

# Министерство образования и науки Российской Федерации

УДК  
ГРНТИ  
Инв. №

<b>УТВЕРЖДЕНО:</b>
Исполнитель: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Кабардино- Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»
От имени Руководителя организации  _____/_____ М.П.

## НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТЧЕТ

о выполнении 3 этапа Государственного контракта  
№ 16.740.11.0523 от 16 мая 2011 г. и Дополнению от 09 сентября 2011 г. № 1

Исполнитель: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»
Программа (мероприятие): Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг., в рамках реализации мероприятия № 1.2.1 Проведение научных исследований научными группами под руководством докторов наук.
Проект: Разработка экологически чистых технологий рекуперации отработанных алмазных инструментов и катализаторов нефтепереработки в щелочно-солевом расплаве
Руководитель проекта: _____/Кушхов Хасби Билялович (подпись)

Нальчик  
2012 г.

**СПИСОК ОСНОВНЫХ ИСПОЛНИТЕЛЕЙ**  
**по Государственному контракту 16.740.11.0523 от 16 мая 2011 на выполнение**  
**поисковых научно-исследовательских работ для государственных нужд**

Организация-Исполнитель: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

Руководитель темы:

доктор химических наук,  
профессор

\_\_\_\_\_ Кушхов Х. Б.  
подпись, дата

Исполнители темы:

кандидат химических  
наук, без ученого звания

\_\_\_\_\_ Адамокова М. Н.  
подпись, дата

без ученой степени, без  
ученого звания

\_\_\_\_\_ Кучмезова Ф. Ю.  
подпись, дата

без ученой степени, без  
ученого звания

\_\_\_\_\_ Асанов А. М.  
подпись, дата

без ученой степени, без  
ученого звания

\_\_\_\_\_ Мамхегова Р. М.  
подпись, дата

без ученой степени, без  
ученого звания

\_\_\_\_\_ Нафонова М. Н.  
подпись, дата

без ученой степени, без  
ученого звания

\_\_\_\_\_ Шампарова Р. А.  
подпись, дата

без ученой степени, без  
ученого звания

\_\_\_\_\_ Квашин В. А.  
подпись, дата

без ученой степени, без  
ученого звания

\_\_\_\_\_ Абазова А. Х.  
подпись, дата

без ученой степени, без  
ученого звания

\_\_\_\_\_ Тленкопачев М. Р.  
подпись, дата

без ученой степени, без  
ученого звания

\_\_\_\_\_ Тлимахова М. А.  
подпись, дата

без ученой степени, без  
ученого звания

\_\_\_\_\_ Тлимахова И. А.  
подпись, дата

кандидат химических  
наук, доцент

\_\_\_\_\_ Виндижева М. К.  
подпись, дата

кандидат химических  
наук, без ученого звания

\_\_\_\_\_ Мукожева Р. А.  
подпись, дата

## Реферат

Отчет 39 с., 1 ч., 9 рис., 1 табл., 8 источн., 0 прил.

алмазный инструмент, извлечение алмазов из твердосплавной матрицы, рекуперация отработанных и бракованных алмазных инструментов, катализаторы гидрообессеривания и нефтепереработки, ионно-солевые расплавы

В отчете представлены результаты исследований, выполненных по 3 этапу Государственного контракта № 16.740.11.0523 "Разработка экологически чистых технологий рекуперации отработанных алмазных инструментов и катализаторов нефтепереработки в щелочно-солевом расплаве" (шифр "2011-1.2.1-220-010") от 16 мая 2011 по направлению "Проведение научных исследований научными группами под руководством докторов наук в следующих областях:- мониторинг и прогнозирование состояния атмосферы и гидросферы;- оценка ресурсов и прогнозирование состояния литосферы и биосферы;- переработка и утилизация техногенных образований и отходов;- снижение риска и уменьшение последствий природных и техногенных катастроф;- экологически безопасные разработки месторождений и добыча полезных ископаемых;- экологически безопасные ресурсосберегающие производства и переработки сельскохозяйственного сырья и продуктов питания" в рамках мероприятия 1.2.1 "Проведение научных исследований научными группами под руководством докторов наук.", мероприятия 1.2 "Проведение научных исследований научными группами под руководством докторов наук и кандидатов наук", направления 1 "Стимулирование закрепления молодежи в сфере науки, образования и высоких технологий." федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 годы.

Цель работы - Создание экологически чистых безотходных ресурсосберегающих эффективных технологии рекуперации отработанных и бракованных алмазных инструментов, катализаторов гидрообессеривания и гидроочистки нефтепродуктов, извлечение алмазов и ценных цветных металлов, содержащихся в них, и их повторное использование.

Разработка процессов анодного растворения твердосплавной матрицы алмазного инструмента в щелочно-солевом расплаве.

Разработка процессов вскрытия отработанных катализаторов в щелочно-солевом расплаве.

Разработка процессов выщелачивания анодного шлама, полученного при электрохимическом окислении твердосплавной матрицы алмазного инструмента.

Разработка процессов выщелачивания плава, полученного вскрытием катализатора в щелочно-солевом расплаве.

Составление промежуточного отчета.

Изучение процесса электрохимического растворения твердосплавной матрицы алмазного инструмента в щелочно-солевом расплаве методом циклической вольтамперометрии, гальваностатического электролиза.

Изучение процесса вскрытия отработанных катализаторов в щелочно-солевом расплаве методом элементного химического анализа.

Изучение процесса выщелачивания анодного шлама, полученного при электрохимическом окислении твердосплавной матрицы алмазного инструмента.

Изучение процесса выщелачивания плава, полученного вскрытием катализатора в щелочно-солевом расплаве.

Параметры анодного растворения твердосплавной матрицы алмазного инструмента в щелочно-солевом расплаве.

Результаты по подбору оптимальных условий вскрытия отработанных катализаторов в щелочно-солевом расплаве.

Результаты по подбору оптимальных условий процесса выщелачивания анодного шлама, полученного при электрохимическом окислении твердосплавной матрицы алмазного инструмента.

Результаты по подбору оптимальных условий процесса выщелачивания плава, полученного вскрытием катализатора в щелочно-солевом расплаве.

Промежуточный отчет.

## Содержание

<b>Введение .....</b>	<b>7</b>
<b>Основная часть. Проведение экспериментальных исследований.....</b>	<b>10</b>
<b>1. Разработка процессов анодного растворения твердосплавной матрицы алмазного инструмента в щелочно-солевом расплаве .....</b>	<b>10</b>
1.1. Измерение потенциала стали-3 в расплаве гидроксида натрия .....	12
1.2. Поляризационные измерения на электроде из стали-3 в расплаве гидроксида натрия .....	14
1.3. Поляризационные измерения на электроде из твердого сплава ВК-6 в расплаве NaOH .....	19
1.4. Изучение скорости катодного и анодного растворения стали-3 и твердого сплава ВК-6 в гидроксидном расплаве .....	21
1.4.1. Измерение скорости коррозии стали-3 и ВК-6 при стационарном потенциале .....	21
1.4.2. Влияние плотности тока на скорость катодного и анодного растворения стали-3 в расплаве NaOH и окиси NaOH - KCl (10 масс. %).....	21
1.4.3. Влияние плотности тока на скорость катодного и анодного растворения ВК-6 в расплаве NaOH и смесь NaOH - KCl (10 масс. %).....	23
1.4.4. Механизм растворения стали-3 и ВК-6 при катодной и анодной поляризации в гидроксидных расплавах.....	24
2. Разработка процессов вскрытия отработанных катализаторов в щёлочно – солевом расплаве .....	31
2.1. Предварительный фазовый и качественный элементарный анализ катализаторов....	31
2.2. Разработка процесса вскрытия отработанных катализаторов в щелочно-солевом расплаве .....	32
3. Разработка процессов выщелачивания анодного шлама, полученного при электрохимическом окислении твёрдосплавной матрицы алмазного инструмента ..	34
4. Разработка процессов выщелачивания плава, полученного вскрытием катализатора в щёлочно-солевом расплаве .....	37
<b>Заключение .....</b>	<b>38</b>
<b>Список использованных источников .....</b>	<b>39</b>

## **Введение**

Расплавы гидроксидов щелочных металлов в настоящее время являются рабочей средой для проведения различных технологических процессов (очистка отливок от пригара и окалины, электрохимическое рафинирование тёплых цветных металлов и др.). Однако возможности практического использования расплавленных гидроксидов далеко исчерпаны.

Ограниченность и дороговизна сырьевых ресурсов, энергоемкость процессов получения необходимых материалов для производства алмазных инструментов (алмаза, вольфрама, кобальта, никеля, меди) делает в настоящее время актуальной проблему утилизации и переработки отработанного алмазного инструмента, извлечения содержащихся в нем ценных компонентов и их повторного использования.

Отработанный алмазный инструмент является источником природных и технических алмазов, а также вольфрама, кобальта, меди, никеля. К настоящему времени в стране и за рубежом хорошо разработаны методы разложения кусковых вольфрам-кобальтовых твердых сплавов: окислительный обжиг, сплавление с цинком. В технологии более сложных композитов, используемых в частности при изготовлении алмазного инструмента, эти методы по различным причинам не могут быть применены, и практикуется кислотное (химическое и электрохимическое) твердосплавной матрицы, сопровождающееся значительными выбросами в атмосферу окислов азота и фтороводорода. При этом извлекаются лишь алмазы, в то время как вольфрам и другие ценные компоненты (никель, кобальт, медь) остаются в отходах, переработка которых составляет самостоятельную проблему.

На протяжении 30 лет ОАО «Терекалмаз» (КБР) осуществляет переработку отработанного алмазного инструмента различного назначения кислотным электрохимическим разложением. Технологический процесс

сопровождается серьезными экологическими последствиями (выбросом диоксида азота и фтороводорода в атмосферу и кислотными стоками в водный бассейн реки Терека). Завод производит переработку отходов отобранного алмазного инструмента практически со всех предприятий-пользователей алмазного инструмента РФ. Соответственно не трудно представить меру экологических последствий и объемы потерь дорогостоящих дефицитных компонентов твердых сплавов (вольфрама, кобальта, меди). Решение этой проблемы имеет не только региональное, но и отраслевое значение.

Рекуперация алмазного инструмента (извлечение алмазов из отработанного и бракованного инструмента) можно осуществить электрохимическим окислением карбида вольфрама и металлических компонентов твердосплавной матрицы в условиях, при которых практически не подвергаются окислению алмазы и стальная основа инструмента. Эти условия, необходимо обеспечить подбором соответствующей жидкой среды (электролита), рабочей температуры и плотности тока.

На наш взгляд наиболее подходящими с точки зрения протекания анодных реакций являются расплавы гидроксидов щелочных металлов. Синтетические и природные алмазы обладают достаточной химической устойчивостью в расплавах щелочей в температурном интервале 400-600°C, наиболее приемлемой эксплуатации расплавленных щелочей. В то же время, основа твердосплавной матрицы – карбид вольфрама должен подвергаться анодному окислению без выделения токсичных газов. При этом вольфрам и углерод должны переходить в ионы высшей степени окисления в виде вольфраматов и карбоната щелочных металлов хорошо растворимых в щелочном расплаве.

Несколько труднее, но с достаточной интенсивностью будет окисляться медь, являющаяся основным пропиточным материалом матрицы. Кобальт и никель весьма устойчивы в щелочных расплавах, но они не будут определять характер анодного процесса. В то же время, поверхность



стального корпуса алмазного инструмента должна пассивироваться в щелочном расплаве и не будет разрушаться. Выщелачивания и переработка анодного шлама будет осуществляться методами гидрометаллургии.

За отчетный период были решены следующие задачи:

1. Разработка процессов анодного растворения твердосплавной матрицы алмазного инструмента в щелочно-солевом расплаве.
2. Разработка процессов вскрытия отработанных катализаторов в щёлочно – солевом расплаве.
3. Разработка процессов выщелачивания анодного шлама, полученного при электрохимическом окислении твёрдосплавной матрицы алмазного инструмента.
4. Разработка процессов выщелачивания плава, полученного вскрытием катализатора в щёлочно-солевом расплаве.

## **Основная часть. Проведение экспериментальных исследований**

### **1. Разработка процессов анодного растворения твердосплавной матрицы алмазного инструмента в щелочно-солевом расплаве**

Проведенный нами термодинамический анализ показал, что взаимодействие компонентов твердосплавной матрицы алмазного инструмента с расплавами гидроксидов щелочных металлов возможен в атмосфере воздуха с образованием оксидов вольфрама, кобальта, никеля, меди, углерода и воды. Однако наиболее вероятным оказывается реакция:

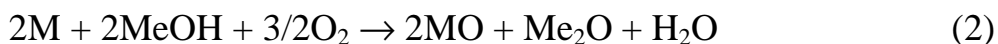


С практической точки зрения, а именно доступности и дешевизны в качестве реакционной среды нами выбран расплав гидроксида натрия.

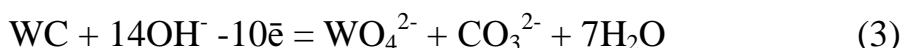
Приведенные исследования реакции химического взаимодействия расплава гидроксида натрия с твердосплавной матрицей алмазного инструмента показали, что окисление карбида вольфрама кислородом воздуха, хотя и малоинтенсивное, происходит при 450-500°C, а синтетические алмазы устойчивы, по крайней мере, до 550°C. Продукты окисления  $\text{WO}_3$  и  $\text{CO}_2$  взаимодействуют с расплавленным гидроксидом натрия, образуя вольфрамат и карбонат натрия, хорошо растворимые в щелочном расплаве.

Продукты окисления WC не экранируют реакционную поверхность, и скорость реакции лимитируется доставкой кислорода через расплав. В виду того, что растворимость молекулярного кислорода в расплаве гидроксида натрия мала, соответствующая скорость растворения карбида вольфрам мала. Переходя от чистого вольфрама к твердосплавным композициям, следует иметь в виду, что в их состав входит металлический кобальт, никель и материал пропитки – медь. Эти металлы также принимают участие в процессе термического окисления, образуя в зоне контакта с жидкой фазой

защитный слой практически нерастворимых в расплаве оксидов кобальта, никеля, меди.



Анодная электрохимическая поляризация твердосплавного композита в щелочном расплаве позволяет достичь качественного изменения характера и интенсивности протекающего окислительного процесса. В этом случае устраняется его зависимость от скорости доставки кислорода, т.к. анодный процесс может протекать и без участия последнего:



При этом интенсивность разложения твердосплавной матрицы анодного инструмента линейно связано с плотностью анодного тока. В связи с малой растворимостью кислорода в гидроксидном расплаве и более положительными потенциалами растворения Co, Ni, Cu по сравнению с W и WC металлические компоненты твердосплавной композиции не подвергаются окислению и вместе с алмазами образуют анодный шлам. На катоде может образоваться металлический натрий по реакции:



который хорошо растворяется в щелочном расплаве с получением гидрида и оксида. При наличии над расплавом кислородсодержащей атмосферы (воздух) в поверхностном слое происходит окисление растворенного натрия:



В случае неразделенных электродных пространств при участии реакционной воды регенерируется гидроксид:



Если пренебречь протеканием побочных реакции (электролиз воды, образование гидридом пероксида натрия, взаимодействие Na и NaN с водой), то суммарный процесс описывается тем же уравнением (1).

Анодное электрохимическое растворение твердосплавной матрицы алмазного инструмента в расплаве гидроксида натрия позволяет осуществлять разрушение алмазного инструмента с высокой скоростью,

однако повышение скорости анодного разложения твердосплавной композиции в известной мере приводит к образованию на катоде активного металла – натрия. Если скорость катодной реакции (4) больше скорости химической реакции (5) в поверхностном слое расплава, то концентрация растворенного натрия со временем достигает величины растворимости. При этом на катоде наблюдается появление жидкой фазы металлического натрия, который всплывая на поверхность, окисляется кислородом воздуха со вспышками. Такой эффект является нежелательным, поэтому реальная интенсивность анодного процесса ограничена скоростью поглощения кислорода поверхностью расплавленного электролита и зависит от величины этой поверхности и температуры. Действительно при повышении температуры от 400 до 500°C существенно возрастает скорость окисления натрия растворенного в щелочном расплаве.

В процессе электролиза межэлектродное пространство заполняется металлосодержащим анодным шламом. Он представляет собой объемную грубую массу с включениями алмазов, причем металлическая фаза составляет до 20% (масс.). Периодически после разложения определенного количества твердосплавного композита, необходимо извлекать шлам и корректировать ванну свежим электролитом.

С учетом выше изложенного, оптимальными условиями процесса анодного разложения твердосплавной матрицы алмазного инструмента являются: реакционная среда – расплав гидроксида натрия; температура процесса – 520-540°C, анодная плотность тока – 0,9-1,1А/см<sup>2</sup>; катодная плотность тока – 0,4-0,5А/см<sup>2</sup>; отношение площади зеркала расплава к площади катода – 2:3.

### **1.1. Измерение потенциала стали-3 в расплаве гидроксида натрия**

Известно, что железо в гидроксидных расплавах пассивируется. Следовательно, он должен приобретать потенциал кислородного электрода.

В связи с этим проведено изучение потенциала электрода из стали-3 на основании измерения ЭДС следующей электрохимической цепи:



Электрод из стали-3 представлял собой пластинку ( $S = 5\text{см}^2$ ). Токоподводом служила проволока из стали-3. Электродом сравнения в потенциостатических исследованиях служил полуэлемент  $\text{Ni} / \text{NiO}$ , расплав  $\text{NaOH}$  обратимый по ионам кислорода. Расплав электрода сравнения был отделен от исследуемого расплава алундовой диафрагмой.

Результаты потенциометрических измерений представлены на рис. 1. Эти измерения показывают, что в момент погружения электрода из стали-3 в расплав ЭДС цепи имеет довольно большое значение (порядка 1,0 В). С течением времени ЭДС цепи резко падает и через 10 минут составляет всего 20 мВ. Измерения через 1,5 часа показали, что ЭДС цепи практически равна нулю. Следовательно, железный и никелевый электроды ведут себя одинаково и на железном электроде также устанавливается потенциал кислородного электрода.

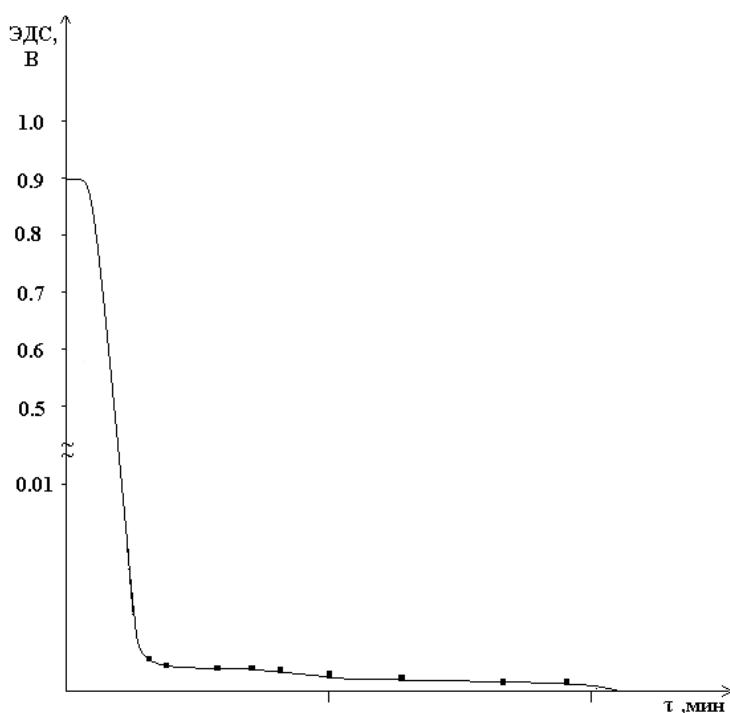


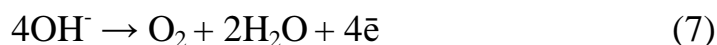
Рис. 1. Зависимость ЭДС цепи  $\text{Cu}/\text{Ст-3}/\text{NaOH}/\text{NiO, Ni}/\text{Cu}$  от времени в расплаве  $\text{NaOH}$  при  $T=773\text{K}$ .

## 1.2. Поляризационные измерения на электроде из стали-3 в расплаве гидроксида натрия

Учитывая, что электродные процессы в расплаве NaOH протекают на фоне электрохимических превращений кислородных соединений (ионов  $O_2^-$  и  $O_2^{2-}$ ), которые могут оказывать существенное влияние на поведение материала электрода, а также недостаточность литературных данных по этому вопросу, нами были получены и проанализированы поляризационные кривые на электроде из стали - 3 в расплаве NaOH при 773 К. Как показано выше, в обезвоженном расплаве NaOH железные электроды (Ст-3) пассивируются и приобретают потенциал кислородного электрода.

На рисунках 2, 4, 3 представлена поляризационная кривая железного электрода (Ст-3).

Как видно из поляризационных кривых (рис. 2) при 773К кроме волн, которые соответствуют анодному окислению гидроксидных ионов с выделением кислорода (I)



и катодному выделению щелочного металла (2)



в области потенциалов (0,8 ÷ 12 В) имеются пики, отвечающие окислению железа (анодный пик 3-4) и восстановлению продуктов его окисления (катодные пики 5-6). Кроме того, в области потенциалов – (0,3 – 0,8)В наблюдаются два небольших подъема тока, которые практически исчезают при уменьшении скорости поляризации (рис. 4) С увеличением скорости поляризации высоты пиков растут. Увеличение тока в начальный момент поляризации обусловлено восстановлением кислорода в диффузионном режиме.

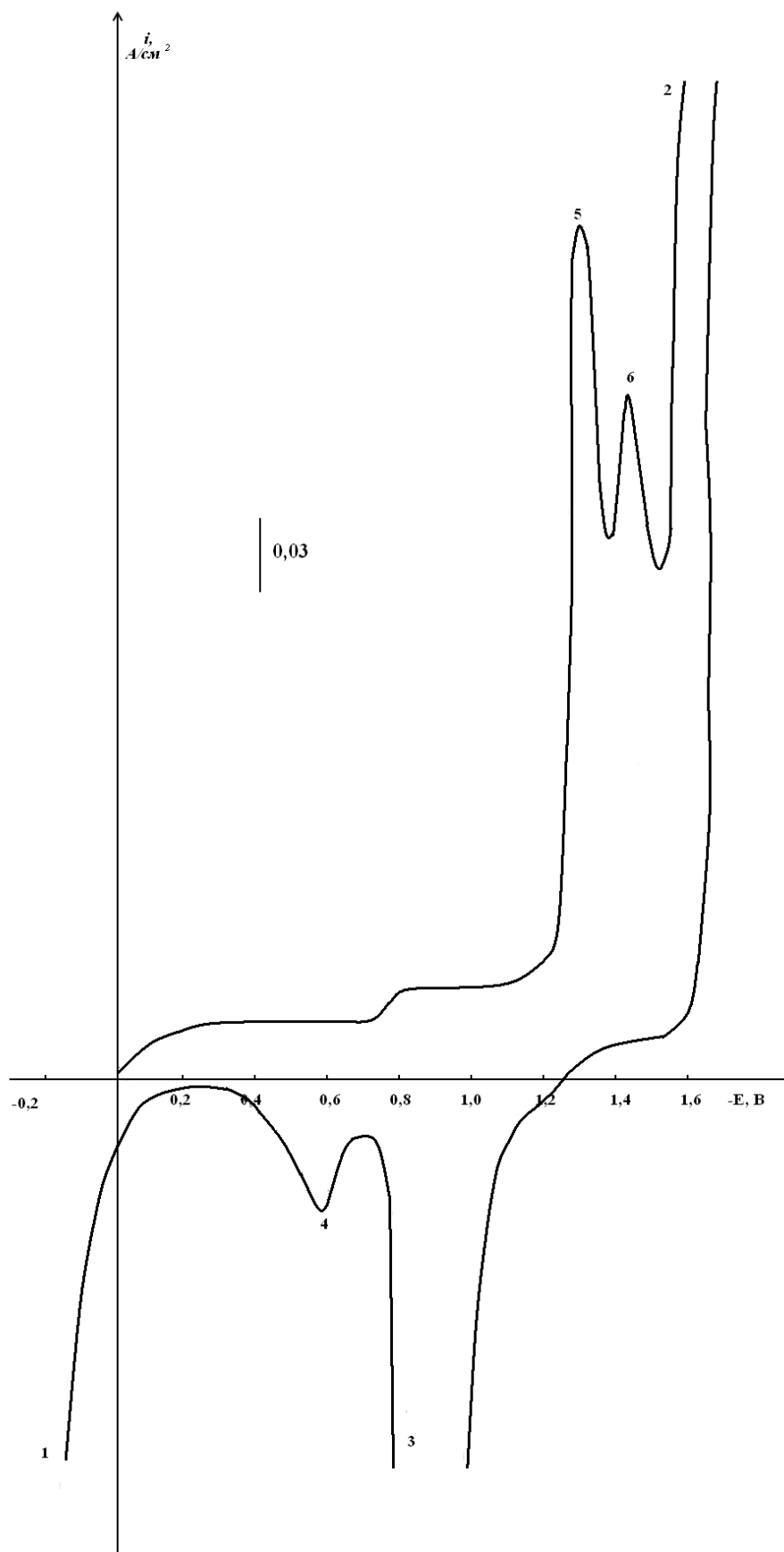


Рис. 2. Вольтамперные зависимости стального электрода в расплаве NaOH. Скорость поляризации 80 мВ/С T=773К.

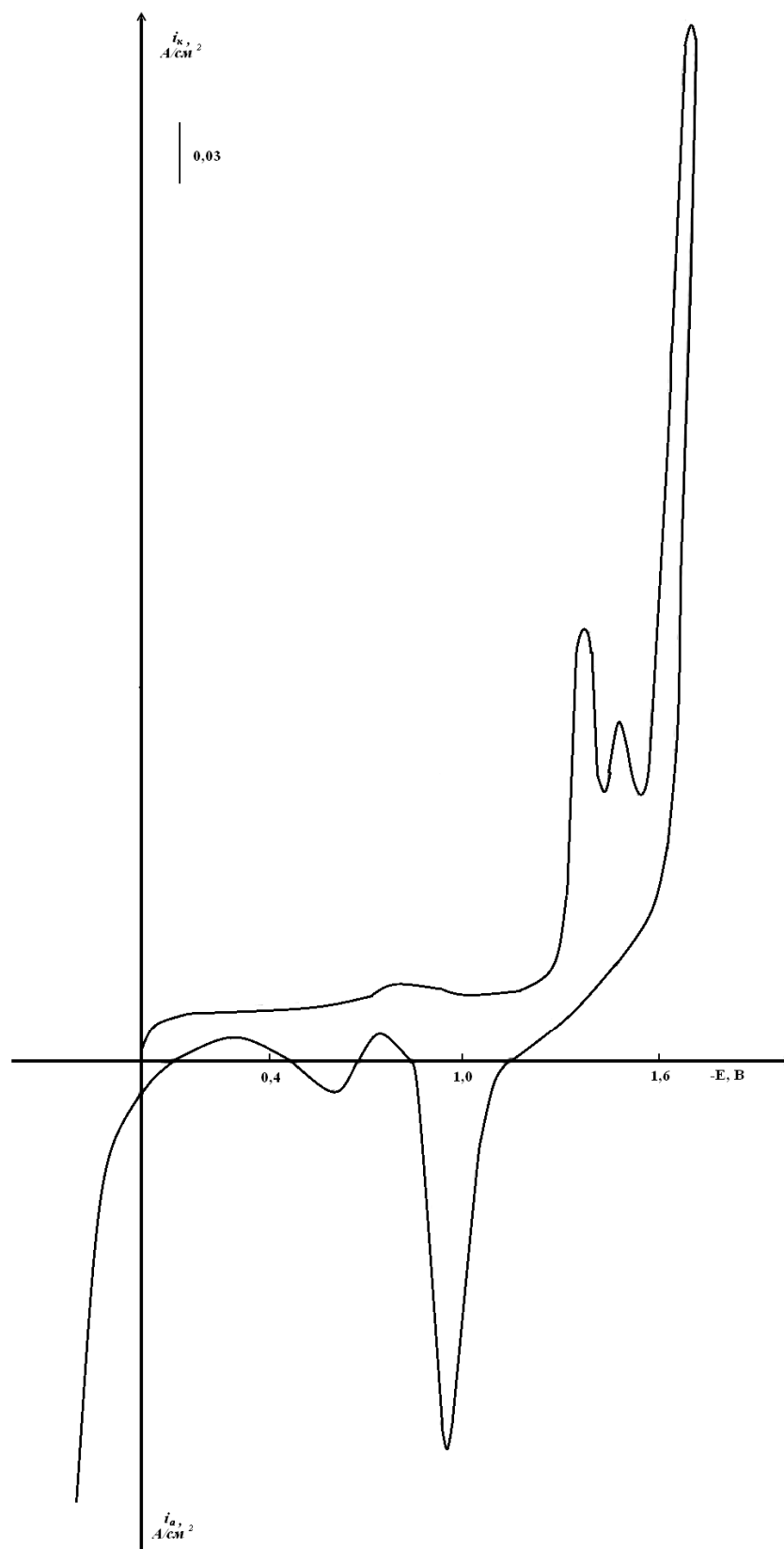


Рис.3. Вольтамперные зависимости стального электрода в расплаве NaOH. Скорость поляризации 40 МВ/С T=773К.



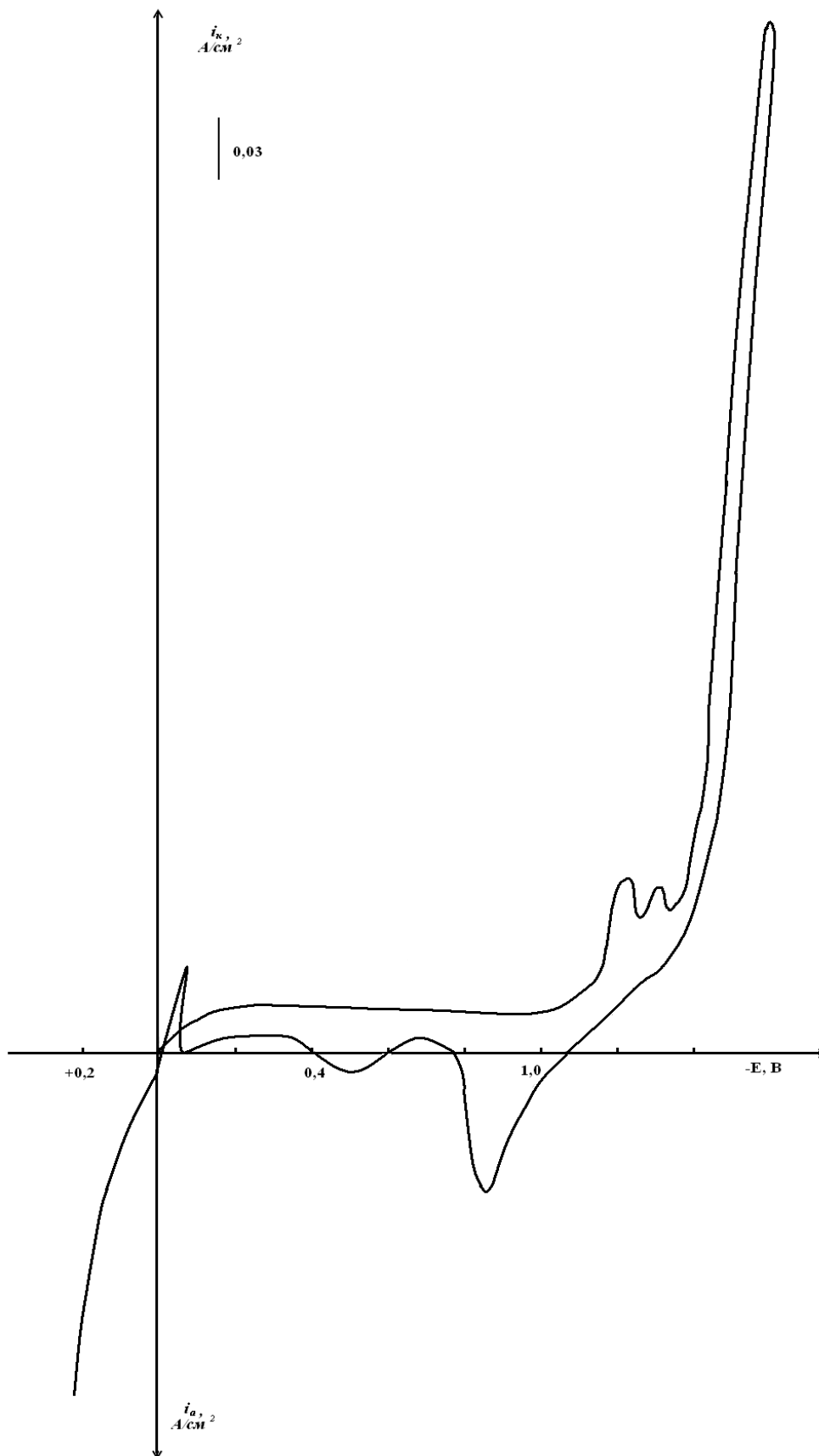
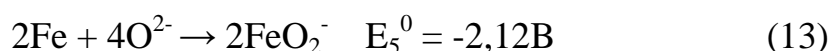
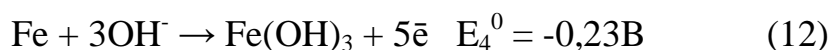
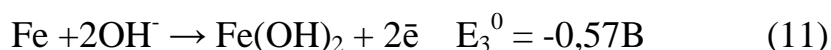
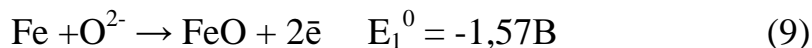


Рис. 4. Вольтамперные зависимости стального электрода в расплаве

NaOH. Скорость поляризации – 20 мВ/С. T=773K.

Для интерпретации полученных данных использованы результаты термодинамических расчетов и, в частности, стандартные процессов



Потенциалы приведены относительно кислородного электрода.

При наложении внешней поляризации на фоне восстановления ионов  $\text{O}_2^-$  и  $\text{O}_2^{2-}$  и области потенциалов - (0,2-0,6)В проявляются процессы (11) и (12) в виде небольших подъемов тока, и можно предположить, что пассивирующая пленка частично состоит из  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Восстановление кислорода сопровождается образованием ионов  $\text{O}^{2-}$  и повышением основности приэлектродного слоя. В области предельного тока у поверхности катода достигаются значения  $\text{PO}^{2-} = -\lg [\text{O}^{2-}]$  характерные для сильноосновных расплавов. Поэтому вблизи потенциалов выделение щелочного металла обнаруживается – возможный в основных средах процесс восстановления поверхностных оксидов железа (потенциалы образования и катодного восстановления  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  весьма близки). Упомянутый анодный пик на обратном ходе поляризационной кривой отвечает окислению металла с образованием указанных оксидов. Он располагается в основном в области катодных токов. Сама форма пика свидетельствует о том, что окисление металла сопровождается пассивацией. Однако последняя не приводит к торможению катодного восстановления кислорода, по-видимому, из-за высокой электропроводности оксидов. На запассивированной поверхности термодинамически возможные процессы (11) и (12) не протекают в заметной степени вплоть до потенциалов, при которых начинается выделение кислорода. Эти процессы развиваются положительнее

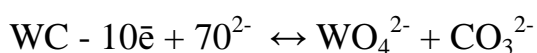
потенциала кислородного электрода, сопровождаясь существенным подкислением приэлектродного слоя. Об образовании гидроксида железа свидетельствует большой катодный ток, который отвечает восстановлению  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  в расплавах, насыщенных соединениями железа.

### **1.3. Поляризационные измерения на электроде из твердого сплава ВК-6 в расплаве NaOH**

Матрица алмазного инструмента состоит из твердого сплава класса ВК, т.е. сплава карбид вольфрама - кобальт. Поэтому нами были исследованы электрохимическое поведение твердого сплава ВК-6 в расплаве гидроксида натрия при 773 К. Работ по поляризации электрода из твердого сплава в гидроксидных расплавах нам не известно.

В расплаве гидроксида натрия при 773 К электрод из твердого сплава ВК-6 имеет стационарный потенциал - (1,3 – 1,4)В относительно кислородного электрода. При погружении твердого сплава в гидроксидный расплав наблюдается интенсивная коррозия, выделение газообразного водорода. Помимо того, карбид вольфрама может восстанавливать перексидные ионы.

Катодную и анодную поляризацию электрода из ВК-6 производили относительно стационарного потенциала - 1,3В относительно кислородного электрода (рис. 1.5, 1.6). Из рисунков видно, что на этих вольтамперных зависимостях не наблюдается существенных особенностей. При смещении потенциала в анодную область относительно стационарного потенциала наблюдается анодное растворение карбида вольфрама по уравнению



Процесс анодного растворения протекает в диффузионном режиме. При катодной поляризации коррозия ВК-6 и до потенциала выделения щелочного металла на вольтамперной зависимости не наблюдается других процессов.

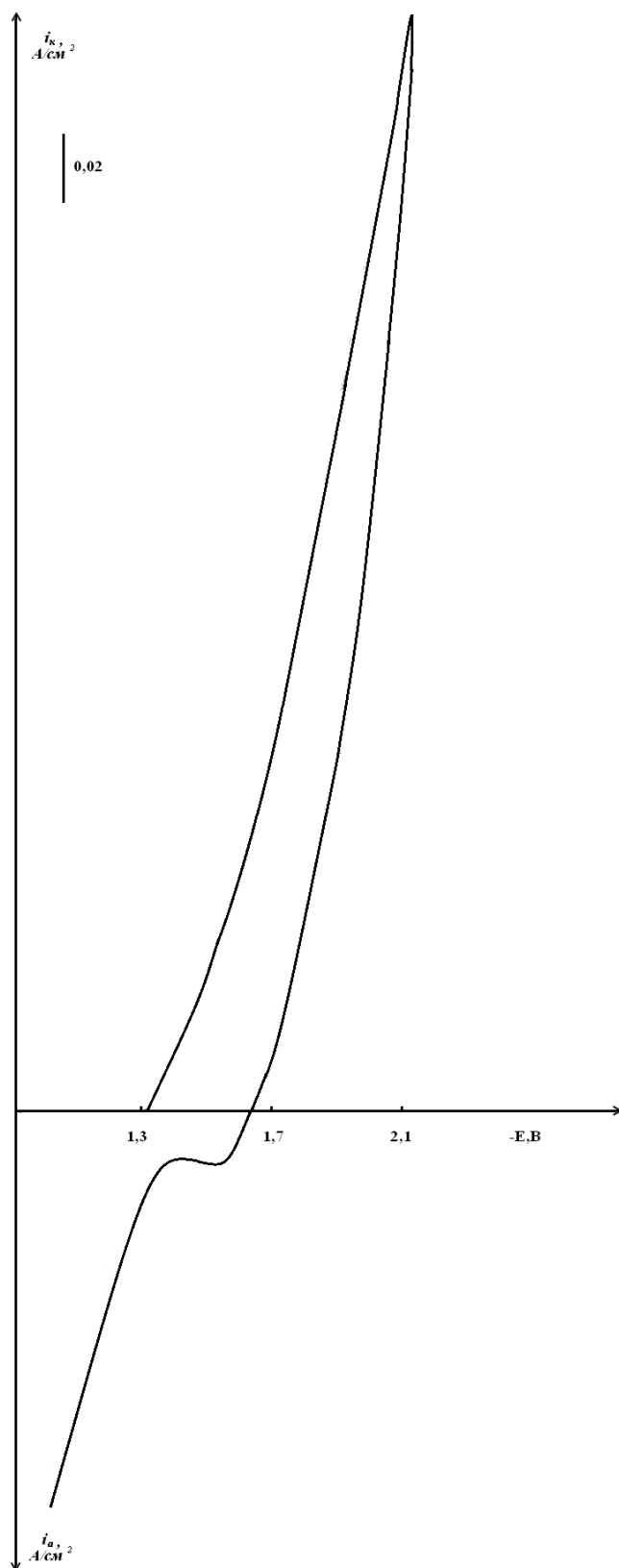


Рис. 5. Вольтамперные зависимости электрода из ВК-6 в расплаве NaOH.  $T=773K$ . Скорость поляризации – 80 мВ/С.

## **1.4. Изучение скорости катодного и анодного растворения стали-3 и твердого сплава ВК-6 в гидроксидном расплаве**

### *1.4.1. Измерение скорости коррозии стали-3 и ВК-6 при стационарном потенциале*

Скорость коррозии стали-3 и ВК-6 при стационарном потенциале в расплаве NaOH и смеси NaOH - KCl (10 масс. %) определяли весовым методом. Образцы стали-3 и ВК-6 выдерживали в бестоковом состоянии в расплаве при различных промежутках времени (до 10 ч.) и по разности масс определяли скорость коррозии. На рис. 6. представлены зависимости скорости коррозии стали-3 и ВК-6 от времени в расплаве NaOH и NaOH - KCl (10 масс.%). При времени выдержки более 5 часов скорость коррозии в бестоковом состоянии становится постоянным и составляет для стали-3 и ВК-6  $(8,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-4}$  г/см<sup>2</sup> г и  $(5,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$  г/см<sup>2</sup>.ч соответственно.

Из сопоставления этих данных следует, что скорость коррозии ВК-6 на порядок выше скорости коррозии СТ-3. Это объясняется тем, что на поверхности ВК-6 не образуется пассивирующая пленка, подавляется процесс коррозии.

### *1.4.2. Влияние плотности тока на скорость катодного и анодного растворения стали-3 в расплаве NaOH и окиси NaOH - KCl (10 масс. %)*

Электрохимическое растворение стали-3 и ВК-6 в гидроксидном расплаве осуществляли с помощью потенциостата П-5848, задавая постоянные значения тока (катодный и анодный) в течение определенного времени (30 мин.). По величине потери масс определяли скорость коррозии. Плотность катодного тока изменяли в интервале (0,01 - 0,3) А/см<sup>2</sup>, а катодного тока в интервале (0,01 -0,5) А/см<sup>2</sup>.

На рис. 7. представлена зависимость скорости катодного растворения от катодной плотности тока. В интервале плотностей тока (0,01 - 0,3) А/см<sup>2</sup> наблюдается повышение скорости коррозии с ростом плотности катодного

тока. При плотности тока  $0,3 \text{ А/см}^2$  скорость катодного растворения более на порядок выше скорости коррозии стали-3 в бестоковом состоянии.

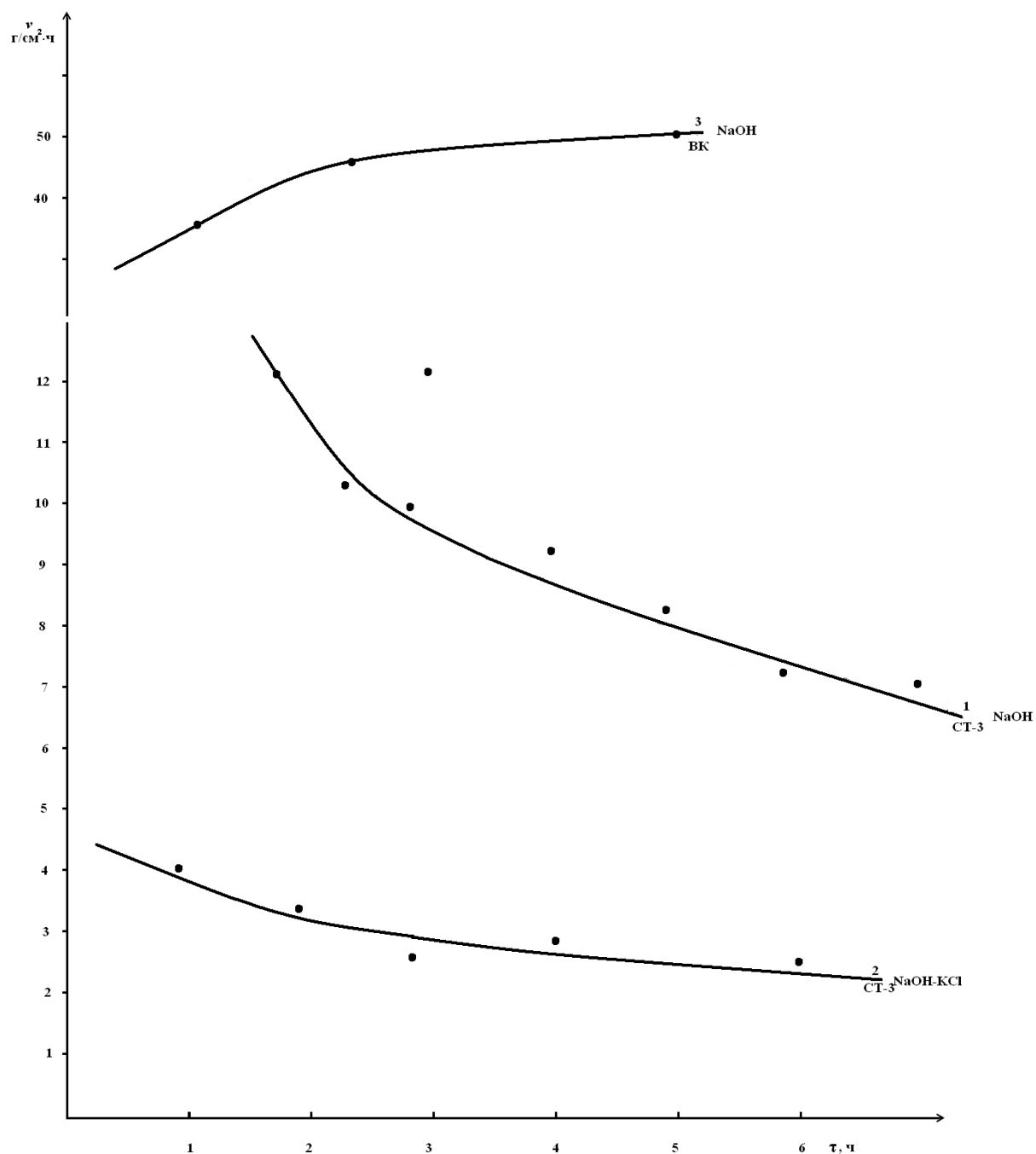


Рис. 6. Зависимость скорости коррозии Ст-3 (1,2) и ВК (3) от времени при стационарном потенциале в расплаве NaOH (1,3), NaOH - KCl (2)  $T=773\text{K}$

На рис. 8. представлена зависимость скорости анодного растворения стали-3 в расплаве NaOH и NaOH-KCl (10 масс. %) от плотности анодного

тока. Из этих данных следует, что скорость анодного растворения при малых плотностях тока ниже скорости растворения в бестоковом состоянии. С повышением плотности анодного тока скорость коррозии увеличивается. При плотности анодного тока порядка  $0,1 \text{ A/cm}^2$  скорость анодного растворения становится равной скорости растворения в бестоковом состоянии, т.е. скорости растворения при стационарном потенциале. Введение хлорида калия до 10 масс.% также понижает скорость анодного растворения. Следует отметить как аномальное явление, а именно, что скорость катодного растворения значительно выше скорости анодного растворения далее для высоких плотностей анодного тока ( $0,5 - 0,9 \text{ A/cm}^2$ ).

#### 1.4.3. Влияние плотности тока на скорость катодного и анодного растворения ВК-6 в расплаве NaOH и смесь NaOH - KCl (10 масс. %)

Из вольтамперных измерений следует, что анодный раствор ВК- 6 в гидроксидном расплаве протекает с диффузионным контролем.

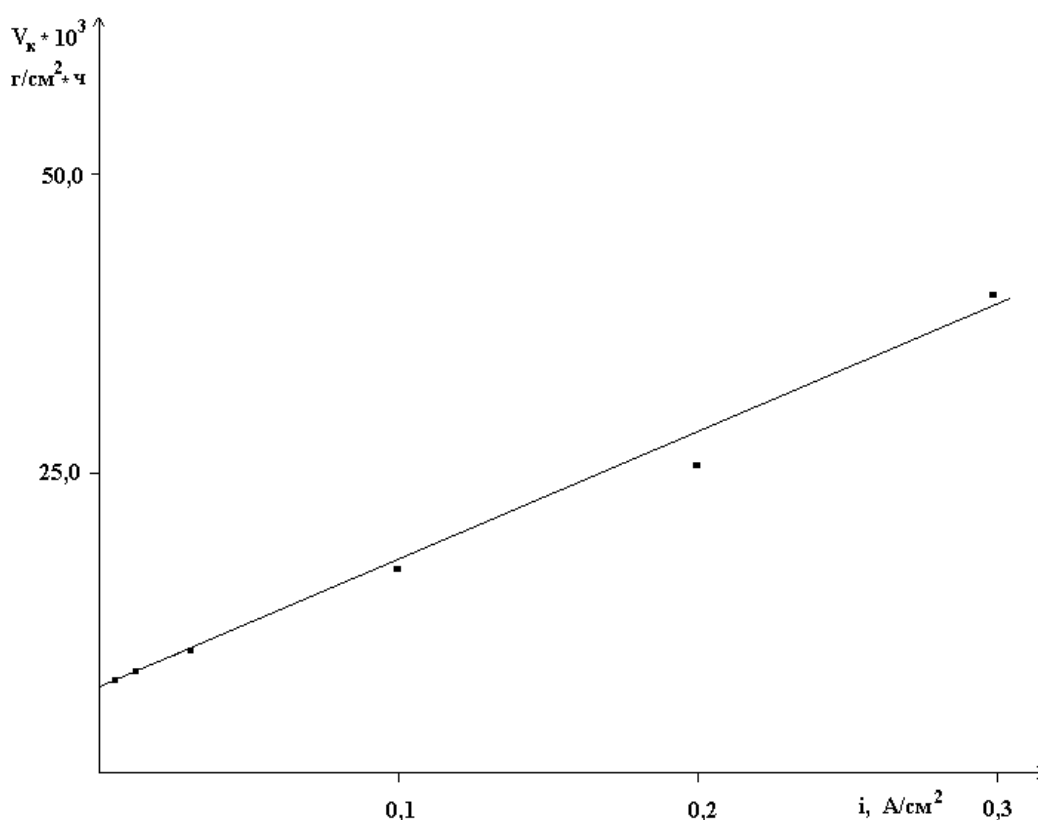


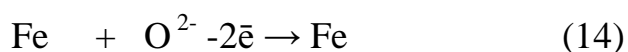
Рис. 7. Зависимость скорости коррозии стали-3 от катодной плотности тока в расплаве NaOH  $T=773\text{K}$ .

Это следует также из рис. 6, показывающая прямо-пропорциональную зависимость между скоростью анодного растворения ВК-6 и анодной плотностью тока. Скорость анодного растворения ВК-6 более чем на два порядка выше скорости анодного и катодного растворения стали-3. Именно на этом экспериментальном факте основывается технология рекуперации отработанного алмазного инструмента, анодным растворением твердосплавной матрицы. При этом стальной корпус алмазного инструмента пассивируется и не разрушается.

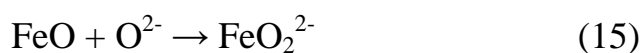
Введение хлорида калия до 10 масс.% незначительно понижает скорость анодного растворения ВК-6. В отличие от стали-3 катодная поляризация уменьшает скорость коррозии ВК-6. Об этом свидетельствует зависимость 3 на рис. 6.

#### *1.4.4. Механизм растворения стали-3 и ВК-6 при катодной и анодной поляризации в гидроксидных расплавах*

Как уже отмечалось, после погружения в гидроксидные расплавы стали-3 (железо) в результате протекания коррозионного процесса, анодной сопряженной реакцией которого является реакция



на поверхности стали образуется защитная оксидная пленка. Устойчивость такой пленки, а следовательно и стали, обусловлена, на наш взгляд тем, что в расплаве гидроксида натрия устанавливается низкая равновесная концентрация ионов  $\text{O}^{2-}$ , которые необходимы для перевода малорастворимых оксидов в растворимые продукты, например в  $\text{FeO}_2^{2-}$  по реакции





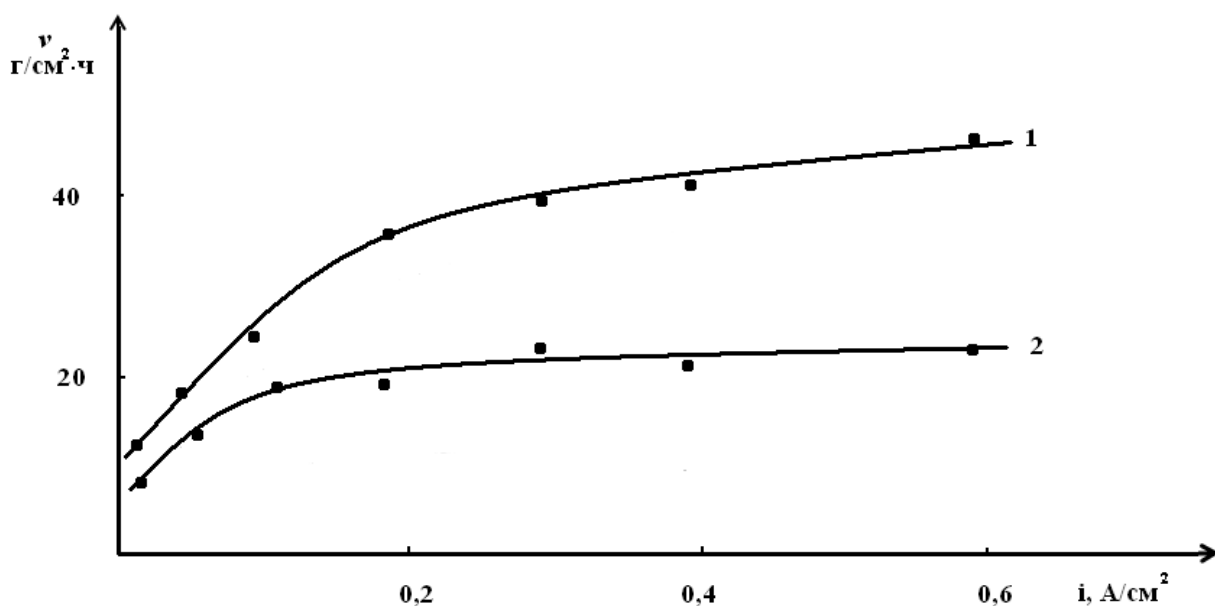


Рис. 8. Зависимость скорости коррозии стали-3 от плотности анодного тока в расплаве NaOH (1) и NaOH – KCl (2).  $T=773K$ .

Приведенные здесь соображения справедливы и для случая образования других оксидов –  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ . В стационарном состоянии скорость растворения металла лимитируется процессами (14) и (15) или, что то же самое, анодной полуреакцией



Как показано в первой главе при катодной поляризации в обезвоженных гидроксидных расплавах в результате восстановления ионов  $O_2^-$ ,  $O_2^{2-}$  происходит накопление ионов  $O^{2-}$  в приэлектродном слое и к повышению его основности. При повышении основности приэлектродного слоя создаются условия для увеличения скорости химической реакции (15) и анодной полуреакции (16), следовательно, суммарного коррозионного процесса. Согласно этой схеме, роль катодной поляризации сводится к обеспечению в приэлектродном слое достаточной концентрации  $O^{2-}$ , т.е. к повышению основности прикатодного слоя. Присутствующий в расплаве катодный деполяризатор расходуется по двум статьям. С одной стороны, он расходуется на образование ионов  $O^{2-}$  в катодном процессе, а другой – участвует в качестве окислителя в коррозионном процессе.

Причинно-следственные связи между отдельными явлениями, которые имеют место при смещении потенциала электрода от стационарного значения в отрицательном направлении, можно наглядно проиллюстрировать с использованием схемы, приведенной на рис. 9. Основой этой схемы является приближенная диаграмма  $E - pO^{2-}$  для системы железо-кислород, на которой сплошными линиями 1-3 выделены области устойчивости металла и его соединений при активности ионов  $FeO_2^{2-}$  равной 1. Пунктирные линии на диаграмме разграничивают аналогичные области при активности ионов  $FeO_2^{2-} = 10^{-3}, 10^{-6}, 10^{-9}$  моль/см<sup>3</sup>. На схеме также изображена линия 4, характеризующая изменение  $P[O^{2-}]^s$  на границе раздела за счет катодного восстановления ионов  $O_2^-$  и  $O_2^{2-}$ .

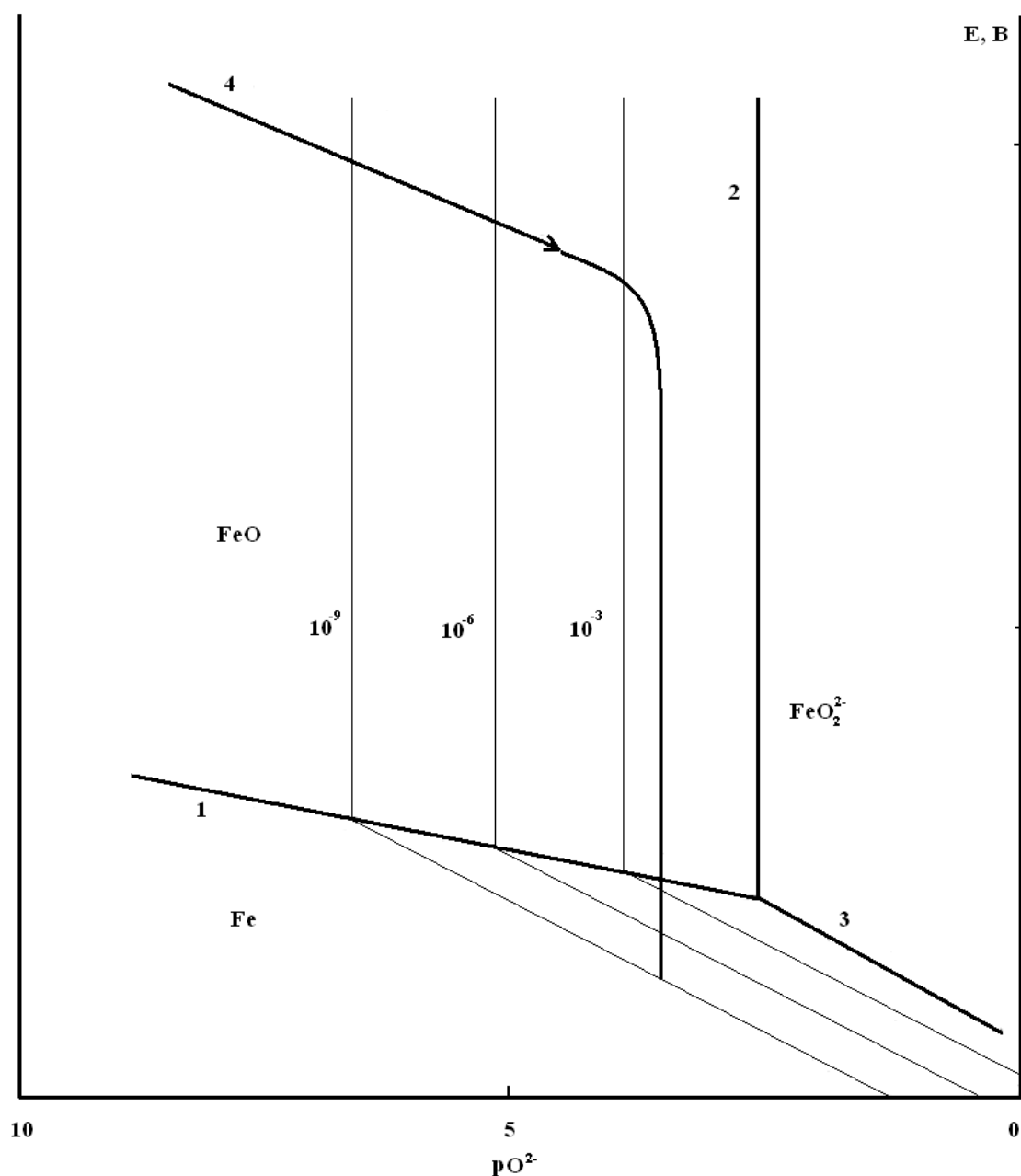


Рис. 9. Упрощенная диаграмма  $E - pO^2$  для системы железо – кислород

Как видно из рисунка при смещении потенциала в отрицательном направлении происходит повышение основности приэлектродного слоя (движение по стрелке вдоль линии 4) сопровождается переходом электрода в область с более высокой равновесной концентрацией ионов  $O_2^{2-}$  скорость растворения металла  $V_k$  можно представить как функцию градиента концентрации ионов  $FeO_2^{2-}$  или при отсутствии этих ионов в объеме

расплава как функцию их поверхностной концентрации

$$V_k = D/\delta [\text{FeO}_2^{2-}]_s$$

где  $D$  - коэффициент диффузии,  $\delta$  - толщина диффузионного слоя.

Поэтому при смещении потенциала в отрицательном направлении следует ожидать увеличение  $V_k$ . Повышение  $[\text{FeO}_2^{2-}]^s$  и  $V_k$  происходит до установления предельного тока, соответствующего восстановлению катодного деполяризатора. Чем выше концентрация ионов  $\text{O}_2^{2-}$  и  $\text{O}_2^-$  в объеме расплава, тем и соответственно ниже  $p[\text{O}^{2-}]^s$  в области предельного тока, тем более высоких значений должна достигать скорость катодного растворения металла.

При анодной поляризации железного электрода относительно стационарного потенциала протекает электрохимическая реакция окисления гидроксид ионов с образованием воды.

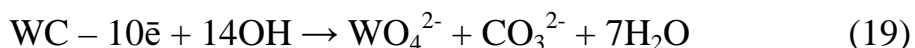


В свою очередь вода вступает в кислотно-основное взаимодействие с  $\text{O}^{2-}$  и повышает кислотность среды



Таким образом, смещение потенциала железа положительнее стационарного не ускоряет его разрушение  $V_k$ , что типично для пассивных электродов. Это и следует из наших экспериментальных результатов.

Совсем по-другому механизму происходит электрохимическое растворение твердого сплава. Стационарный потенциал карбида вольфрама отрицательнее потенциала кислородного электрода более чем на 1,0 В. Поэтому при поляризации электрода из карбида в анодную область относительно его стационарного потенциала происходит окисление по следующей электрохимической реакции



Продукты анодного окисления  $\text{WO}_4^{2-}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  (вольфрамат и карбонат натрия) хорошо растворимы в щелочном расплаве. Поэтому поверхность

твёрдого сплава не пассивируется и анодный процесс лимитируется процессами массопереноса. Таким образом, анодное растворение твёрдого сплава ВК-6 можно описать с помощью закономерностей диффузионной кинетики.

При поляризации электрода из твёрдого сплава в катодную область относительно стационарного потенциала происходит некоторое подавление анодной полуреакции и уменьшение скорости коррозии. На катоде образуется натрий:



Который в значительных количествах растворяется в щелочном расплаве с получением гидрида и оксида. В связи с дефицитом кислорода и более положительными электродными потенциалами Co, Ni, Cu по сравнению с W и WC металлические компоненты твёрдосплавной матрицы не подвергается окислению и вместе с алмазами образуют анодный шлак. При наличии над расплавом кислородсодержащей атмосферы в поверхностном слое происходит окисление растворённого натрия:



В случае неразделенных электродных пространств при участии реакционной воды регенерируется гидроксид:



Если пренебречь протеканием побочных реакций (электролиз воды, образование гидрида и пероксида натрия, взаимодействие Na и NaH с водой), то суммарный процесс описывается уравнением



Применение ионных расплавов позволяет осуществлять электрохимические процессы в интенсивных режимах (при высоких плотностях тока), однако в данном случае возможности интенсификации анодного разложения твёрдосплавной композиции в известной мере определяются образованием на катоде активного металла – натрия. Если скорость катодной реакции (20) превышает скорость химической реакции

(19) в поверхностном слое расплава, то концентрация растворённого натрия со временем достигает величины растворимости. При этом на катоде наблюдается появление жидкой фазы металлического натрия, который, всплывая на поверхность, окисляется воздухом со вспышками. Такой эффект является нежелательным, поэтому реальная интенсивность анодного процесса ограничена скоростью поглощения кислорода поверхностью электролита и зависит от величины этой поверхности и температуры. Действительно с повышением температуры существенно возрастает скорость окисления натрия, растворённого в щелочном расплаве.

## **2. Разработка процессов вскрытия отработанных катализаторов в щёлочно – солевом расплаве**

На основе проведённых термодинамических расчётов (отчёт за 2-этап) и с учетом доступности и стойкости гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов наиболее экономически выгодным является использования расплава гидроксида натрия в качестве реакционной среды для разработки экологически чистого технологического процесса переработки отработанных катализаторов нефтепереработки.

### **2.1. Предварительный фазовый и качественный элементарный анализ катализаторов**

Проведенный рентгенофазовый анализ на дифрактометре ДРОН-6 показал, что катализатор представляет собой аморфную фазу. Отжиг катализатора до 600°C не привел к переходу от аморфной фазы к кристаллической. Качественный элементный анализ на рентгенофлюорисцентном спектрометре Спектроскан МАКС – GV показал наличие элементов: никеля, молибдена, алюминия, небольших количеств серы, следов титана.

Рентгенофазовый анализ образцов катодных осадков (двойных карбидов вольфрама и металлов триады железа (железо, никель, кобальт)) проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6.0 на медном  $K_{\alpha}$  - излучении с длиной волны 1,54051Å. Съёмка велась в интервале углов  $\theta$  - 10÷90° с заданным шагом 0,3° в минуту при точности измерения углов дифракции 0,005 градуса. Для уточнения параметров решетки отдельные отражения были пересняты при скорости 0,03°/мин. Время экспозиции 1 сек.

Полученные рентгенограммы идентифицировали, используя картотеку эталонных образцов (PDWIN). Выявление фаз осуществлялось сравнением полученного ряда межплоскостных расстояний с табличными значениями электронной библиотеки PDWIN. Сопоставление (в пределах ошибки

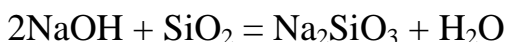
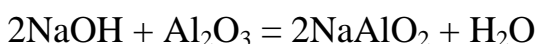
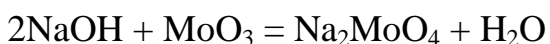
эксперимента) опытных и табличных значений межплоскостных расстояний и относительной интенсивности линий позволили однозначно идентифицировать полученную фазу [1-8] .

## **2.2. Разработка процесса вскрытия отработанных катализаторов в щелочно-солевом расплаве**

Существующая в настоящее время технология извлечения молибдена из отработанных катализаторов основана на испарении  $\text{MoO}_3$  при высокотемпературном нагреве катализатора. Степень извлечения молибдена в таком процессе составляет не более 60%. Содержащиеся в катализаторе ценные компоненты не извлекаются и не перерабатываются.

Нами предлагается принципиально новый подход к процессу переработки отработанных катализаторов и извлечения ценных компонентов. Суть предлагаемого нами способа заключается в том, что вскрытие отработанных молибденсодержащих катализаторов проводят в щелочно-солевом расплаве при 400-450°C.

Расплавленный гидроксид натрия взаимодействует с компонентами катализатора по следующим реакциям:



оксиды никеля и кобальта с расплавом щелочи не реагирует.

Если предположить, что весь катализатор состоит из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , то количество молей необходимой для вскрытия щелочи в два раза должно быть больше количества вещества  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В массовом отношении щелочи к катализатору 0,8 : 1,0.

Так как все соединения, образующиеся в результате взаимодействия щелочей с компонентами катализатора ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$ ) имеют температуру плавления выше 700°C то необходимо задавать избыток щелочи. При наличии избытка жидкой фазы (расплавленной



щелочи) реакция взаимодействия щелочи с катализатором протекает в диффузионном режиме.

Нами исследован процесс вскрытия катализатора при различных массовых соотношениях щелочи и катализатора от 1:1 до 3:1. при этом, чем больше избыток щелочи, тем лучше и быстрее вскрывается катализатор. Однако большой избыток щелочи не желателен не только с точки зрения перерасхода щелочи, но и для последующих стадий извлечения алюминия и молибдена.

Нами установлено, что введение в щелочи хлорида калия в количестве до 8÷10% масс. Повышает скорость растворения почти на порядок и сокращает время полного вскрытия до 2 часов. Увеличение температуры с 400°C до 500°C, также приводит к возрастанию скорости растворения. Однако выше 500°C, значительно возрастает упругость пара над расплавом гидроксида и происходит увеличение расхода щелочи.

Оптимальными параметрами вскрытия катализатора в щелочно-солевом расплаве является:

- Состав расплава NaOH-KCl (10 масс%).
- Соотношение массы расплава 1,5:1 к массе катализатора.
- Температура расплава 400-500°C.
- Время вскрытия – до 2,0 часов.

Наиболее подходящим контейнером для расплава является сталь 45. В гидроксидном расплаве сталь 45 покрывается пассивной пленкой из оксидов железа предотвращая ее разрушение (растворение).

### **3. Разработка процессов выщелачивания анодного шлама, полученного при электрохимическом окислении твёрдосплавной матрицы алмазного инструмента**

В процессе электролиза межэлектродное пространство заполняется металлсодержащим анодным шламом. Он представляет собой объемистую губчатую массу с включениями алмазов, причём металлическая фаза составляет до 20%(масс.). Шлам, полученный в результате анодной обработки алмазного инструмента, удобен для их селективного извлечения. Анодный шлам вскрывали выщелачиванием горячей дистиллированной водой в течение 3-4ч и после отделения нерастворенного остатка фильтрацией определяли составы раствора и осадка. Медь, железо, кобальт и никель определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе ААС-6800 и методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на приборе МАКС-GV, вольфрам-фотометрическим методом с применением в качестве восстановителя  $TiCl_3$  и рентгенофлуоресцентной спектроскопией. Содержание свободной щёлочи в растворе определяли титрованием. Для определения продолжительности полного выщелачивания была изучена кинетика растворения анодного шлама с соотношением Т:Ж=1:5 при 90°C (без перемешивания).

При продолжительности выщелачивания 75мин концентрация вольфрама в растворе составляет 7,5г/л, 105мин – 15,5г/л, 150мин – 18,5г/л, 210мин. – 18,42г/л, т.е. за 2,5-3,5ч. Солевая фаза шлама полностью переходит в раствор.

В табл. Приведен состав растворов (% (масс.)), полученных при выщелачивании шлама горячей воды ( $T=90^{\circ}C$ ), по сериям опытов 1-6.

Таблица 1

Состав растворов (% (масс.)), полученных при выщелачивании шлама горячей воды ( $T=90^{\circ}\text{C}$ ), по сериям опытов 1-6.

компонент	1	2	3	4	5	6
вольфрам	15,52	15,41	13,2	16,00	14,94	14,74
медь	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$
железо	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$
кобальт	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$	$8,8 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$
никель	$7,3 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$	$7,1 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$

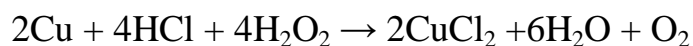
Таким образом, из металлических компонентов в раствор переходит лишь вольфрам – продукт анодного окисления WC. Остальные составляющие матрицы находятся в растворах на уровне примесей  $10^{-3} \div 10^{-4}$  % (мас.). Кроме этого, при  $T:Ж=1:3$  растворы, полученные при выщелачивании шлама, содержат до 15% NaOH.

Как показали результаты рентенофазового анализа, нерастворимая в воде часть шлама представляет собой смесь металлов Cu, Co, Ni, Fe и их оксидов с включением освобожденных из матрицы алмазов. Указанные металлы образуются в результате катодного восстановления ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  из расплава, куда они попадают при анодном окислении материала пропитки матрицы. Содержание нерастворимой части шлама составляет 5-20% (масс.), остальная-солевая часть, состоящая из вольфроматов и карбонатов натрия (калия), образующихся при анодном окислении WC и уносимого с твердой фазой электролита NaOH-KCl. Для извлечения алмаза сначала следует отделить катодный осадок с алмазами от водорастворимой части шлама, а затем разделить катодный осадок и алмазы.

От тонкодисперсных порошков (до  $\text{бм}^2/\text{г}$ ), в виде которых находятся в шламе металлы и их оксиды, алмазы могут быть отделены мокрой сепарацией на сетке в ванне с водой. Тонкие порошки проходят сквозь сетку, а на сетке остаются алмазы могут быть отделены мокрой сепарацией на сетке

в ванне с водой. Тонкие порошки проходят сквозь сетку, а на сетке остаются алмазы, подлежащие осветлению, т.е. очистке от прилипших к ним металлических частиц.

Для осветления алмазов их обрабатывали хлороводородной кислотой с давлением окислителя для растворения меди:



Из соображений экологической безопасности в качестве окислителя выбран пероксид водорода. После обработки алмазов смесью HCl и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (HCl-15-18, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – 27-31% (масс.) T=50-70°C) их промывали водой и высушивали. Рекуперированные алмазы могут быть вновь использованы для изготовления бурового или режущего инструмента.

#### **4. Разработка процессов выщелачивания плава, полученного вскрытием катализатора в щёлочно-солевом расплаве**

После вскрытия катализаторов проводим процесс выщелачивания плава. В емкость, где находился застывший плав заливали дистиллированной водой из расчета по массе от 1:5 до 1:3. При непрерывном перемешивании и нагреве до 90°C плав растворяется за 0,5 часа. В раствор переходит молибден в виде молибдата натрия, алюминий в виде тетрагидроксоалюмината натрия, хлориды натрия и калия. Раствор после выщелачивания плава содержит взвеси частиц черного цвета. рН раствора изменяется 12,3÷12,4 единиц. При отстаивании раствора выпадает осадок черного цвета. Для определения времени, необходимого для полного выщелачивания плава была изучена кинетика растворения плава при 90 °С.

В растворе контролировали изменение содержания молибдена. Пробы отбирали на одном и том же уровне раствора через определенные промежутки времени.

Соотношение масс Т:Ж=1:3. Эти исследования показали, что за 0,5 часа плав полностью растворяется.

## **Заключение**

В результате проведенных экспериментальных исследований были получены следующие результаты:

- Измерены параметры анодного растворения твердосплавной матрицы алмазного инструмента в щелочно-солевом расплаве.
- Получены результаты по подбору оптимальных условий вскрытия отработанных катализаторов в щелочно-солевом расплаве.
- Получены результаты по подбору оптимальных условий процесса выщелачивания анодного шлама, полученного при электрохимическом окислении твердосплавной матрицы алмазного инструмента.
- Получены результаты по подбору оптимальных условий процесса выщелачивания плава, полученного вскрытием катализатора в щелочно-солевом расплаве.
- Составлен научно-технический отчет.

Поставленные задачи на этапе 3 выполнены в полном объеме в установленный срок.

## **Список использованных источников**

1. Ковба Л.М. Рентгенография в неорганической химии.- М.-Химия, 1991.
2. Powder diffraction file. Philadelphia: ICPDS.- 1977.
3. Inorganic Index to the Powder Diffraction File. – ASTM, - 1969, - Philadelphia. – 344 p.
4. Блохин М.А. Физика рентгеновских лучей. М.: ГИТЛ, 1953. - 284 с.
5. Блохин М.А., Швейцер И.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. М.: Наука, 1982. - 432 с.
6. Плотников Р.И., Пшеничный Г.А. Флюоресцентный рентгенорадиометрический анализ. М.: Атомиздат, 1973.- 163 с.
7. Bertin Eugene P., Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis, Plenum Press, New York – London, 1970.
8. Физика твердого тела: Лабораторный практикум. В 2 т./Под ред. проф. А.Ф. Хохлова. Том 1. Методы получения твердых тел и исследования их структуры. М.: Высш. шк., 2001. - 364 с.