



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **129049** (13) **U**
(51) МПК (2018.01)
C25C 1/06 (2006.01)
C25B 1/00
C25B 7/00

МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

<p>(21) Номер заявки: u 2018 02072</p> <p>(22) Дата подання заявки: 28.02.2018</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 25.10.2018</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.10.2018, Бюл.№ 20</p>	<p>(72) Винахідник(и): Ляшок Лариса Василівна (UA), Тульський Геннадій Георгійович (UA), Османова Марина Павлівна (UA)</p> <p>(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ" НТУ "ХПІ", вул. Фрунзе, 21, м. Харків, 61002 (UA)</p>
--	--

(54) СПОСІБ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ПЕРЕРОБЛЕННЯ ВІДХОДІВ ТВЕРДИХ ВОЛЬФРАМ-КОБАЛЬТОВИХ СПЛАВІВ

(57) Реферат:

Спосіб перероблення відходів твердих вольфрам-кобальтових сплавів на основі карбиду вольфраму шляхом їх анодного розчинення в електроліті на основі хлоридної кислоти з використанням імпульсного струму. Анодне розчинення виконують на обертовому сферичному аноді з перфорованого сплаву ОРТА (оксидно-рутенієвий титановий анод), який повністю занурюють в електроліт. Вісь анода розташовують перпендикулярно відносно рівня розчину наступного складу (г/дм³): HCl-100-150. Анод обертають зі швидкістю 15-20 об./хв.. Потім на електролізер подають імпульсний струм зі співвідношенням імпульсів позитивного і негативного знаків 5:35 с. Розчинення проводять з додаванням електропровідної добавки KClO₃.

UA 129049 U

Корисна модель належить до гідрометалургії тугоплавких металів, зокрема, до перероблення вторинної сировини твердих сплавів на основі карбіду вольфраму і може бути використана для одержання їх сполук та чистих металів.

Відомий спосіб електрохімічного перероблення вторинної сировини вольфраму, що включає розчинення в 5-6 М нітратній кислоті з застосуванням імпульсного струму [1].

Спосіб характеризується доволі високою продуктивністю. Однак з екологічної точки зору він не відповідає сучасним вимогам, так як передбачає значне виділення оксидів азоту, а також потребує спеціального устаткування.

Також відомий спосіб [2], який був вибраний як найближчий аналог. Спосіб перероблення твердих сплавів включає анодне розчинення в електроліті на основі сульфатної або хлоридної кислот у режимі імпульсного струму при відношенні $n+/n- = 5:15$.

Недоліком даного способу є низький вихід по струму при анодному розчиненні в заданому режимі, що пояснюється утворенням оксидних плівок, які збільшують ємність подвійного електричного шару. Це суттєво знижує продуктивність процесу.

В основу корисної моделі поставлено задачу розробити спосіб переробки відходів твердих вольфрам-кобальтових сплавів з високою продуктивністю ($ВТа=90-99,9\%$) анодного розчинення, одержанням виходу за речовиною (оксиду вольфраму і порошку кобальту) 99%, оптимальною витратою реагентів і поліпшенням умов праці.

Поставлена задача вирішується тим, що згідно з корисною моделлю, спосіб перероблення відходів твердих вольфрам-кобальтових сплавів включає анодну поляризацію в електроліті ($г/дм^3$): HCl 90-100, при температурі 20-25 °С, при використанні сферичного обертового анода з перфорованого сплаву ОРТА (оксидно-рутенієвий титановий анод), який повністю занурюють в електроліт, при цьому вісь анода розташована перпендикулярно відносно рівня розчину. Анод обертають зі швидкістю 15-20 об./хв..., потім на електролізер подають імпульсний струм зі співвідношенням імпульсів негативного і позитивного знаків 5:35 с, оброблення проводять з додаванням електропровідної добавки у кількості 1-1,5 моль/ $дм^3$. У якості добавки застосовують бертолетову сіль. Анода густина струму 5-15 А/ $дм^2$.

Введення в електроліт хлорид іонів у вигляді хлоридної кислоти сприяє розчиненню кобальтової складової сплаву, а застосування обертового анода і імпульсного струму вирішує проблему з відшаруванням оксиду вольфраму з поверхні сплаву, що дає змогу безперервно проводити електроліз. Додавання електропровідної добавки зменшує опір електроліту, що дозволяє збільшити анодну густину струму.

Застосування запропонованого способу дозволяє інтенсифікувати процес електрохімічного перероблення відходів твердих вольфрам-кобальтових сплавів за рахунок розширення діапазону густин струму і збільшення виходу за струмом продуктів: оксиду вольфраму (WO_3) і порошку кобальту. Керувати фізико-хімічними властивостями одержаних продуктів можна шляхом варіювання режимів електролізу і складу електроліту. Отриманні порошки відокремлювали від розчину, відмивали у воді і аналізували на вміст складових методами рентгенофазного аналізу.

Одержано стехіометричний вольфрам (VI) оксид WO_3 і кобальт, з вмістом 99,9%. Зіставлений аналіз корисної моделі та найближчого аналога наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Параметр	Найближчий аналог	Корисна модель
Матеріал	WC-Co	WC-Co
Спосіб обробки	імпульсний	імпульсний
Склад електроліту, $г/дм^3$	HCl -50 H_2SO_4 -50	HCl 90-100 $KClO_3$ 40-50
Співвідношення $n+/n-$	0,1-0,5:0,5-2	3-5:30-35
Анодна густина струму А/ $дм^2$	1-5	5-15
ВТа, %	90,2	99,9
Обертовий анод	-	+
Швидкість обертів, об./хв...	-	15-20
Вихід продукту	-	WO_3 - стехіометричний Co-99,9 %

Приклад 1

Як анод використовували сплав ВК 15 (WC-85%). Обертовий сферичний ОРТА повністю занурили в електроліт, при цьому вісь анода розташовано перпендикулярно відносно рівня

розчину наступного складу (г/дм³): HCl-90-100, KClO₃ 40-50, анод обертали зі швидкістю 15-20 об./хв. На електролізер подавали імпульсний струм зі співвідношенням імпульсів позитивного і негативного знаків 3:30 с Анодна густина струму 5 А/дм² при температурі 20-25 °С. Як катод використовували титан. Вихід за струмом визначали, як відношення маси практично отриманих

5 порошоків до теоретично розрахованих в пробі, яка становила 99,7 %.

Приклад 2

Як анод використовували сплав ВК 15 (WC – 85 %). Обертний сферичний ОРТА повністю занурили в електроліт, при цьому вісь анода розташовано перпендикулярно відносно рівня розчину наступного складу (г/дм³): HCl-90-100, KClO₃ 40-50, анод обертали зі швидкістю 15-20 об./хв. На електролізер подавали імпульсний струм зі співвідношенням імпульсів позитивного і негативного знаків 5:35 с Анодна густина струму 10 А/дм² при температурі 20-25 °С. Як катод використовували титан. Вихід за струмом визначали, як відношення маси практично отриманих

10

Приклад 3

Як анод використовували сплав ВК 15 (WC-85 %). Обертний сферичний ОРТА повністю занурили в електроліт, при цьому вісь анода розташовано перпендикулярно відносно рівня розчину наступного складу (г/дм³): HCl-90-100, KClO₃ 40-50, анод обертали зі швидкістю 15-20 об./хв. На електролізер подавали імпульсний струм зі співвідношенням імпульсів позитивного і негативного знаків 7:40 с. Анодна густина струму 15 А/дм² при температурі 20-25 °С Як катод використовували титан. Вихід за струмом визначали, як відношення маси практично отриманих

15

20

Зіставлений аналіз прикладів процесу електрохімічного перероблення твердих вольфрам-кобальтових сплавів наведено в табл.2.

Таблиця 2

Параметр	Приклад 1	Приклад 2	Приклад 3
Склад електроліту, г/дм ³	HCl 90-100 KClO ₃ 40-50	HCl 90-100 KClO ₃ 40-50	HCl 90-100 KClO ₃ 40-50
Анодна густина струму, А/дм ²	5	10	15
Співвідношення п+/п-	30/3	35/5	40/7
ВТа, %	99,1	99,9	99,4

25

Перевагою способу, який заявляється, у порівнянні з найближчим аналогом та іншими відомими способами електрохімічного перероблення відходів вольфрам-кобальтових карбідних сплавів, є електрохімічна обробка відходів в електроліт (г/дм³): HCl 90-100, KClO₃ 40-50, за рахунок використання імпульсного електролізу з співвідношенням п+/п- 5:35 с, анодної густини

30

струму 10 А/дм² при температурі 20-25 °С, обертання анода зі швидкістю 15-20 об./хв. Наведені умови дозволяють інтенсифікувати процес перероблення відходів (ВТа=99,9 %) і одержувати кінцеві продукти у вигляді стехіометричного оксиду вольфраму і чистого порошку кобальту 99,9 %.

Джерела інформації:

1. ПАТЕНТ RU №2110590 від 10.05.1998

2. ПАТЕНТ №2189402 від 20.09.2002

35

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб перероблення відходів твердих вольфрам-кобальтових сплавів на основі карбіду вольфраму шляхом їх анодного розчинення в електроліті на основі хлоридної кислоти з використанням імпульсного струму, який **відрізняється** тим, що анодне розчинення виконують на обертному сферичному аноді з перфорованого сплаву ОРТА (оксидно-рутенієвий титановий анод), який повністю зануряють в електроліт, при цьому вісь анода розташовано перпендикулярно відносно рівня розчину наступного складу (г/дм³): HCl-100-150, анод обертають зі швидкістю 15-20 об./хв., потім на електролізер подають імпульсний струм зі співвідношенням імпульсів позитивного і негативного знаків 5:35 с, розчинення проводять з додаванням електропровідної добавки KClO₃.

40

45

Комп'ютерна верстка Л. Бурлак

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601