материалы Междунар. науч.-практ. конф. «Теория и практика модернизации научной деятельности в условиях цифровизации» (г. Воронеж, 7 мая 2021 г.)*. Уфа, 2021. С. 25–28.
9. Шульгин Л. П. Электрохимические процессы на переменном токе. Л.: Наука, 1974. 70 с.
10. Зеликман А. Н., Меерсон Г. А. Металлургия редких металлов. М.: Металлургия, 1973. 608 с.

References

1. Shen L., Li X., Linberg D., Taskinen P. Tungsten extractive metallurgy: a review of processes and their challenges for sustainability. *Minerals Engineering*, 2019, Vol. 142, pp. 105934.
2. Bukin V. I., Igumnov M. S., Safonov V. V., Safonov V. I. *Pererabotka proizvodstvennykh otkhodov i vtorichnykh syr'yevykh resursov, sodержashchikh redkiye, blagorodnyye i tsvetnyye metally* [Processing of industrial waste and secondary raw materials containing rare, noble and non-ferrous metals]. Moscow, Business Capital, 2002, 224 p.
3. Guriev R. A., Alkatsev M. I. Elektrokhimicheskoye rastvoreniye volframa pod deystviyem peremennogo toka [Electrochemical dissolution of tungsten under the influence of alternating current]. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya* [Proceedings of universities Non-ferrous metallurgy], 1980, Vol. 1, pp. 61. (In Russ.).
4. Baeshov A. B., Abduvalieva U. A., Zhurinov M. Zh. Rastvoreniye volframa v shelochnoi srede pri polyarizatsii nestatsionarnimi tokami [Dissolution of tungsten in an alkaline medium during polarization by non-stationary currents]. *Izvestiya Natsional'noy akademii nauk Respubliki Kazakhstan. Seriya khimicheskaya*. [Proceedings of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Chemical series], 2007, Vol. 4, pp. 3. (In Russ.).
5. Palant A. A., Bryukvin V. A., Levchuk O. M., Palant S. V. *Sposob elektrokhimicheskoy pererabotki metallicheskih otkhodov vol'frama ili reniya. Patent 2340707 Rossiyskaya Federatsiya. No. 2007109905/02* [Method of electrochemical processing of metal waste of tungsten or rhenium. Patent 2340707 Russian Federation. No. 2007109905/02], yayavl. 20.03.07, opubl. 10.12. 08, Byul. No. 34, 5 p.
6. Abramenko Yu. A., Demyan V. V., Zhukova I. Yu., Panina E. N. Elektrokhimicheskiy sintez nanostrukturnykh poroshkov pri elektrolize peremennym asimetrichnym sinusoidal'nym tokom v rastvore kaliyevoy shchelochi [Electrochemical synthesis of nanostructured powders during electrolysis with alternating asymmetric sinusoidal current in a solution of potassium alkali]. *Materialy nacional'noj nauchno-prakticheskoy konferentsii "Aktual'nye problemy nauki i tekhniki" (g. Rostov-na-Donu, 15–17 maya 2017 g.)*. [Materials of the national scientific and practical conference "Actual problems of science and technology" (Rostov-on-Don, May 15-17, 2017).]. Rostov-on-Don, DGTU, 2017, pp. 178. (In Russ.).

7. Kuznetsova O. G., Levin A. M., Leontyev V. G., Sevostyanov M. A., Bolshikh A. O., Levchuk O. M. Polucheniye paravol'framata ammoniya v protsesse elektrokhimicheskoy pererabotki splavov vol'framreniy v rastvorakh karbonata ammoniya [Preparation of ammonium paratungstate during the electrochemical processing of tungsten-rhenium alloys in ammonium carbonate solutions]. *Metally* [Metals], 2024, No. 2, pp. 3. (In Russ.).
8. Levin A. M., Kuznetsova O. G., Sevostyanov M. A. Udelnya elektroprovodnost volframsoderzhashchih vodnih rastvorov karbonata ammoniya [Specific electrical conductivity of tungsten-containing aqueous solutions of ammonium carbonate]. *Materialy Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii "Teoriya i praktika modernizatsii nauchnoy deyatel'nostiti v usloviyah cifrovizatsii"* (g. Voronezh, 7 maya 2021 g.). [Materials of the International scientific and practical conference "Theory and practice of modernization of scientific activity in the context of digitalization" (Voronezh, May 7, 2021). Ufa, 2021. pp. 25–28. (In Russ.).
9. Shulgin L. P. *Elektrokhimicheskiye protsessy na peremennom toke* [Electrochemical processes on alternating current]. Leningrad, Science, 1974, 70 p.
10. Zelikman A. N., Meerson G. A. *Metallurgiya redkikh metallov* [Metallurgy of rare metals]. Moscow, Metallurgy, 1973, 608 p.

Информация об авторах

Ольга Геннадьевна Кузнецова — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник;
Александр Михайлович Левин — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник;
Александр Сергеевич Анохин — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
Оксана Михайловна Левчук — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
Артем Олегович Больших — младший научный сотрудник.

Information about the authors

Olga G. Kuznetsova — PhD (Engineering), Leading Researcher;
Alexander M. Levin — PhD (Engineering), Leading Researcher;
Alexander S. Anokhin — PhD (Engineering), Senior Researcher;
Oksana M. Levchuk — PhD (Engineering), Senior Researcher;
Artem O. Bolshikh — Junior Researcher.

Статья поступила в редакцию 05.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 05.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.