

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ВЫТРАВЛИВАНИЯ МОЛИБДЕНОВОГО КЕРНА ИЗ ТЕЛ НАКАЛА

Технологический цикл электрохимического вытравливания молибденового зерна из тел накала и утилизации молибден-содержащих отходов электроламповых производств позволяет устранить использование агрессивных травильных растворов, образование вентвыбросов (нитрозных газов), стабилизировать процесс травления. Сравнительный анализ ныне существующей химической технологии вытравливания зерна, используемой в РБ («БЭЛЗ» г. Брест), странах СНГ, Китае, ряде ведущих западных фирм, например Philips, OSRAM, и разрабатываемой электрохимической проведен в работе [1].

Экспериментальные исследования по электрохимической обработке различных типов тел накала (моно- и биспиралей), с содержанием молибденового зерна до 70%, в слабокислых хлоридных, сульфатных, нитратных электролитах с рН 1–5 в присутствии металлокатализаторов (меди, подгруппы железа, марганца, титана), сильных окислителей (персульфат аммония, пероксид водорода) показали низкую скорость травления, образование пассивных пленок на молибден-вольфрамовых композициях в первые 3–5 мин травления. При этом начальные анодные плотности тока не превышали 6 А/дм^2 , напряжение на электролизере достигало 20 В и более при объемной плотности тока до 2 А/л.

В щелочных средах с содержанием NaOH, KOH 150–120 г/л в присутствии 100 г/л NaNO_3 происходило растворение одновременно молибдена и вольфрама при комнатной температуре в широкой области плотностей тока от 1 до 50 А/дм^2 [1,2].

Скорости растворения молибденового зерна в гальваностатическом режиме для нитратных электролитов представлены в таблице 1. Как следует из таблицы 1 максимальная скорость травления Mo достигается в растворе HNO_3 и составляет 230–270 А/см^2 , минимальная в растворе NH_4NO_3 . В нейтральных нитратных электролитах наблюдается глубокая солевая пассивация поверхности молибденового зерна, сопровождающаяся ростом анодного потенциала и расслаиванием вольфрамовых спиралей.

Как следует из данных таблицы, максимальная скорость травления достигается в слабокислом растворе HNO_3 , что подтверждает ранее полученные результаты. При анодном растворении молибденового зерна при температурах от 10 до 60°C образуются полидисперс-

ные системы кислородных соединений молибдена. В процессе электролиза наблюдается их активная коагуляция и выпадение осадка лимонно-желтого цвета. Снижение температуры способствует процессам агрегатирования и расслоения. Размеры полидисперсных частиц достигают 0,1–3 мм. Полное осаждение молибденосодержащего шлама происходит в течение 2–3 ч без внесения коагулянтов.

Таблица 1 – Скорость растворения молибденового зерна в нитратных электролитах при различных температурах

E, В раствор	20 °С			30 °С			50 °С		
	1	1.5	1.8	1	1.5	1.8	1	1.5	1.8
	I, А/дм ²			I, А/дм ²			I, А/дм ²		
HNO ₃	40	100	155	60	145	225	65	155	230
NaNO ₃	35	105	150	35	80	115	42	90	130
NH ₄ NO ₃	30	85	120	35	92	135	38	95	135

Примечание E – потенциал анода, В (относительно н.в.э.).

Влияние виброакустического режима на процесс травления исследовалось в зависимости от величины загрузки, состава электролита, токовой нагрузки, температуры, типа тел накала.

Ультразвуковые колебания с частотой выше 10 кГц вплоть до 20 кГц незначительно устраняют пассивационные процессы, возникающие при растворении молибденового зерна ввиду инерционных явлений.

Разработанное виброустройство мощностью 60 Вт позволяло обеспечить частоту колебаний 40–50 Гц с амплитудой колебания анодного устройства, изменяющейся в широких пределах (0,1–6 мм). Увеличение амплитуды колебаний свыше указанных значений для исследуемого частотного режима и различных объемов загрузки приводило к прерыванию контакта между телами накала и дном анодного устройства, т.е. токоподводящей основы. Скачки напряжения в этом случае приводили к образованию дуги и разрушению спиралей, а также образованию барьерной оксидной пленки на токоподводе.

Для определения количества образующейся молибденовой кислоты в процессе электролиза проработанный электролит исследовали при помощи потенциометрического титрования. Проведена отработка наиболее информативной, доступной спектрофотометрической методики анализа содержания молибдена в шламах, электролите, промытых водах с использованием в качестве экстрагента изоамилового спирта.

Получены и обобщены вольтамперные характеристики для процесса электрохимического вытравливания молибденового зерна в раз-

личных условиях, которые наиболее полно отражают параметры электролиза.

Для оптимизации параметров электролиза проведено двухфакторное планирование эксперимента (план Бокса-Уилсона). Анализ взаимосвязанных параметров показывает, что при любых токовых нагрузках суммарный выход по току возрастает при увеличении температуры. Оптимальными параметрами является плотность тока 15–18 А/дм² и температура электролита до 50°С.

В результате проведения комплекса электрохимических, потенциометрических, дериватографических, рентгенофазовых, электронномикроскопических и др. исследований, на лабораторных и укрупненной электролизной установках отработаны основные технологические параметры вытравливания молибденового керна для нескольких типов тел накала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дроздович В.Б., Переходюк Е.А., Иванова Н.П. Исследование процесса анодного селективного растворения молибден-вольфрамовых композиций // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: Материалы Международной научно-технической конференции, 26–28 ноября 2003 г., г. Минск. – Мн.: БГТУ, 2003. – С. 370–372.

2. Вязовкина Н.В., Коржова Н.П., Синельниченко А.К., Щербань А.Н. Влияние структуры и химического состава на кинетику анодного растворения и пассивацию молибдена в щелочном растворе // Электрохимия. Т 29. № 8. – 1993. – С. 964–970.

УДК 541.135

Ю.А. Коренда студ.; Н.Л. Смоляг доц. канд. хим. наук (БГТУ, г. Минск)

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ЦИНКА ИЗ КИСЛЫХ РАСТВОРОВ ПРИ ВЫСОКИХ ПЛОТНОСТЯХ ТОКА

Для защиты поверхности стальных изделий простой конфигурации (лента, полоса) от коррозионного воздействия различных сред наиболее широко в промышленности применяется цинкование с последующей обработкой в пассивирующих композициях. При непрерывном процессе цинкования к применению рекомендуются высококонцентрированные сернокислые электролиты без поверхностно-активных веществ, которые относительно просты