

Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України  
Національний технічний університет  
“Харківський політехнічний інститут”

СРМОЛЕНКО ІРИНА ЮРІЇВНА



УДК 621.35

УДОСКОНАЛЕННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО РЕЦИКЛІНГУ  
ПСЕВДОСПЛАВІВ ВОЛЬФРАМУ

Спеціальність 05.17.03 – технічна електрохімія

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Харків–2012

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі загальної та неорганічної хімії Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України, м. Харків

**Науковий керівник:** доктор технічних наук, професор  
**Ведь Марина Віталіївна**,  
Національний технічний університет  
“Харківський політехнічний інститут”,  
професор кафедри загальної та неорганічної хімії

**Офіційні опоненти:** доктор хімічних наук, професор  
**Калугін Володимир Дмитрович**,  
Національний університет цивільного захисту  
України,  
професор кафедри спеціальної хімії та хімічної  
технології

доктор технічних наук, професор  
**Куптий Орест Іванович**,  
Національний технічний університет  
“Львівська політехніка”,  
професор кафедри хімії і технології неорганічних  
речовин

Захист відбудеться 18 жовтня 2012 р. о 15<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 в Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”

Автореферат розісланий 16 вересня 2012 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради



Шабанова Г.М.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Поширене використання вольфраму для виробництва твердих сплавів, до яких висувають підвищені вимоги щодо твердості і опору зношуванню, високої корозійної стійкості, червонотривкості та міцності до стискання і згину, зумовлено низкою його корисних фізико-механічних та фізико-хімічних властивостей. Водночас висока собівартість виробництва та майже відсутність вольфрамових родовищ в Україні ставлять питання про пошук альтернативних джерел тугоплавкого металу. За цих умов кусковий брухт вольфрамвмісних сплавів (групи ВК, ТК, ТТК, МС) і вольфрамового дроту, вміст металу в яких значно перевищує його кількість у первинній сировині, стає одним з найважливіших ресурсів, однак, підвищена міцність та стійкість цих матеріалів значно ускладнює їх переробку. Отже рециклінг вольфрамвмісних псевдосплавів, що складаються з карбіду вольфраму (WC) та зв'язуючого (метали підгрупи заліза Fe, Co або Ni), організований таким чином, щоб продукти переробки можна було використовувати безпосередньо для синтезу нових матеріалів, є досить привабливим технічним рішенням.

Хімічні методи переробки є багатостадійними та потребують застосування значної механічної та теплової енергії, не кажучи вже про забруднення оточуючого середовища оксидами нітрогену. Останнім часом в роботах закордонних і вітчизняних дослідників пильна увага приділяється процесам переробки вольфрамвмісного брухту за електрохімічними технологіями. Проте, питання інтенсифікації процесу, обґрунтування складу електроліту та режимів анодного розчинення для подальшого використання одержаного електроліту потребує подальшого дослідження.

Отже, розробка неагресивних і нетоксичних електролітів і технологічних режимів селективного вилучення складових псевдосплавів вольфраму, створення технології локального рециклінгу і подальшого використання отриманого електроліту для одержання каталітично-активних, та інших функціональних матеріалів на основі вольфраму, а також традиційних товарних продуктів тугоплавкого металу є актуальними завданнями, які і визначили напрямок досліджень дисертаційної роботи.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційну роботу виконано на кафедрі загальної та неорганічної хімії НТУ "ХП" в межах держбюджетних тем МОН України "Дослідження закономірностей електрохімічного синтезу функціональних покривів

з прогнозованими властивостями" (ДР № 0107U000596), "Розробка теоретичних підстав електросинтезу наноструктурних покриттів нового покоління для екологічно безпечних енерго- та ресурсозберігаючих технологій" (ДР № 0110U001244), де здобувач брала участь як виконавець окремих завдань.

**Мета і задачі дослідження.** *Мета дослідження* – удосконалення технології електрохімічної переробки псевдосплавів вольфраму і одержання покриттів сплавами вольфраму з широким спектром функціональних властивостей.

Для досягнення зазначеної мети поставлені наступні задачі:

- встановити кінетичні закономірності і механізм анодного окиснення псевдосплавів вольфраму у лужних розчинах за присутності лігандів;
- встановити вплив складу електроліту на швидкість та селективність розчинення псевдосплавів вольфраму;
- встановити вплив параметрів електролізу на швидкість розчинення, морфологію оброблюваної поверхні та склад електроліту, що утворюється при анодному розчиненні псевдосплавів;
- запропонувати склад електроліту та режим електролізу для забезпечення селективного розчинення псевдосплавів вольфраму і максимальної ефективності процесу;
- визначити умови і склад покриттів, які осаджуються з отриманих електролітів;
- провести дослідно-промислові випробування електроліту і режимів електрохімічної переробки псевдосплавів вольфраму.

*Об'єктом дослідження* є електрохімічні процеси на міжфазових межах та в приелектродному шарі при анодному розчиненні псевдосплавів вольфраму.

*Предмет дослідження* – кінетичні закономірності та механізм реакцій анодного окиснення псевдосплавів вольфраму у полілігандних електролітах, режими електролізу, склад і морфологія поверхні одержаних матеріалів та їх властивості.

**Методи дослідження.** При виконанні дисертаційної роботи використані сучасні фізико-хімічні методи. Кінетичні параметри процесу анодного окиснення досліджували методом лінійної вольтамперометрії. Опрацювання електролітів і режимів електролізу здійснювали в режимі імпульсної гальваностатичної поляризації, осадження покриттів – гальваностатичним методом. Елементний склад зразків визначали рентгенофлуоресцентним аналізом. Кількісний вміст кобальту в електроліті, що утворюється, визначали атомно-абсорбційним методом. Морфологію поверхні зразків досліджували методом скануючої електронної мікроскопії. Вихід за струмом сплавів визначали гравіметрично. Обробку результатів експериментів проводили статистичними, інтерполяційними методами і методом 3D-візуалізації.

**Наукова новизна одержаних результатів** полягає в тому, що уперше встановлено наступне:

- експериментально визначено, що інтенсифікація розчинення псевдо-

сплавів вольфраму в лужному електроліті досягається за присутності лігандів – цитрат- ( $\text{Cit}^{3-}$ ) і дифосфат- ( $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ) іонів завдяки утворенню міцних розчинних комплексів зі складовими сплаву;

– використання полілігандного електроліту (патент України № 50653) забезпечує селективність процесу окиснення матеріалу завдяки диференційованій спорідненості складових псевдосплаву до лігандів: кобальт утворює більш стійкі комплекси з дифосфат-іонами, а вольфрамат – гетероядерні комплекси з цитратами;

– механізм анодного розчинення псевдосплавів вольфраму в змішаних електролітах на основі цитрат- ( $\text{Cit}^{3-}$ ) і дифосфат- ( $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ) іонів, встановлений з аналізу характеристичних критеріїв, включає попередню адсорбцію лігандів, уповільнену стадію іонізації і наступну хімічну реакцію утворення комплексних сполук;

– застосування імпульсного електролізу забезпечує підвищення анодного виходу за струмом за рахунок створення умов для активного розчинення компонентів сплаву під час імпульсу та перебігу процесів адсорбції лігандів, десорбції продуктів і відведення розчинних продуктів реакції з прианодного шару в період паузи;

– керування швидкістю та селективністю анодного розчинення вольфрамвмісних псевдосплавів можна здійснювати варіюванням вмісту та співвідношення концентрацій лігандів ( $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ,  $\text{Cit}^{3-}$ ) в інтервалі 0,5–1,0 моль/дм<sup>3</sup>, амплітуди струму 60–100 А/дм<sup>2</sup>, співвідношення тривалості імпульсу та паузи і шпаруватості.

Знайшли подальший розвиток уявлення про механізм анодного окиснення псевдосплавів вольфраму, за яким сукупність електрохімічних реакцій за участю компонентів електроліту і режимів імпульсного електролізу забезпечують підвищення швидкості і селективності розчинення вольфрамвмісних псевдосплавів.

**Практичне значення одержаних результатів** для галузі електрохімічних виробництв полягає в удосконаленні технології електрохімічного рециклінгу псевдосплавів вольфраму з використанням полілігандного електроліту на основі дифосфатів і цитратів, яка забезпечує скорочення кількості стадій та підвищення екологічної безпеки процесу рециклінгу псевдосплавів вольфраму. Розроблені склад електроліту та режим імпульсного електролізу, що забезпечують вихід за струмом не менш 85 % і дозволяють контролювати селективність процесу за рахунок варіювання параметрів уніполярного імпульсного струму: амплітуди густини струму в діапазоні 60–75 А/дм<sup>2</sup>, частоти імпульсів у межах 10–50 Гц. Отриманий після розчинення вторинної

сировини електроліт рекомендовано використовувати для одержання електролітичних покриттів сплавами W-Co-Fe з вмістом вольфраму 23–28 %, мас., кобальту 72–77 %, мас. та заліза 1,0–1,5 %, мас. без додаткового коригування, розчинні аноди – анодно оброблений брухт псевдосплавів вольфраму.

Електроліт та режими електрохімічного окиснення сплаву ВК-10, як складові технології електрохімічного рециклінгу псевдосплавів вольфраму, пройшли дослідно-промислові випробування в Центральній лабораторії ДП «Завод імені Малишева» (м. Харків). Результати досліджень впроваджені в навчальному процесі кафедри бойових токсичних речовин та засобів захисту НТУ «ХП» з дисципліни "Екотехнологія" за темою: "Виробництво рідкісних металів".

**Особистий внесок здобувача.** Положення і результати дисертаційної роботи отримані здобувачем особисто. Серед них: обґрунтування планів і програм експериментів, визначення кінетичних закономірностей та механізму анодного окиснення псевдосплавів вольфраму у лужних розчинах, виконання досліджень щодо визначення впливу технологічних параметрів на швидкість і селективність розчинення, морфологію оброблюваної поверхні; аналіз складу електроліту, що утворюється, та електроосадження з нього покриттів, визначення їх складу; обробка та узагальнення результатів вольтамперо-метричних вимірювань, участь у дослідно-промислових випробуваннях. Постановка задач досліджень, аналіз і обговорення результатів виконані здобувачем спільно з науковим керівником.

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення та результати роботи доповідались на: Всеукраїнських науково-технічних конференціях "Молодіжний електрохімічний форум" (м. Харків, 2009 р., 2010 р.); XIII науковій конференції "Львівські хімічні читання – 2011" (м. Львів, 2011 р.); XVIII Українській конференції з неорганічної хімії за участю закордонних учених в рамках Міжнародного року хімії ООН (м. Харків, 2011 р.);

VI Українському з'їзді з електрохімії (м. Дніпропетровськ, 2011 р.); I Всеукраїнській науково-технічній конференції "Хімічна технологія: наука та виробництво" (м. Шостка, 2011 р.); IV Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, 2012 р.); XI та XII Міжнародних науково-практичних конференціях "Інтегровані технології та енергозбереження ІТЕ" (м. Харків, 2011 р., 2012 р.); XX Міжнародній науково-практичній конференції "Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я" (м. Харків, 2012 р.); IV Всеукраїнській конференції студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2012": (м. Харків, 2012 р.), Міжнародній конференції-виставці

"Корозія – 2012" (м. Львів, 2012).

**Публікації.** Основний зміст дисертаційної роботи відображено у 15 наукових публікаціях, серед яких 6 статей у наукових фахових виданнях України, 1 патент України на корисну модель.

**Структура дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку літератури, додатків. Загальний обсяг дисертації становить 164 сторінки; з них 43 рисунки по тексту; 4 рисунки на 4 окремих сторінках; 27 таблиць по тексту; 1 таблиця на окремій сторінці; список використаних літературних джерел зі 165 найменувань на 18 сторінках;

3 додатки на 5 сторінках.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету і задачі, визначено об'єкт, предмет і методи дослідження, обґрунтовано наукову новизну та практичну значущість роботи.

**Перший розділ** присвячено системному аналізу науково-технічної інформації щодо методів вилучення вольфраму з вторинної сировини та повернення його до обігу. Відзначено, що вагомі результати щодо електрохімічних методів переробки вольфрамвмісної вторинної сировини отримані дослідниками під керівництвом О. В. Балмасова (Іванівський державний хіміко-технологічний університет), А. М. Левіна (Інститут металургії ім. А. А. Байкова РАН) та О. І. Кунтога (Національний технічний університет "Львівська політехніка"). Проаналізовано сучасний стан хімічних і електрохімічних методів переробки вольфрамвмісних металургійних сплавів, перелічено найбільш розповсюджені електроліти і режими електролізу. Висвітлено напрямки підвищення ефективності процесу рециклінгу псевдосплавів вольфраму.

У **другому розділі** наведено характеристику використаних матеріалів і електролітів, методику проведення експериментів, алгоритми обробки отриманих даних із зазначенням використаної технічної апаратури. Досліджували анодні процеси на зразках з вольфраму, кобальту і сплаву ВК з різним вмістом компонентів. Для приготування електролітів використовували реактиви марки "х.ч." та "ч.д.а.":  $K_4P_2O_7$ ,  $C_6H_5O_7Na_3 \cdot 5,5H_2O$ ,  $Na_2SO_4$ , рН розчинів доводили до 12–14 додаванням NaOH. Кінетичні параметри анодних реакцій визначали методами лінійної вольтамперометрії (ЛВА) на фоні  $1,0 \text{ моль/дм}^3 Na_2SO_4$  при додаванні дифосфат -/цитрат-іонів в інтервалі концентрацій  $0,1\text{--}0,01 \text{ моль/дм}^3$  з варіюванням швидкості сканування потенціалу в межах  $s = 0,002\text{--}0,1 \text{ В/с}$ . Вимірювання проводили з використанням потенціостату IPC Pro-M в термостатованих комірках за трьохелектродною

схемою. Анодне розчинення зразків сплаву ВК проводили в скляній комірці за двохелектродною схемою із застосуванням радіально розташованих катодів з нержавіючої сталі марки Х18Н10Т із застосуванням потенціостату ПІ-50-1.1 з програматором ПР-8 в режимі гальваностатичних уніполярних імпульсів при варійованих параметрах електролізу. Катодне осадження сплаву Co-W-Fe з електроліту, одержаного після розчинення, здійснювали від стабілізованих джерел постійного струму Б 5-44 і Б 5-50. Елементний склад зразків визначали рентгенофлуоресцентним аналізом на кафедрі фізики металів та напівпровідників НТУ "ХП" за допомогою портативного спектрометра "СПРУТ" з відносним стандартним відхиленням  $10^{-3}$ – $10^{-2}$ . Вміст кобальту в електроліті, що утворюється, визначали атомно-абсорбційним спектрометром "Сатурн" (Харківський Національний Університет ім. В. Н. Каразіна). Морфологію поверхні зразків досліджували сканівним електронним мікроскопом ZEISS EVO 40XVP (Фізико – механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАНУ).

У **третьому розділі** наведено результати експериментальних досліджень кінетичних закономірностей анодних процесів окиснення вольфраму, кобальту і сплаву ВК у лужних розчинах за присутності дифосфат- і цитрат-іонів.

Вирішення питань інтенсифікації процесу селективного розчинення псевдосплавів вольфраму, в яких фазі WC притаманні кислотні властивості, а кобальту (залізу) – переважно основні, проводилось шляхом додавання до складу електроліту лігандів: дифосфат- і цитрат- ( $\text{Cit}^{3-}$ ) іонів, які в лужному середовищі існують у депротонованій формі та здатні утворювати розчинні стійкі моно- і гетероядерні комплекси з вольфрамом (VI) і кобальтом (II).

Розраховані з аналізу анодних поляризаційних залежностей вольфраму порядки реакцій за дифосфат- і цитрат іонами свідчать про участь  $\text{Cit}^{3-}$ -іонів у наступній хімічній стадії утворення гетероядерних сполук вольфрама з цитратами імовірного складу  $[(\text{WO}_4)_x(\text{Cit})_y]^{z-}$ . В свою чергу, співставлення порядків реакції за дифосфат- і цитрат-іонами у процесі анодного окиснення кобальту показує, що в наступній хімічній стадії утворюються комплекси

з дифосфат-іонами  $[\text{CoP}_2\text{O}_7]^{2-}$ , а комплекси кобальту з цитратами, навпаки, руйнуються. Такий феномен пов'язаний з типовою конкурентною боротьбою за ліганд, що дозволяє зробити висновок про диференційовану спорідненість компонентів сплаву до цитрат- та дифосфата-іонів.

Показано, що анодні поляризаційні залежності (АПЗ) сплаву ВК за присутності дифосфат-іонів відрізняються від вольтамперограм вольфраму і кобальту наявністю двох піків в інтервалі потенціалів  $+0,3 \dots +0,7$  В та  $+1,9 \dots +3,3$  В, які відображають внесок складових сплаву в анодний процес (рис. 1 а). Пік на АПЗ сплаву при потенціалі  $+0,32$  В відповідає процесу окиснення кобальту, який супроводжується утворенням нерозчинних оксидів і гідроксидів, оскільки величина густини струму  $j_{\text{п1}}$  відповідає вмісту кобальту



в сплаві. При подальшому зростанні потенціалу на АПЗ з'являється друга хвиля при потенціалах +1,9 ... +2,8 В, яка відбиває процес окиснення поверхневої пасивуючої плівки з утворенням розчинних комплексів  $[\text{CoP}_2\text{O}_7]^{2-}$  і оксо-вольфраматів  $(\text{WO}_4)^{2-}$ . АПЗ сплаву ВК у лужному електроліті за присутності цитрат-іонів (рис. 1 б) ідентичні вольтамперограмам, отриманим при додаванні дифосфат-іонів, але форма другої хвилі, яка відображає внесок вольфрамової складової в анодний процес, змінюється. В інтервалі потенціалів +2,0 ... +2,5 В спостерігається зменшення густини струму внаслідок адсорбції продуктів реакції на поверхні аноду.

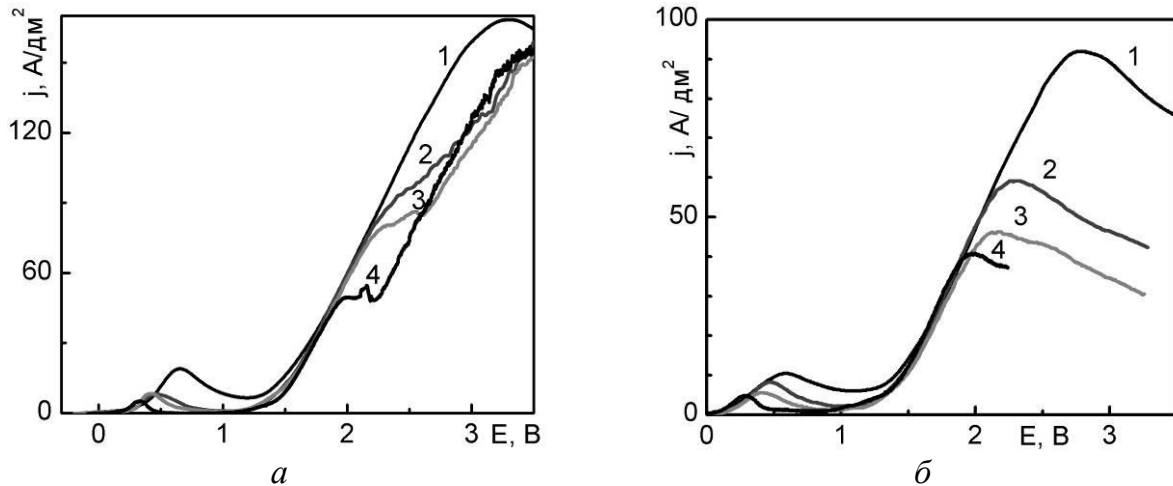


Рис. 1. Анодні поляризаційні залежності сплаву ВК10 у розчині  $1 \text{ моль/дм}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$  при додаванні  $0,05 \text{ моль/дм}^3$ :  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (а),  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  (б), швидкість сканування потенціалу  $s$ ,  $v/c$ :  $1 \cdot 10^{-1}$ (1),  $2 \cdot 10^{-2}$ (2),  $1 \cdot 10^{-2}$ (3),  $2 \cdot 10^{-3}$ (4).

За результатами аналізу АПЗ встановлено, що присутність у розчині дифосфат-іонів інтенсифікує окиснення кобальту, а додавання до електроліту цитрат-іонів прискорює процес розчинення карбиду вольфраму. Беручи до уваги той факт, що складовим сплаву притаманна диференційована спорідненість до лігандів, доцільно використовувати для підвищення швидкості і селективності процесу саме полілігандний електроліт.

Дійсно, при одночасному додаванні дифосфат- і цитрат-іонів було визначено ефект синергізму (рис. 2), який виявляється в зменшенні перенапруги анодної реакції і підвищенні густин струму в області активного анодного розчинення сплаву.

Аналіз характеристикних кінетичних критеріїв ( $j_n - \sqrt{s}$ ,  $j_n/\sqrt{s} - s$ ,  $j_n/c - c$ , критерію Семерано  $X_s$  та ін.) дозволив визначити механізм анодного розчинення сплаву ВК як необоротний, ускладнений адсорбцією реагентів, продуктів реакції та наступною хімічною стадією комплексоутворення.

З урахуванням встановлених закономірностей було запропоновано принципову схему процесу розчинення, яка, крім послідовності стадій, враховує склад сполук вольфраму і кобальту в розчині.

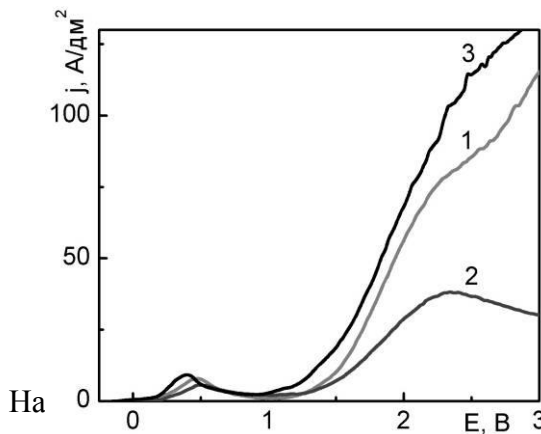


Рис. 2. Анодні поляризаційні залежності сплаву BK10 у розчині 1 моль/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при додаванні, моль/дм<sup>3</sup>:  
 K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> – 0,1 (1);  
 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>Na<sub>3</sub>·5,5H<sub>2</sub>O – 0,1 (2); C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>Na<sub>3</sub>·5,5H<sub>2</sub>O – 0,05 і  
 K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> – 0,05 (3);  
 швидкість розгортки потенціалу 2·10<sup>-2</sup> В/с

залежностей і механізму процесу обґрунтовано склад електроліту і доведено доцільність застосування імпульсного струму для інтенсифікації анодного розчинення сплаву.

У **четвертому розділі** наведено результати експериментального дослідження впливу складу електроліту (концентрацій лігандів та їх співвідношення, рН) та енергетичних і часових параметрів електролізу (амплітуди густини струму  $j_a$ , тривалості імпульсу  $t_i$  і паузи  $t_n$  та їх співвідношення, частоти  $f$  імпульсів та коефіцієнту наповнення  $D$ ) на склад поверхневого шару оброблюваного сплаву, швидкість і селективність розчинення та вихід за струмом (Вс).

Встановлено, що при анодному окисненні сплаву в полілігандному електроліті залежність  $V_c - pH$  має екстремальний характер, максимум припадає на інтервал рН 11,0–11,5. Причин такої поведінки псевдосплаву декілька, зокрема, при зниженні рН до 9 вихід за струмом в інтервалі густин струму  $j_a = 50-70$  А/дм<sup>2</sup> зменшується майже на 25 % порівняно з рН = 12, що пояснюється утворенням нерозчинних сполук вольфраму. Підвищення рН до 13 призводить до стійкої пасивації аноду через руйнування комплексів кобальту ( $pK[CoP_2O_7]^{2-} = 6,1$ ) у розчинах підвищеної лужності та переходом його у склад важкорозчинних гідроксидів ( $pK[Co(OH)_2] = 9,2$ ), які накопичуються в прианодному шарі. За тих же умов електролізу в інтервалі рН 10–12 вихід за струмом змінюється від 70 до 98 %.

Дослідження впливу концентрації лігандів показали, що при загальному вмісті дифосфат- і цитрат-іонів 0,5 моль/дм<sup>3</sup> вихід за струмом становить 60-90%. Підвищення концентрації цитрату до 0,5 моль/дм<sup>3</sup> практично не змінює ефективність процесу розчинення, але на поверхні аноду утворюються нерозчинні оксиди і гідроксиди компонентів сплаву. Однією з причин накопичення останніх є недостатня для утворення розчинних комплексів кобальту концентрація дифосфат-іонів. Оскільки концентрація цитрат-іонів більша, ніж дифосфатів, зростає імовірність формування у розчині цитратних комплексів вольфраму ( $pK [W(C_6H_4O_7)_2]^{2-} = 5,1$ ), тим більше, що цитрати прискорюють розчинення саме вольфрамової складової. В той же час моноцитрат кобальту ( $pK [CoCit]^{1-} = 4,8$ ) руйнується, про що свідчать від'ємні значення порядків реакції окиснення кобальту за цитратом, тому існує

вірогідність утворення змішаних гетероядерних  $[\text{CoCitWO}_4]^{3-}$ . З іншого боку, внаслідок перебігу реакції виділення кисню зменшується концентрація  $\text{OH}^-$ -іонів у приелектродному шарі, тобто відбувається зниження рН, що згідно з результатами попередніх досліджень, приводить до зниження виходу за струмом. Збільшення концентрації дифосфат-іонів порівняно з цитратами до  $0,5 \text{ моль/дм}^3$  забезпечує утворення координаційно насичених стійких комплексів кобальту, за рахунок чого вихід за струмом зростає майже до 100 %. Крім того, внаслідок реакції гідролізу дифосфатів рН розчину підтримується в оптимальному інтервалі 10,5–11,0, що сприяє прискоренню реакції окиснення карбіду вольфраму з утворенням оксоаніонів вольфраму та карбону (IV) оксиду. Встановлено, що співвідношення концентрацій дифосфат-/цитрат-іонів 2:1 при загальному вмісті лігандів  $0,75 \text{ моль/дм}^3$  забезпечує активне розчинення обох складових сплаву.

При визначенні впливу енергетичних параметрів електролізу було встановлено, що підвищення амплітуди густини анодного струму інтенсифікує процес розчинення вольфрамової складової сплаву ВК, внаслідок чого поверхня аноду збагачується кобальтом. Після пропускання електрики кількістю  $0,66 \text{ А}\cdot\text{год}$  вміст вольфраму на поверхні сплаву зменшується на 6,0–6,5 %, а кобальту – зростає на 7,0–7,5 %, а після 2 годин електролізу різниця стає більш вагомою (рис. 3), що підтверджує селективність процесу. Змінюється також морфологія поверхні від щільної структури чітких кубічних кристалітів карбіду вольфраму (рис. 3 а) до шаруватої структури кобальту, що перекриває кристали вольфраму в упадинах (рис. 3 б).

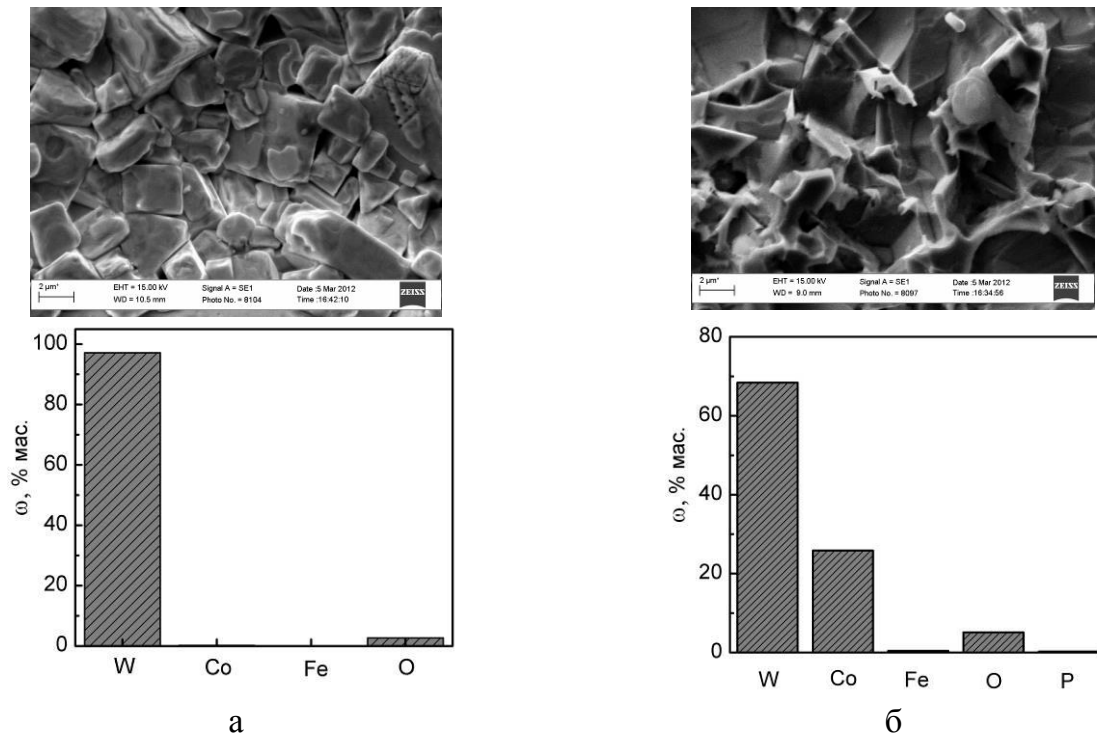


Рис.3. Мікрофотографії ( $\times 3000$ ) та хімічний склад сплаву ВК10 до (а) та після анодної обробки протягом 2 годин в полілігандному електроліті при  $t_i = 2 \cdot 10^{-2} \text{ с}$ ,  $t_i / t_n = 2/5$ ,  $D = 0,28$ ,  $j_a = 73,3 \text{ А/дм}^2$  (б)

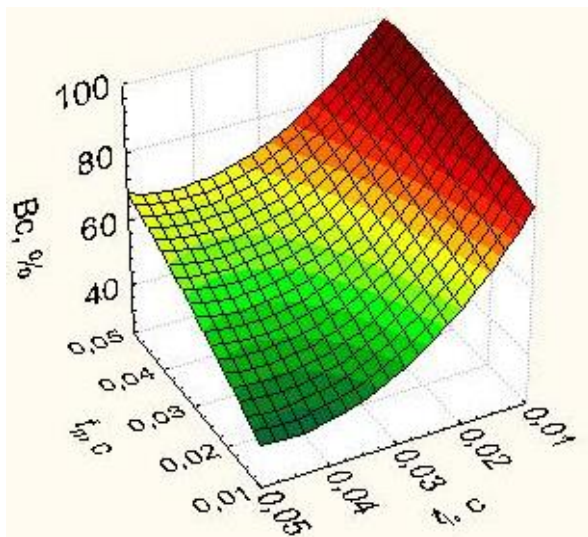
При  $j_a$  50–60 А/дм<sup>2</sup> вихід за струмом не перевищує 50 %, а поверхня аноду збагачується вольфрамом. При збільшенні амплітуди струму понад 100 А/дм<sup>2</sup> при незмінних інших параметрах електролізу відбувається падіння виходу за струмом практично вдвічі (табл. 1), що пояснюється зсувом потенціалу у позитивний бік і, як наслідок, збільшенням внеску в анодний процес конкуруючої реакції виділення кисню.

Суттєвий вплив на процес розчинення аноду виявляють тривалість імпульсу, паузи, їх співвідношення та густина струму, як це видно з оброблених інтерполяційними методами результатів серії дослідів ( $n = 110$ ) (рис. 4). Оскільки діюча густина струму  $j_a'$  є функцією коефіцієнту наповнення  $j_a' = f(D)$ , збільшення тривалості паузи відносно імпульсу  $t_i/t_n = 1/5$ , при якому  $D = 0,16$ , приводить до суттєвого зменшення  $j_a'$  і, як наслідок, зсуву робочого потенціалу електроду у негативний бік, при цьому зростає вірогідність потрапляння в зону пасивації.

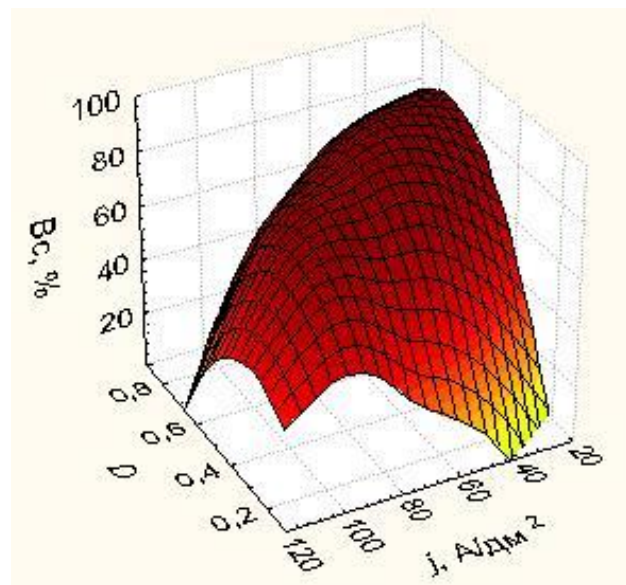
Таблиця 1

**Вплив співвідношення тривалості імпульсу і паузи на вихід за струмом. Вміст лігандів ( $\Sigma_{\text{CL}}$ ) 0,75 моль/дм<sup>3</sup>, співвідношення дифосфат/цитрат 1:2, рН = 10,  $t = 45^\circ\text{C}$**

$t_i, \text{c}$	$t_n, \text{c}$	$D$	$j, \text{A/дм}^2$	Вс, %
$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	0,26	108 – 110	50 – 55
$5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-1}$	0,18	90 – 92	73 – 76
<b><math>2 \cdot 10^{-2}</math></b>	<b><math>5 \cdot 10^{-2}</math></b>	<b>0,26</b>	<b>72 – 74</b>	<b>93 – 98</b>
$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	0,18	65 – 67	83 – 88



а



б

Рис.4. Залежність виходу за струмом та швидкості розчинення від часових (а) та енергетичних (б) параметрів електролізу при  $\Sigma_{\text{CL}}$  0,75 моль/дм<sup>3</sup>, співвідношення концентрацій дифосфат-/цитрат-іонів 2:1; рН = 11,5;  $t = 45^\circ\text{C}$ ;  $j_a = 75 \text{ A/дм}^2$

При збільшенні  $D$  до 0,28–0,35 потенціал робочого електроду підтримується в інтервалі 2,2–2,7 В, спостерігається прискорення процесу розчинення, але вихід за струмом зменшується внаслідок інтенсифікації реакції виділення кисню. Підвищення тривалості імпульсу в інтервалі  $10 < t_i < 50$  мс при  $t_i/t_n = 2/1$  викликає прискорення реакції іонізації карбиду вольфраму і зростання швидкості розчинення сплаву до 50–60 г/год·дм<sup>2</sup>, але за цих умов відбувається підвищення робочої густини струму і зсув робочого потенціалу електроду до 3,8 В, при яких зростає внесок реакції виділення кисню в загальний анодний процес, вихід за струмом цілком логічно зменшується, а в прианодному шарі накопичуються продукти реакції. Тобто при  $t_i/t_n = 2/1$  тривалість паузи виявляється недостатньою для перебігу хімічної стадії комплексоутворення і відведення продуктів реакції з прианодного шару. Слід відзначити, що підвищення тривалості паузи відносно імпульсу за  $t_i/t_n = 2/5$  при  $f = \text{const}$  позитивно впливає на перебіг наступної хімічної стадії, вихід за струмом зростає до 94%. Час електролізу за цих умов стає більшим, але з'являється можливість отримання продуктів реакції у вигляді розчинних комплексних сполук. Отже, варіювання такими чинниками, як склад електроліту та режими імпульсного електролізу надає можливість керувати процесом рециклінгу, впливати на швидкість розчинення сплаву  $v$ , селективність вилучення компонентів та вихід за струмом.

Побудовано математичну модель, яка встановлює залежність між зміненням складу оброблюваного сплаву та кількістю витраченої електрики та адекватно відбиває процес розчинення вольфрамової складової псевдосплаву і дозволяє визначати вміст сполук вольфраму в електроліті за результатами електролізу.

**П'ятий розділ** присвячений організації рециклінгу псевдосплавів вольфраму з використанням напрацьованого при анодному розчиненні електроліту для одержання електролітичних сплавів вольфраму і опис технологічного процесу.

Запропонована в роботі схема рециклінгу електрохімічним методом ( $j \neq 0$ ) за маршрутом  $S_1$  (рис. 5) принципово відрізняється від відомих можливістю електролітичного осадження в одному технологічному процесі покриттів сплавами  $[W-M]_{кр}$  з наперед заданими функціональними властивостями, широкий спектр яких може задовольняти потреби у зносо- та корозійностійких, каталітично активних та інших матеріалах.

З відфільтрованого електроліту, напрацьованого при анодному розчиненні вторинної сировини, без додаткового коригування в гальваностатичному режимі при густині струму  $4,5 = 5,0$  А/дм<sup>2</sup> та температурі 40–45 °С отримані компактні блискучі електролітичні покриття сплавом W-Co-Fe, склад яких залежить від використаного аноду (табл. 2). Електроліз проводили

із застосуванням двох типів радіально розташованих анодів – нерозчинного (Н) з нержавіючої сталі марки X18H10T та розчинного (Р) – з попередньо обробленого протягом 2 годин бруску з псевдосплаву ВК.

На підставі проведених досліджень зробили два важливих висновки: по-перше, осаджене покриття збагачується кобальтом щодо його вмісту у вихідній сировині і, відповідно, концентрації в напрацьованому електроліті, тобто в останньому накопичуються переважно сполуки вольфраму, що підтверджує високий рівень селективності процесу рециклінгу. По-друге, тип використаного аноду практично не впливає на вміст вольфраму (23–25 %, мас.) і кобальту (73–77 % мас.) в електролітичних сплавах, а вміст заліза підвищується з 1,5 до 2,5 % мас. при використанні нерозчинного аноду, тобто відбувається кількісне вилучення цього металу з електроліту. Однак, з підвищенням тривалості електролізу з нерозчинним анодом відбуватиметься збіднення електроліту за компонентами, і відповідно, вміст металів у електролітичному сплаві не буде сталим. Тому нерозчинний анод доцільно використовувати для виділення кобальту і заліза з напрацьованого електроліту і наступного вилучення з нього залишкового вольфраму відомими хімічними способами.

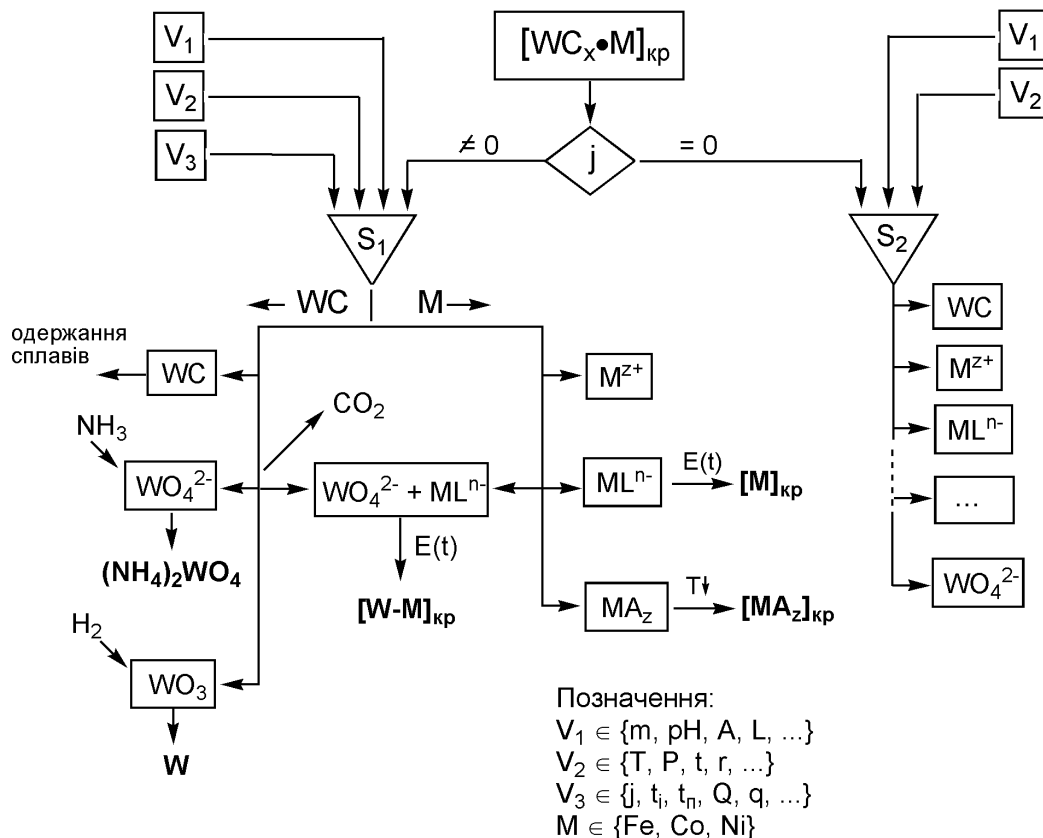


Рис. 5 Принципова схема рециклінгу вольфрамвмісних сплавів  
 $V_1$  – хімічний склад реакційної суміші;  $V_2$  – технологічні параметри процесу;  
 $V_3$  – параметри електролізу;  $S_1$  – електрохімічний спосіб переробки;  
 $S_2$  – хімічний спосіб переробки

В той же час застосування анодно обробленого псевдосплаву вольфраму як розчинного аноду для катодного осадження зазначених покриттів сприяє підвищенню терміну експлуатації електроліту.

Тестування електролітичних покриттів сплавом W-Co-Fe довели їх високу корозійну стійкість (до 0,05 мм/рік), каталітичну активність у реакції окиснення монооксиду карбону (ступень перетворення до 100°% при температурі 300°С, мікротвердість 550–600 (за Вікерсом) та магнітні властивості на рівні магнітом'яких матеріалів. Комплекс функціональних властивостей дозволяє рекомендувати такі покриття для широкого використання у різних галузях промисловості.

Таблиця 2

### Склад електролітичних покриттів сплавом Co-W-Fe

Час осадження <i>t</i> , хв.	Вміст елементів, % мас., при використанні різних анодів					
	W		Co		Fe	
	Н	Р	Н	Р	Н	Р
15	20,73	–	76,80	–	2,47	–
30	22,85	23,16	74,76	75,57	2,39	1,27
45	25,85	–	71,46	–	2,69	–
60	22,81	29,51	75,00	69,10	2,19	1,39
90	–	20,65	–	77,51	–	1,84
120	–	23,59	–	75,06	–	1,35

Запропоновано технологічну схему рециклінгу псевдосплавів вольфраму, яка відбиває послідовність операцій з приготування електроліту, анодного розчинення вторинної сировини, фільтрації напрацьованого електроліту, електроосадження покриттів та рециркуляції електроліту з метою його корегування.

Випробування розробленого електроліту, режимів електролізу та властивостей одержаних покриттів у ЦЛДП “Завод ім. Малишева” (м. Харків) довели ефективність і доцільність запропонованої технології рециклінгу.

В додатках наведено акти дослідно-промислових випробувань та впровадження розробок.

### ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено науково-практичну задачу удосконалення технології електрохімічного рециклінгу вольфрамвмісних

псевдосплавів і подальшого одержання покриттів сплавами вольфраму з широким спектром функціональних властивостей.

1. Встановлено кінетичні закономірності і механізм анодного окиснення вольфраму, кобальту і сплаву ВК 10 у лужному електроліті при додаванні дифосфат-/цитрат- іонів, які свідчать, що введення у розчин дифосфат-іонів інтенсифікує окиснення кобальтової складової сплаву за рахунок перебігу наступної хімічної реакції утворення розчинних комплексів  $[\text{CoP}_2\text{O}_7]^{2-}$ , водночас, внаслідок гідролізу дифосфату калію підтримується рівень рН розчину 10-12, сприятливий для окиснення вольфрамової складової з утворенням оксоаніонів  $\text{WO}_4^{2-}$ .

2. Додавання до складу електроліту цитрат-іонів сприяє підвищенню швидкості окиснення псевдосплаву за рахунок перебігу наступної хімічної реакції утворення змішаних гетероядерних комплексів вольфраму з кобальтом (II) і цитратами.

3. Запропоновано використання уніполярного імпульсного електролізу для сприяння перебігу стадії адсорбції лігандів, хімічної стадії та десорбції продуктів реакції під час паузи струму.

4. Встановлено вплив складу електроліту на швидкість та селективність розчинення вольфрамвмісних псевдосплавів. Обґрунтовано кількісний склад полілігандного електроліту на основі дифосфат- і цитрат-іонів, варіювання співвідношенням концентрацій яких в межах  $0,25 \dots 0,50$  моль/дм<sup>3</sup> при загальному вмісті  $0,75$  моль/дм<sup>3</sup>, а також значення рН розчину  $10 \dots 12$  дозволяє керувати процесом розчинення окремих компонентів сплаву і забезпечує формування розчинних комплексів з депротонованими лігандами.

5. Визначено вплив енергетичних і часових параметрів імпульсного режиму (амплітуди струму ( $60-75$  А/дм<sup>2</sup>), тривалості імпульсу/паузи ( $10-50/10-50$  мс)) на швидкість розчинення сплаву, вихід за струмом, склад електроліту, що утворюється. Підвищення амплітуди струму до  $75 \dots 80$  А/дм<sup>2</sup> при співвідношенні тривалості імпульс/пауза  $1/4 \dots 2/5$  викликає збагачення розчину вольфрамом, а поверхні аноду – кобальтом.

6. Запропоновано склад електроліту і режим імпульсного електролізу, який забезпечує активне розчинення псевдосплавів з утворенням розчинних комплексних сполук його окремих компонентів та виходом за струмом не менш ніж 85 %.

7. Побудовано математичну модель, яка встановлює залежність між зміненням складу оброблюваного сплаву та кількістю витраченої електрики та адекватно відбиває процес розчинення вольфрамової складової псевдосплаву і дозволяє визначати вміст сполук вольфраму в електроліті



за результатами електролізу.

8. Доведено, що з напрацьованого електроліту без додаткового його коригування гальваностатично отримані компактні покриття сплавами W-Co-Fe з вмістом кобальту 73-77 %, мас., вольфраму 23-25 %, мас., та заліза 1,0-1,5 %, мас.

9. Визначено, що корозійна стійкість, мікротвердість та каталітична активність електролітичних покриттів W-Co-Fe у гетерогенних окисно-відновних реакціях перевершує властивості сплавотвірних компонентів, що дозволяє віднести одержані сплави до синергетичних.

10. Запропоновано удосконалену схему локального рециклінгу псевдосплавів вольфраму із застосуванням полілігандного електроліту на основі дифосфат- і цитрат-іонів в умовах нестационарного (імпульсного) електролізу з подальшим використанням отриманого електроліту

для одержання електролітичних покриттів сплавами W-Co-Fe, а також традиційних цільових продуктів тугоплавкого металу.

11. Позитивні результати дослідно-промислових випробувань запропонованих електроліту та режимів електролізу (ЦЛДП “Завод ім. Малиєва”, м. Харків) довели їх високу технічну та екологічну доцільність. Результати дисертаційної роботи використано у навчальному процесі кафедри бойових токсичних речовин факультету військової підготовки НТУ “ХПІ” з дисципліни “Екотехнологія”.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Єрмоленко І. Ю. Анодна поведінка вольфрамвмісних сплавів у лужних комплексних електролітах / [М. В. Ведь, М. Д. Сахненко, І. Ю. Єрмоленко, М. С. Панкратьєва] // Вісник НТУ “ХПІ”. – Харків: НТУ «ХПІ». – 2009. – № 21. – С. 37 – 42.

*Здобувачем досліджено кінетику анодних реакцій при окисненні сплаву ВК-10 за присутності дифосфат-іонів.*

2. Єрмоленко І. Ю. Інтенсифікація електрохімічного розчинення сплавів на основі вольфраму / [М. В. Ведь, І. Ю. Єрмоленко, М. Д. Сахненко, Д. І. Любимов] // Вісник НТУ “ХПІ”. – Харків: НТУ «ХПІ». – 2010. – № 30. – С. 82 – 86.

*Здобувачем досліджено вплив компонентів електроліту на електрохімічну поведінку вольфраму, кобальту та WC-Co в умовах анодної поляризації.*

3. Єрмоленко І. Ю. Полілігандні електроліти для анодного розчинення сплавів вольфраму / [І. Ю. Єрмоленко, М. В. Ведь, С. І. Зюбанова, Д. С. Андрощук] // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: ГВУЗ УГХТУ. – 2011. – № 4. – С. 192 – 195.

*Здобувачем визначено механізм анодного окиснення псевдосплавів вольфраму у полілігандних електролітах та обґрунтовано співвідношення компонентів у розчині.*

4. Єрмоленко І. Ю. Енергозощаджувальний рециклінг псевдосплавів вольфраму / [І. Ю. Єрмоленко, М. В. Ведь, М. Д. Сахненко, О. В. Богоявленська] // Інтегровані технології та енергозбереження. – Харків: 2011. – № 3. – С. 12 – 14.

*Здобувачем обґрунтовано застосування імпульсного режиму електролізу для електрохімічного окиснення сплаву ВК-10.*

5. Єрмоленко І. Ю. Оптимізація електрохімічної технології перероблення вольфрамвмісних псевдосплавів / [І. Ю. Єрмоленко, М. В. Ведь, М. Д. Сахненко, Д. С. Андрощук] // Інтегровані технології та енергозбереження. – Харків: 2012. – № 3. – С. 29 – 31.

*Здобувачем експериментально визначено вплив амплітуди струму, тривалості імпульсу та паузи на швидкість розчинення та вихід за струмом сплаву ВК-10.*

6. Єрмоленко І. Ю. Електрохімічна та корозійна поведінка сплавів на основі перехідних металів / [М. В. Ведь, М. А. Глушкова, М. Д. Сахненко, М. В. Майба, І. Ю. Єрмоленко, І. І. Степанова] // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – Львів: ФМІ, 2012. – Спецвипуск № 9. – Т. 1. – С. 16 – 20.

*Здобувачем встановлено можливість одержання якісних покриттів електролітичними сплавами вольфраму з електроліту, отриманого після розчинення брухту сплаву ВК-10.*

7. Єрмоленко І. Ю. Патент 50653 Україна, МПК С22В 34/36, С25В 1/00. Електроліт для швидкісного розчинення сплавів вольфраму / М. Д. Сахненко, М. В. Ведь, І. Ю. Єрмоленко, М. С. Панкратьєва; заявник і патентовласник НТУ "ХПІ". – № u200909621; заяв. 21.09.2009; опубл. 25.06.2010, Бюл. № 12.

*Здобувачем обґрунтовано використання полілігандного електроліту і запропоновано якісний та кількісний склад електроліту для електрохімічного розчинення псевдосплавів вольфраму.*

8. Єрмоленко І. Ю. Анодна поведінка вольфрамвмісних сплавів у комплексних лужних розчинах / [М. С. Панкратьєва, М. В. Ведь, М. Д. Сахненко, І. Ю. Єрмоленко] / Тези доповідей науково-технічної конференції "Молодіжний електрохімічний форум", 22-25 вересня 2009 р. – Харків: НТУ "ХПІ", 2009. – С. 85.

*Здобувачем визначено кінетику та механізм анодного окиснення вольфрамвмісних псевдосплавів.*

9. Єрмоленко І. Ю. Обґрунтування чинників інтенсифікації електрохімічного розчинення сплавів на основі вольфраму / [М. В. Ведь, І. Ю. Єрмоленко, М. Д. Сахненко, Д. І. Любімов] / Тези доповідей науково-технічної конференції "Молодіжний електрохімічний форум", 21-24 вересня

2010 р. – Харків: НТУ "ХПІ", 2010. – С. 93 – 94.

*Здобувачем досліджено анодну поведінку псевдосплаву ВК10 у лужних розчинах за присутності дифосфат-іонів.*

10. Єрмоленко І. Ю. Кінетичні закономірності розчинення сплавів вольфраму в полілігандних електролітах / [І. Ю. Єрмоленко, М. В. Ведь, М. Д. Сахненко, С. І. Зюбанова, Д. С. Андрощук] / Тези доповідей XVIII Української конференції з неорганічної хімії за участю закордонних учених в рамках Міжнародного року хімії ООН, 27 червня – 1 липня 2011 р. – Харків: ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2011. – С. 236.

*Здобувачем проаналізовано дані лінійної вольтамперометрії з використанням алгоритму визначення характеристичних критеріїв електрохімічних реакцій анодного окиснення псевдосплаву ВК10 у полілігандному електроліті.*

11. Єрмоленко І. Ю. Кінетичні особливості анодного розчинення сплавів вольфраму / [М. В. Ведь, І. Ю. Єрмоленко, О. В. Богоявленська, Д. С. Андрощук] / Збірник наукових праць Тринадцятої наукової конференції "Львівські хімічні читання – 2011", 28 травня – 1 червня 2011 р. – Львів: Видавничий центр ЛНУ ім. Івана Франка, 2011. – НС1.

*Здобувачем досліджено вплив якісного та кількісного складу електроліту на процес окиснення псевдосплаву ВК10.*

12. Єрмоленко І. Ю. Рециклінг вольфраму з вторинної сировини / [І. Ю. Єрмоленко, М. В. Ведь, М. Д. Сахненко, О. В. Богоявленська] / Збірник тез доповідей I Всеукраїнської науково-технічної конференції "Хімічна технологія: наука та виробництво", 7-9 листопада 2011 року, м. Шостка. – Суми: СумДУ, 2011. – С. 53.

*Здобувачем визначено режими одержання покриттів сплавами вольфраму з електроліту, отриманого після розчинення брухту.*

13. Єрмоленко І. Ю. Анодне розчинення псевдосплавів вольфраму із застосуванням імпульсного електролізу / Д. С. Андрощук, І. Ю. Єрмоленко / Збірка тез доповідей учасників IV Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, 4-6 квітня 2012 р. – Київ: 2012 р. – С. 155.

*Здобувачем експериментально визначено вплив енергетичних та часових параметрів імпульсного електролізу на вихід за струмом при розчиненні псевдосплавів вольфраму.*

14. Єрмоленко І. Ю. Електрохімічне перероблення псевдосплавів вольфраму в режимі імпульсного електролізу / [І. Ю. Єрмоленко, М. В. Ведь, М. Д. Сахненко, Д. С. Андрощук] / Четверта Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2012": тези доповідей. Харків, 23-26 квітня 2012 р. – Харків: ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2012. –

С. 233 – 234.

*Здобувачем експериментально визначено вплив параметрів імпульсного електролізу на процес розчинення вольфрамвмісних псевдосплавів.*

15. Єрмоленко І. Ю. Дослідження впливу параметрів електролізу на ефективність анодного розчинення псевдосплавів вольфраму / І. Ю. Єрмоленко, Д. С. Андрощук / Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: Ч.ІІ (15-17 травня 2012 р., Харків) / за ред. проф. ТОВАЖНЯНСЬКОГО Л. Л. – Харків, НТУ "ХПІ". – С. 252.

*Здобувачем проаналізовано експериментальні дані анодного розчинення сплаву ВК10 та встановлено параметри електролізу, що найсуттєвіше впливають на швидкість розчинення і вихід за струмом.*

## АНОТАЦІЇ

**Єрмоленко І.Ю. Удосконалення електрохімічного рециклінгу псевдосплавів вольфраму. На правах рукопису.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.03 – технічна електрохімія. – Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, Харків, 2012 р.

Дисертацію присвячено удосконаленню технології електрохімічної переробки вольфрамвмісного брухту і одержання покриттів сплавами вольфраму з широким спектром функціональних властивостей. За допомогою лінійної вольтамперометрії встановлено кінетичні закономірності і механізм окиснення вольфраму, кобальту і сплаву W-Co в лужних електролітах при додаванні дифосфат- і цитрат-іонів. Показано, що кобальт утворює стійкі розчинні комплекси з дифосфат-іонами, а вольфрамати – гетероядерні комплекси з цитратами. Обґрунтовано кількісний склад електроліту на основі дифосфат-/цитрат-іонів, варіювання співвідношенням концентрацій яких дозволяє керувати процесом окиснення окремих компонентів при рН 10–12. Запропоновано застосування імпульсних режимів електролізу, що дозволяє працювати при підвищених густинах струму, оскільки під час паузи реалізуються процеси адсорбції лігандів, десорбції продуктів реакції і відведення їх з прианодного простору. Визначено вплив складу електроліту та енергетичних і часових параметрів електролізу на вихід за струмом, селективність і швидкість розчинення псевдосплаву. Доведено можливість отримання з напрацьованого електроліту електролітичних покриттів сплавами W-Co-Fe з вмістом кобальту 73–77 %, мас., вольфраму 23–25 %, мас. та заліза 1,0–1,5 %, мас.

*Ключові слова:* анодне розчинення, імпульсний режим, параметри електролізу, полілігандні електроліти, псевдосплави вольфраму, рециклінг.

**Ермоленко И.Ю. Совершенствование электрохимического рециклинга псевдосплавов вольфрама. На правах рукописи.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.03 – техническая электрохимия. – Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, 2012 г.

Диссертация посвящена совершенствованию технологии электрохимической переработки вольфрамсодержащих псевдосплавов и получения покрытий сплавами вольфрама с заданными функциональными свойствами.

Методом линейной вольтамперометрии установлены кинетические закономерности анодного окисления вольфрама, кобальта и сплава ВК в щелочных электролитах в присутствии дифосфат- и цитрат- ионов, определены механизмы реакций. Установлено, что в присутствии дифосфат-ионов окисление вольфрамовой составляющей происходит с образованием оксоанионов вольфрама, а кобальт образует устойчивые растворимые комплексы  $[\text{CoP}_2\text{O}_7]^{2-}$ . Введение в электролит цитрат-ионов способствует формированию гетероядерных комплексов вольфрамов с цитратами. Показано, что повышение скорости растворения сплава происходит при использовании полилигандного электролита на основе дифосфат- и цитрат-ионов за счет дифференцированного сродства компонентов сплава к лигандам. На основании результатов изучения кинетики реакций обоснован количественный состав смешанного электролита на основе дифосфат- и цитрат-ионов, варьирование соотношения концентраций которых позволяет управлять процессом растворения отдельных компонентов сплава, а также значения pH раствора 10–12, обеспечивающие образование комплексов с депротонированными лигандами.

Предложено использование импульсных режимов электролиза, что позволяет работать при повышенных плотностях тока и поддерживать материал анода в активном состоянии во время импульса, поскольку в период паузы реализуются процессы адсорбции лигандов, десорбции продуктов и их отвода из прианодного пространства. Определено влияние энергетических и временных (амплитуда тока, время импульса, соотношение длительности импульса/паузы, скважность) параметров электролиза на выход по току, селективность и скорость растворения псевдосплава.

Показана возможность осаждения из наработанного электролита покрытий сплавами W-Co (W-Co-Fe) с содержанием кобальта 73–77 %, масс., вольфрама 23–25 %, масс. и железа 1,0–1,5 %, масс., что подтверждено микрорентгеноструктурным анализом полученных покрытий.

На основании результатов исследований предложена усовершенствованная схема локального рециклинга псевдосплавов вольфрама с последующим

использованием наработанного электролита для получения электролитических покрытий сплавами W-Co (W-Co-Fe) и традиционных целевых продуктов тугоплавкого металла.

Успешные опытно-промышленные испытания электролита, режимов электролиза для электрохимической переработки вольфрамсодержащих псевдосплавов и покрытий показали высокий технический уровень и целесообразность технологии.

*Ключевые слова:* анодное растворение, импульсный режим, механизм реакций, параметры электролиза, полилигандные электролиты, псевдосплавы вольфрама, рециклинг.

**Yermolenko I.Yu. Improvement of electrochemical recycling tungsten pseudo alloys. As manuscript.**

Thesis for granting the Degree of Candidate of Technical science in specialty 05.17.03 – Technical electrochemistry. – National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, 2012.

The thesis is decided to the improving the technology of electrochemical recycling W-pseudo alloys and producing of tungsten alloys coatings with desired functional properties.

The kinetic regularities and mechanism of anodic oxidation of tungsten, cobalt and Co-W alloys in the alkaline electrolytes by linear voltammetry method were established. It was shown, that the cobalt forms stable soluble complexes with diphosphate ions  $[\text{CoP}_2\text{O}_7]^{2-}$ , and tungsten - heteronuclear complexes with citrate. On the basis of studying the kinetics of reactions was substantiated the quantitative composition of the electrolyte witch allows to dissolve the individual components of the alloy at the pH 10–12. It was suggested, that the use of pulse electrolysis which allowed to work at high current densities, because during the pause duration are implemented adsorption of ligands, the desorption of products and their removal from the anode space. The effect of energy and time parameters of electrolysis on the current efficiency, selectivity and dissolution rate of the alloy was determined. It was shown, that deposition of the electrolytic coatings of WC-Co alloy was obtained from the accumulated electrolyte with content 73–77 % wt. cobalt, 23–25 % wt. tungsten and 1.0–1.5 % wt. iron.

*Key words:* anodic dissolution, pulse mode, reaction mechanism, the parameters of electrolysis, polyligand electrolytes, tungsten pseudo alloys, recycling.



Відповідальний за випуск  
д.т.н., проф. кафедри технології кераміки, вогнетривів,  
скла та емалей НТУ “ХПІ” Пітак Я.М.

Підписано до друку 10.09.2012 р. Формат 60x90 1/16.  
Папір офсетний Друк – різнографія. Гарнітура Times New Roman.  
Умовн. друк. арк. 0,9 Наклад 100 прим. Замовлення № 028264

Надруковано у СПДФО Ізрайлев Є.М.  
Свідоцтво № 24800170000040432 від 21.03.2001р.