

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
„ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”

ІВАШКІВ ВАСИЛЬ РОМАНОВИЧ

УДК 54.053:661.8.878.27

**ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ І ТЕХНОЛОГІЧНІ ЗАСАДИ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО
ПЕРЕРОБЛЕННЯ ПСЕВДОСПЛАВУ WС-Ni**

Спеціальність 05.17.03 – Технічна електрохімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2016

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі хімії і технології неорганічних речовин
Національного університету „Львівська політехніка” Міністерства освіти і науки
України

Науковий керівник: заслужений діяч науки і техніки України,
доктор технічних наук, професор,
Яворський Віктор Теофілович,
Національний університет „Львівська політехніка”,
м. Львів, завідувач кафедри хімії і технології неорганічних
речовин

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор,
Ведь Марина Віталіївна,
Національний технічний університет
„Харківський політехнічний інститут”
м. Харків, професор кафедри загальної та неорганічної хімії

кандидат технічних наук, доцент,
Поліщук Юлія Валеріївна,
ДВНЗ „Український державний хіміко-технологічний
університет”, м. Дніпропетровськ,
доцент кафедри електрохімічних та природоохоронних
технологій

Захист відбудеться „05” липня 2016 р. о 12⁰⁰ годині на засіданні
спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 при 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” за адресою: 61002, м. Харків,
вул. Фрунзе, 21.

Автореферат розісланий „___” _____ 2016 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради
доктор технічних наук, професор

Шабанова Г. М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Вольфрам, його сплави та інтерметаліди мають низку цінних властивостей, завдяки яким сфера їхнього застосування постійно розширюється, збільшуються обсяги виробництва.

Світові запаси природної сировини Вольфраму обмежені, вміст його у рудах низький. В Україні практично не має промислових родовищ цього елемента. Водночас у нашій країні постійно накопичуються вольфрамвмісні відходи (вторинна сировина), наконечники відпрацьованих бурильних, свердлильних інструментів тощо, основою яких є псевдосплав WC-Ni та WC-Co. Зазначені відходи містять переважно вольфрам (IV) карбід (WC~90 – 93 %) і зв'язуючі компоненти – порошки нікелю або кобальту, і відомі як псевдосплави карбідного типу.

Вилучення Вольфраму із сировини карбідного типу – складне завдання у технологічному та апаратурному аспектах, що зумовлено високою твердістю WC та його хімічною пасивністю. Тому, навіть у економічно розвинутих країнах світу частка виробленого із вторинної сировини Вольфраму не перевищує 50 %.

Аналіз методів перероблення вторинної вольфрамвмісної сировини карбідного типу показав, що найбільший практичний інтерес становить електрохімічний метод, зокрема, електроліз у розчинах лугів, кислот та апротонних органічних розчинників. Цей метод дає змогу розчиняти сировину без її подрібнення, що є дуже важливим в аспекті промислової реалізації технології.

Отже, розроблення ефективної, екологічно безпечної, економічно доцільної та конкурентноспроможної електрохімічної технології перероблення псевдосплавів карбідного типу є актуальними науково-практичною задачею, які і визначили напрям досліджень цієї дисертаційної роботи.

Зв'язок роботи з науковими проектами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано відповідно до наукового напряму кафедри хімії і технології неорганічних речовин Національного університету “Львівська політехніка”: “Дослідження процесів комплексного перероблення сульфатної, калійної та фосфорної сировини, відходів кольорових та рідкісних металів з розробленням екологічно чистих, ресурсощадних технологій солей, спеціальних видів сірки, металів та їхніх сполук, металевих порошоків та інших продуктів” та за планом теми “Дослідження процесів перероблення вторинної металовмісної сировини електрохімічними методами”, згідно з науково-технічною програмою Міністерства освіти і науки України (№ ДР 0107U005038), в якій дисертант був виконавцем окремих етапів.

Мета і задачі дослідження. Мета дисертаційної роботи полягає у розробленні теоретичних основ і технологічних засад електрохімічного окисного розчинення вторинної вольфрамвмісної сировини карбідного типу з одержанням оксидів Вольфраму та ніколу(II) сульфату кристалогідрату.

Для досягнення поставленої мети необхідно було виконати такі завдання:

– встановити кінетичні закономірності і механізм електрохімічної поведінки вольфраму та його псевдосплавів у водних розчинах лугів, кислот та апротонних органічних розчинниках;

– встановити інтервал потенціалів за яких процес проходить з максимально високою швидкістю та виходом за струмом;

- розробити електроліт для анодного розчинення псевдосплавів WC-Ni, що дає змогу одержати оксид Вольфраму та ніколу(II) сульфат кристалогідрат високої чистоти;

- на основі одержаних кінетичних закономірностей анодної поведінки вольфраму та його псевдосплавів розробити математичну модель електрохімічного розчинення та визначити оптимальні умови процесу;

- дослідити вплив симетричного реверсного струму на і кінетику окиснення псевдосплаву WC-Ni;

- виконати дослідно-промислові випробування розробленої технології електрохімічного окисного розчинення вторинної вольфрамвмісної сировини карбідного типу з одержанням оксидів Вольфраму та ніколу(II) сульфату кристалогідрату

Об'єкт дослідження – процес електрохімічного окисного розчинення псевдосплаву WC-Ni в розчинниках різної природи, а також електрохімічні процеси, що відбуваються на поверхні електрода за його електрохімічного окиснення чи розчинення.

Предмет дослідження – закономірності електрохімічного окиснення псевдосплаву WC-Ni та утворення цільових продуктів.

Методи дослідження. Досліджували електрохімічну поведінку псевдосплавів WC-Ni здійснювали методами лінійної вольтамперометрії та хронопотенціометрії; поверхню псевдосплавів досліджували методом растрової електронної мікроскопії та рентгенофазного аналізу, продукти електролізу – методами рентгенофазного аналізу; вихід за струмом процесу електрохімічного перероблення псевдосплаву визначали за зміною маси серцевини (або серцевин) до та після електролізу. Склад електроліту (кількість сульфатної кислоти та ніколу(II) сульфату) визначали титриметрично. Оптимізацію технологічного режиму здійснювали за алгоритмом Брандона, методами групового обліку (врахування) аргументів та найменших квадратів. Теоретичні розрахунки, оброблення експериментальних даних виконували за допомогою комп'ютерної техніки.

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

- нікелева складова псевдосплаву WC-Ni у розчинах H_2SO_4 в межах потенціалів $-0,2 - 0,2$ В електрохімічно розчиняється за механізмом нестационарної дифузії атомів Ніколу до поверхні розділу фаз або іонів Ніколу від поверхні розділу фаз в об'єм електроліту. За потенціалів $\geq 0,5$ В карбід вольфраму WC окиснюється до оксидів складу WO_{3-x} ($x = 0,1; 0,3$);

- селективне електрохімічне розчинення нікелевої складової псевдосплаву в електролітах на основі диметилформаміду ($LiCl$ та $NiCl_2$), що забезпечує одержання електролітичного нікелю та регенерацію карбідної складової (WC);

- на основі розроблених математичних моделей зв'язку потенціалу електрода, температури, концентрації сульфатної кислоти та іонів Ніколу в електроліті з густиною струму та виходом за струмом визначено оптимальні умови електролізу

(потенціал електрода 1,6 – 2 В; температура електроліту 293 – 313 К, концентрація кислоти 1 – 2,5 М, концентрація іонів Ніколу в електроліті 0 – 1 М);

- визначено частотний діапазон (0,1 – 0,16 Гц) та густини симетричного реверсного струму (30 – 40 А/дм²), за яких окиснення псевдосплаву WC-Ni відбувається з вищою продуктивністю, ніж за постійного струму.

- **Практичне значення одержаних результатів** для електрохімічної галузі полягає у, розроблені принципової технологічної схеми та конструкції електролізера для процесу електрохімічного перероблення вторинної вольфрамвмісної сировини карбідного типу (псевдосплаву WC-Ni) з одержанням вольфраму(VI) оксиду, ніколу(II) сульфату кристалогідрату. Розроблена технологія характеризується високим ступенем використання цінних компонентів вихідної сировини, технологічним режимом, що не потребує високих температур та тисків і в якому передбачено замкнутий цикл використання промивних вод та електроліту.

Запропоновану технологію випробувано на підприємстві “Аргентум” громадської організації “Науково-дослідне об'єднання”. Встановлено, що процес електролізу відзначається високим ступенем перетворення вихідної сировини (95 %).

Результати дисертаційної роботи використано у навчальному процесі кафедри хімії і технології неорганічних речовин Національного університету “Львівська політехніка” під час проведення і лабораторних занять з дисциплін “Гідрометалургія” та “Технологія, обладнання і проектування електрохімічних виробництв” спеціальності 8.05130103 “Технічна електрохімія”.

Особистий внесок здобувача Положення і результати, винесені на захист дисертаційної роботи, здобувач отримав особисто. Серед них: аналіз науково технічної та патентної літератури, участь у плануванні та проведенні теоретичних та практичних досліджень, аналіз та інтерпретація отриманих результатів, теоретичний аналіз можливих реакцій окиснення вольфраму (IV) карбиду, обґрунтування застосування змінного струму для інтенсифікації електролізу, проведення досліджень з впливу природи електроліту, температури та значення анодного потенціалу на кінетичні показники електролізу.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертаційної роботи доповідали та обговорювали на VI Всеукраїнській конференції студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії” (Київ, 2005 р.), I та II Всеукраїнських науково-практичних конференціях студентів, аспірантів та молодих вчених (Київ 2006 р. та 2007 р.); III Українській науково-технічній конференції з технології неорганічних речовин “Сучасні проблеми технології неорганічних речовин” (Дніпропетровськ, 2006 р.); IV міжнародній конференції “Матеріали и покрытия в экстремальных условиях” (АР Крим, 2006 р.); XI, XIII, XIV наукових конференціях “Львівські хімічні читання” (Львів 2007 р., 2011 р., 2013 р.); Міжнародна конференція „Электрические контакты и электроды” (АР Крим, 2007 р.); наукових семінарах кафедри хімії і технології неорганічних речовин Національного університету “Львівська політехніка” (Львів 2005 – 2011 рр.).

Публікації. Основний зміст дисертації відображено у 17 наукових публікаціях, з них: 5 статей у наукових фахових виданнях України, 2 - у зарубіжних

періодичних фахових виданнях, що входять до міжнародних наукометричних баз, 3 патенти України, 7 – у матеріалах конференцій.

Структура і обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Загальний обсяг дисертації становить 121 сторінку, з них 44 рисунки по тексту; 16 таблиць по тексту; списку використаних джерел зі 161 найменування на 18 сторінках, 2 додатків на двох сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність дисертації, сформульовано її мету і задачі, визначено об'єкт, предмет і методи дослідження. Висвітлено її наукову новизну та практичну цінність. Наведено відомості про апробацію роботи, кількість публікацій, структуру та обсяг дисертації.

У першому розділі дисертаційної роботи, критично проаналізовано методи одержання з природної та вторинної сировини. Обґрунтовано, що, враховуючи фізико-хімічні властивості вторинної сировини, найбільший практичний інтерес становлять електрохімічні методи. Тому, надалі проаналізовано фахові публікації, які присвячені електрохімічним методам перероблення вольфрамвмісної сировини в електролітах різної природи, за різних режимів електролізу, та в електролізерах різних конструкцій. На підставі вищенаведеного визначені мета дисертаційної роботи і завдання, які необхідно виконати для її досягнення.

У другому розділі дисертації наведено перелік реактивів та матеріалів, які використані під час виконання досліджень, конструкцію укрупненої лабораторної установки та її окремих вузлів для анодного окиснення серцевин бронебійних снарядів; методики проведення експериментальних досліджень та аналізів.

Електрохімічні дослідження анодної поведінки псевдосплавів WC-Ni здійснювали на потенціостаті IPC-Pro, у розчинах лугів кислот та органічних розчинників із застосуванням трьохелектродної термостатованої комірки. Робочий електрод – циліндри із псевдосплаву WC-Ni діаметрами 18 та 27 мм, висота 70 мм, та вмістом складових компонентів, % мас.: WC – 92,8; Ni – 7,2. Циліндр жорстко кріпили на струмовідводі, місце кріплення обробляли діелектриком з метою запобігання контакту з електролітом. Допоміжним електродом був платиновий дріт, електродом порівняння – насичений хлорид-срібний електрод. На установках визначали межі потенціалів та густини струмів, за яких на електроді із псевдосплаву відбуваються різні суміщені електродні процеси. Визначали також лімітуючу стадію селективного розчинення металу-зв'язки. Одержано продукти для визначення виходу за струмом (ефективності) процесів перероблення псевдосплаву.

На укрупнених установках проведено дослідження в умовах вібрації анодних корзин (місце контакту псевдосплаву та струмовідводу не ізольоване від електроліту).

У *третьому розділі* дисертації наведено результати досліджень анодної поведінки псевдосплавів WC-Ni в електролітах різної природи, зокрема, лужних одно - та двокомпонентних електролітах, на прикладі 1M NaOH та 6,4 M NH₄OH (однокомпонентні) та 6,4 M NH₄OH + NH₄Cl різної концентрації (двокомпонентний); у мінеральних кислотах (HNO₃, HCl, H₂SO₄, H₃PO₄); електролітах на основі органічних розчинників, зокрема, диметилформаміду (DMFA).

На прикладі 1 M NaOH та H₂SO₄ (рис. 1 б, в) показано, що у лужних однокомпонентних електролітах має відбуватися селективне розчинення вольфраму(IV) карбиду, а в розчинах кислот, в межах потенціалів -0,2 – 0,4 В, – селективне розчинення металу-зв'язки (Ni).

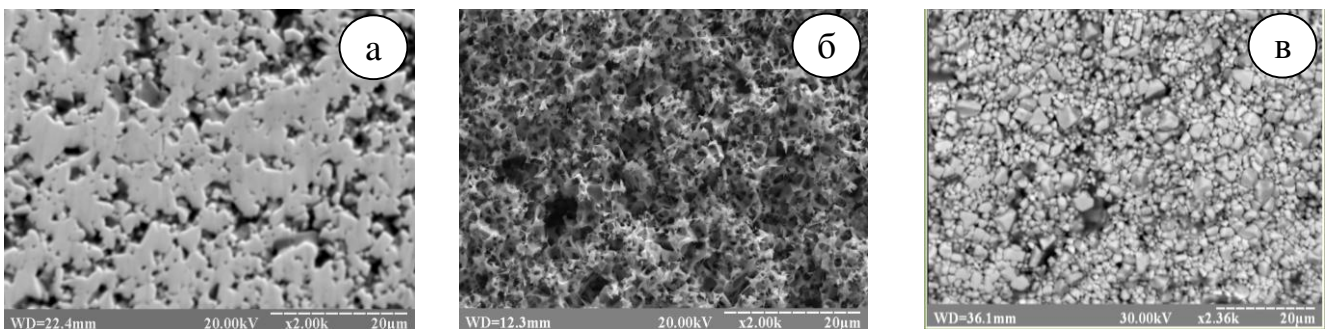
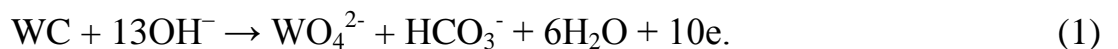


Рисунок 1 - Фотографії поверхні вихідного псевдосплаву WC-Ni (наконечник) (а) та після селективного розчинення вольфраму(IV) карбиду, в 1M NaOH, за потенціалу 1,3 В (б) і селективного розчинення металу-зв'язки, в 1M H₂SO₄, за потенціалу -0,2 В (в) і температури 20 °С

В 1M NaOH у межах потенціалів окиснення (розчинення) карбиду вольфраму 1...2 В за зростання тривалості електролізу збільшується товщина пористого нікелевого шару і, відповідно, зростає частка реакції виділення кисню. Через 8 год від початку електролізу вихід за струмом (BC) становив 5...8 % в перерахунку на реакцію



Оскільки в 1 M NaOH вихід за струмом процесу окиснення з часом зменшується і немає гарантії повного розділення компонентів сплаву, то подальших досліджень у цьому напрямку не виконували.

Встановлено, що лужному двокомпонентному аміакатному електроліті на основі NH₄OH + NH₄Cl розчиняються обидва компоненти псевдосплаву. Слід зазначити, що швидкість розчинення псевдосплаву залежить від концентрації обох компонентів електроліту. Вихід за струмом у такому електроліті не зменшується з часом і становить ~ 120 %, у перерахунку на реакцію (1). Це вигідно вирізняє двокомпонентний аміакатний електроліт від лужного однокомпонентного, однак у міру накопичення нікелю в електроліті, на катоді осідає металевий осад. Дані літератури дають підстави вважати, що це може бути сплав W-Ni. Крім того,

розділення компонентів електроліту потребує додаткового обладнання та витрат реагентів, тому подальших досліджень у цьому напрямку не проводили.

Селективне розчинення металу-зв'язки відбувається в розчинах різних кислот (HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4). Методами лінійної вольтамперометрії та вольтстатичної потенціометрії визначено, що селективне розчинення нікелевої складової псевдосплаву в розчинах H_2SO_4 відбуваються за механізмом нестационарної об'ємної дифузії атомів Ніколу з об'єму псевдосплаву до поверхні розділу фаз рівняння (2), або нестационарної об'ємної дифузії його іонів від поверхні розділу фаз в електроліт рівняння (3).

$$i(\tau)_s = \frac{z_a F D_a^{1/2} C_a^0}{\pi^{1/2} \tau^{1/2}}, \quad (2)$$

$$i(\tau)_L = \frac{z_a F D_{Az+}^{1/2} C_{Az+}^0}{\pi^{1/2} \tau^{1/2}}, \quad (3)$$

де $i(\tau)_s$ – густина струму за нестационарної об'ємної дифузії атомів Ніколу з об'єму псевдосплаву до поверхні розділу фаз, $i(\tau)_L$ – густина струму за нестационарної об'ємної дифузії іонів Ніколу від поверхні розділу фаз в електроліт, R – газова стала, F – число Фарадея, C_{Az+}^0 – початкова концентрація іонів Ніколу в електроліті, D_{Az+} – коефіцієнт дифузії іонів Ніколу в електроліті, C_a^0 – початкова концентрація атомів Ніколу на поверхні сплаву, D_a – коефіцієнт дифузії атомів Ніколу у сплаві, τ – тривалість процесу

Можна очікувати, що за селективного розчинення одного з компонентів псевдосплаву, за одним із двох вищенаведених механізмів, графічна залежність $i = f(1/\tau^{1/2})$ набуває вигляду прямої, яка екстраполюється у початок координат. Як видно з рис. 2 цій умові відповідає лише пряма 1. Неповна селективність розчинення нікелевої складової в 1 М H_2SO_4 (рис. 2, пряма 2) найімовірніше зумовлена перебігом реакцій (4), (5) на вольфраму(IV) карбіді:

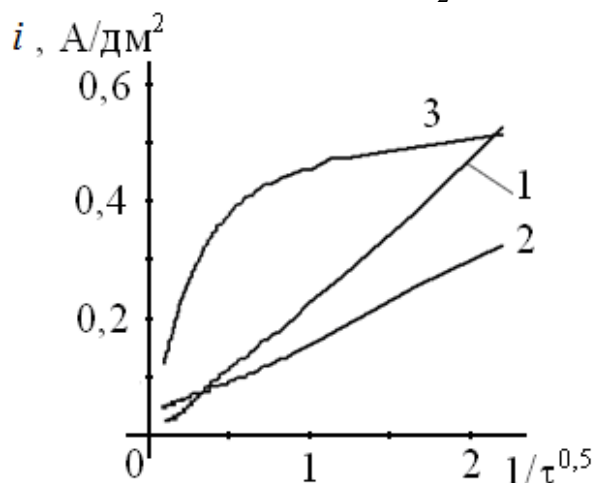


Рисунок 2 - Хроноамперометричні криві селективного розчинення псевдосплаву

WC-Ni у координатах

$i = f(1/\tau^{0,5})$, за 293 К, у розчинах:

1 – 10 М; 2 – 1 М H_2SO_4 ($E = 0,2\text{В}$),

3 – 1 М HCl ($E = 0,2\text{В}$)

У межах потенціалів $\sim 0,8 - 2$ В, у розчинах HCl та H₂SO₄ відбувається окиснення вольфраму(IV) карбіду з одночасним розчиненням цементуючого металу. За потенціалів > 2 В відбувається ще й процес виділення кисню



причому із зростанням потенціалу швидкість реакції (6) збільшується.

Оскільки сульфатна кислота дешевша та екологічно безпечніша, то саме у ній виконували подальші дослідження.

Істотне збільшення швидкості процесів у межах потенціалів 0,8...2 В спостерігається за зростання концентрації кислоти до 0,5 М. У межах концентрацій 0,5...3 М швидкість анодних процесів зростає у меншій мірі. За збільшення концентрації > 3 М спостерігається зменшення швидкості процесів. Збільшення швидкості електродних процесів зумовлене зростанням електропровідності, а її пониження – зменшенням кількості води у розчині, яка у цьому разі є реагентом реакція (4).

На швидкість процесу мають впливати також температура електроліту та співвідношення концентрацій іонів $\text{H}^+/\text{Ni}^{2+}$. Так, за зростання температури від 293 до 313 К, швидкість зростає більшою мірою, ніж за підвищення температури від 313 до 333 К, що пов'язано із утворенням на поверхні щільніших оксидів Вольфраму. Концентрація іонів Ніколу дещо зменшує швидкість процесу, однак її вплив на швидкість процесу менший, ніж вплив потенціалу електрода та концентрації кислоти.

На основі проведених досліджень визначено раціональні умови електролізу псевдосплавів WC-Ni, це: одномольярний розчин сульфатної кислоти, температура 293 – 313 К, концентрація іонів Ніколу обмежується його розчинністю в електроліті. За вказаних умов у межах потенціалів 1,5...2 В забезпечується густина струму 8...16 А/дм².

Одержані поляризаційні криві, зняті за різних умов, відображають вплив параметрів електролізу на швидкість процесів, але є недостатніми для повної характеристики складного процесу переведення цінних компонентів псевдосплаву у розчин. Тому виникла потреба у подальших дослідженнях.

Розрахунки, проведені на основі експериментальних досліджень, показали, що вихід за струмом у межах потенціалів 1,5 – 2 В становлять 110 – 80 % від теоретично розрахованого. Розрахований вихід за струмом $> 100\%$ зумовлений окисненням вольфраму(IV) карбіду за поліповерхневим механізмом, за якого, крім реакції (4), що взята за основу для розрахунку виходу за струмом, можуть відбуватися реакції, наведені у табл. 1. Приймавши вихід за струмом, розрахований за реакцією (4), за 100 % ($K_{e/x}^{WC-Ni} = 0,749$ г/А·год), визначено, що максимально можливий вихід за струмом може сягати 176 % (1,321/0,749) і може бути досягнутий за умови окиснення вольфраму(IV) карбіду до оксиду W₁₈O₄₉, за реакцією (14). Оскільки всі вищенаведені реакції за потенціалів 0,8...2 В відбуваються практично одночасно, а за вищих потенціалів може мати місце ще й реакція виділення кисню (6), то надалі було вирішено для розрахунку виходу за струмом застосовувати лише реакцію (4). Відповідно показник виходу за струмом

>100 % вказуватиме на перебіг реакцій (4), (7) - (14) (табл. 1), а < 100 % - на перебіг вищенаведених реакцій та реакцію виділення кисню (6).

Таблиця 1 - Можливі реакції окиснення вольфраму(IV) карбїду та їхні електрохімічні еквіваленти

Реакція	$K_{e/x}^{WC-Ni}$, г/А·год	№
$WC + 5H_2O \rightarrow WO_3 + CO_2 + 10H^+ + 10e$	0,749	(4)
$WC + 4H_2O \rightarrow WO_3 + CO + 8H^+ + 8e$	0,925	(7)
$WC + 3H_2O \rightarrow WO_3 + C + 6H^+ + 6e$	1,208	(8)
$20WC + 98H_2O \rightarrow W_{20}O_{58} + 20CO_2 + 196H^+ + 196e$	0,763	(9)
$20WC + 78H_2O \rightarrow W_{20}O_{58} + 20CO + 156H^+ + 156e$	0,947	(10)
$20WC + 58H_2O \rightarrow W_{20}O_{58} + 20C + 116H^+ + 116e$	1,247	(11)
$18WC + 85H_2O \rightarrow W_{18}O_{49} + 18CO_2 + 170H^+ + 170e$	0,791	(12)
$18WC + 67H_2O \rightarrow W_{18}O_{49} + 18CO + 134H^+ + 134e$	0,989	(13)
$18WC + 49H_2O \rightarrow W_{18}O_{49} + 18C + 98H^+ + 98e$	1,321	(14)

Вищенаведені результати досліджень показали, що у режимі постійного струму можна здійснювати інтенсивний електроліз (густина струму ~ 20 А/дм²; вихід за струмом 110 – 00 %, що є позитивним. Водночас у літературі наявні вказівки про можливий інтенсивний процес розчинення псевдосплавів у режимі змінного струму. Враховуючи зазначене, досліджували розчинення псевдосплаву WC-Ni в 1 М Н₂SO₄, за густин струму 10 – 40 А/дм² та різної частоти. Встановлено, що у вказаних межах густин струму, за частоти 50 Гц не спостерігається утворення продуктів електролізу, тому подальші дослідження виконували за менших частот, оскільки в такому разі було зафіксовано утворення продуктів. Застосування реверсного симетричного струму з частотою 0,1 – 0,16 Гц (рис. 3) дає змогу на 20 – 30 % збільшити продуктивність, що є суттєвою його перевагою. Зростання виходу за струмом в межах частот 0,1 – 0,16 Гц та густин струму 30 – 40 А/дм²

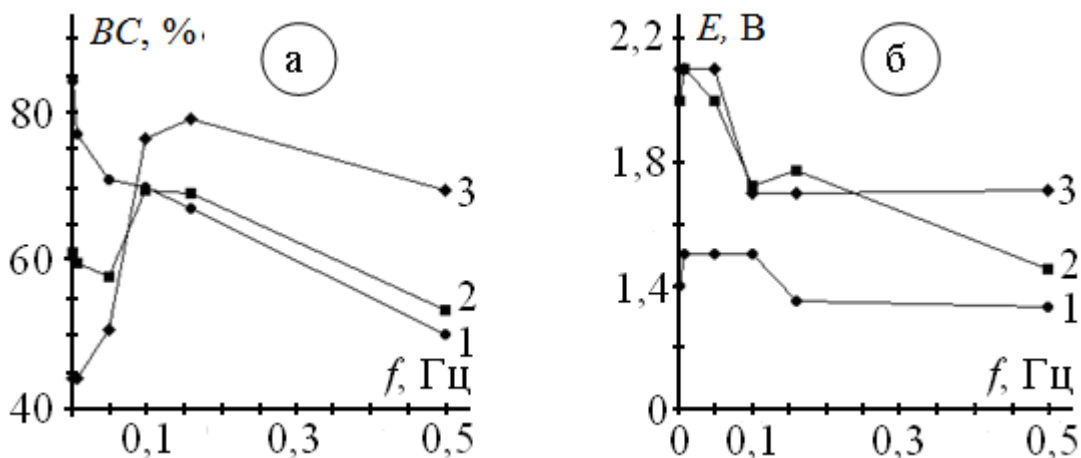


Рисунок 3 - Залежність виходу за струмом (а) та потенціалу електрода (б) від частоти реверсного струму за густин струму 10 (1), 30 (2) і 40 (3) А/дм².

зумовлено меншими значеннями анодного потенціалу (рис. 3, б), сталою ємністю подвійного електричного шару та кількістю осаду на поверхні електрода – сталою співвідношення кількості сполук Вольфраму (+4) до сполук Вольфраму (+5, +6).

Процес електролізу в режимі реверсного симетричного струму має і недоліки, а саме: утворення щільного осаду на поверхні електрода; утворення значної кількості сполук із ступенем окиснення вольфраму (+4); складність у підборі матеріалу електрода, пасивного в умовах реверсного струму.

Порівнявши переваги та недоліки електролізу в режимах реверсного та постійного струмів, для подальших досліджень вибрали електроліз за постійного струму.

У кислих та лужних електролітах неможливо повністю розділити компоненти псевдосплаву на вихідні компоненти, безпосередньо під час електролізу. Цього можна досягти, шляхом здійснюючи електроліз в середовищі органічних розчинників, оскільки нікель добре електрохімічно розчиняється та осаджується в таких електролітах, а з псевдосплавів він селективно вилучається.

Досліджували анодну поведінку псевдосплаву WC-Ni у диметилформамідних та диметилсульфоксидних розчинах 1 М літію хлориду та 0,25 М ніколу(II) хлориду. Встановлено, що вилучення нікелю із системи WC-Ni відбувається із виходом за струмом 95 %, що свідчить про селективне розчинення нікелю. Селективність зазначеного процесу підтверджена результатами рентгеноструктурного аналізу.

Подібні результати одержано в 0,25 М NiCl₂ у диметилформаміді. Крім того, на катоді одержали нікель, вихід за струмом якого становив 95 – 98 %. Концентрація іонів Ніколу в електроліті після електролізу практично не змінилась, з чого можна зробити висновок, що анодний вихід за струмом також становить приблизно 100 %. Аналогічні результати були одержані у диметилсульфоксидному розчині такого ж самого складу.

Отже, у диметилформамідному та диметилсульфоксидному розчинах ніколу(II) хлориду можна досягти повного селективного розділення компонентів псевдосплаву, однак високі вартість диметилформаміду і напруга на електролізері, низька швидкість процесу зумовили недоцільність застосування цього способу перероблення зазначених псевдосплавів. Враховуючи зазначене, подальших досліджень у цьому напрямку не виконували.

У четвертому розділі наведені результати досліджень, які виконували з метою визначення впливу потенціалу електрода, концентрації сульфатної кислоти, температури, концентрації іонів Ніколу в електроліті на основні показники процесу електролізу, зокрема, густину струму та вихід за струмом. Для досліджень обрано: 1 – 5 М H₂SO₄, температури 293 – 353 К, потенціали 1,2 – 2,5 В та концентрації іонів Ніколу в електроліті 0...1,5 М; тривалість електролізу 3 год. Така тривалість дала змогу здійснювати конверсію псевдосплаву та отримати таку масу продуктів конверсії, що забезпече високу точність експериментів.

Постановку дослідів виконано згідно з планом комбінаційних квадратів, застосовуючи чотирифакторний комбінаційний квадрат (рис. 4).

T	E	293	313	333	353	293	313	333	353	293	313	333	353	293	313	333	353	
C ₂	C ₁	1.2				1.6				2.0				2.5				
0,0	0,5	■					■											
0,0	1,0											■						
0,0	1,5																	■
0,5	1,0		■															
0,5	1,5																	
0,5	2,5																	
1,0	1,0																	
1,0	1,5	■																
1,0	2,5																	
1,5	1,0																	
1,5	1,5																	
1,5	5,0																	
1,5	1,0																	
1,5	1,5																	

Рисунок 4 - Чотирифакторний комбінаційний квадрат:

 E – потенціал, В; C_1 – концентрація сульфатної кислоти, М; T – температура, К; C_2 – концентрація іонів Ніколу, М

Математично обробляли результатів здійснено трьома методами, зокрема, за алгоритмом Брандона, методами групового врахування (обліку) аргументів та найменших квадратів. Як внутрішній критерій оцінювання точності моделі застосовано середнє квадратичне відхилення R^2 . Зовнішніми критеріями є експериментальні дані, які не враховувались за побудови моделі (перевірна вибірка), а також обмеження за струмом ($i \geq 0$) та виходу за струмом (0 – 120 %). У результаті оброблення експериментальних даних зазначними вище методами одержано рівняння для густини струму, що відображають швидкість процесу та виходу за струмом:

Рівняння, одержані за алгоритмом Брандона (АБ), такі:

$$i_a = 13.04438(0.03586 - 1.66316E + 2.1711E^2 - 0.50736E^3 + 3.91287 \cdot 10^{-16}E^4) \\ (-0.0061C_1^6 + 0.1184C_1^5 - 0.9257C_1^4 + 3.695C_1^3 - 7.8387C_1^2 + 8.0499C_1 - 1.6946) \\ (-0.0001T^2 + 0.0572T - 6.6303)(-0.211C_2^2 + 0.3065C_2 + 0.7263) \quad (15)$$

$$BC = 98.265(-0.3256E^2 + 0.9393E + 0.4459)(0.0242 \ln(C_1) + 0.9891) \\ (-0.0001T^2 + 0.0667T - 9.8679)(0.1365C_2^2 - 0.2131C_2 + 0.8789) \quad (16)$$

Рівняння, одержані методом групового врахування (обліку) аргументів (МГУА), такі:

$$a_1 = -37.1478 + 43.40907E + 2.14914C_1 - 8.30222E^2 - 0.49936C_1^2 - 0.05625EC_1. \quad (17)$$

$$a_2 = -85.6858 + 118.4296E + 0.02438T - 8.0222E^2 + 0.000395T^2 - 0.05625ET. \quad (18)$$

$$a_3 = -35.53 + 42.061E + 1.59C_2 - 8.302E^2 - 2.323C_2^2 + 1.6286EC_2. \quad (19)$$

$$b_1 = 1.6756 + 1.1838a_1 - 0.6773a_2 - 0.0499a_1^2 + 0.01204a_2^2 + 0.0608a_1a_2. \quad (20)$$

$$b_2 = 1.2701 + 0.4227a_2 + 0.2545a_3 - 0.0113a_2^2 - 0.0044a_3^2 + 0.0064a_2a_3. \quad (21)$$

$$i_a = -2.06634 + 1.45209b_1 - 0.21535b_2 + 0.051385b_1^2 + 0.4652b_2^2 + 0.9883b_1b_2. \quad (22)$$

Вищенаведені рівняння одержані за індуктивним алгоритмом МГУА і відображають послідовність (рівні) наближень розрахункових даних анодної густини струму (i_a) до експериментальних. Якщо послідовно підставити ці рівняння, то одержимо поліном 8-го ступеня, який є складним для сприйняття і не полегшує розрахунків. Тому одержані рівняння залишили у вигляді послідовності.

Рівняння для виходу за струмом також одержано за індуктивним алгоритмом МГУА. Однак у цьому разі поліноми 1-го ступеня краще відображають експериментальні дані, тому одержано послідовність рівнянь першого ступеня, які зведено до одного рівняння такого вигляду:

$$BC = 100.7256 - 25.3602E + 0.0000037C_1 + 0.1324T - 0.94855C_2. \quad (23)$$

Рівняння одержані методом найменших квадратів (МНК), такі:

$$i_a = 13.04438 + 300.1547E + 22.5018C_1 - 1.3163T - 157.9961C_2 - 3.0244EC_1 - \\ -0.6132ET - 9.1950EC_2 - 0.01155C_1T - 1.0875C_1C_2 + 0.5038TC_2 - 21.0615E^2 - \\ - 2.7721C_1^2 + 0.00296T^2 + 8.2534C_2^2. \quad (24)$$

$$BC = 96.5044 + 160.4568E - 36.8203C_1 - 0.50592T - 125.016C_2 + 12.23471EC_1 - 0.0605ET - \\ - 40.8251EC_2 + 0.061193C_1T + 6.22257C_1C_2 + 0.565922TC_2 - 40.8999E^2 - 2.72646C_1^2 + \\ + 0.000541T^2 + 8.59562C_2^2. \quad (25)$$

Обчисливши густини струму та виходи за струмом за вищевказаними моделями та порівнявши експериментальні дані перевіркої вибірки з одержаними розрахунковими (табл. 2) визначили, що моделі, одержані за АБ та МГУА, адекватно відображають процес ($R^2 = 0,88$ і $0,86$ для густини струму та $0,73$ для виходу за струмом), а модель, яка одержана МНК, не відображає процесу (R^2 не розраховується).

Таблиця 2 - Результати розрахованих за моделями значень густини струму(i) та виходу за струмом (BC) та експериментальних досліджень

Фактори				Дослідні		Розраховані					
						АБ		МГУА		МНК	
E, B	C_1, M	C_2, M	T, K	$i, A/dm^2$	$BC, \%$	$i, A/dm^2$	$BC, \%$	$i, A/dm^2$	$BC, \%$	$i, A/dm^2$	$BC, \%$
1,2	1	0	293	2,14	102,3	5,39	101,4	4,42	109,9	8,40	84,0
1,2	2,5	0	293	4,10	104,2	6,02	114,9	5,71	109,6	17,08	36,5
1,2	5	0	293	2,19	109,6	3,50	103,6	2,69	109,1	3,83	-70,0
1,6	1	0	293	20,47	105,5	17,35	101,9	11,61	100,0	31,81	100,2
1,6	2,5	0	293	19,08	106,0	19,37	115,4	12,23	99,7	38,67	60,0
1,6	5	0	293	10,06	103,3	11,25	104,0	13,20	99,2	22,40	-34,2
2	1	0	293	17,00	75,4	25,35	91,2	22,27	90,1	48,47	103,3
2	2,5	0	293	25,12	95,4	28,29	103,4	23,30	89,8	53,52	70,5
2	5	0	293	19,46	100,6	16,43	93,2	18,15	89,3	34,22	-11,5
2,5	1	0	293	46,48	70,9	29,77	71,9	36,62	77,7	59,83	88,6
				R^2		0,86	0,73	0,88	0,73	-	-

Враховуючи те, що математичні моделі, отримані за допомогою алгоритмів Брандона та групового врахування (обліку) аргументів, адекватно відображають процес. З розрахованих за допомогою зазначених моделей результатів вибрали ділянку значень, де за якомога вищої густини струму забезпечується високий ($\geq 100\%$) вихід за струмом. Найкраще цим вимогам відповідає область у середині факторного квадрата, зокрема, $E = 1,6 - 2 B$, $C(H_2SO_4) = 1 - 2,5 M$, $T = 293 - 313 K$, $C_{Ni^{2+}} = 0 - 1 M$. Відтак результати електролізу, одержані за сталих потенціалів, підтвердили висновки, сформовані на основі поляризаційних кривих.

У *п'ятому розділі* дисертації наведені результати досліджень окиснення псевдосплаву WC-Ni на збільшених лабораторних установках; розроблено принципову технологічну схему одержання продукту (WO_3), основний апарат та підбрано допоміжне обладнання, розраховано матеріальні та енергетичні витрати.

У четвертому розділі наведено оптимальні умови здійснення електролізу, з яких випливає, що оптимальною густиною струму для процесу є $15 - 30 \text{ А/дм}^2$. Однак ці дослідження виконували на снаряді, який був жорстко закріплений до струмопідводу та за сталого потенціалу електрода. На практиці такий контакт забезпечити технологічно складно. Значно простішою є конструкція електролізера з насипними анодами. Проводячи дослідження за відсутності ізоляції у місці кріплення снаряда до струмопідводу, а також на спрощеній лабораторній установці з насипною анодною корзиною, що була виготовлена з титану, наражались на проблему швидкої пасивації одиночної серцевини або насипного анода (серцевин у корзині). Для усунення пасивної плівки в місцях контакту снарядів між собою та снарядів зі струмопідводом, було запропоновано періодично струшувати анодну корзину за допомогою віброустановки. Струшування здійснювали через кожні 15 хв, значення сили струму фіксували через кожні 5 хв. Ці дослідження виконували на малій лабораторній установці.

Згідно з рис. 5 збільшення тривалості електролізу, за сталої напруги, призводить до спаду густини струму (в межах $2 - 4 \text{ А/дм}^2$), а після вібрації анодної корзини знову зростає. Тому було доцільно визначити таке співвідношення часу ведення електролізу в режимі з вібрацією та без неї, за якого забезпечувалось би мінімальне коливання густини струму. Це співвідношення визначено на укрупненій лабораторній установці (рис. 6) і становило тривалість вібрації 1 хв тривалість паузи 3 хв. На цій установці уточнили попередньо визначені оптимальні параметри електролізу, значення яких, за умови вібрації анодних корзин такі:

- температура електроліту $318 - 328 \text{ К}$;
- приведена анодна густина струму $30 \pm 5 \text{ А/дм}^2$;
- середня напруга електролізу $5,9 - 6,1 \text{ В}$.

Слід зазначити, що за напруги на електролізері $\sim 6 \text{ В}$, густина струму для укрупненої установки (рис. 6) становить $\sim 30 \text{ А/дм}^2$, а для малої установки – лише 13 А/дм^2 . Це зумовлено, насамперед, різною тривалістю співвідношення вібрація: пауза, а також застосуванням різних за конструкцією титанових корзин.

Враховуючи недоліки зазначеної установки, а саме: застосування титану, як конструкційного матеріалу, та складність автоматичного завантаження серцевин, складність фільтрування осаду, запропоновано нову конструкцію лабораторної установки з донним підведенням вібрації (рис. 7). У цій установці також застосовували ванну з пірамідальним дном, однак кріпили її безпосередньо на джерелі вібрації (1), а саме на вібростолі. Вібрацію створюють площадкові вібратори (електродвигуни з дебалансами). Замість анодних корзин, запропонували перфоровані анодні відсіки, виготовлені з вольфраму, які кріпляться в середині

ванни, на перфорованій рамі або балках, що перебувають між дном і корпусом ванни, та до стінок корпусу.

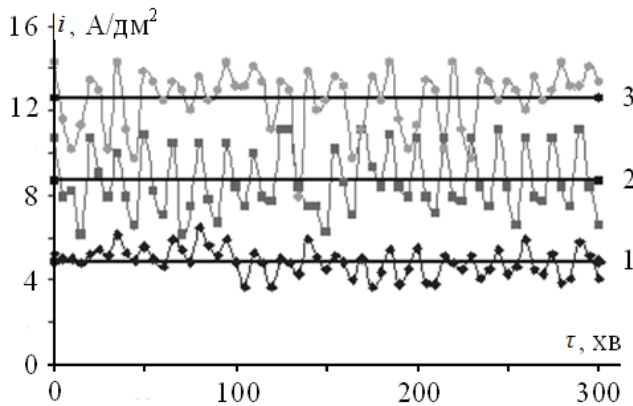


Рисунок 5 - Залежність коливання густини струму відносно її середніх значень, за постійних напруг електролізу: (В) 1 – 3,5; 2 – 5; 3 – 6 та періодичного струшування анодної корзини, від часу

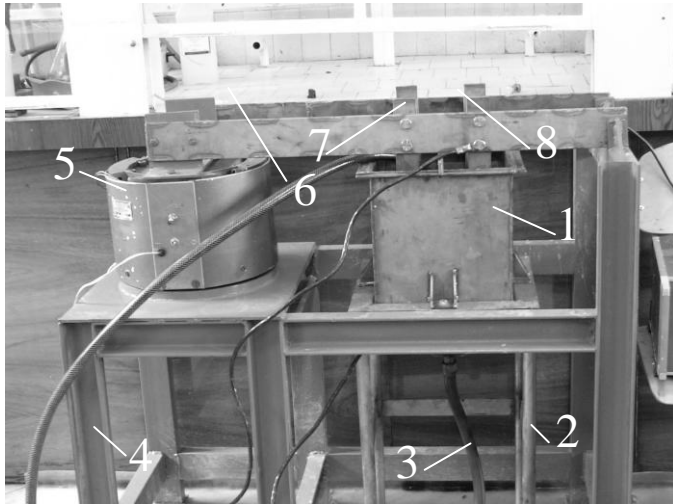


Рисунок 6 - Зовнішній вигляд укрупненої лабораторної установки: 1 – корпус електролізера (катод), 2 – підставка для електролізера, 3 – трубопровід до насоса, 4 – станина, 5 – вібробункер, 6 – титанова консольна шина, 7 – титанова корзина, 8 – струмопідвід

В укрупненій установці (рис. 6) корпус ванни був катодом, а у цій – корпус ванни, дно, анодні відсіки слугували анодом. Катоди розміщені між анодами. Для уникнення короткого замикання країв катодів, виготовлених з вольфраму, оброблено діелектриком. Для кращої фіксації катодів у корпусі ванни передбачено спеціальні пази. Для автоматизації завантаження серцевин снарядів у ванну передбачено насадку. Запропонували застосовувати фільтр-відстійник (осаджувальна камера) (2) великої ємкості, замість звичайного фільтра. У фільтрі-відстійнику крупні часточки оксидів Вольфраму, під дією відцентрової сили, сили тяжіння та за рахунок малої швидкості потоку робочого розчину, осідатимуть на пористій перегородці. Після накопичення на фільтрі-відстійнику достатньої кількості оксидів Вольфраму, їх відфільтровували від електроліту, вивантажували з фільтра відстійника і кілька разів промивали водою.

Загалом технологічний процес, зображений на схемі (рис. 7), відбувається у такий спосіб. Серцевини бронебійних снарядів завантажують в електролізер у анодні відсіки. Фільтр-відстійник (2) та електролізер заповнюють робочим розчином ($1\text{M H}_2\text{SO}_4$), подають струм від джерела живлення і відбувається електроліз,

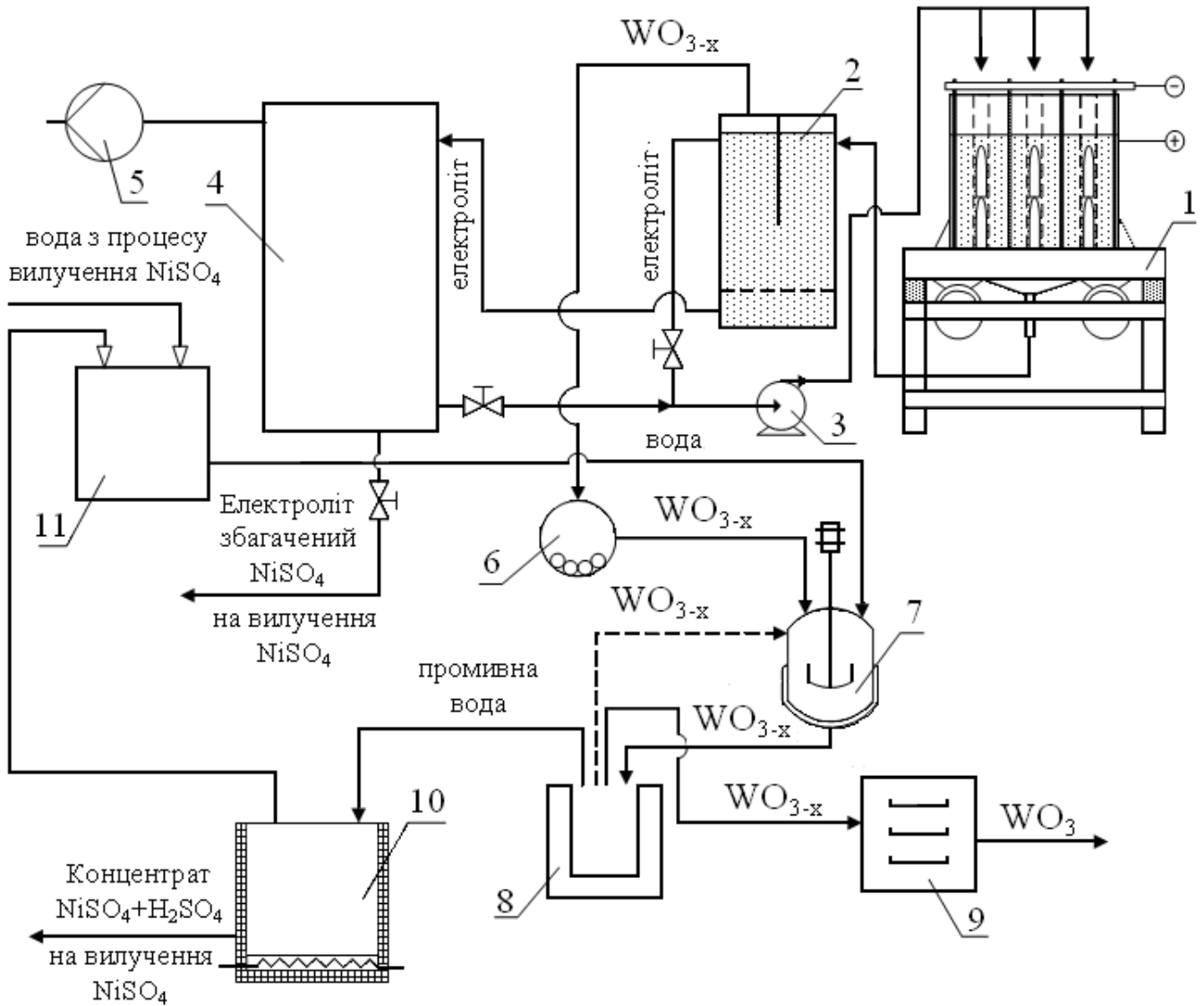


Рисунок 7 - Принципова технологічна схема перероблення псевдосплаву WC-Ni
 1 – електролізер, 2 – фільтр-відстійник, 3 – насос, 4 – додаткова ємність для електроліту,
 5 – вакуумний насос, 6 – установка для подрібнення осаду, 7 – ємність для промивання осаду,
 8 – центрифуга, 9 – сушарка, 10 – випарник, 11 – збірник дистилляту (конденсатор).

періодично струшуючи електролізер (співвідношення тривалостей вібрація/пауза = 1/3). Циркуляцію електроліту через фільтр-відстійник та електролізер забезпечує насосом (3). Після накопичення у фільтрі-відстійнику достатньої кількості оксидів Вольфраму, електролізер приєднують до іншого фільтра-відстійника і продовжують електроліз, а одержані оксиди Вольфраму відфільтровують вакуумним насосом (5), збираючи електроліт у проміжну ємність (4). Із фільтра-відстійника одержаний напівпродукт подають в установку для подрібнення (6), а потім в установку для промивання (7) та на центрифугу (8). Промивають та центрифугують осад декілька разів. Промитий вологий напівпродукт із центрифуги подають у сушарку (9) для висушування та прожарювання. Із неї готовий продукт (WO_3) подають на пакування. Промивні води із стадій промивання та центрифугування осаду подають у випарник (10). Одержана у випарнику пара конденсується у ємності для збирання дистилляту

(11). У проміжній ємності та випарнику з часом накопичується розчин ніколу(II) сульфату. Після досягнення ним концентрації $\sim 1\text{M}$, ці розчини подають на вилучення з них ніколу (II) сульфату кристалогідрату.

На основі розробленої принципової технологічної схеми розраховано сумарні матеріально-енергетичні витрати для електрохімічного перероблення псевдосплаву WC-Ni та одержання товарного вольфраму (VI) оксиду. Визначено, що вони становлять 7...8 % від його ринкової вартості.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено науково-практичну задачу, яка полягає у розробленні теоретичних основ і технологічних засад електрохімічного перероблення вторинної вольфрамвмісної сировини карбідного типу (псевдосплав WC-Ni) з одержанням оксидів Вольфраму та ніколу(II) сульфату кристалогідрату ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

1. Встановлено кінетичні закономірності і механізм електрохімічного окиснення псевдосплаву WC-Ni з одночасним розчиненням цементуючого металу. Максимальна швидкість окиснення досягається за $2,5 - 3$ моль·дм⁻³ H_2SO_4 та температури 293 – 313 К. Розчинення нікелевої складової псевдосплаву в межах потенціалів $-0,2 - 0,2$ В відбувається за механізмом нестационарної об'ємної дифузії атомів Ніколу в об'ємі псевдосплаву до поверхні розділу фаз, або його іонів від поверхні розділу фаз в електроліт.

2. Встановлено інтервал а саме $1,5 - 2$ В за яких окиснення вольфраму(IV) карбіду відбувається через утворення оксидів нестехіометричного складу із виходом за струмом 100 – 110 % та за густин струму $10 - 20$ А/дм².

3. Розроблено електроліт на основі сульфатної кислоти та визначено межі концентрації H_2SO_4 які дають змогу одержати оксид Вольфраму та ніколу(II) сульфат високої чистоти.

4. На основі кінетичних закономірностей електрохімічного окиснення псевдосплаву WC-Ni розроблено математичні моделі, що адекватно описують цей процес, та визначено оптимальні умови електролізу: концентрація H_2SO_4 $1,0 - 2,5$ моль/дм³; температура 293 – 313 К, потенціал $1,6...2,0$ В. концентрація $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 0 - 1,5$ моль/дм³.

5. На підставі дослідження впливу симетричного реверсного струму на кінетику окиснення псевдосплаву WC-Ni показано, що його застосування забезпечує збільшення продуктивності процесу окиснення псевдосплаву WC-Ni на 25...30 %, порівняно з режимом за постійного струму, що зумовлено утворенням більшої кількості нестехіометричних оксидів вольфраму та прискоренням їх відшаруванням під час катодного періоду.

6. Виконані дослідно-промислові випробування запропонованої принципової технологічної схеми окиснення псевдосплаву WC-Ni на підприємстві „Аргентум” громадської організації "Науково-дослідне об'єднання" підтвердили ефективність розробленої технології.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Івашків В. Р. Електрохімічне перероблення сплаву WC-Ni у розчинах H_2SO_4 / О. І. Кунтий, В. Т. Яворський, В. Р. Івашків, Я. І. Козіброда // Вопросы химии и химической технологии. – 2005. – № 5. – С.169 – 172.

Здобувачем вивчено анодне розчинення псевдосплаву на основі вольфраму(IV) карбїду з нікелевим в'язучим у 0,1...0,5 N H_2SO_4 за температур 20 – 80 °С.

2. Івашків В. Р. Анодна поведінка системи WC-Ni у водних розчинах H_2SO_4 і HCl та диметилформамідних розчинах хлоридів / В. Т. Яворський, В. Р. Івашків, О. І. Кунтий, Р. Р. Оленич // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2006. – Спецвипуск №5. – С.476 – 480.

Здобувачем визначено, що швидкість розчинення нікелевої складової контролюється нестационарною об'ємною дифузєю атомів Ніколу до поверхні розділу фаз.

3. Івашків В. Р. Электрохимическая переработка сплавов WC-Ni в растворах сульфатной кислоты с получением аммония паравольфрамата и никеля (II) сульфата / О. И. Кунтый, В. Р. Ивашкив, В. Т. Яворский, Г. И. Зозуля // Журнал прикладной химии – 2007. – т. 80, № 11. – С. 476 – 48

Здобувачем запропонована принципова технологічна схема одержання амонію паравольфрамату та ніколу(II) сульфату.

4. Івашків В. Р. Электрохімічна поведінка псевдосплаву WC-Co у водних розчинах мінеральних кислот та лугів / В. Т. Яворський, А. В. Срібна, В. Р. Івашків, О.І. Кунтий, // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2008. – Спецвипуск №5. – С.476 – 480

Здобувачем досліджено селективне розчинення кобальту у розчині H_2SO_4 та вольфраму(IV) карбїду у розчині NaOH.

5. Івашків В. Р. Анодне окиснення псевдосплаву WC-Ni за реверсного симетричного струму / В. Т. Яворський, В. Р. Івашків // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – №4. – С.299-300

Здобувачем вивчено вплив частоти реверсного струму та його густини на головні параметри конверсії псевдосплаву WC-Ni у розчинах сульфатної кислоти.

6. Ivashkiv V. R. Four-factor optimization for electrochemical conversion of WC-Ni pseudo alloy in sulfuric acid solution / О. І. Kuntiyi, V. Т. Yavorskyi, V. R. Ivashkiv, R. M. Kaminskii et I. V. Saldan // Chem. Eng. Comm. – 2012. – V.199. – P.838–848

Здобувачем визначено раціональні умови проведення процесу електролізу псевдосплаву WC-Ni у розчині H_2SO_4 , підібрано математичні моделі, які адекватно описують процес.

7. Івашків В. Р. Электрохімічна поведінка системи WC-Ni в умовах реверсного симетричного струму / В. Р.Івашків, // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2014. – Спецвипуск №.10. – С.105 – 109

Здобувачем пояснені причини різкого зниження швидкості утворення продуктів (вольфраму оксидів) електролізу за певних густин струму і частот.

8. Пат. 11040 Україна, МПК⁷ С 22 В 34/34 36/36, С 01 G 39/02 41/02. Спосіб перероблення вторинної сировини тугоплавких металів / Знак З. О., Костів М. А., Козіброда Я. І., Яворський В. Т., Кунтий О. І., Івашків В. Р. ; заявник і

патентотримач Національний університет „Львівська політехніка”. – № u200504169 ; заявл. 29.04.05 ; опубл 15.12.05, Бюл. № 12.

Особистий внесок здобувача полягає у підборі прототипу та участі в оформленні.

9. Пат. 23360 Україна, МПК С 25 В 1/00. Спосіб перероблення вторинної сировини вольфраму / Кунтий О. І., Івашків В. Р., Яворський В. Т. , Зозуля Г. І., Срібний В. М; заявник і патентотримач Національний університет „Львівська політехніка”. – № u200612342 ; заявл. 24.11.06 ; опубл 25.05.07, Бюл. № 7.

Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень та підборі окисників для запобігання утворення синіх оксидів Вольфраму.

10. Пат. 28793 Україна МПК С 25 В 1/00. Спосіб електрохімічного перероблення вторинної сировини вольфраму. / Кунтий О.І., Івашків В.Р., Яворський В.Т., Мерцало І.П., Срібна А.В. заявник і патентотримач Національний університет „Львівська політехніка”. – № u201614342 ; заявл. 05.02.07 ; опубл. 14.11.2007, бюл № 9.

Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень та підборі співвідношення вібрація пауза.

11. Івашків В. Р. Анодна поведінка системи W-C-Ni у кислих електролітах / О. І. Кунтий, В. Р. Івашків // Тези доповідей VI Всеукраїнської конференції студентів та аспірантів 17-18 травня 2005. – С. 26, Київ

Здобувачем проведено пошукові дослідження. Встановлено факт формування нестехіометричних синіх оксидів Вольфраму.

12. Івашків В. Р. Электрохимическая переработка вторичного вольфрам- и молибденсодержащего сырья / О. И. Кунтый, В. Р. Ивашкив, В. Т. Яворский // Тези доповідей IV міжнародної конференції ”Материали и покрытия в экстремальных условиях” 18-22 вересня 2006 р АР Крим, Україна. 2006. – С. 381.

Особистий внесок здобувача полягає у вивченні закономірностей анодного окиснення псевдосплаву WC-Ni та аналізі отриманих результатів

13. Івашків В. Р. Синтез вольфраму(VI) оксиду анодним окисненням системи WC-Ni. / В. Т. Яворський, О. І. Кунтий, В. Р. Івашків // Тези доповідей III Української науково-технічної конференції з технології неорганічних речовин ”Сучасні проблеми технології неорганічних речовин” 20-22 вересня 2006. – С145, Дніпропетровськ

Здобувачем запропоновано конструкцію лабораторної установки для отримання оксидів Вольфраму та ніколу(II) сульфату.

14. Івашків В. Технологічні аспекти перероблення псевдосплаву WC-Ni з отриманням амонію пара вольфрамату / В. Івашків // XI наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2007” 30 травня - 1 червня. 2007, Львів

Здобувачем проведені дослідження на лабораторній установці. Визначено швидкість окиснення псевдосплаву WC-Ni за різних напруг електролізу.

15. Івашків В. Электрохимическое перероблення вторинних сплавів WC-Ni у розчинах H₂SO₄ з одержанням амонію пара вольфрамату / В. Івашків // II Всеукраїнська науково-практична конференція студентів, аспірантів та молодих вчених. 26 - 28 квітня. 2007, Київ.

Здобувачем визначено питомі витрати електроенергії для здійснення процесу електролізу псевдосплаву WC-Ni та одержано амонію пара вольфрамат.

16. В. Івашків Чотирьохфакторна оптимізація для процесу електрохімічного перероблення псевдосплаву WC-Ni у розчинах сульфатної кислоти / В. Яворський, В. Івашків // XIII наукова конференція “Львівські хімічні читання” 28 травня – 1 червня 2011, Львів.

Здобувачем обрано план проведення експериментів для оптимізації процесу електролізу, та зроблено експерименти згідно цього плану

17. Івашків В. Електролізер для одержання оксидів вольфраму та нікелю сульфату із псевдосплаву WC-Ni / Івашків В. // XIV наукова конференція “Львівські хімічні читання” 26-29 травня. 2013, Львів

Здобувачем запропоновано конструкцію пілотного електролізера із донним підведенням вібрації.

АНОТАЦІЇ

Івашків В. Р. Теоретичні основи і технологічні засади електрохімічного перероблення псевдосплаву WC-Ni. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступіня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.03 – технічна електрохімія. – Національний університет “Львівська політехніка”, Львів, 2016.

Дисертація присвячена розробленню теоретичних основ і технологічних засад електрохімічного окисного розчинення вторинної вольфрамвмісної сировини карбідного типу (псевдосплавів WC-Ni) з одержанням оксидів Вольфраму та ніколу (II) сульфату кристалогідрату.

У дисертації висвітлено результати електрохімічної поведінки псевдосплаву WC-Ni у розчинах кислот (HCl, HNO₃, H₂SO₄); NaOH та амікатних електролітах (NH₄OH, NH₄OH + NH₄Cl); диметилформамідних розчинах літію та ніколу(II) хлоридів, за різних температур (20...80 °C) та потенціалів електрода (-0,2...2 В). Вибрано найкращий за технологічними показниками процес перероблення псевдосплавів WC-Ni, а саме окиснення вольфраму(IV) карбіду до його оксидів з одночасним розчиненням нікелю, та електроліт для здійснення цього процесу, а саме сульфатну кислоту.

Згідно з планом комбінаційних квадратів, проведено дослідження електрохімічного окисного розчинення вищенаведених псевдосплавів у розчинах H₂SO₄ + Ni₂SO₄, за різних концентрацій компонентів (C₁, C₂), температур (T) та потенціалів електрода (E). Одержано математичні моделі залежності густини струму (i_a) та виходу за струмом (BC) від чотирьох факторів (C₁, C₂, T, E). На основі розрахунків за вказаними моделями визначено оптимальні умови електролізу.

Проведено дослідження електрохімічного окисного розчинення WC-Ni в 1M H₂SO₄ за симетричного реверсного струму. Показано, що таке здійснення процесу електролізу немає суттєвих переваг, порівняно із процесом за постійного струму.

Запропоновано схему вузла пілотного електролізера та принципову технологічну схему перероблення псевдосплаву WC-Ni у WO₃. Виконано техніко-економічний аналіз запропонованої технології, показано її економічну доцільність та ефективність.

Ключові слова: Технологія, електроліз, хімічні речовини, псевдосплави WC-Ni, оксиди Вольфраму, розчини кислот, реверсний симетричний струм.

Ивашкив В. Р. Теоретические основы и технологические предпосылки электрохимической переработки псевдосплава WC-Ni. - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.03 - техническая электрохимия. - Национальный университет "Львовская политехника", Львов, 2016.

Диссертация посвящена разработке теоретических основ и технологических предпосылок электрохимического окислительного растворения вторичного вольфрамоместительного сырья карбидного типа (псевдосплава WC-Ni) с получением оксидов Вольфрама и никеля(II) сульфата.

В диссертации отражены результаты исследований электрохимического поведения псевдосплава WC-Ni в растворах разных кислот (HCl, HNO₃, H₂SO₄), щелочи NaOH и аммиачных электролитах (NH₄OH, NH₄OH + NH₄Cl); в диметилформамидных растворах лития и никеля(II) хлоридов, при температурах (20...80 °C) и потенциалах электрода (-0,2...2 В). Выбран лучший по технологическим показателям процесс переработки псевдосплавов WC-Ni, а именно окисления вольфрама (IV) карбида до оксидов с одновременным растворением никеля и электролит для осуществления этого процесса, а именно серную кислоту.

Исследовано анодное поведение псевдосплава WC-Ni в диметилформамидных растворах 1 М LiCl и 0,25 М NiCl₂. Показано что в таких растворах селективно растворяется никелевая составляющая псевдосплава с одновременным осаждением никеля на катоде.

Согласно плану комбинационных квадратов проведено исследование электрохимического окислительного растворения вышеприведенного псевдосплава в растворах H₂SO₄ + Ni₂SO₄ при различных концентрациях компонентов (C_1 , C_2), температурах (T) и потенциалах электрода (E). Получены математические модели, зависимости плотности тока (i_a) и выхода по току (BC) от четырех факторов (C_1 , C_2 , T , E). На основе расчетов по указанным моделям определены оптимальные (благоприятные) условия электролиза: потенциал электрода 1,6 – 2 В; температура электролита 293 – 313 К, концентрация серной кислоты 1 – 2,5 М, концентрация ионов никеля в электролите 0 – 1 М.

Проведено исследование электрохимического окислительного растворения WC-Ni в 1М H₂SO₄ в режиме симметрического реверсного тока. Показано что при частотах симметрического реверсного тока 0,1 – 0,16 Гц и плотностях 30 – 40 А/дм² может быть достигнуто увеличение производительности процесса на 25 – 30 %. Однако в целом при таком осуществление электролиза нет существенных преимуществ по сравнению с процессом при постоянном токе.

Предложено схему узла пилотного электролизера, и принципиальную технологическую схему переработки псевдосплава WC-Ni в WO₃. Сделан расчет основного аппарата и подбор вспомогательного оборудования. На основе разработанной принципиальной технологической схемы рассчитаны суммарные материально-энергетические затраты для процесса электрохимической переработки псевдосплавов WC-Ni и получения товарного вольфрама (VI) оксида. Определено, что они составляют 7 – 8% от его рыночной стоимости. Приведенные цифры дают повод считать разработанную технологию экономически целесообразной и конкурентно способной.

Ключевые слова: Технология, электролиз, химические вещества, псевдосплавы WC-Ni, оксиды Вольфрама, растворы кислот, реверсный симметрический ток.

Ivashkiv V. R. Theoretical basis and technological foundations of electrochemical recycling pseudoalloys WC-Ni. - Manuscript.

The thesis for the degree of candidate of technical sciences, specialty 05.17.03 - technical electrochemistry. - National University "Lviv Polytechnic", Lviv, 2016.

The thesis is devoted to development of theoretical basis and technological foundations electrochemical oxidative dissolution of secondary tungsten raw materials carbide type (pseudoalloys WC-Ni) to form tungsten oxide and Nicol (II) sulphate crystalline.

The thesis highlights the results of the electrochemical behavior pseudoalloys WC-Ni in solutions of various acids (HCl, HNO₃, H₂SO₄), alkali NaOH and ammoniac electrolytes (NH₄OH, NH₄OH + NH₄Cl); dymetylformamids solutions of lithium and nicol (II) chloride, at different temperatures (20 – 80° C) and electrode potentials (-0.2 – 2 V). Selected best at technological indicators process of recycling pseudoalloys WC-Ni, namely oxidation of tungsten (IV) carbide to him oxide, while dissolving nickel, and electrolyte for this process, namely sulfuric acid.

According to the plan, combination squares, studied electrochemical oxidation dissolution above pseudoalloys in solutions H₂SO₄ + Ni₂SO₄, at different concentrations of the components (C₁, C₂), temperature (T) and electrode potential (E). Obtained mathematical models depending on current density (I_a) and exit at current (AC) of the four factors (C₁, C₂, T, E). Based on the calculation at the above models, defined optimum (favorable) conditions of electrolysis.

Research electrochemical oxidative dissolution of WC-Ni in 1M H₂SO₄ for symmetric reverse current. It is shown that such realization electrolysis no significant advantages compared with the process for DC.

The scheme of the experimental electrolyzer and fundamental technological scheme of recycling pseudoalloys WC-Ni to WO₃ it was suggested. Completed feasibility study of the proposed technology, displayed its economic feasibility and efficiency.

Keywords: Technology, electrolysis, chemicals, pseudoalloys WC-Ni, tungsten oxide, acid solutions, reverse symmetrical current.