

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА АНОДНОГО СЕЛЕКТИВНОГО РАСТВОРЕНИЯ МОЛИБДЕН-ВОЛЬФРАМОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

В.Б. Дроздович, Е.А. Переходюк, Н.П. Иванова
(БГТУ, г. Минск)

Одним из проблемных вопросов электроламповых производств, прежде всего с точки зрения экологии, создания малоотходных технологических циклов, являются спирально-электродные производства, а именно процессы вытравливания молибденового, стального керна из тел накала.

Процесс химического вытравливания молибденового керна в смеси концентрированных азотной и серной кислот, в том варианте, в котором он используется на ОАО «БЭЛЗ» (г. Брест) и подобных предприятиях России, Украины имеет ряд недостатков:

- образование при травлении крайне токсичных, трудно обезвреживаемых нитрозных газов;
- низкая степень использования исходных кислот. Более 30 % азотной и серной кислот сбрасывается с концентрированным отработанным раствором, содержащим соединения молибдена;
- трудность в утилизации отработанного травильного раствора, связанная, прежде всего с нейтрализацией большого количества оставшихся кислот и последующим выделением молибденового концентрата;
- использование агрессивных травильных растворов предъявляет повышенные требования к конструкционным материалам оборудования;
- использование агрессивных травильных растворов предъявляет повышенные требования к технике безопасности.

Проводимые в настоящее время исследования и анализ научно-технической литературы за последние 30 лет показывает, что для решения выше указанных проблем наиболее перспективен электрохимический метод травления.

В основу широко используемых в электроламповых производствах установок австрийской фирмы «Фальма» и швейцар-

ской «Мозер» также положен химический метод вытравливания молибденового керна. Эти установки отличает высокий уровень автоматизации, однако стоимость их превышает 1,5 млн. \$.

В ряде случаев для мелкосерийных производств для химического вытравливания молибденового керна используются слабокислые растворы, содержащие один или несколько металлов-катализаторов, например, хлориды, сульфаты, перхлораты металлов подгруппы железа, меди, таллия, серебра, хрома и др. и обязательно присутствие сильных окислителей. В качестве окислителей используется пероксид водорода и персульфат аммония с очень высокой концентрацией от 100 до 300 г/л. Процесс травления реализуется при повышенной температуре с крайне низким коэффициентом полезного использования окислителей.

Отходы молибдена из таких отработанных травильных растворов утилизируются путем упаривания, фильтрации, промывок, сушки и в виде шлама, содержащего до 70–80 % кислородных соединений молибдена переменного состава с примесями сульфатов, оксидов металлов-катализаторов.

Суммируя результаты проведенных электрохимических исследований по анодному растворению и анодной размерной обработке молибдена и молибден-вольфрамовых композиций, можно сделать вывод, что скорость электрохимического растворения этих материалов в концентрированных щелочных (120–150 г/л КОН или NaOH) и слабокислых средах в присутствии хлоридов, нитратов, сульфатов, фторидов, бромидов щелочных металлов, аммония, цитратно-трилонатных средах, окислителей (пероксид водорода, персульфат аммония и др.) изменяется от 0,5 до 30 А/дм². Максимальная скорость растворения молибдена достигнута на вращающемся дисковом электроде в этих электролитах.

В результате проведения гальвано-, потенциостатических и потенциодинамических исследований установлено, что скорость анодного растворения молибдена в низкоконтентрированном сульфатном солевом электролите лимитируется процессами пассивации, связанными, преимущественно, с образованием оксидных пленок переменного состава.

Установлено, что введение сильных окислителей (пероксида водорода, персульфата аммония) снижает пассивационные процессы, способствует более равномерному травлению и образованию растворимых соединений молибдена.

Изучены коррозионные свойства пары молибден-вольфрам в различных средах и установлено, что увеличение температуры для различных гидродинамических режимов интенсифицирует коррозионный процесс. При этом фактические токи коррозии, определенные из диаграммы Эванса, достигают $4,71 \text{ А/м}^2$.

Изучена кинетика разложения пероксида водорода в слабокислых сульфатно-аммиачных электролитах в присутствии различных катализаторов. Проведена апробация использования молибденосодержащих отходов для пассивации цинковых покрытий.

Изучено поведение исследуемых образцов в разбавленных растворах соляной и азотной кислот. Максимальные токи анодного растворения достигнуты в азотнокислых средах и величина их составляет 270 А/дм^2 . В то же время в солянокислых средах в отсутствие окислителей наблюдается активное шламообразование в процессе вытравливания молибденового зерна. При проведении электрохимических исследований определены условия селективного вытравливания молибденового зерна с минимальной потерей массы вольфрамовых тел накала, не превышающей 5%. Проведена промышленная апробация тел накала в условиях ОАО «БЭЛЗ», отмечена качественная микроструктура спиралей, рекристаллизации не наблюдалось.

Использование электрохимической технологии позволит:

- предотвратить образование агрессивных выбросов;
- отказаться от использования травильного раствора на базе концентрированных кислот, следовательно, предотвратить образование большого количества отходов, в том числе нитратов;
- многократно использовать базовый рабочий электролит с периодической корректировкой экологически безопасным компонентом;
- получать соединения молибдена в форме пригодной для упрощенной утилизации и последующего промышленного использования, в том числе как эффективного компонента для пассивации гальванических покрытий.