

6. Баламут Н. С., Штефан В. В., Канунникова Н. А. Анодное поведение стали 08X18H10 в хлоридных растворах // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XXVI Міжнар. наук.-практ. конф., 16-18 травня 2018р.: тези доп. – Харків:НТУ" ХП", 2018. – Ч. II. – 186с.

7. Shtefan V., Kanunnikova N., Pilipenko A., Pancheva H. Corrosion Behavior of AISI 304 Steel in Acid Solutions // Materials Today: Proceedings. 2019. Vol. 6, No.P2. P. 149-156.

УДК 621.35

М. П. Османова, Г. Г. Тульский,
Л.В. Ляшок, Б. В. Павлов
Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ ПСЕВДОСПЛАВА WC – Co В РАСТВОРАХ КИСЛОТ

Твердые сплавы карбид вольфрама – кобальт были одними из первых, получивших промышленное применение, и сфера их использования постоянно расширяется. Это в свою очередь приводит к появлению вольфрамсодержащих отходов, комплексная переработка которых является актуальной, поскольку позволяет вернуть ценные металлы (вольфрам, кобальт) в производственный цикл.

Существующие методы выделения компонентов псевдосплавов вольфрама отличаются друг от друга, не только режимом обработки, но и природой применяемых реагентов.

Электрохимические методы являются одним из возможных способов интенсификации переработки вольфрамсодержащего сырья. Они заслуживают особого внимания, так как позволяют при высоких показателях извлечения ценных компонентов существенно упростить технологическую схему и аппаратное оформление процесса, сократить продолжительность переработки отходов и улучшить экологические показатели. Сложность растворения твердых сплавов вольфрама состоит в различной способности его составляющих к окислению и пассивации [1].

Цель настоящей работы заключалась в разработке условий для селективного электрохимического растворения кобальта (металла – связки), перевода порошка вольфрама в шлам, исключая образование в шламе вольфрамовой кислоты.

Исследовали образцы псевдосплава вольфрама карбидного типа ВК – 6 (WC – 94%, Co – 6%). Анодное растворение псевдосплава проводили в электролитах с варьированным соотношением концентраций кислот и добавок при перемешивании и температуре 20 – 25 °С. Анодное поведение изучали методом вольтамперометрии. Поляризационные измерения проводили на потенциостате Р – 45Х при скорости развертки потенциала

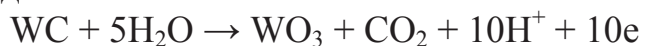
$2 \cdot 10^{-2}$ В/с в потенциодинамическом режиме. Выход компонентов по току определили гравиметрическим методом. Фазовый состав твердых образцов идентифицировали на рентгеновском дифрактомере ДРОН-4.0.

Исследование анодного поведения исходного сплава в растворе смеси кислот $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ при соотношении 5:1 показало наибольшую эффективность благодаря одновременному действию окислителя – нитрат – иона и депассиватора – фторид – иона, который к тому же является лигандом.

Однако существенным недостатком такого способа переработки является использование высоких концентраций азотной кислоты, реагентов на ее нейтрализацию, необходимость применения специального оборудования и нейтрализация оксидов азота, которые выделяются в процессе электролиза. Кроме того, конечным продуктом является соединения вольфрама, которые требуют дополнительной переработки.

При использовании хлоридной кислоты, в качестве электролита для растворения сплава WC – Co, наблюдается уменьшение скорости процесса с увеличением концентрации кислоты. Такое явление обусловлено снижением электропроводности электролита. Конечный продукт окисления, в данном электролите, представляет собой смесь оксидов вольфрама и вольфрамовой кислоты.

Исследования по применению в качестве электролита серной кислоты проводились многими учеными [2,3]. Анодное поведение сплава WC – Co в растворах H_2SO_4 различной концентрации демонстрирует неполную селективность растворения кобальтовой связки. Возможна реакция (1) на вольфраме (IV) карбиде.



В интервале потенциалов 0,8 – 2 В в растворах HCl и H_2SO_4 происходит окисление вольфрама (IV) карбида с одновременным растворением металла – связки.

Для получения порошка вольфрама без соединений WO_3 и H_2WO_4 в шламе, в раствор серной кислоты вводили восстановитель – гексамин. Адсорбция добавки на поверхности сплава ограничивает возможность протекания процессов окисления вольфрама, что позволяет получать металлический вольфрам.

Таким образом, было установлено, что псевдосплав вольфрама карбидного типа WC – Co электрохимически растворим в растворах кислот HNO_3 , H_2SO_4 , HCl, при этом вольфрам переходит в шлам в виде WO_3 и H_2WO_4 . Установлено, что при использовании в качестве электролита водного раствора 4 моль·дм⁻³ H_2SO_4 , с добавкой 0,2 – 0,3 моль·дм⁻³ гексамина, процесс образования WO_3 и H_2WO_4 блокируется и происходит формирование порошка металлического вольфрама в шламе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Байрачний Б.І. Рідкісні розсіяні і благородні елементи. Технологія виробництва та використання / І. Байрачний, Л. Ляшок — Харків: НТУ «ХП», 2007. — 303 с
2. Кунтий О. І. Електрохімічне перероблення сплаву WC-Ni у розчинах H₂SO₄ / О. І. Кунтий, В. Т. Яворський, В. Р. Івашків [та ін.] // Вопросы химии и химической технологии. – 2005. – № 5. – С. 169–172.
3. Ivashkiv V. R. Four-factor optimization for electrochemical conversion of WC-Ni pseudo alloy in sulfuric acid solution / О. І. Kuntiyi, V. T. Yavorskyi, V. R. Ivashkiv, R. M. Kaminskii et I. V. Saldan // Chem. Eng. Comm. – 2012. – V.199. – P.838–848

А.С. Воробьёв, А.В. Исаков, А.Е. Галашев
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург

ИЗУЧЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ КРЕМНИЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ В РАСПЛАВЕ KF–KCl–K₂SIF₆–SiO₂

Методом первопринципной молекулярной динамики, реализованном с помощью программного пакета Siesta [1], рассчитаны длины и энергии связи (Si-F, Si-O, F-Si-O) в комплексных анионах кремния, образующихся в расплаве KF–KCl–K₂SiF₆–SiO₂. Нами были рассмотрены следующие комплексы: фторидные (SiF_x, где x=4..7), оксифторидные (SiO₃F, SiO₂F₂, SiOF₃) и оксидные SiO_x и Si₂O_y, где x=2..4, а y=4..7. В этих комплексах могло быть разное соотношение между количеством атомов калия и кремния, начиная от систем без атомов калия, заканчивая системами имеющим три атома калия. Исследование проводили в рамках теории функционала электронной плотности с использованием базиса плоских волн. Для всех рассмотренных систем была произведена геометрическая оптимизация с использованием обобщённого градиентного приближения в форме РВЕ. Динамическую релаксацию атомов проводили до тех пор, пока изменение полной энергии системы не становилось меньше 0.001 эВ. Энергию обрезания базиса плоских волн полагали равной 300 Ry. Термическую устойчивость комплексов кремния исследовали в термостате Нозе-Гувера после геометрической оптимизации. Комплексы кремния помещали в термостат и выдерживали при температурах 923, 1023, 1043 и 1073 К в течение 2000 временных шагов (один шаг имел длительность 1 фс).

Все энергии связи были рассчитаны по формуле:

$$E_{\text{binding}} = E_{\text{SiOF}} - N_{\text{Si}}E_{\text{MSi}} - N_{\text{F}}E_{\text{F}} - N_{\text{O}}E_{\text{O}},$$

где E_{SiOF} , E_{Si} , E_{F} и E_{O} – полная энергия комплекса, единичного иона (атома) кремния (Si⁴⁺), фтора (F⁻¹) и кислорода (O⁻²) соответственно, а N_{Si} , N_{F} , N_{O} – количество атомов кремния, фтора и кислорода в системе, соответственно.

DFT расчеты энергии связи выполнялись для комплексов различного состава, содержащих кремний. Такие комплексы могут образовываться в расплавах KF–KCl–K₂SiF₆. В качестве основных структур выступают