

**ИЗБИРАТЕЛЬНЫЙ СОСТАВ И УСЛОВИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО
РАСТВОРЕНИЯ МОЛИБДЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ****CHOSEN COMPOSITION AND REQUIREMENTS OF ELECTROCHEMICAL
SOLUTION OF MOLIBDEN MIXTURE**

Рузматов Икром

канд.химич. наук, доцент, Джизакский политехнический институт
Джизак, Узбекистан Телефон: +99894197 67 65

Норбутаева Каноат Пулатовна

ассистент, Джизакский политехнический институт
Джизак, Узбекистан Телефон: +99899 563 08 88

Ханимкулов Жамолиддин Асатулла угли

ассистент, Джизакский политехнический институт
Джизак, Узбекистан Телефон: +99899 563 08 88

Исследование не финансируется (информация о спонсорстве, грантах)

Укороченное название статьи (Runningtitle): электрохимическое растворение молибденовых соединений

Аннотация (Abstract)

при переработке молибдена методом порошковой металлургии возникают нерастворимые соединения молибдена, которые образуют спеки на поверхности никелевых лодочек (сплав Ni - 63 %, Mo - 27 %) [1, 2, 3, 4, 5]. Необходим поиск эффективной технологии очистки никелевых лодочек от молибденового спека, обеспечивающей их многократное использование и возвращение в производственный цикл металла, связанного в спеке.

Для решения этой задачи нами были применены электрохимические методы, т.е. условия электрохимического растворения молибденовых соединений (металлический молибден, сплав никель-молибден, спек молибдена и никель – молибденовая лодочка со спеком) в водном электролите молибденово-кислого аммония, дополнительно содержащее едкий калий [6, 7].

Разработана электрохимическая технология очистки Ni-Mo лодочек от молибденового спека, которая обеспечивает их многократное использование и получение из раствора дополнительного количества металла. Проведенные подсчеты показывают достаточно высокую селективность растворения молибдена и высокую экономическую эффективность предлагаемой технологии.

Ключевые слова (Keywords): молибден, электрохимический способ растворения, спек молибдена, сплав никель-молибден, плотность тока, селективное растворение.

Abstract:

When molybdenum is processed by powder metallurgy, insoluble molybdenum compounds arise, which form specs on the surface of nickel boats (Ni – 63 %, Mo – 27 % alloy). It is necessary to search for an effective technology for cleaning nickel boats from molybdenum cake, ensuring their repeated use and return to the production cycle of metal bound in the cake [1, 2, 3, 4, 5].

To solve this problem, we applied electrochemical methods, i.e. conditions for the electrochemical dissolution of molybdenum compounds (metallic molybdenum, nickel-molybdenum alloy, molybdenum cake and nickel-molybdenum boat with cake) in an aqueous electrolyte of molybdenum acid ammonium, additionally containing caustic potassium [6, 7]. An electrochemical technology has been developed for cleaning Ni-Mo boats from molybdenum cake, which ensures their repeated use and the receipt of an additional amount of metal from the solution. The calculations show a sufficiently high selectivity of dissolution of molybdenum and high economic efficiency of the proposed technology.

Keywords: molibden, electrochemical solution, molibden mixture, Ni-Mo alloy, current density, selective dissolution.

Цель (Object): изучить избирательный состав и условия электрохимического растворения молибденовых соединений

Введение (Introduction):

Тугоплавкие металлы (сплавы), в частности, молибден, вольфрам и их соединения находят широкое применение в электронике, аэрокосмическом, приборо- и машиностроении, химическом машиностроении и ряде других областей. Большие масштабы производства и потребления этих материалов в промышленности, их особые физико-механические свойства (тугоплавкость, жаропрочность, твердость) делают чрезвычайно актуальной задачу их обработки. Механическая обработка молибдена, вольфрама, вольфрам содержащих сплавов затруднительна, т.к. в этом случае необходимо использовать специальный режущий инструмент либо предварительно нагревать металл выше температуры перехода из хрупкого состояния в пластичное.

Альтернативой механообработке являются электрохимические методы формообразования, достоинствами которых являются высокая производительность, отсутствие напряжений и структурных изменений в поверхностном слое, отсутствие износа электрода-инструмента и т.д. Однако электрохимическая обработка обычно проводится в достаточно агрессивных в коррозионном отношении рабочих электролитах (растворы натриевой щелочи, нитратно-нитритные фторид содержащие среды). Кроме того, существующие в настоящее время технологии изготовления вольфрамовых спиралей ламп накаливания основываются на химическом и электрохимическом вытравливании молибдена из биметаллических молибден-вольфрамовых заготовок сложной конфигурации; при этом применяются высоко агрессивные смеси концентрированных серной и азотной кислот с добавкой перекиси

водорода. При использовании указанных рабочих сред возникают серьезные проблемы с эксплуатацией оборудования, а также экологические и социальные проблемы.

Повсеместная добыча молибдена в мире обусловлена, прежде всего, нуждами мировой металлургии. Этот металл выступает в качестве легирующего компонента для большинства коррозионностойких и жаропрочных сталей. Кроме того, он незаменим для придания металлу повышенных прочностных характеристик и повышения вязкости. Не обходятся без молибдена и производители электрических лампочек и высокотемпературных печей. Химическая промышленность применяет Мо и его соединения в качестве катализаторов химических реакций, пигментов для красителей и пр.

Еще одной сферой применения молибдена является медицина: чистый Мо помогает врачам диагностировать онкологические заболевания. Этот же элемент можно обнаружить в составе материала для зеркал мощных газодинамических лазеров.

Молибден нельзя назвать распространенным элементом, однако он присутствует в каждом человеческом организме. Более того, нехватка Мо в теле человека способна нарушить важнейшие биологические процессы, вызвав тем самым серьезные заболевания. Известно, что наибольшая концентрация молибдена присутствует в следующих продуктах: в молоке, печени, злаковых, бобовых, листовых овощах [1].

В металлургических производствах имеются отработанные кеки, шламы хвосты и ломы содержащие цветные и благородные металлы. Они являются техногенным сырьем для извлечения цветных и благородных металлов. Вовлечение в переработку такого металлсодержащего вторичного сырья (медный клинкер цинкового производства, лом свинца в аккумуляторном производстве, лом аффинажных ювелирных заводов и сплавы для зубных протезов, специальные припои и т.д.) - потенциальный источник дополнительного наращивания мощности производства цветных и драгоценных (благородных) металлов в металлургии Республики Узбекистан [2, 3, 4, 5, 6].

Разработка технологии электрохимического рафинирования подобных цветных и других ценных металлов из вторичного сырья является актуальной проблемой [7, 8]. Для разделения и извлечения цветных металлов предпочтение отдается гидрометаллургическому методу, в частности электрохимическому рафинированию.

Исследовано растворение медного клинкера, содержащего медь, цинк, кадмий, свинец, железо и благородные металлы. Растворение и выделение цветных металлов проведены из сухосульфотизированного сырья выщелачиванием 10-15 % раствора серной кислоты. В результате этого все цветные металлы переходят в раствор и благородные металлы концентрируются в кеке выщелачивания [9]. Из раствора по известным методам извлекали цветные металлы, а из кека – благородные металлы.

При восстановлении паромолибдата аммония в никелевых лодочках (сплав Ni - 63 %, Mo - 27 %) в водородной среде часть металла спекается и прилипает к внутренней поверхности лодочек.

При переработке молибдена методом порошковой металлургии возникают нерастворимые соединения молибдена, которые образуют спеки на поверхности никелевых лодочек (сплав Ni - 63 %, Mo - 27 %), прочно связанные с ней и не поддающиеся удалению, из-за чего никелевые лодочки не могут быть повторно

использованы и становятся отходом производства и до настоящего времени нет способа переработки таких вторичных металлов.

Необходим поиск эффективной технологии очистки никелевых лодочек от молибденового спека, обеспечивающей их многократное использование и возвращение в производственный цикл металла, связанного в спеке.

Из литературных данных известно, что селективный растворитель отсутствует при электрохимическом анодном растворении молибденового соединения с поверхности сплава никель-молибден [2-6].

Методы исследования

Для электрохимического исследования было представлено молибденосодержащее сырьё: металлический молибден, сплав никель-молибден, спек молибдена и никель – молибденовая лодочка со спеком.

Для растворения вышеуказанных образцов после многих поисков растворителя (нитрат калия, щелочной раствор щавелевой кислоты, едкий калий и др.) был подобран солевой электролит молибденовокислого аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Однако в этом растворе растворяются молибден, спек молибдена и сама никелевая лодочка. Для нахождения селективного растворителя и потенциала растворения компонентов был использован метод поляризационного измерения. Опыты проводились на небольших электродах, приготовленных соответственно из молибденовой, никелевой пластинки и корпуса никель-молибденовой лодочки при температуре 30 °С. Поляризующий ток подавался от потенциостата П-5827. Потенциал измерялся с помощью катодного вольтметра А4-МГ [3, 9].

Результаты и обсуждение

Анализ проведенных измерений показал, что в электролит необходимо добавлять пассивирующий компонент, не препятствующий растворению молибденового спека, но пассивирующий поверхность лодочки. Таким компонентом оказалось натриевая или калиевая щелочь. При введении в солевой электролит 50-100 г/л щелочи наблюдается резкое изменение во взаимном расположении поляризационных кривых по диапазону потенциалов (рис. 1).

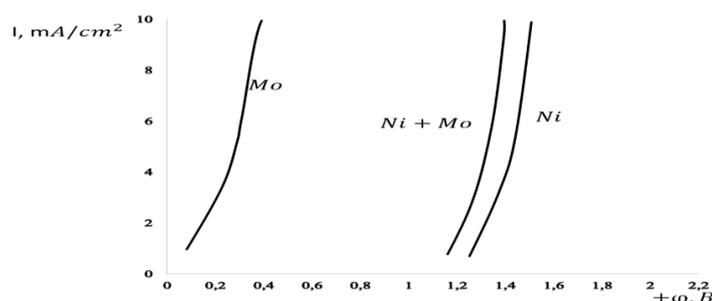


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые растворения молибдена, никеля и сплава молибден-никель в щелочном электролите. Температура 30 °С.

Исходя из этого, для очистки никелевых лодочек нами предлагается следующий состав электролита (г/л): молибденово-кислый аммоний – 20-30, едкий калий – 50-100. В таком электролите металлический молибден остаётся в области потенциалов, когда не достигается пассивация его поверхности, а сплав Ni - Mo и металлический никель пассивируется, т.е. молибденовый спек растворяется, а сама лодочка не растворяется. Экспериментально был установлен режим электролиза. Процесс анодного растворения ведут при плотности тока 80 - 120 а/дм², напряжении 5 - 6 В, температуре электролита 35 – 55 °С, рН - 9-10. Данный состав электролита и условия электролиза были использованы для анодного растворения молибдена, а также других соединений и сплавов, таких, как молибден, молибден-рений, спек молибдена-никель-молибденовая лодочка со спеком и никель-молибденовый сплав (см. табл. 1).

Из таблицы следует, что в щелочном электролите молибдена молибденовый спек растворяется, а сама лодочка остаётся в сохранности. Для проведения опытов по очистке никель-молибденовых лодочек со спеком была сконструирована специальная ванна. Выход по току составляет 55-65 %.

Таблица 1. Электрохимическое растворение соединений молибден, молибден-рений, спек молибдена-никель-молибденовая лодочка со спеком и никель-молибденовый сплав. Скорость анодного растворения соединений молибдена. Плотность тока 60 А/м², температура – 25 °С, время – 2 часа.

№ п/п	Соединение молибдена	Состав растворителя			
		(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ *4H ₂ O		(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ *KOH	
		Растворено, г	Скорость растворения, мг/см ² час	Растворено, г	Скорость растворения, мг/см ² час
1	Молибден Мо	0,155	12,88	0,833	69,4
2	Mo-Re	0,4372	36,40	0,978	81,53
3	Ni-Mo лодочка со спеком	0,206	17,15	0,744	62,03
4	Спек Мо	0,139	11,52	0,821	69,23
5	Сплав Ni-Mo	0,0064	0,53	0,0002	0,018

После установления состава электролита и режима электролиза мы приступили к очистке никелевых лодочек от молибденового спека. Поверхность спека в лодочке малого размера была равна 1 дм², а количество спека не превышало 400 г. При плотности тока 100 А/дм² минимальное время очистки составляло 6,7 часа, а при плотности тока 30 А/дм² соответственно сутки.

Для проведения опытов была разработана специальная конструкция электролизёра и катода в целом из нержавеющей стали, снабженная охлаждающим устройством, перфорированная стальной подставкой для лодочек (анодов), которые подсоединялись с анодной клеммой выпрямителя ВАКР-3200/24 и пластиночным катодом с вертикальным стержнем токопроводом. Между поверхностью спека (анод) и катодом была установлена перфорированная поливиниловая пластина, предохраняющая от короткого замыкания. Все лодочки ставятся на анодную решетку с промежуточным

расстоянием 1,5-2 см, которая подсоединена стальным токопроводом. Объем электролита – 170 л. Высота решетки над дном ванны составляет около 75 мм с выпрямителем. Образовавшийся шлак накапливается на наклонном днище ванны и по накоплению выводится. Установлено, что в процессе анодного растворения молибдена в электролите содержание молибдена повышается до 300-400 г/л в пересчете на металл. Содержание щелочи по ходу электролиза необходимо корректировать и поддерживать на уровне 50-100 г/л. Расход щелочи на 1 кг молибдена составляет 1,17-1,80 кг вследствие образования над зеркалом электролита. При таких условиях электролиза, считая, что в каждой ванне имеется 400 г молибденового спека, можно получить насыщенные растворы 350 г/л за трое суток. Полученные в процессе анодного растворения спека молибденсодержащие растворы направляют на гидрометаллургический передел для извлечения солей молибдена.

Заключение

Разработана электрохимическая технология очистки никелевых лодочек от молибденового спека, обеспечивающей их многократное использование и возвращение в производственный цикл металла, связанного в спеке. Проведенные подсчеты показывают достаточно высокую селективность растворения молибдена и высокую экономическую эффективность предлагаемой технологии.

Благодарности

Авторы выражают глубокую благодарность д.х.н., профессору Ишанходжаеву С. за ценные советы при подготовке статьи.

Список литературы (References):

1. Kozlova N.V. Elektrokhimicheskoe rastvorenie molibdena, volframa i splyavov na ix osnove v vodnix i vodno-organicheskix rastvorax elektrolitov: Avtoref. kand. tehn. nauk. Ivanovo, 2003.- 18 s.
2. Ziyadullayev A.Sh., Ishankhodjayev S. Izuchenie zakonornostey videleniya svetnix i blagorodnix metallov elektrokhimicheskim metodom. Vestnik Tash GTU, 2006, no. 2, pp. 118-121.
3. Ishankhodjayev S., Guro V.P., Ibragimov A.M., Ganiyeva G. Obogashenie i pererabotka mednogo klinkera sinkovogo zavoda AGMK. Uzbekskiy khemicheskij junnal, 2005, no. 2, pp. 38-42.
4. N.G. Kravchenko, A.G. Maslennikov, A.A. Shiryaev. The formation of nanoclusters in nitric acid solutions containing molybdenum and zirconium (IV) // Proceedings of the Seventh European summer school on supramolecular, intermolecular, interaggregate interactions and separation chemistry, July 20-23, 2012, Moscow.
5. Yaprinseva O.A, Kolosnitsin V.S., Yasik N.A., Krasnogorskaya N.N. Anodnoe rastvorenie molibdena i volframa v rastvore sulfata natriya. Jurnal prikladnoy khimii. 2002, tom 75, no. 4. pp. 678 - 679.
6. Vasko L. Elektrokimiya molibdena i volframa [Electrochemistry of Molybden and Tungsten]. – Kiev, Nauko va dumka, 1977. 152 p.

7. Siganov G.A., Ishankhodjayev S. Anodnoe rastvorenie molibdena v rastvore azotno-kislogo ammoniya v prisutstvii perekisi vodoroda. Dokladi AN Uzbekistana, 1973, no. 4, pp. 30-32.
8. Ishankhodjayev S., Artikbayev T.D., Chernilovskaya A.I., Cherniy T.A. V sbornike nauchnix trudov «Himiya i himicheskaya tehnologiya redkix i svetnix metallov» [Collection of scientific works «Chemistry and chemical technology of rare and non-ferrous metals»], Tashkent, Fan, 1974, pp. 123-126.
9. Ishankhodjayev S., Ziyadullayev A.Sh., Rakhmatova N. Electrokhimicheskoe rastvorenie soedineniy molibdena. Vestnik TashGTU, 2007, no. 1, pp. 149-152.