

Левчук Оксана Михайловна

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ОТХОДОВ
РЕДКИХ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ
ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА**

05.16.02- Металлургия черных, цветных и редких металлов

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Москва 2011

Работа выполнена в лаборатории «Физико-химические основы металлургии цветных и редких металлов» Института металлургии и материаловедения им.А.А.Байкова РАН.

Научный руководитель:

Доктор технических наук,
профессор
Палант Алексей Александрович

Официальные оппоненты:

Доктор технических наук, профессор
Медведев Александр Сергеевич

Кандидат технических наук, доцент
Чернышова Оксана Витальевна

Ведущая организация:

ФГУП «Институт «Гинцветмет»

Защита состоится «25» мая 2011 г. в 11⁰⁰ ч. на заседании диссертационного совета Д 002.060.03 при Институте металлургии и материаловедения им.А.А.Байкова РАН по адресу: 119991, г.Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, д.49, актовый зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института металлургии и материаловедения им.А.А.Байкова Российской Академии Наук.

Автореферат разослан «14» апреля 2011 г.

Ученый секретарь

Доктор технических наук, профессор
Брюквин Владимир Александрович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. После распада СССР Россия осталась без наиболее освоенных и богатых месторождений редких тугоплавких металлов (РТМ), производство которых в связи с этим значительно сократилось. В большей степени это касается рения, освоенные месторождения которого находятся в Казахстане, Армении и Узбекистане.

Переработка рудного сырья вольфрама сохранилась в Уральском регионе (Кировоградский завод твердых сплавов), на Северном Кавказе (Нальчикский гидрометаллургический завод, завод «Победит» г.Владикавказ). Данные предприятия работают на вольфрамитовых и шеелитовых концентратах, добываемых в Приморском ГОКе, единственном значимом работающем сырьевом предприятии СНГ.

Небольшое количество молибденовой продукции поступает из Западной Сибири (Жирекенский комбинат- ферромолибден, Сорский комбинат- концентрат). Общий объем товарной продукции обоих комбинатов не превышает 5-6 тыс.т. в год (в пересчете на металл), и, разумеется, не может в полном объеме покрыть потребности внутреннего рынка в молибдене.

В свете вышеизложенного резко возрастает целесообразность максимального использования вторичного сырья редких тугоплавких металлов, что в значительной мере позволило бы снизить дефицит этих металлов на российском рынке. Из наиболее значимых видов вторичного сырья РТМ следует отметить различные виды металлических отходов W, Mo и Re, образующиеся в процессе их получения и эксплуатации, включая отходы твердых сплавов на основе карбида вольфрама (WC).

Согласно имеющимся данным технология регенерации данного вида сырья основана на пирометаллургических процессах сплавления с селитрой с последующим водным выщелачиванием, окислительных методах и т.д. Однако, принимая во внимание значительные недостатки этих методов – сложность технологических схем, экологические затруднения, потеря ценных компонентов в процессе переработки, многие перерабатывающие предприятия заинтересованы в переходе на гидрометаллургические схемы.

Одним из возможных направлений интенсификации гидрометаллургической переработки являются электрохимические методы, которые позволяют при высоких показателях извлечения ценных компонентов существенно упростить технологическую схему и аппаратное оформление процесса, сократить продолжительность переработки вторичных отходов и улучшить экологические показатели.

Электрохимическое окисление под действием переменного тока представляется особо эффективным методом по переработке данных материалов. К несомненным достоинствам переменного тока можно отнести отказ от дорогостоящего выпрямляющего оборудования и увеличение производительности процесса.

Учитывая вышесказанное, настоящая работа посвящена исследованиям по электрохимической переработке металлических и карбидных отходов РТМ в различных электролитах под действием переменного тока промышленной частоты.

Цель работы: разработка физико-химических и технологических основ процесса электрохимического окисления вторичных материалов РТМ под действием переменного тока промышленной частоты.

Поставленная цель достигалась решением следующих задач:

- изучение процесса электрохимического окисления металлических отходов редких тугоплавких металлов (W,Mo,Re) в аммиачных электролитах под действием переменного электрического тока;
- изучение электропроводности аммиачных растворов вольфрама, молибдена и рения;
- изучение электрохимического окисления карбидных отходов твердых сплавов;
- изучение процесса электрохимического окисления отходов сплава W-Re в щелочных электролитах под действием переменного тока;
- электрохимическое получение концентрированных растворов рениевой кислоты под действием переменного тока промышленной частоты.

Научная новизна

1. Проведены исследования по электрохимическому окислению металлических отходов W,Mo и Re в аммиачных растворах. Исследовано влияние на протекание процесса температуры, частоты переменного тока, концентрации первоначально вводимой добавки солей соответствующих металлов и концентрации аммиачного электролита.
2. Установлена удельная электропроводность солей $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ и NH_4ReO_4 , исследована ее зависимость от концентрации соли и температуры раствора, рассчитан температурный коэффициент электропроводности, а также определено влияние магнитного поля постоянной частоты на исследуемые растворы.
3. Впервые установлено, что наиболее эффективно электрохимическое окисление твердых сплавов марок ВК8 и Т15К6 происходит при наложении однополупериодного асимметричного тока в азотнокислой среде.
4. Определены оптимальные условия электрохимического растворения отходов вольфрам-рениевых сплавов типа ВР-10, ВР-20 в 15% (масс.) содовом растворе и 3,5% (масс.) растворе едкого натра в режиме переменного синусоидального тока. Выход по току в данном режиме составляет ~80-90%.

Практическая значимость

1. Разработаны способы электрохимической переработки вторичных отходов редких тугоплавких металлов под действием переменного тока промышленной частоты с использованием различных электролитов и получением качественной товарной продукции.
2. На основе укрупненных испытаний предложена технологическая схема электрохимической переработки отходов твердых сплавов марок ВК-8, Т15К6 в азотнокислом электролите под действием переменного однополупериодного тока; составлен технологический регламент процесса и выдано техническое задание на проектирование промышленной установки.
3. На основе выполненных физико-химических исследований по электрохимическому окислению металлических отходов W, Mo, Re в аммиачных электролитах под действием переменного тока промышленной частоты составлен технологический регламент процесса, рекомендованный ряду промышленных предприятий России.

Апробация работы

Результаты работы доложены на XI Международной специализированной выставке Металл-Экспо 2005, XII Международной специализированной выставке Металл-Экспо 2006 (Серебряная медаль лауреата выставки), XIII Международной специализированной выставке Металл-Экспо 2007 (г.Москва), II,III, IV и VI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов (г.Москва , 2005-2007гг., 2009г.), XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, 2007 г.).

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликованы 12 статей, 5 тезисов докладов на научных конференциях, получены 2 патента РФ.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов, библиографического списка, состоящего из 114 наименований. Работа изложена на 120 страницах, содержит 33 рисунка, 35 таблиц и 4 приложения.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цели работы и задачи, решаемые для их выполнения.

Первая глава посвящена обзору имеющихся литературных данных по сырьевой базе и технологическим основам извлечения редких тугоплавких металлов. Приводятся краткие сведения о физико-химических свойствах вольфрама, молибдена и рения. Дан небольшой обзор основных минералов-носителей РТМ, таблично представлено производство металлов в концентратах в разных странах, описаны основные области использования в промышленности. Дана характеристика основных отходов вольфрама, молибдена и рения. Рассмотрены существующие способы переработки редкометалльного сырья.

Показано, что эти методы имеют значительные недостатки – сложность технологических и аппаратных схем, значительный расход реагентов, высокая продолжительность процессов, выделение агрессивных газов в атмосферу. Показаны преимущества электрохимического метода – экологическая чистота, малореагентность, упрощенная технологическая схема и селективность, которая практически отсутствует в общепринятых схемах переработки вторичных отходов. Подробно рассмотрено электрохимическое поведение тугоплавких металлов, приведены примеры практического использования электрохимического метода, выбрано основное направление работы и проведено обоснование выбора электрохимического метода переработки отходов РТМ.

Во **второй главе** приведены составы используемых сплавов и применявшихся реагентов, лабораторная установка, используемая в работе. Для контроля состава исходных и получаемых продуктов применялись различные физико-химические методы анализа: атомно-абсорбционный спектральный метод, атомный эмиссионно-спектральный метод с индуктивно связанной плазмой, рентгенофазовый метод анализа.

Третья глава посвящена переработке металлических отходов вольфрама, молибдена и рения в аммиачных электролитах под действием переменного тока промышленной частоты. Изучена электропроводность аммиачных растворов солей $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ и NH_4ReO_4 , показана целесообразность интенсификации электрохимического передела за счёт введения в исходный электролит добавок аммонийных солей вольфрама и молибдена в количестве 25-30 г/л для обеспечения необходимой электропроводности системы. Изучено влияние температуры и концентрации на удельную электропроводность растворов, рассчитан температурный коэффициент электропроводности (таблица 1).

Зависимость температурного коэффициента электропроводности от концентрации в растворе ионов вольфрама (VI) молибдена (VI) и рения (VII).

Концентрация (NH ₄) ₂ WO ₄ , моль/л	Температурный коэффициент α	Концентрация (NH ₄) ₂ MoO ₄ , моль/л	Температурный коэффициент α	Концентрация NH ₄ ReO ₄ , моль/л	Температурный коэффициент α
0,1	0,0527	0,10	0,0384	0,058	0,03301
0,214	0,0339	0,20	0,237	0,081	0,03153
0,321	0,0275	0,347	0,215	0,134	0,03068
0,428	0,0263	0,694	0,0190	0,188	0,02564

Изучено влияние наложения постоянного магнитного поля (1500 Э) на растворы солей (NH₄)₂MoO₄, (NH₄)₂WO₄ и NH₄ReO₄, так называемого эффекта Вина. Эксперименты показали возможность увеличения электропроводности растворов с низкой концентраций ионов (≤5г/л) до 50%, при продолжительности магнитной обработки от 15 минут до 100 часов. Существенным ограничением применения магнитной обработки можно считать длительную продолжительность обработки и низкую концентрацию растворов.

Методом математического планирования эксперимента с использованием ротатабельного плана 2-го порядка проведены исследования по анодному окислению металлических отходов вольфрама, молибдена и рения. Переменные параметры: температура (21,6-38,4°C), сила тока (99,5-452 мА) и частота переменного тока (8-200 Гц). Опыты проводили в термостатированной стеклянной ячейке (ёмк. 50 мл), снабженной магнитной мешалкой. Продолжительность каждого опыта – 10 мин. В качестве основного электрода использовали пластинки и прутки из W, Mo и Re, 2-ой электрод – графит.

В результате статистической обработки опытных данных было получены следующие уравнения регрессии для процесса окисления вольфрама, молибдена и рения:

$$Y = 2,184 - 0,0187 \cdot Z_1 - 0,016 \cdot Z_2 - 0,017 \cdot Z_3 - 0,00015 \cdot Z_1^2 + 0,0008989 \cdot Z_1 \cdot Z_2 + 0,00004272 \cdot Z_1 \cdot Z_3 - 0,0015 \cdot Z_2^2 + 0,0005959 \cdot Z_2 \cdot Z_3 + 0,00003128 \cdot Z_3^2, \quad \text{-для вольфрама}$$

$$Y = -4,874 + 0,025 \cdot Z_1 - 0,00011 \cdot Z_1^2 + 0,2488 \cdot Z_2 - 0,0031 \cdot Z_2^2 + 0,0096 \cdot Z_3 + 0,00004 \cdot Z_3^2 - 0,00048 \cdot Z_1 \cdot Z_2 - 0,000013 \cdot Z_1 \cdot Z_3 - 0,00022 \cdot Z_2 \cdot Z_3, \quad \text{-для молибдена}$$

$$Y = -1264 + 0,03896 \cdot Z_1 + 11,82 \cdot Z_2 + 283,1 \cdot Z_3 + 0,006544 \cdot Z_1^2 - 0,005875 \cdot Z_1 \cdot Z_2 - 0,1366 \cdot Z_1 \cdot Z_3 - 0,2787 \cdot Z_2^2 + 0,6678 \cdot Z_2 \cdot Z_3 - 18,51 \cdot Z_3^2, \quad \text{для рения}$$

где: Y – скорость растворения вольфрама, кг/м²час

Z₁ – частота переменного тока, Гц

Z₂ – температура, °C

Z_3 – сила тока, мА

Исследование влияния частоты переменного тока на скорость растворения вольфрама показало наилучшие показатели анодного окисления при частоте переменного тока 50 Гц. Установлено влияние на процесс анодного окисления плотности переменного тока и температуры электролита. Даже в оптимальных условиях выход по току для молибдена и рения не превышает 85%, что позволило сделать предположение о протекании реакций частичного восстановления в катодный полупериод. С учетом этого предположения были проведены дополнительные эксперименты по окислению в режиме постоянного и однополупериодного переменного тока. Высокие показатели выхода по току (до 100%) и увеличение почти в 2 раза скорости растворения молибдена свидетельствуют о протекании побочных реакций частичного восстановления в катодный полупериод переменного тока.

Определены оптимальные параметры анодного окисления W, Mo и Re при наложении симметричного переменного тока, обеспечивающие максимальный выход по току и наибольшую скорость растворения металла.

В сопоставимых условиях эффективность электрохимического окисления этих металлов уменьшается по ряду:

$$W \geq Mo > Re,$$

что в первом приближении коррелируется со значениями стандартных электродных потенциалов данных металлов в водных средах (+0,049, +0,154 и +0,30 В соответственно).

Четвертая глава посвящена исследованиям по электрохимическому окислению карбидных отходов твердых сплавов. Дана характеристика этих карбидных сплавов, деление их на группы соответственно их промышленному использованию. Проведена поисковая реагентно-параметрическая отработка по электрохимическому окислению карбидных отходов в различных минеральных кислотах и в разных режимах тока (таблица 2).

Табл. 2. Влияние формы тока и составов кислых электролитов на анодный выход по току при электрохимической переработке отходов твердых сплавов типа ВК.

Состав электролита, г/л	Сила тока, А	Температура, °С	Выход по току, %
<i>Постоянный ток</i>			
HNO ₃ , 400	1,5	30	67
HCl, 300	1,5	20	57
H ₂ SO ₄ , 350	1,5	20	49
<i>Переменный ток (синусоидальный)</i>			
HNO ₃ , 400	3	12	9
	4	29	19
	5	38	22
HCl, 300	3	35	0

H ₂ SO ₄ , 350	2	30	0
<i>Переменный ассиметричный ток (однополупериодный)*</i>			
HNO ₃ , 400	2	24	97
	3	27	96
	5	29	98
HCl, 300	5	29	5
H ₂ SO ₄ , 350	2,5	20	0
H ₂ SO ₄ , 350 +H ₂ O ₂ , 30	2,5	20	15

*Второй электрод – пластины из тантала.

Из табл.1 видно, что в сопоставимых условиях наибольший выход по току при окислении сплавов ВК достигается в азотнокислых электролитах, а эффективность электрохимического процесса уменьшается по ряду: HNO₃ > HCl > H₂SO₄, как для постоянного, так и для переменного тока.

Наиболее эффективная переработка карбидных отходов вольфрама реализуется в режиме однополупериодного электролиза, что обеспечивает достижение высокого выхода по току (> 95%, табл.2). В качестве основных продуктов электрохимического передела получают осадки вольфрамовой кислоты и раствор, в котором накапливается кобальт. Из этого раствора кобальт выделяется известными методами (например, оксалатным осаждением).

Оптимизация режима электрохимического окисления карбидных отходов твёрдых сплавов показала, что наиболее целесообразно применять азотнокислый электролит (350-400 г/л HNO₃), а температуру поддерживать на уровне 25°C. Важно, что в данном режиме обеспечивается не только максимальное растворение сплавов ВК, но и практически ликвидируются вредные выделения нитрозных газов.

На рис.1,2 представлены технологические схемы процесса электрохимического растворения карбидных отходов ВК, ТК.

Перерабатываемыми материалами являются отходы сплавов ВК-8 и Т15К6, конечными продуктами – паравольфрамат аммония (ПВА), оксид титана (IV), оксид кобальта Co₃O₄.

В укрупненном масштабе было проведено электрохимическое окисление карбидных отходов сплава ВК8 состава: WC –92%, Co – 8%. Масса растворенного ВК-8 составила 115,6217 г. А также отходов сплава Т15К6 состава: WC – 79%, TiC – 15%, Co – 6%, масса растворенного сплава марки Т15К6 составила 74,94 г.

Процесс анодного окисления проводили в электрохимической ячейке (глава 2) при 20°-40°C, в режиме однополупериодного синусоидального переменного тока (50 Гц). В качестве электролита использовали раствор азотной кислоты с концентрацией 400 г/л. Межэлектродное расстояние 35-40 мм, силу тока от 1 до 5 А. Процесс проводился без перемешивания, продолжительность электролиза составляла 2-3 часа. Процесс проводили в накопительном

режиме до достижения концентрации кобальта в растворе 10-15 г/л, затем насыщенный раствор и нерастворимый осадок перерабатывали согласно технологической схеме 1(2).

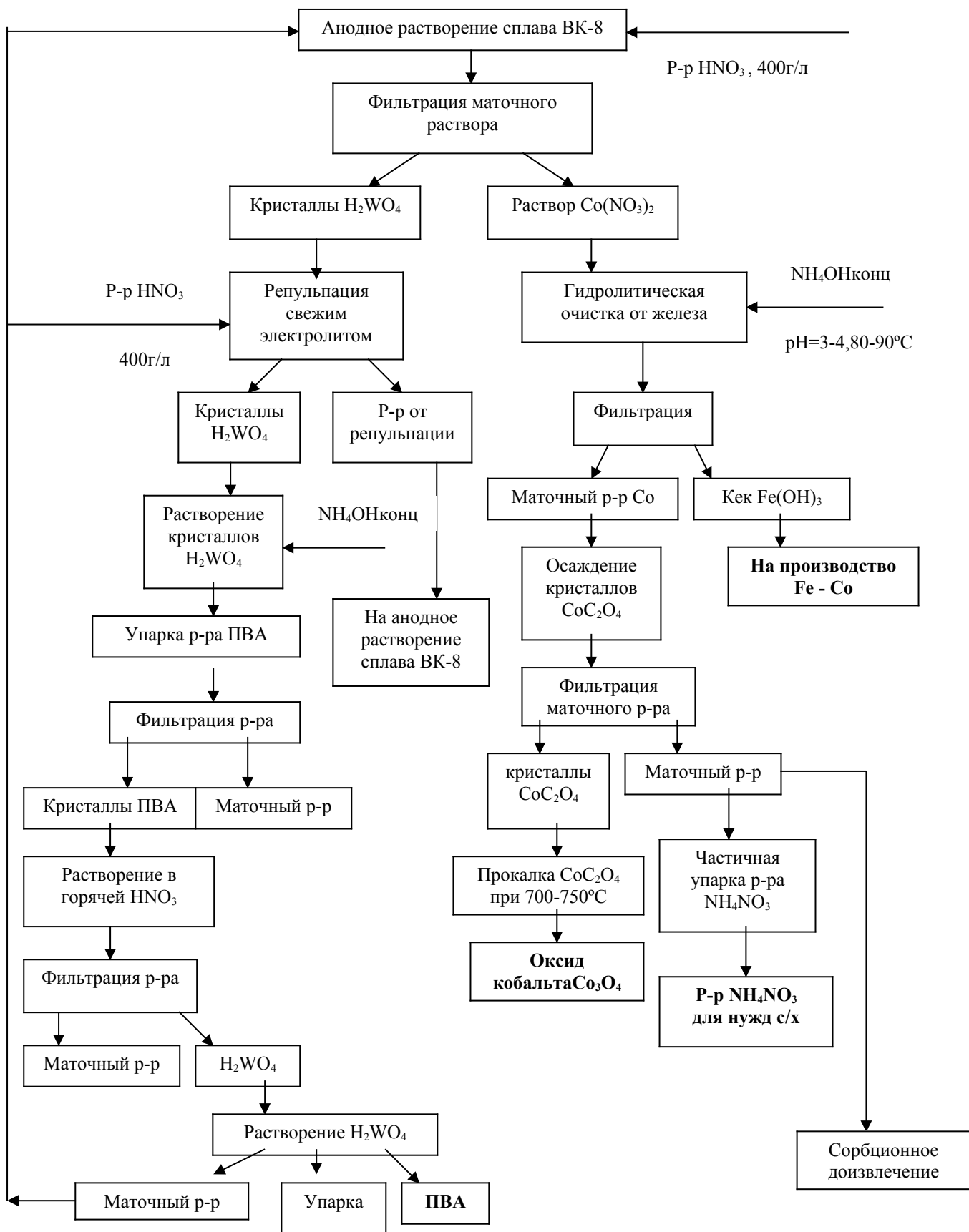


Рис.1. Технологическая схема комплексной электрохимической переработки сплава ВК-8.

Рассчитан материальный баланс процесса. Прямой выход вольфрама по схеме 1 (рис.1) в товарную продукцию составляет около 60 %, а извлечение вольфрама на переделе > 99,5 %, выход кобальта в товарную продукцию составил ~ 66%, с учетом сорбционного доизвлечения ~ 94%. Извлечение кобальта из раствора электрохимической переработки сплава ВК-8 основано на стандартной методике оксалатного осаждения щавелевокислым аммонием с предварительной гидролитической очисткой от железа.

Отходы карбидного сплава Т15К6 перерабатывали по аналогичной схеме.

По результатам анализов в маточном растворе после оксалатного осаждения содержание кобальта составляет $\approx 0,57$ г/л, что поставило вопрос о целесообразности сорбционного доизвлечения Со из маточных растворов. В качестве сорбентов использовали катионитные смолы марок «Леватит 260» и «Леватит 207» (BAYER). В ходе экспериментов изменяли Т:Ж от 1:2 до 1:80, продолжительность эксперимента – 24 часа, рН растворов – 2,0, температура – 22°C.

Проведенные исследования показали, что извлечение Со эффективно при отношении Т:Ж более 0,3, степень извлечения достигается 100% в независимости от марки сорбента (рис.2). Степень извлечения кобальта от рН раствора представлена на рис.3.

Рис.2. Зависимость степени извлечения кобальта из маточного раствора катионитами марок «Леватит 207» и «Леватит 260» при 22°C от Т:Ж.

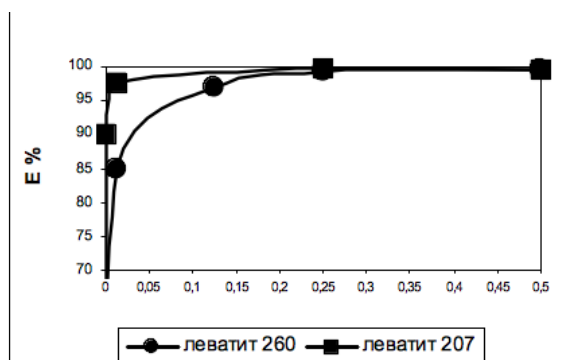
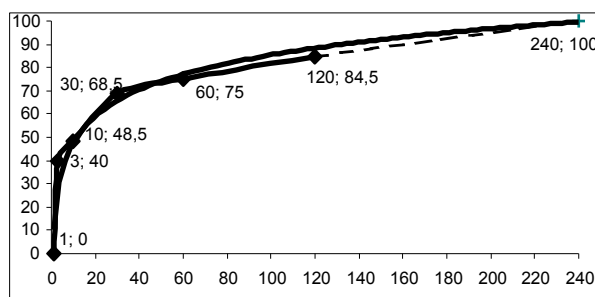


Рис.3. Зависимость степени извлечения от времени.



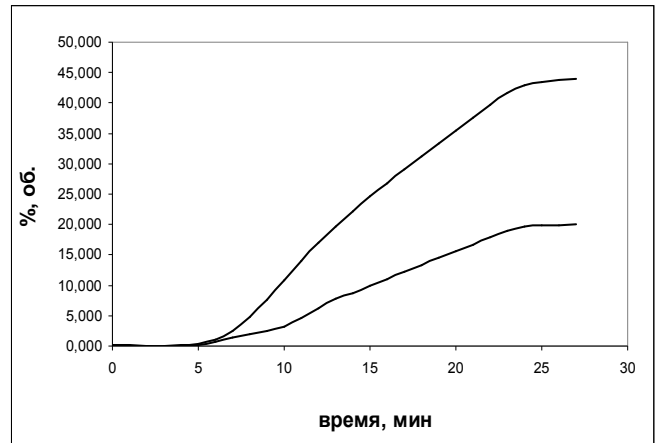
Определена емкость смол по кобальту- около 160 мг/г .

На заключительном этапе изучали зависимость степени извлечения кобальта от времени на модельном растворе.

Методами газового, рентгеноспектрального и рентгенофазового анализов исследован процесс электрохимического окисления карбидных отходов сплава вольфрам-кобальт. Эксперименты проводили в режиме однополупериодного синусоидального переменного тока. Установлено, что в данных условиях в газовой фазе образуется смесь $\text{CO}_2 + \text{CO}$ в соотношении 2:1 (рис.4), а в анодном шламе концентрируются осадок вольфрама преимущественно в виде гидратированного оксида вольфрама состава $\text{WO}_2(\text{OH})_2$.

Проведена оценка качества получаемой товарной продукции (Co_3O_4 и WO_3).

Рис.4. Соотношение выделений газов (об.) CO и CO_2 в процессе анодного окисления отходов сплава ВК-8.

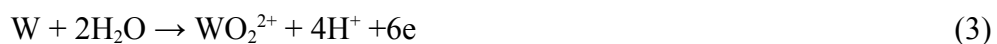


На основании полученных данных было сделано предположение о том, что величина парциального давления кислорода на границе раздела фаз «твердое - жидкое» будет крайне низка и составляет $\sim 3 \cdot 10^{-88}$ ат.,

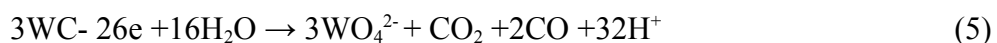
что свидетельствует о высокой термодинамической устойчивости образующегося WO_2 .

По данным рентгено-фазового анализа в продуктах электрохимического окисления карбидного сплава WO_2 присутствует в гидратированном виде в форме минерального гидроксида тунгстита или вольфрамовой охры с формулой $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ [...]. Таблично представлен состав продуктов, образующихся при анодном окислении карбида вольфрама; образованные гидратированные оксиды вольфрама представлены мелкими кристаллами с размером частиц ~ 50 мкм.

На основании полученных данных процесс электрохимического окисления карбида вольфрама может быть представлен совокупностью протекающих реакций окисления (1-5), которое сопровождается образованием многослойной оксидной пленки различного состава $\text{W}/\text{WO}/\text{W}_2\text{O}_3/\text{WO}_2/\text{WO}_{3-x}/\text{WO}_3/$ электролит :



Можно представить процесс анодного окисления карбида вольфрама в форме обобщенной реакции:



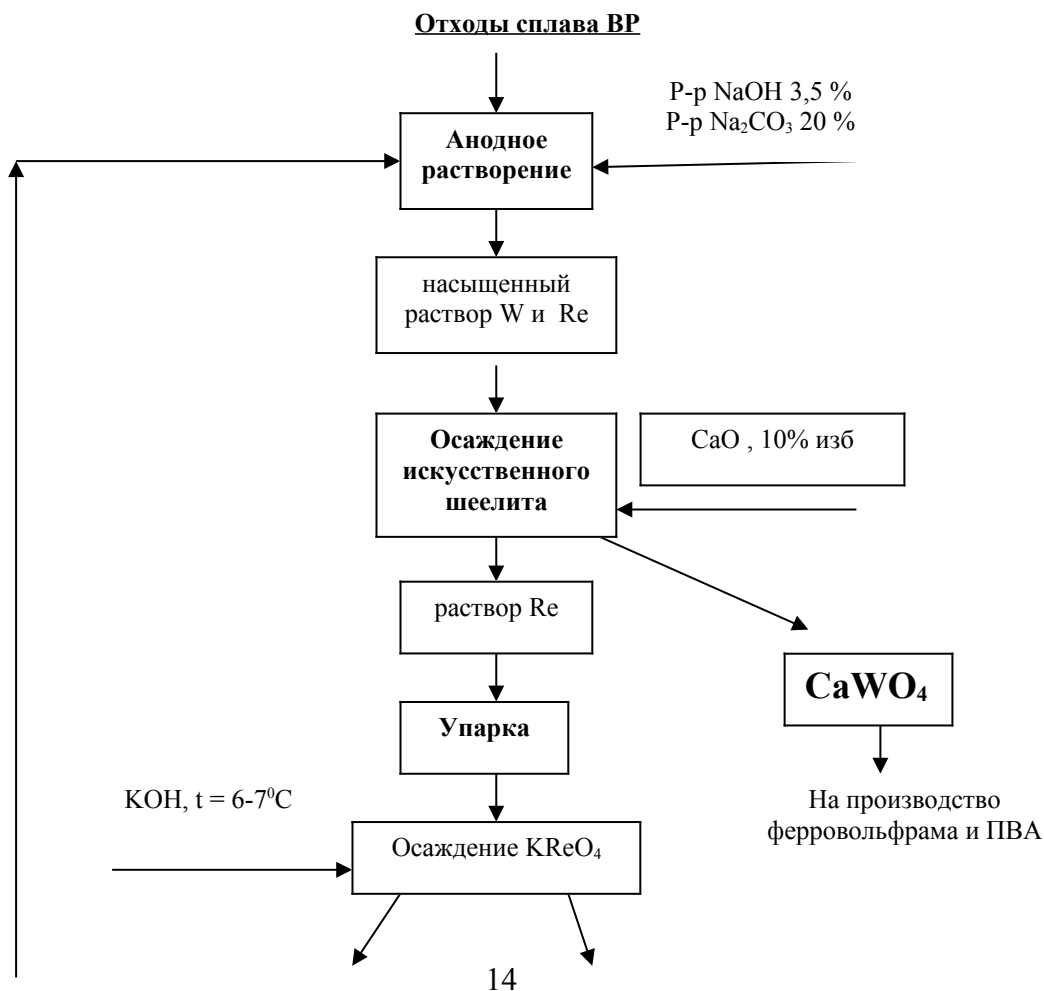
Пятая глава посвящена электрохимической переработке отходов сплава W-Re в щелочных электролитах под действием переменного тока. В качестве объекта исследования были использованы отходы реальных сплавов состава вольфрам – рений марок ВР-5 и ВР-20. В качестве электролитов были использованы - 3,5 % раствор NaOH и 15% раствор Na₂CO₃. Выбор объекта исследований связан с достаточно широким промышленным использованием этих сплавов в современной технике.

Электрохимическое растворение W-Re отходов проводили в накопительном режиме с получением растворов, содержащих > 80 г/л WO₃ и до 10-15 г/л Re, из которых методом кристаллизации поташом был селективно осажден KReO₄.

Рекомендуемые режимы электрохимического растворения сплавов ВР-5, ВР-20: сила тока 2-4 А, температура 40-50°С для ВР-5 и 70-80°С для ВР-20, плотность тока $i=190-650$ мА/см². В указанных условиях достигается выход по току до 97%.

Таблично представлен материальный баланс по рению при электрохимической переработке отходов сплава ВР-5 и ВР-20 в содовом и щелочном (NaOH) электролитах с концентрацией 3,5% и 15% соответственно. Прямой выход рения в перренат калия составил 68,7% в случае для сплава ВР-5 и 82 % для сплава ВР-20, а общая степень извлечения рения на перделе в обоих случаях достигает более 99% с учетом доизвлечения Re из маточных растворов.

Рис.5. Технологическая схема электрохимической переработки отходов сплава ВР5, ВР20.





Выводы

1. Изучен процесс анодного растворения тугоплавких металлов (W, Mo, Re) и сплавов на их основе (вольфрам-кобальт, вольфрам-рений, титан-тантал-кобальт) при наложении постоянного, переменного синусоидального и переменного однополупериодного асимметричного тока промышленной частоты. Обсуждено влияние различных параметров (температура, напряжение, плотность тока, электропроводность начального электролита) на исследуемый процесс электрохимического окисления W, Mo, Re. На основе проведенных исследований предложены технологические схемы электрохимической переработки отходов данных видов вторичного сырья.
2. На основе проведенных исследований показано, что применение переменного тока промышленной частоты (50 Гц) значительно активизирует процесс анодного растворения по сравнению с процессом их химического окисления. Применение переменного тока обеспечивает выход по току до 100% и позволяет интенсифицировать переработку за счет работы при высоких плотностях тока вплоть до искрового разряда.
3. Впервые показана возможность использования однополупериодного асимметричного тока промышленной частоты для повышения эффективности электрохимической переработки отходов сплавов вольфрам-кобальт, тантал-кобальт, вольфрам-рений. В качестве противоэлектрода рекомендуется применять пластины металлического тантала или ниобия.
4. Впервые изучены технологические основы анодного растворения тугоплавких металлов (W, Mo, Re) в аммиачных растворах при наложении переменного синусоидального тока и методом математического планирования эксперимента определены оптимальные параметры электрохимического передела (частота переменного тока, температура, плотность тока).
5. Впервые изучена с помощью метода математического планирования эксперимента электропроводность аммиачных растворов, содержащих перренат-ионы (0,058-0,21 моль/л). Установлено, что с увеличением температуры и концентрации рения в растворе электропроводность исследуемой системы закономерно увеличивается, достигая в оптимальных условиях (10-20 г/л Re, 25-30 г/л W или Mo) значений эквивалентной электропроводности растворов сильных электролитов.
Установлено, что наложение постоянного магнитного поля мощностью

1500 Э способствует устойчивому позитивному эффекту повышения электропроводности (до ~5%) для растворов, содержащих вольфрамат- или перренат-ионы, а увеличение продолжительности магнитной обработки (до 100 часов) способствует увеличению уд. электропроводности до 52%. Методом статистической обработки экспериментальных данных рассчитаны соответствующие функциональные зависимости удельной электропроводности рассматриваемой системы без наложения и с наложением постоянного магнитного поля от температуры и концентрации рения.

6. Изучено анодное окисление отходов твердых сплавов марок ВК10 и ВК20 под воздействием постоянного, переменного синусоидального промышленной частоты (50 Гц) и ассиметричного однополупериодного (анодная половина синусоиды на электроде из ВК) электрического тока в растворах сильных минеральных кислот: азотной, серной, соляной. Впервые установлено, что наиболее эффективно электрохимическое окисление происходит при наложении однополупериодного ассиметричного тока в азотнокислой среде.

Проведены поисковые исследования электрохимического растворения твердых карбидных сплавов марок ВК и ТК в кислых электролитах под действием переменного тока промышленной частоты (50 Гц), на основе которых определены оптимальные условия электрохимического растворения. Выход по току в данном режиме составляет ~95 %.

Разработана и опробована в лабораторном масштабе схема электрохимической переработки карбидных отходов сплавов марок ВК8 и Т15К6 с доизвлечением кобальта из маточного раствора с получением опытных образцов товарной продукции (ПВА, Co_3O_4 , TiO_2). Качество полученной продукции соответствует техническим условиям на данную продукцию.

7. С помощью метода анализа состава газовой фазы над электролитом установлено, что процесс анодного окисления карбида вольфрама сопровождается образованием в газовой фазе CO_2 и CO в объемном соотношении 2:1; вольфрам концентрируется в кеке в виде гидроксида $\text{WO}_2(\text{OH})_2$.
8. Исследован процесс электрохимического окисления отходов вольфрам-рениевых сплавов типа ВР-5, ВР-20 в 15% (масс.) содовом растворе и 3,5% (масс.) растворе едкого натра в режиме переменного синусоидального тока, выход по току достигал 97%. На основе проведенных исследований определены оптимальные условия электрохимического растворения. Выход по току в данном режиме составляет 80-90%.

Основное содержание работы отражено в следующих публикациях:

1. Брюквин В.А., Палант А.А., Грачева О.М. Электрохимическая переработка отходов сплава W-Re под действием переменного тока промышленной частоты.- Элетрометаллургия.-2005.-№6.- С.31-34.
2. Брюквин В.А., Палант А.А., Грачева О.М. Технологические основы экологически чистой электрохимической технологии переработки карбидных отходов твёрдосплавной промышленности. Цветная металлургия, 2005, № 11, С.
3. Брюквин В.А., Палант А.А., Грачева О.М. Оптимизация электрохимической переработки металлических отходов молибдена в аммиачных электролитах при наложении симметричного переменного тока. Элетрометаллургия.-2006.-№9.- С.26-29.
4. Брюквин В.А., Палант А.А., Грачева О.М. Электрохимическая переработка отходов металлического рения в аммиачных электролитах под действием переменного тока промышленной частоты.- Элетрометаллургия.-2005.-№7.- С.33-35.
5. А.А.Палант, О.М.Грачева, В.А.Брюквин. Электрохимическое получение концентрированных растворов рениевой кислоты под действием переменного тока промышленной частоты. Цветные металлы, 2005, №5-6, с.128-130.
6. Брюквин В.А., Палант А.А., Грачева О.М. Оптимизация электрохимической переработки металлических отходов вольфрама при наложении переменного тока. Цветные металлы, 2006, №11, С.50-52.
7. Брюквин В.А., Палант А.А., Грачева О.М. Сорбционное извлечение ионов Co^{2+} из нитратных сред хелатными смолами Леватит марок TP207 и TP260. Металлы.-№6.- С.12-15.
8. Брюквин В.А., Палант А.А., Грачева О.М. Электропроводность ренийсодержащих аммиачных растворов. Элетрометаллургия.-2008.-№4.- С.34-36.
9. Брюквин В.А., Палант А.А., Левчук О.М., Цыбин О.И.. Способ электрохимической переработки металлических отходов Re и Mo. Патент РФ №2318919 от 10.03.2008.
10. Брюквин В.А., Палант А.А., Левчук О.М. Способ электрохимической переработки металлических отходов W и Re . Патент РФ №2340707 от 10.12.2008.
11. А.А.Палант, О.М.Левчук, В.А.Брюквин, А.М.Левин, В.М.Парецкий. Комплексная электрохимическая переработка металлических отходов ренийсодержащего жаропрочного никелевого сплава в сернокислых электролитах. Элетрометаллургия, №7, 2010, с.29-33.
12. А.А.Палант, О.М.Левчук, В.А.Брюквин, А.М.Левин, В.М.Парецкий. Комплексная электрохимическая переработка металлических отходов ренийсодержащего жаропрочного никелевого сплава в азотнокислых электролитах. Элетрометаллургия, №8, 2010, с.19-23.
13. Брюквин В.А., Палант А.А., Грачева О.М. Технологические основы электрохимической экологически чистой переработки карбидных отходов твёрдосплавной

- промышленности. 2-я научно-практическая конференция « Современные технологии в области производства и обработки цветных металлов», Москва, 15-18 ноября 2005 г.
14. О.М.Грачева. Электрохимическая переработка карбидных вольфрамовых отходов под действием асимметричного переменного тока. Тезисы докл. II ежег. конф. мол.специалистов ИМЕТ им.А.А.Байкова РАН, Москва 6-8 декабря 2005 г. С.85-88.
 15. О.М.Грачева. Электрохимическая переработка металлических отходов W, Mo и Re в аммиачных электролитах под действием переменного тока. Тезисы докл. III ежег. конф. мол.науч.сотруд. и аспирантов ИМЕТ им.А.А.Байкова РАН, Москва 20-22 ноября 2006 г. С.148-151.
 16. Брюквин В.А., Палант А.А., Грачева О.М., Кузнецова О.Г., Левин А.М. Электрохимическая переработка металлических отходов редких тугоплавких металлов и никель-кобальт содержащего вторичного сырья в аммиачных и сернокислых электролитах под действием переменного тока. Тезисы докл. XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Москва 23-28 сентября 2007 г.
 17. О.М.Левчук. Электрохимическая окисление отходов едких тугоплавких металлов под действием переменного тока. Тезисы докл. VII ежег. конф. мол.науч.сотруд. и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», Москва 8-11 ноября 2010 г. С.418-420.