

АНОТАЦІЯ

Османова М.П. Електрохімічне одержання вольфраму з вторинної сировини. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія (16 – Хімічна та біоінженерія). – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут» Міністерства освіти і науки України, м. Харків, 2020.

Роботу виконано на кафедрі Технічної електрохімії Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» Міністерства освіти і науки України.

Об'єктом дослідження є процеси хімічного і електрохімічного вилучення вольфраму з псевдосплаву WC-Co у розчинах кислот H_2SO_4 , HNO_3 , HCl та з додаванням HF.

Предметом дослідження є кінетичні закономірності та технологічні параметри взаємодії псевдосплаву WC-Co з розчинами H_2SO_4 , HNO_3 , HCl з додаванням HF.

Дисертаційне дослідження присвячено розробці технологічних показників вилучення вольфраму та кобальту при кислотному електрохімічному вскритті псевдосплаву WC-Co. Цільовими продуктами перероблення є: вольфрам оксид (VI), вольфрам порошкоподібний із заданим гранулометричним складом (2...3 мкм), кобальт електрохімічно осаджений.

У вступі обґрунтовано актуальність дисертації, сформульовано її мету і задачі, визначено об'єкт, предмет і методи дослідження. Висвітлено її наукову новизну та практичну цінність.

У першому розділі дисертаційної роботи, критично проаналізовано методи одержання вольфраму з природної та вторинної сировини. Обґрунтовано, що найбільший практичний інтерес становлять електрохімічні методи та проаналізовано фахові публікації, які присвячені електрохімічним способам перероблення вольфрамвмісної сировини в електролітах різної природи та за різних режимів електролізу. Також розглянуто способи

одержання кобальту з розчинів. 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 було використано під час виконання досліджень, методики проведення експериментальних досліджень та аналізів. Електрохімічні дослідження анодної поведінки псевдосплаву WC-Co здійснювали на потенціостаті IPC-Pro, у розчинах кислот HCl, HNO₃, H₂SO₄ із застосуванням трьохелектродної комірки. Робочий електрод – бруски з псевдосплаву WC-Co з параметрами - висота 7 мм, довжина 42 мм, товщина 5 мм та вмістом складових компонентів, % мас.: WC – 92; Co – 8. Брусок жорстко кріпили на струмовідводі, місце кріплення обробляли діелектриком з метою запобігання контакту з електролітом. Допоміжним електродом була титанова пластина з параметрами - висота 10 мм, довжина 10 мм, товщина 1 мм, електродом порівняння слугував насичений хлор-срібний електрод. Хлор-срібний електрод підводився до робочого електрода за допомогою скляного ключу з капіляром Лугіна. На установках визначали межі потенціалів та густини струмів, за яких на електроді із псевдосплаву відбуваються різні суміщені електродні процеси.

У третьому розділі дисертації виконано термодинамічний аналіз взаємодії вольфраму з розчинами кислот H₂SO₄, HNO₃, HCl. Вперше були розраховані основні термодинамічні характеристики і встановили наступне: - реакція взаємодії вольфраму з розчинами кислот H₂SO₄, HNO₃, HCl можлива завжди ($\Delta F < 0$), відбувається з виділенням тепла ($\Delta H < 0$) та збільшенням ентропії ($\Delta S > 0$). Введення депасиватору до розчину кислот HNO₃, HCl сприяє збільшенню від'ємного значення ΔF , що вказує на збільшення реакційної здатності системи.

У четвертому розділі наведено результати досліджень анодної поведінки вольфраму у складі псевдосплаву WC-Co в розчинах кислот HNO₃, HCl, H₂SO₄. Вивчено вплив депасиватору (HF) та відновника (гексамін) на анодні процеси в зазначених розчинах та дослідили морфологію, елементний та фазовий склад отриманих порошків.

За дослідженнями даного розділу отримано такі результати:

- методами лінійної та циклічної вольтамперометрії встановили, що селективне розчинення кобальтової складової псевдосплаву в досліджуваних розчинах відбувається при потенціалах, позитивніших за 0,2 В, карбон видаляється з робочого електрода при потенціалі $> 0,8$ В. Вольфрам при цьому окиснюється до вищого оксиду WO_3 ;

- визначено, що у сульфатній кислоті зі збільшенням її концентрації від 1 до 5 моль·дм⁻³ густина струму зменшується, що пов'язано з утворенням на поверхні анода суцільного поверхневого шару оксиду вольфраму, який пасивує поверхню;

- експериментальним шляхом встановили, що при додаванні до розчину 1 моль·дм⁻³ H_2SO_4 гексаміну ($C_6H_{12}N$) з концентрацією 0,9 моль·дм⁻³ можна блокувати процес утворення пасивуючої плівки та одержувати порошки оксидів вольфраму нижчих ступенів окислення;

- показано, що при розчиненні псевдосплаву WC-Co у хлоридній кислоті збільшення концентрації від 1 до 5 моль·дм⁻³ призводить до сповільнення швидкості розчинення, тому для роботи доцільно використовувати розчин хлоридної кислоти з концентрацією 2,5 моль·дм⁻³;

- на підставі аналізу кінетичних досліджень запропоновано механізм розчинення псевдосплаву WC-Co у розчині 2,5 моль·дм⁻³ HCl та при додаванні HF .

У п'ятому розділі дослідили важелі керування дисперсністю та визначили технологічні показники одержання металевого порошку вольфраму з іонних розплавів; обґрунтовано технологічні показники отримання металевого кобальту з відпрацьованих електролітів. Також запропоновано спосіб використання отриманих порошків металевого вольфраму та вищого оксиду вольфраму для модифікації арамідної тканини з метою підвищення її термостійкості.

В даному розділі отримано такі результати:

- запропоновано склад низькотемпературного іонного розплаву (NaCl-KCl-CsBr-NaF), який дає змогу одержувати порошок металевого вольфраму заданого гранулометричного складу;

- морфологічний аналіз отриманого порошку показав, що при електролізі з розплаву з високим вмістом $\text{WO}_2\text{F}_4^{2-}$ вольфрам виділяється у вигляді дрібнодисперсного порошку, а при електролізі з розплаву з високим вмістом WOF_6^{2-} - крупнодисперсного порошку;

- запропоновано спосіб модифікації арамідної тканини порошком вольфраму та вищим оксидом вольфраму. Встановили, що термостійкість модифікованої арамідної тканини зростає з 300 °C до 900 °C, при вмісті металевого вольфраму та вищого оксиду вольфраму відповідно 10% мас.

- запропоновано метод осадження кобальту з відпрацьованих електролітів хлоридно-сульфатним способом. Встановили, що при переході від хлоридних розчинів до сульфатних катодний максимум зміщується в область більш негативних потенціалів, а збільшення перенапруги осадження кобальту при переході від хлоридних електролітів до хлоридно - сульфатних пов'язано з зміщенням концентрації іонів кобальту.

Ключові слова: псевдосплав, вольфрам, оксид вольфраму, карбід вольфраму, кінетика процесу, лінійна вольтамперометрія, поляризація, рентгенофазовий аналіз, іонний розплав, дисперсність, рециклінг, технологія.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

Наукові праці, в яких опубліковано основні наукові результати дисертації:

1. Османова М. П. Электрохимический синтез окислителя для растворения сплава WC - Co в среде хлористоводородной кислоты / Л. В. Ляшок, В. П. Гомозов, М. П. Османова., А. Н. Жук // *Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія «Хімія:, хімічна технологія та екологія»* – 2018. – №35. – С. 66-70.

2. Османова М.П. Перероблення техногенних відходів псевдосплаву WC-Co / Г.Г. Тульський, Л.В. Ляшок, М.П. Османова // *Энерготехнологии и ресурсосбережение* – 2018. – № 3. – С. 23 – 28.

3. Osmanova MP. Electro-chemical production of tungsten oxide from pseudo-alloy carbide type WC-Co / GG Tulsy, LV Lyashok, MP Osmanova, AE Soboleva // *Energy Technologies & Resource Saving* – 2019. – № 2. – С. 49-53.

4. Osmanova, M.P. Electrochemical dissolution of pseudoalloys of tungsten carbide type in acid electrolytes / M Osmanova, L Lyashok, S Leshchenko, E Ismahilova, I Kolupaev // *Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry. Monograph.* – 2019.

5. Osmanova, M.P. Electrochemical Production of Tungsten Powders from Tungsten Hardmetal Waste / G.G. Tul'skij, L.V. Liashok, M.P. Osmanova, I.N. Kolupaev // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* – 2020. – Vol. 58, Issue 9-10, 1. – P. 499-502.

Опубліковані праці апробаційного характеру:

1. Османова М. Переробка відходів твердих сплавів, що містять вольфрам / Марина Османова, Геннадій Тульський, Лариса Ляшок // *Збірник наукових праць: XVI наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2017»* (Львів, 28-31 травня 2017 року). – Львів: Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка. – 2017.

2. Османова М. Виділення вольфраму електролізом іонних розплавів / Османова Марина, Бондаренко Марія // *Проблеми та досягнення сучасної хімії: Збірник тез доповідей XIX Наукової молодіжної конференції* (Одеса, 26-28 квітня 2017 р.). – Одеса: Бондаренко М.О. – 2017. – С. 78.

3. Османова М.П. Вивчення електрохімічної поведінки вольфрама у складі трьохкомпонентного сплаву в розчинах NaOH / М.П. Османова, Л.В. Ляшок // *XI Міжнародна науково-практична конференція магістрантів та аспірантів* (18–21 квітня 2017 року): матеріали конференції, ч. II. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2017.

4. Османова М.П. Электрохимическое растворение вольфрам – кобальтовых твердых сплавов / М.П. Османова, Г.Г. Тульский, Л.В. Ляшок, И.Н. Колупаев // *Inżynieria i technologia Naukowa i Praktyczna Nauka światowa: problemy i innowacje*. – Сопот/ Sopot, 2017. – с. 71 – 73.

5. Османова М.П. Дослідження процесу окислення псевдосплавів вольфраму карбідного типу у водних розчинах / М.П. Османова, Г.Г. Тульський, Л.В. Ляшок, А.Е. Соболева, А.М. Жук // *Тези доповідей XXVI міжнародної науково - практичної конференції MicroCAD-2018 Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я*. – 2018. – Ч. II. с. 278.

6. Османова М. Електрохімічна поведінка псевдосплаву WC-Co в розчинах сульфатної кислоти / М. Османова, Г. Тульський, Л. Ляшок, І. Колупаєв // *VIII Український з'їзд з електрохімії та VI Науково-практичний семінар студентів, аспірантів і молодих учених "Прикладні аспекти електрохімічного аналізу"*. Збірник наукових праць. Ч. 2. – 2018. Львів. – С. 332-334.

7. Османова М. П. Электрохимическое растворение псевдосплава WC – Co в растворах кислот / М. П. Османова, Г. Г. Тульский, Л.В. Ляшок, Б. В. Павлов // *Международная научно-техническая конференция «Современные электрохимические технологии и оборудование — 2019» (МЕТЕ-2019)*. – 2019. Минск. – С. 290 – 292.

8. Османова М.П. Одержання порошку вольфраму з керованою дисперсністю / М.П. Османова, Г.Г. Тульський, Л.В. Ляшок // *Актуальні питання хімії та інтегрованих технологій: матеріали міжнар. наук.-практ. конф., присвяченої 80-річчю кафедри хімії ХНУМГ ім. О.М. Бекетова.* – 2019. Харків. – С. 159.

9. Османова М.П. Электрохимический синтез мелкодисперсного порошка вольфрама для модификации арамидного материала / М.П. Османова, Г.Г. Тульский, Л.В.Ляшок, Е.В. Шкрябин, А.В. Васильченко, Л. Скатков // *Міжнародна науково-практична конференція «Проблеми надзвичайних ситуацій».* Матеріали конференції. . – 2020. Харків. – С. 297-299.

SUMMARY

Osmanova MP. Electrochemical production of tungsten from secondary raw materials. - Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

The dissertation on competition of a scientific degree of the doctor of philosophy on a specialty 161 - Chemical technologies and engineering (16 - Chemical and bioengineering). - National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute" of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Kharkiv, 2020.

The work was performed at the Department of Technical Electrochemistry of the National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute" of the Ministry of Education and Science of Ukraine.

The object of research is the processes of chemical and electrochemical extraction of tungsten from the pseudoalloy WC-Co in solutions of acids H_2SO_4 , HNO_3 , HCl and with the addition of HF .

The subject of the study is the kinetic patterns and technological parameters of the interaction of the pseudoalloy WC-Co with solutions of H_2SO_4 , HNO_3 , HCl with the addition of HF .

The dissertation research is devoted to the development of technological indicators of tungsten and cobalt extraction during acid electrochemical opening of WC-Co pseudoalloy. The target products of processing are: tungsten oxide (VI), tungsten powder with a given particle size distribution (2...3 μm), cobalt electrochemically precipitated.

The introduction substantiates the relevance of the dissertation, formulates its purpose and objectives, defines the object, subject and research methods. Its scientific novelty and practical value are highlighted.

In the first section of the dissertation, the methods of obtaining tungsten from natural and secondary raw materials are critically analyzed. It is substantiated that electrochemical methods are of the greatest practical interest and professional publications devoted to electrochemical methods of processing of tungsten-containing raw materials in electrolytes of different nature and under different modes of electrolysis are analyzed. Methods for obtaining cobalt from solutions are also

considered. Based on the above, the purpose of the dissertation and the tasks that must be performed to achieve it.

The second section of the dissertation contains a list of reagents and materials that were used during the research, methods of experimental research and analysis. Electrochemical studies of the anodic behavior of the pseudoalloy WC-Co were performed on the IRS-Pro potentiostat, in solutions of acids HCl, HNO₃, H₂SO₄ using a three-electrode cell. Working electrode - bars made of pseudo-alloy WC-Co with parameters - height 7 mm, length 42 mm, thickness 5 mm and content of components, % wt.: WC - 92; Co - 8. The bar was rigidly fastened to the drain, the place of attachment was treated with a dielectric to prevent contact with the electrolyte. The auxiliary electrode was a titanium plate with parameters - height 10 mm, length 10 mm, thickness 1 mm, the reference electrode was a saturated chlorine-silver electrode. The chlorine-silver electrode was fed to the working electrode using a glass wrench with a Lugin capillary. The limits of potentials and current densities at which various combined electrode processes take place on the pseudoalloy electrode were determined at the installations.

In the third section of the dissertation the thermodynamic analysis of the interaction of tungsten with solutions of acids H₂SO₄, HNO₃, HCl is performed. For the first time the basic thermodynamic characteristics were calculated and the following was established: reaction of interaction of tungsten with solutions of acids H₂SO₄, HNO₃, HCl is always possible ($\Delta F < 0$), occurs with heat release ($\Delta H < 0$) and increase in entropy ($\Delta S > 0$). The introduction of a depulsifier to a solution of HNO₃, HCl acids increases the negative value of ΔF , which indicates an increase in the reactivity of the system.

The fourth section presents the results of studies of the anodic behavior of tungsten in the pseudo-alloy WC-Co in solutions of acids HNO₃, HCl, H₂SO₄. The influence of depassivator (HF) and reducing agent (hexamine) on anodic processes in these solutions was studied and the morphology, elemental and phase composition of the obtained powders were investigated.

According to the research of this section, the following results were obtained:

- by methods of linear and cyclic voltammetry found that the selective dissolution of the cobalt component of the pseudoalloy in the investigated solutions occurs at potentials greater than 0.2 V, carbon is removed from the working electrode at a potential > 0.8 V. Tungsten is oxidized to WO_3 ;

- it was determined that in sulfuric acid with increasing concentration from 1 to $5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ the current density decreases, which is due to the formation on the surface of the anode of a continuous surface layer of tungsten oxide, which passivates the surface;

- experimentally found that by adding to a solution of $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ hexamine ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}$) with a concentration of $0.9 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ can block the formation of a passivating film and obtain powders of tungsten oxides of lower oxidation states;

- it is shown that when dissolving the pseudoalloy WC-Co in hydrochloric acid, increasing the concentration from 1 to $5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ leads to a slowing of the dissolution rate, so it is advisable to use a solution of hydrochloric acid with a concentration of $2.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$;

- on the basis of the analysis of kinetic researches the mechanism of dissolution of pseudoalloy WC-Co in a solution of $2.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{HCl}$ and at addition of HF is offered.

In the fifth section, the dispersion control levers were investigated and the technological parameters of obtaining tungsten metal powder from ionic melts were determined; the technological indicators of obtaining metallic cobalt from spent electrolytes are substantiated. A method of using the obtained powders of tungsten metal and higher tungsten oxide for modification of aramid fabric in order to increase its heat resistance is also proposed.

The following results were obtained in this section:

- the composition of low-temperature ionic melt (NaCl-KCl-CsBr-NaF) is proposed, which makes it possible to obtain tungsten metal powder of a given particle size distribution;

- morphological analysis of the obtained powder showed that in the electrolysis of the melt with a high content of $\text{WO}_2\text{F}_4^{2-}$ tungsten is released in the form of fine

powder, and in the electrolysis of the melt with a high content of WOF_6^{2-} - coarse powder;

- a method of modifying aramid fabric with tungsten powder and higher tungsten oxide is proposed. It was found that the heat resistance of the modified aramid fabric increases from 300 °C to 900 °C, with a content of tungsten metal and higher tungsten oxide, respectively, 10 %.

- a method of cobalt precipitation from spent electrolytes by chloride-sulfate method is proposed. It was found that during the transition from chloride solutions to sulfate, the cathode maximum shifts to the region of more negative potentials, and the increase in cobalt deposition overvoltage during the transition from chloride electrolytes to chloride sulfate is associated with a shift in cobalt ion concentration.

Key words: pseudoalloy, tungsten, tungsten oxide, tungsten carbide, process kinetics, linear voltammetry, polarization, X-ray phase analysis, ion melt, dispersion, recycling, technology.