

Научная статья
УДК 544.653.1
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.008

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ РЕНИЙСОДЕРЖАЩИХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМА В АММИАЧНО-КАРБОНАТНЫХ РАСТВОРАХ

О. Г. Кузнецова¹, А. М. Левин², М. А. Севостьянов³, В. Г. Леонтьев⁴, О. М. Левчук⁵

^{1–5}Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия

Автор, ответственный за переписку: Ольга Геннадьевна Кузнецова, olyakolya@mail.ru

Аннотация

Исследовано электрохимическое поведение отходов ренийсодержащих сплавов на основе вольфрама типа ВР (мас. %: W — 80–95, Re — 5–20) в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 1,0 М с использованием метода линейной вольтамперометрии в потенциодинамическом режиме и потенциостатического электролиза. Проведено разделение вольфрама и рения из полученного электролита путем кристаллизации паравольфрамата аммония и концентрирования рения в маточном растворе. Предложена принципиальная технологическая схема переработки ренийсодержащих вольфрамовых сплавов.

Ключевые слова:

сплавы вольфрам-рений, электролиз, рений, вольфрам, карбонат аммония, паравольфрамат аммония, ПВА, перренат аммония, ПРА

Финансирование:

государственное задание № 075-01176-23-00.

Для цитирования:

Электрохимическая переработка отходов ренийсодержащих сплавов на основе вольфрама в аммиачно-карбонатных растворах / О. Г. Кузнецова [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 5. С. 45–49. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.008.

Original article

ELECTROCHEMICAL PROCESSING OF RHENIUM-CONTAINING TUNGSTEN ALLOYS WASTE IN AMMONIA-CARBONATE SOLUTIONS

O. G. Kuznetsova¹, A. M. Levin², M. A. Sevostyanov³, V. G. Leontiev⁴, O. M. Levchuk⁵

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

Corresponding author: Olga G. Kuznetsova, olyakolya@mail.ru

Abstract

The electrochemical behavior of rhenium-containing tungsten alloys waste of the type WRe (wt. %: W — 80–95, Re — 5–20) in a solution of $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 1,0 M was studied using the method of linear voltammetry in potentiodynamic mode and potentiostatic electrolysis. Separation of tungsten and rhenium from the resulting electrolyte was carried out by crystallization of ammonium paratungstate and concentration of rhenium in the mother liquor. A basic technological scheme for the processing of rhenium-containing tungsten alloys is proposed.

Keywords:

tungsten-rhenium alloys, electrolysis, rhenium, tungsten, ammonium carbonate, ammonium paratungstate, APT, ammonium perrenate, APR

Financing:

State assignment No. 075-01176-23-00.

For citation:

Electrochemical processing of rhenium-containing tungsten alloys waste in ammonia-carbonate solutions / O. G. Kuznetsova [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 5. P. 45–49. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.008.

Рений и вольфрам — стратегически важные металлы, необходимость повышения степени рециркуляции которых требует разработки и организации эффективных, экологически безопасных процессов, а также дополнительного вовлечения в переработку различных видов техногенных вольфрам- и ренийсодержащих отходов, при этом рений представляет собой особую ценность, поскольку Россия не имеет промышленных освоенных рениевых месторождений [1–3].

Наибольшую степень рециркуляции рения (до 80 %) обеспечивает переработка суперсплавов типа ЖС, а вольфрама (до 75 %) — регенерация металла из скрапа твердых и тяжелых вольфрамовых сплавов [1, 4]. Однако существующие показатели имеют значительный потенциал к увеличению за счет вовлечения в переработку менее распространенных сплавов, таких как сплавы вольфрам-рений (ВР), на которые в совокупности со сплавами молибден-рений расходуется приблизительно до 10 % годового мирового потребления рения [5, 6]. В сплавах вольфрам-рений может содержаться от 3 до 26 мас. % рения, при этом их производство сопровождается значительным количеством отходов [7, 8].

Традиционная пирометаллургическая переработка сплавов на основе вольфрама малоприменима к ренийсодержащим материалам из-за потерь чрезвычайно ценного рения [9], в связи с чем создание технологических схем переработки ренийсодержащих вольфрамовых сплавов, основанных на гидрометаллургических процессах, в полной мере отвечает целям увеличения эффективности рециклирования ценных компонентов и повышения экологической безопасности производства. Применительно к трудноизмельчаемым вольфрам-рениевым сплавам целесообразно использовать электрохимические методы, отличающиеся универсальностью, связанной с возможностью перерабатывать техногенные отходы вне зависимости от их формы и крупности [3, 10].

Анодное поведение сплавов ВР-20 (мас. %: W — 80, Re — 20) и ВР-5 (мас. %: W — 95, Re — 5) было изучено методом линейной вольтамперометрии в потенциодинамическом режиме с помощью потенциостата IPC-Pro. Сплавы ВР использовали в качестве рабочего электрода. Измерения проводили относительно хлорсеребряного электрода сравнения с платиновым противoeлектродом. Скорость изменения потенциала составляла 1 мВ/с. Исследования проводили в растворе карбоната аммония 0,5–1,5 М. Температура раствора, поддерживаемая с помощью термостата TW2-02, составляла 20 °С.

Исследование скорости растворения отходов сплава ВР, выхода по току и удельного расхода электроэнергии проводили в гальваностатическом режиме в растворе карбоната аммония 1,0 М с использованием стеклографитового противoeлектрода, при температуре 20 °С. Отходы проволоки сплавов ВР плотно скручивали в виде цилиндрического жгута и использовали в качестве анода. Скорость растворения сплава определяли по геометрической площади электрода, изготовленного из отходов сплава ВР. Насыщенный вольфрамом и рением электролит упаривали при 90 °С и охлаждали при комнатной температуре, процесс сопровождался кристаллизацией солевого осадка.

Содержание вольфрама и рения в электролите, маточном растворе кристаллизации солевого осадка и промывных водах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индукционной плазмой (Optical Emission Spectrometer "Optima 5300 DV").

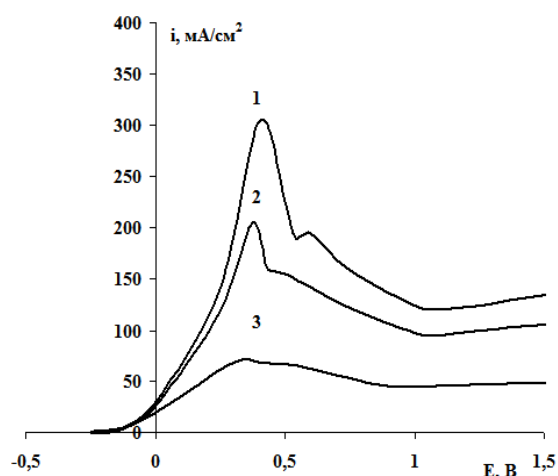


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые сплава ВР-20 в растворах карбоната аммония концентрацией: 1 — 1,5 М; 2 — 1,0 М; 3 — 0,5 М

Содержание вольфрама и рения в солевом осадке определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа, используя волнодисперсный спектрометр BRUKERS8 Tiger последовательного типа (серия 2).

Солевой осадок исследовали методом синхронного дифференциально-термического (ДТА) и термогравиметрического анализов (ТГ) с использованием установки STA 409 PC NETZSCH. Анализы образцов проводили в алундовых (Al_2O_3) тиглях с навеской 150–250 мг. Опыты вели в протоке воздуха с расходом 50 мл/мин, обеспечивая окислительную атмосферу в печи. Во всех опытах нагрев проводили от комнатной температуры до 1000 °С со скоростью 10 град/мин.

На рис. 1 представлены анодные поляризационные кривые сплава вольфрам-

рений на примере сплава ВР-20 в растворах карбоната аммония (0,5–1,5 М). Видно, что процесс анодного окисления сплава начинается при потенциале около $-0,25$ В и его скорость повышается с ростом концентрации карбоната аммония до величины анодной плотности тока примерно 300 мА/см^2 при электродном потенциале приблизительно $+0,4$ В (см. рис. 1, кривая 1).

Близкие закономерности наблюдались и для индивидуального вольфрама [9], однако, в отличие от последнего, присутствие рения в сплаве вызывает протекание пассивационных процессов при дальнейшем смещении потенциала электрода в электроположительную область, а также появление второго максимума в интервале потенциалов $+0,5 \dots +0,6$ В.

По результатам проведенных исследований процесса анодной поляризации сплавов вольфрам-рений в растворах карбоната аммония было установлено, что увеличение концентрации последнего с 0,5 до 1,5 М пятикратно интенсифицирует растворение материала. При этом изменение содержания рения в сплавах от 5 до 20 мас. % приводит к изменению величины максимальной анодной плотности сплава не более чем на 15 %.

Важно отметить, что при концентрации карбоната аммония в электролите 1,5 М достижение высоких концентраций вольфрама и рения в растворе невозможно в связи со снижением растворимости соответствующих солей металлов. Таким образом, дальнейшее исследование процесса электрохимического растворения отходов сплава ВР проводили при концентрации карбоната аммония 1,0 М, которая, помимо существенной скорости процесса (см. рис. 1, кривая 2), обеспечивает достаточную электропроводность электролита [9].

Было изучено влияние плотности постоянного тока (от 150 до 700 мА/см^2) на выход по току отходов сплава ВР, скорость растворения и удельный расход электроэнергии в растворе карбоната аммония 1,0 М. В оптимальном режиме, отвечающем плотности тока 600 мА/см^2 , были достигнуты максимальные скорость растворения ($\sim 600 \text{ мг/см}^2\cdot\text{ч}$) и выход по току (~ 100 %) при минимальном расходе электроэнергии ($\sim 5 \text{ кВт}\cdot\text{ч/кг}$).

Полученные данные были использованы для исследования процесса электрохимического растворения отходов сплава ВР в накопительном режиме. Процесс проводили до начала образования солевого осадка на дне электролизной ванны. Была достигнута концентрация вольфрама и рения в электролите 83 и 4,3 г/л соответственно. Электролит был упарен до полного отсутствия запаха аммиака (рН 7–7,2), при охлаждении раствора был получен солевой осадок, отделенный от маточного раствора фильтрацией.

Солевой осадок после промывки исследовали методом ДТА и ТГ. На основе сравнения ТГ-ДТА температурных зависимостей образцов солевого осадка с образцами паравольфрамата аммония и перрената аммония чистотой «х.ч.» было выявлено, что солевой осадок представляет собой паравольфрамаат амония, в котором присутствует лишь следовое содержание перрената аммония. Полученные данные были подтверждены методом рентгенофлуоресцентного анализа. Было определено, что содержание рения в солевом остатке составило 0,043 мас. %.

Маточный раствор, образованный при кристаллизации солевого осадка, был исследован на содержание вольфрама и рения. Было установлено концентрирование рения в маточном растворе с его содержанием 7,2 г/л, вольфрама — 9,5 г/л.

На основании полученных результатов предлагается принципиальная технологическая схема электрохимической переработки отходов сплава ВР в аммиачно-карбонатных растворах (рис. 2).

В процессе электрохимического растворения отходов сплава ВР компоненты сплава переходят в раствор. В результате упаривания и кристаллизации электролита основная часть вольфрама осаждается в виде паравольфрамата аммония, при этом происходит разложение карбоната аммония с выделением аммиака и диоксида углерода.

Рений концентрируется в маточном растворе упаривания и кристаллизации, в который переходит также приблизительно 5 % вольфрама. После доизвлечения вольфрама из маточного раствора (рекомендованным на рис. 2 методом) проводят осаждение перрената аммония.



Рис. 2. Принципиальная технологическая схема электрохимической переработки отходов сплава ВР в аммиачно-карбонатных растворах

Список источников

1. Review of rhenium extraction and recycling technologies from primary and secondary resources / L. Shen [et al.] // Minerals Eng. 2021. Vol. 161 (8). P. 106719.
2. Zeiler B., Bartl A., Schubert W. Current share, economic limitations, technologies and future potential // Intern. J. Refract. Metals Hard Mater. 2021. Vol. 98. P. 105546.
3. Electrical conductivity of ammonium perrhenate solutions and the calculation of its activation energy / O. G. Kuznetsova [et al.] // Russian Metallurgy. 2022. No. 9. P. 948–953.
4. Hool A., van Nielen S., Schrijvers D., Ganzeboom S. How companies improve critical raw material circularity: 5 use cases (findings from the international round table on materials criticality) // Miner. Econom. 2022. Vol. 35. P. 325–335.
5. Henkens M., Biermann F., Driessen P. Mineral resources governance: A call for the establishment of an International Competence Center on Mineral Resources Management // Resources, Conservation & Recycling. 2019. Vol. 141. P. 255–263.
6. John D. A., Seal R. R., Polyak D. E. Rhenium, Chapter P of Critical mineral resources of the United States-Economic and environmental geology and prospects for future supply // U.S. Geological Survey Professional paper. 2017. Vol. 1802. P. P1–P49.
7. Singh Guar R.P., Wolfe T. A., Braymiller S. A. Recycling of rhenium-containing wire scrap // Int. J. Refract. Met. and Hard Mater. 2015. Vol. 50. P. 79–85.
8. Recycling of rhenium from W-Re-alloyed scraps by a pyrometallurgical method / D. Xu [et al.] // J. Sustainable Metallurgy. 2022. Vol. 8. P. 148–155.
9. Электрохимическая переработка отходов тяжелых вольфрамовых сплавов в растворах карбоната аммония / О. Г. Кузнецова [и др.] // Металлы. 2023. № 1. С. 9–15.
10. Improved electrodialysis synthesis of perhenic acid from the electrolytes of processing the wastes of tungsten-rhenium alloys / O. G. Kuznetsova [et al.] // Russian Metallurgy (Metalls). 2020. No. 1. P. 71–76.

References

1. Shen L., Tesfaye F., Li X., Lindberg D., Taskinen P. Review of rhenium extraction and recycling technologies from primary and secondary resources. Minerals Engineering, 2021, Vol. 161 (8), pp. 106719.

2. Zeiler B., Bartl A., Schubert W. Current share, economic limitations, technologies and future potential. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2021, Vol. 98, pp. 105546.
3. Kuznetsova O. G., Levin A. M., Tsybin O. I., Bol'shikh A. O., Leont'ev V. G. Electrical conductivity of ammonium perhenate solutions and the calculation of its activation energy. *Russian Metallurgy*, 2022, No. 9, pp. 948–953.
4. Hool A., van Nielen S., Schrijvers D., Ganzeboom S. How companies improve critical raw material circularity: 5 use cases (findings from the international round table on materials criticality). *Mineral Economics*, 2022, Vol. 35, pp. 325–335.
5. Henkens M., Biermann F., Driessen P. Mineral resources governance: A call for the establishment of an International Competence Center on Mineral Resources Management. *Resources, Conservation & Recycling*, 2019, Vol. 141, pp. 255–263.
6. John D. A., Seal R. R., Polyak D. E. Rhenium, Chapter P of Critical mineral resources of the United States-Economic and environmental geology and prospects for future supply. U.S. Geological Survey Professional paper, 2017, Vol. 1802, pp. 1–49.
7. Singh Guar R. P., Wolfe T. A., Braymiller S. A. Recycling of rhenium-containing wire scrap. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2015, Vol. 50, pp. 79–85.
8. Xu D., Zheng S., Chen P., Wei B., Zhang J., Cheng J. Recycling of rhenium from W-Re-alloyed scraps by a pyrometallurgical method. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2022, Vol. 8, pp. 148–155.
9. Kuznetsova O. G., Levin A. M., Konushkin S. V., Tsybin O. I., Bolshikh A. O. Elektrohimicheskaya pererabotka othodov tyazholih volframovih splavov v rastvorah karbonata ammonia [Electrochemical processing of waste heavy tungsten alloys in ammonium carbonate solutions]. *Metally* [Metals], 2023, No. 1, pp. 9–15. (In Russ.).
10. Kuznetsova O. G., Levin A. M., Sevostyanov M. A., Tsybin O. I., Bolshikh A. O., Bolshikh M. A. Improved electrodialysis synthesis of perhenic acid from the electrolytes of processing the wastes of tungsten-rhenium alloys. *Russian Metallurgy*, 2020, No. 1, pp. 71–76.

Информация об авторах

Ольга Геннадьевна Кузнецова — кандидат технических наук; ведущий научный сотрудник, olyakolya@mail.ru;
Александр Михайлович Левин — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, levin@deda.ru;
Михаил Анатольевич Севостьянов — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, smakp@mail.ru;
Владимир Гильевич Леонтьев — кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, leontiev_v_g@mail.ru;
Оксана Михайловна Левчук — кандидат технических наук; старший научный сотрудник, grachi.2005@gmail.com.

Information about the authors

Olga G. Kuznetsova — PhD (Engineering), Leading Researcher, olyakolya@mail.ru;
Alexander M. Levin — PhD (Engineering), Leading Researcher, levin@deda.ru;
Mikhail A. Sevostyanov — PhD (Engineering), Leading Researcher, smakp@mail.ru;
Vladimir G. Leontiev — PhD (Phys. and Math.), Leading Researcher, leontiev_v_g@mail.ru;
Oksana M. Levchuk — PhD (Engineering), Senior Researcher, grachi.2005@gmail.com.

Статья поступила в редакцию 14.02.2023; одобрена после рецензирования 03.04.2023; принята к публикации 10.04.2023.
The article was submitted 14.02.2023; approved after reviewing 03.04.2023; accepted for publication 10.04.2023.