

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

УДК 669.2+669.018

На правах рукописи

БАЙКОНУРОВ ЕРДЕН ГАЛЫМОВИЧ

**Поведение компонентов жаропрочных сплавов при электрохимической
переработке вторичного металлосодержащего сырья**

6D070900 – Metallurgia

Диссертация на соискание степени
доктора философии (PhD)

Научные консультанты:
канд. техн. наук, Усольцева Г.А.,
КазНИТУ имени К.И. Сатпаева,
Республика Казахстан
канд. техн. наук., доцент
Чернышова О.В.,
Московский технологический
университет, Российская Федерация

Республика Казахстан
Алматы, 2018

СОДЕРЖАНИЕ

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ	4
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	5
ВВЕДЕНИЕ	6
1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ ВТОРИЧНЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ	13
1.1 Общие сведения о жаропрочных сплавах	13
1.2 Жаропрочные сплавы на никелевой основе	16
1.3 Методы переработки вторичных жаропрочных сплавов	21
1.3.1 Прямые пирометаллургические методы переработки вторичных жаропрочных сплавов	21
1.3.2 Окислительно-термические методы переработки вторичных жаропрочных сплавов	24
1.3.3 Гидрометаллургические и электрохимические методы переработки вторичных жаропрочных сплавов	24
Выводы по 1 разделу	37
2 МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ	39
2.1 Исходные вещества и материалы	39
2.2 Приборы и оборудование	42
2.3 Методы анализа и исследований	45
2.3.1 Фотометрическое определение рения с диметилглиоксимом	45
2.3.2 Фотометрическое определение никеля с диметилглиоксимом	46
2.3.3 Методика выполнения потенциодинамических исследований с использованием потенциостата марки РС14/750/ZRA	47
2.3.4 Методика выполнения исследований на электрохимическом комплексе "ЭХК-1012"	51
2.3.5 Прочие методы исследований	53
2.4 Элементный и рентгенофазовый анализ состава сплава ЖС32-ВИ	53
Выводы по 2 разделу	56
3 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО РАСТВОРЕНИЯ ЖАРОПРОЧНОГО СПЛАВА ЖС32-ВИ	57
Выводы по 3 разделу	66
4 ПОИСК НАЧАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЖАРОПРОЧНОГО СПЛАВА ЖС32-ВИ	68
4.1 Потенциодинамические исследования электрохимического растворения сплава ЖС32-ВИ при использовании в качестве электролита соляной кислоты	68
4.2 Потенциодинамические исследования электрохимического растворения сплава ЖС32-ВИ при использовании в качестве электролита серной кислоты	70
4.3 Выбор электролита для проведения электрохимической переработки сплава ЖС32-ВИ	72

	Выводы по 4 разделу	74
5	ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ЖАРОПРОЧНОГО НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА ЖС32-ВИ	75
5.1	Электрохимическая переработка жаропрочного никелевого сплава ЖС32-ВИ при использовании солянокислого электролита	75
5.2	Электрохимическая переработка жаропрочного никелевого сплава ЖС32-ВИ при использовании сернокислого электролита	81
5.3	Электрохимическая переработка жаропрочного никелевого сплава ЖС32-ВИ при использовании азотнокислого электролита	87
5.4	Электрохимическая переработка жаропрочного никелевого сплава ЖС32-ВИ при использовании кислотных электролитов с добавкой в них органических кислот	96
	Выводы по 5 разделу	108
6	БАЛАНСОВЫЕ ОПЫТЫ И ПРИМЕРНАЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПЕРЕРАБОТКИ ОТРАБОТАННОГО СПЛАВА ЖС32-ВИ	109
	Выводы по 6 разделу	115
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	117
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	122
	ПРИЛОЖЕНИЕ А	130
	ПРИЛОЖЕНИЕ Б	132
	ПРИЛОЖЕНИЕ В	134
	ПРИЛОЖЕНИЕ Г	136

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей диссертации использованы ссылки на следующие стандарты:
СТ РК ГОСТ Р 15.011- 2005– Патентные исследования.

ГОСТ 15.01-82 – Система разработки и постановки продукции на производство. Порядок проведения патентных исследований.

ГОСТ 8.326-89 ГСИ – Метрологическая аттестация средств измерения.

ГОСТ 8.315-97 – Стандартные образцы состава и свойств вещества и материалов.

ГОСТ 7.32-2001 – Отчет о научно-исследовательской работе. Структура и правила оформления.

ГОСТ 7.12-93 – Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая запись. Сокращение слов на русском языке. Общие требования и правила.

ТУ 1-92-177-91 – Литые прутковые (шихтовые) заготовки. Сплав ЖС32-ВИ.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

- T – абсолютная температура, К;
V – объем раствора, дм³;
τ – продолжительность процесса, мин;
φ – электродный потенциал, В;
pH – водородный показатель;
Q – выход мелкой фракций, %;
V_т – выход по току, %;
ПАВ – поверхностно-активные вещества;
ЖС32-ВИ – марка жаропрочного сплава на никелевой основе с монокристаллической структурой и интерметаллидным упрочнением;
ВИАМ – Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов;
АРМАК – Авиационный регистр Межгосударственного авиационного комитета;
ГТД – газотурбинный двигатель;
ЖНС – жаропрочный никелевый сплав;
КазНИТУ – Казахский национальный исследовательский технический университет;
ККСОН МОН РК – Комитет по контролю в сфере образования и науки Министерства образования и науки Республики Казахстан;
РФ – Российская Федерация;
РК – Республика Казахстан;
ТПУ-фазы – топологические плотноупакованные фазы;
ТАА – триалкиламин;
об. % – объемные проценты;
масс. % – массовые проценты;
пром. воды – промывные воды;
НДС – налог на добавочную стоимость.

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы. Диссертационная работа посвящена изучению процесса анодного растворения отработанного жаропрочного никелевого сплава ЖС32-ВИ и поведения компонентов этого сплава при электрохимической переработке с использованием кислотных реагентов.

Оценка современного состояния решаемой научной или научно-технологической проблемы (задачи)

В последние годы в связи с развитием различных областей техники широкое применение, как особый вид конструкционных материалов, получили жаропрочные сплавы, не теряющие своих свойств в течение длительного времени в условиях высоких температур и сложноплавленного состояния. В настоящее время такие сплавы производятся на алюминиевой, титановой, железной, медной, кобальтовой и никелевой основах. Их многообразие связано с условиями применения и интервалом рабочих температур.

Особое значение имеют жаропрочные сплавы на никелевой основе, в состав которых входят редкие и рассеянные элементы: рений, вольфрам, молибден и тантал. Такие сплавы широко применяются в авиационно-космической отрасли, атомной и теплоэнергетике, машиностроении и нефтехимии. Они используются как конструкционный материал для деталей двигателей внутреннего сгорания, паровых и газовых турбин, реактивных двигателей, атомно-энергетических установок и так далее [1].

К наиболее экономически значимым можно отнести отходы жаропрочных никелевых сплавов ЖС32, для которых типичным является состав, %: Ni ~60, W, Co 5-10; Re, Ta 2-4; Nb1,5-2; Mo, Cr, Al до 5. Один из ярких представителей этого ряда – сплав ЖС32-ВИ – серийно изготавливается в ВИАМ, в том числе с использованием до 100 % отходов, на сертифицированном АРМАК производственном участке, оборудованном современным автоматизированным плавильным, аналитическим и испытательным оборудованием, под контролем военной приемки. По стабильности химического состава, чистоте по примесям, качеству поверхности заготовок и свойствам сплав ЖС32-ВИ полностью соответствует ТУ 1-92-177-91 и уровню требований мировых стандартов. Сплав ЖС32-ВИ может серийно использоваться как свежеразлитый сплав на моторостроительных заводах для изготовления рабочих лопаток турбин ГТД различного назначения [2, 3].

Последние годы особое внимание уделяется улучшению существующих серийных жаропрочных сплавов методом модифицирования и рафинирования некоторыми химически активными элементами, а именно: иттрием, церием, рением, и т.д. Важно отметить, что повышение эксплуатационных свойств жаропрочных никелевых сплавов возможно на основе лишь правильного подбора и использования указанных редких элементов. В конце 80-х годов XX в. было установлено, что из всех легирующих элементов рений наиболее эффективно повышает длительную прочность жаропрочных никелевых сплавов. Причем ЖНС последних поколений, содержащие 5- 9 % Re способны

сохранять свои рабочие характеристики при температурах до 1700-1800 °С [4].

Существующие на сегодняшний день технологии переработки отходов жаропрочных никелевых сплавов можно условно разделить на 4 группы:

- прямая пирометаллургическая переработка отходов жаропрочных сплавов на никелевой основе [5];

- окислительно-термические технологии (основа – пирометаллургическая обработка сырья с целью перевода компонентов сплава, в том числе рения, в водорастворимую форму с дальнейшим разделением металлов гидрометаллургическими способами) [6, 7];

- гидрохимические технологии (основа – прямое выщелачивание) [8, 9];

- электрохимические технологии (основа – электрохимическое окисление и растворение компонентов сплавов, в том числе рения) [10, 11].

Из перечня указанных направлений переработки отходов никельсодержащих сплавов, легированных редкими и рассеянными элементами, и, в частности, рением, в последние годы все большее применение находят электрохимические методы.

Основание и исходные данные для разработки темы

Сейчас в мире накопилось большое количество жаропрочных никелевых сплавов, срок службы которых истек. Высокая стоимость никелевых жаропрочных сплавов, содержащих дорогостоящие металлы (рений, тантал, кобальт и др.), потребовала решить задачу рациональной и комплексной переработки данных материалов. Поэтому основанием для разработки темы является поиск способов переработки подобных отработанных сплавов. Кроме того, необходимо принять во внимание заинтересованность ученых Республики Казахстан в решении указанной проблемы. В качестве исходных данных выбраны: материал для переработки – отработанный жаропрочный сплав на никелевой основе марки ЖС32-ВИ с содержанием никеля 60,05 масс. %; метод переработки – электрохимический; электролиты – кислотные.

Обоснование необходимости проведения научно-исследовательской работы

Необходимость выполнения настоящей научно-исследовательской работы продиктована намеченным мероприятиям Государственной Программы индустриально-инновационного развития Республики Казахстан на 2015-2019 годы. В частности, в Программе сказано, что в числе ключевых проблем сектора цветной металлургии находится "...истощение запасов богатых и легкодоступных руд цветных металлов и сложность обогащения из-за многокомпонентности минеральных составов...", в перечне задач Программы значатся: "...расширение существующего производства и освоение выпуска новой продукции из базовых металлов для смежных секторов; сокращение объемов импорта металлопродукции за счет развития отечественного конкурентоспособного производства..."[12]. В связи с этим переработка отработанных жаропрочных сплавов может явиться источником для получения цветных и редких металлов, а получаемая в результате такой переработки продукция может позволить создать новое конкурентоспособное производство.

Исходя из химического состава выбранного для исследований сплава марки ЖС32-ВИ, следует, что накопленные отходы подобных сплавов необходимо перерабатывать с извлечением цветных и редких металлов, причем особое внимание необходимо уделить извлечению элементов: Re, Ta, Mo, W и Nb.

Сведения о планируемом научно-техническом уровне разработки, о патентных исследованиях и выводы из них

В ходе исследований планировалось изучение процесса анодного растворения отработанного жаропрочного никелевого сплава ЖС32-ВИ и установление поведения компонентов этого сплава при электрохимической переработке с использованием кислотных реагентов. Уровень исследований соответствует современным требованиям: использованы современные методы исследований и анализа, произведена обработка результатов исследований, соответствующая основным законам электрохимии и гидрометаллургии, использована современная программа термодинамических расчетов HSC Chemistry 5.11 компании Outokumpu Technology Engineering HSC Chemistry 5.11 компании Outokumpu Technology Engineering Research Research. Уровень исследований подтвержден научными публикациями по теме исследований.

Патентные исследования выполнены в соответствии с СТ РК ГОСТ Р 15.011-2005 – Патентные исследования. В результате выполненных патентных исследований сделаны следующие выводы:

- выбранный объект (отработанный жаропрочный сплав ЖС32-ВИ) и предмет (продукты электрохимической переработки отработанного сплава ЖС32-ВИ) исследований является перспективными и наиболее представительными для изучения;

- выбранные методы исследований позволяют достоверно и в полном объеме отразить получаемые результаты;

- выбранный метод переработки (электрохимический) может явиться наиболее перспективным для создания комбинированной технологии переработки жаропрочных сплавов на никелевой основе. Результаты патентных исследований в полном объеме отражены в 1 разделе настоящей диссертационной работы в виде аналитического обзора литературы.

Сведения о метрологическом обеспечении диссертации

Все результаты, полученные в работе, либо основываются на известных теоретических сведениях, либо доказаны и подкреплены применением современных физико-химических и электрохимических методов анализа и исследований.

Аналитическое оборудование и приборы, применяемые в ходе исследований имеют необходимое метрологическое обеспечение.

Актуальность исследований

В настоящее время одной из важнейших задач металлургии, химии и химической технологии является рациональное и эффективное использование вторичных ресурсов, которые образуются и накапливаются практически во всех сферах деятельности человека. Среди вторичных ресурсов особое место давно занимают отходы и лом редких и цветных металлов и сплавов, объем которых

постоянно растет и исчисляется уже сотнями тысяч тонн в год. Кроме того, природные рудные источники металлов постепенно вырабатываются и переработка вторичного сырья становится все более востребованной. Ввиду перечисленного, возникает две проблемы:

- решение экологических задач, связанных с переработкой и утилизацией металлосодержащих отходов и лома;
- возвращение в технологическую цепочку и получение новой металлургической продукции, содержащей цветные и редкие металлы.

Проблемы рационального и комплексного использования вторичных сырьевых ресурсов приобретают все большее значение, актуальность и перспективность в общем балансе производства металлов как в мире, так и в Республике Казахстан. В частности, газотурбинные двигатели, лопатки которых выполнены из никелевых жаропрочных сплавов, используются не только в авиации, но и на теплоэлектростанциях, которые являются основными производителями электроэнергии в РК. Небольшое количество отработанных жаропрочных никелевых сплавов образуется за счет износа отдельных деталей двигателей внутреннего сгорания автомобильного транспорта. Кроме того, отходы жаропрочных сплавов накапливаются на космодроме "Байконур", причем их количество растет год от года.

На основании вышесказанного следует, что выбор направления исследований настоящей диссертационной работы является актуальным, а результаты, полученные в ходе работы, имеют научную и практическую значимость, поскольку посвящены изучению поведения компонентов жаропрочного сплава при его анодном растворении, что позволит создать перспективную технологию переработки отходов жаропрочных никелевых сплавов.

Цель работы – изучение поведения компонентов жаропрочных сплавов и изучение состава получаемых продуктов при электрохимической переработке жаропрочных сплавов на никелевой основе.

Задачи исследования, их место в выполнении научно-исследовательской работы в целом

К числу основных задач исследований относятся:

- теоретическое и термодинамическое обоснование возможности и перспектив электрохимической переработки жаропрочных сплавов на никелевой основе;
- выбор методов исследований и анализа получаемых продуктов;
- изучение влияния технологических факторов на процесс электрохимической переработки жаропрочных сплавов;
- выявление поведения компонентов жаропрочных сплавов при их электрохимической переработке;
- изучение физико-химических свойств продуктов электрохимической переработки;
- разработка технологии переработки вторичных жаропрочных сплавов на основе электрохимических процессов.

Каждая отдельная задача, решаемая в настоящей диссертационной работе, логически связана с остальными и нацелена на достижение общей цели, которой посвящена работа.

Научная новизна полученных результатов

Установлена возможность получения электролитического никельсодержащего порошка прогнозируемого состава и дисперсности, основанная на выборе режима анодного растворения, природе электролита и применении органического поверхностно-активного поляризующего соединения – сульфосалициловой кислоты – в качестве добавки к электролиту, способствующей образованию множества центров кристаллизации и тем самым увеличению дисперсности получаемого порошка, что связано со свойством сульфосалициловой кислоты экранировать поверхность образованных кристаллов и вызывать необходимость создания новых центров кристаллизации.

Новые научные результаты

При выполнении диссертационной работы были получены следующие новые научные результаты:

– показано поведение компонентов жаропрочного сплава в зависимости от режимов и выбора природы электролита: в анодном шламе концентрируются в основном редкие элементы, а никель, кобальт, рений и алюминий распределяются между электролитом и катодным осадком;

– установлено, что в зависимости от выбора режима анодного растворения и природы электролита можно получить катодные осадки различного качества:

а) из сернокислого электролита - никельсодержащий порошок с содержанием никеля около 95 %;

б) из азотнокислого электролита - никельсодержащий порошок составов $Ni:Re:Co:Al = 3:1:1:1$ и $Ni:Re:Co:Al = 10:1:1:1$;

в) из солянокислого электролита - никельсодержащий порошок состава $Ni:Co:Al = 4:1:1$;

– на основании выполненных гальваностатических исследований установлена возможность варьирования состава получаемого катодного осадка при анодном растворении жаропрочного никельсодержащего сплава в азотнокислом электролите;

– установлено влияние сульфосалициловой кислоты на дисперсность получаемого никельсодержащего порошка, в частности, добавка ее в электролит в количестве 10 г/л увеличивает выход мелкой фракции порошка (менее 0,1 мкм) до 99,5-99,7 %.

Объектами исследования являются образцы жаропрочного никелевого сплава ЖС32-ВИ и продукты электрохимической переработки указанного сплава: электролиты, катодные осадки и анодный шлак. Сплав ЖС32-ВИ является ярким представителем группы жаропрочных никелевых сплавов, так как в нем содержатся практически все легирующие элементы, входящие в состав других сплавов, кроме того, в его состав входит рений, относящийся к стратегическим для Республики Казахстан металлам.

Предметом исследования являются анодное растворение жаропрочного никелевого сплава ЖС32-ВИ, катодное осаждение металлов, входящих в состав получаемого электролита, а также состав и некоторые физико-химические свойства получаемых продуктов электрохимической переработки.

Методологическая база исследований

К числу основных методов исследования и анализа, применяемых при выполнении диссертационной работы, относятся:

– расчет термодинамических характеристик (изобарно-изотермический потенциал и константа равновесия) возможных реакций химического растворения компонентов сплава ЖС32-ВИ в растворах минеральных кислот выполняли с помощью программы термодинамических расчетов HSC Chemistry 5.11 компании Outokumpu Technology Engineering HSC Chemistry 5.11 компании Outokumpu Technology Engineering Research Research;

– потенциодинамические исследования электрохимического растворения сплава ЖС32-ВИ проводили с использованием потенциостата марки PCI4/750/ZRA в потенциодинамическом режиме с охватом анодной и катодной областей потенциала (от минус 2,0 до +3,0 В) с настройкой автоматической регистрации тока;

– электрохимическое растворение проводили с использованием электрохимического технологического комплекса ЭХК-1012 (разработан ООО ИП "Тетран"), использующем некомпенсационный способ измерения потенциала;

– элементный анализ проводили с использованием ICP масс-спектрометра для изотопного и элементного анализа ELAN DRC-e (Perkin Elmer, Канада);

– определение размеров частиц методом измерения динамического светорассеяния выполняли на анализаторе размера субмикронных частиц и дзета-потенциала Delsa™ Nano, PN A54412AA;

– рентгеновские исследования порошков – на дифрактометре Shimadzu XDR 6000 (излучение $\text{CuK}\alpha$, вращение образца, непрерывный (1 град/мин), пошаговый (шаг 0,02°, экспозиция 10с) режимы в интервале углов 2Θ 10-90.

Практическая значимость работы – создание электрохимической технологии переработки отходов жаропрочного никелевого сплава ЖС32-ВИ с получением никель-кобальтового порошка, легированного рением, который может быть использован для получения ряда композиционных материалов с улучшенными физико-механическими свойствами.

Положения, выносимые на защиту

На защиту диссертационной работы выносятся следующие положения:

– результаты термодинамического анализа вероятности электрохимической переработки жаропрочных сплавов на никелевой основе;

– обоснование выбора объекта исследований, реагентов, методов исследований и анализа получаемых продуктов;

– результаты изучения влияния технологических факторов на процесс электрохимической переработки выбранного жаропрочного сплава ЖС32-ВИ;

– экспериментальное обоснование поведения компонентов жаропрочного

сплава ЖС32-ВИ при его электрохимической переработке;

– результаты изучения физико-химических свойств продуктов электрохимической переработки жаропрочного сплава ЖС32-ВИ;

– результаты балансовых экспериментов по электрохимической переработке вторичного жаропрочного сплава ЖС32-ВИ на основе электрохимических процессов.

Работа выполнялась на кафедре «Металлургические процессы, теплотехника и технология специальных материалов» КазНИТУ им. К.И. Сатпаева и на кафедре «Химия и технология редких и рассеянных элементов им. К.А. Большакова» Московского технологического университета (г. Москва, Российская Федерация).

Личный вклад автора

Автору принадлежит решающая роль в постановке задач исследований, осуществлении экспериментальных работ, обработке данных и обобщении полученных результатов.

Связь работы с государственными программами и научно-исследовательскими работами

Исследования проводились в рамках Бюджетной программы 055 «Научная и (или) научно-техническая деятельность», подпрограммы 100 «Программно-целевое финансирование» (приоритет «Фундаментальные исследования в области естественных наук», подприоритет «Фундаментальные основы процессов, базирующихся на электрохимических процессах») на 2015-2017 г.г.

Апробация работы

Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на 4 международных конференциях, в их числе XIV международный конгресс "Машины. Технологии. Материалы"(Болгария, 2017 г.), X Конгресс обогатителей стран СНГ (РФ, 2015 г.), VIII Всероссийская (с международным участием) научная конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (РФ, 2016 г.) и Международные Сатпаевские чтения «Конкурентоспособность технической науки и образования» (РК, 2016 г.).

Публикации

По результатам работы опубликовано 9 научных трудов, из них 4 доклада на конференциях, 1 статья в журналах, цитируемых по базе Scopus, 3 статьи в журналах, рекомендуемых ККСОН МОН РК.

Структура и объем диссертации

В состав диссертационной работы входят следующие элементы: "Нормативные ссылки", "Обозначения и сокращения", "Введение", литературный обзор, посвященный проблемам переработки жаропрочных никелевых сплавов, экспериментальная часть из 5 разделов, "Заключение", "Список использованных источников" и "Приложения".

Диссертационная работа изложена на 140 страницах, содержит 30 таблиц, 60 рисунков, 96 литературных источников и 4 Приложения.

1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ ВТОРИЧНЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ

1.1 Общие сведения о жаропрочных сплавах

Жаропрочные сплавы – металлические материалы, обладающие высоким сопротивлением пластической деформации и разрушению при действии высоких температур и окислительных сред.

Начало систематических исследований жаропрочных сплавов приходится на конец 1930-х годов – период нового этапа в развитии авиации, связанного с появлением реактивной авиации и газотурбинных двигателей.

Классификация жаропрочных сплавов

По условиям службы жаропрочные сплавы можно разделить на 3 группы:

- сплавы, которые подвергаются значительным, но кратковременным механическим нагрузкам при высоких температурах;
- сплавы, которые находятся под нагрузкой при высоких температурах десятки и сотни часов;
- сплавы, которые предназначены для работы в условиях больших нагрузок и высоких температур в течение тысяч, десятков, а иногда сотен тысяч часов.

По методу получения жаропрочные сплавы делятся на литейные, деформируемые и порошковые.

Различают жаропрочные сплавы на алюминиевой, титановой, железной, медной, кобальтовой и никелевой основах. Название по основе даёт представление об интервале рабочих температур, который в зависимости от приложенных нагрузок и длительности их действия составляет 0,4-0,8 температуры плавления основы.

Разновидностью жаропрочных сплавов являются композиционные материалы (сплавы, упрочнённые дисперсными частицами тугоплавких оксидов или высокопрочными волокнами). Такие материалы характеризуются чрезвычайно высокой стабильностью свойств, мало зависящих от времени пребывания при высоких температурах [13].

В зависимости от назначения жаропрочные сплавы изготавливают с повышенным сопротивлением усталости и эрозии, с малой чувствительностью к надрезам, термостойкие, для эксплуатации при значительных, но кратковременных нагрузках и другие [14]. Например, жаропрочные сплавы, используемые в космической технике, должны иметь низкую испаряемость.

Чаще всего жаропрочным сплавам придают еще и свойство жаростойкости. Важнейшим легирующим элементом для придания сплавам жаростойкости является алюминий, добавление которого увеличивает сопротивление ползучести. Вторым важным элементом жаростойких сплавов является хром, благодаря которому увеличивается коррозионная стойкость.

Из неметаллических компонентов важнейшее значение имеет кремний, который внедряют для повышения жаростойкости при высокотемпературном окислении и при солевой коррозии.

К вредным примесям в жаропрочных сплавах следует отнести кислород, азот, кальций, которые могут поступать из различного рода отложений, образующихся в процессе эксплуатации, а также сера, которая образует соединения, обладающие низкой температурой плавления, поэтому содержание серы не должно превышать 0,005-0,010 %. Кроме того, отрицательно сказывается на жаропрочности сплавов присутствие очень небольших количеств примесей свинца, олова или сурьмы. Эти элементы располагаются преимущественно по границам зерен и ослабляют силы сцепления между зернами при высоких температурах [15, 16].

В общей сложности, легирующие элементы в металлических жаропрочных сплавах разделяются на 3 важнейшие группы:

- элементы, формирующие эффективную защитную оксидную пленку, способствующую увеличению жаростойкости (Al, Si, Cr);
- элементы, тормозящие диффузионные процессы и обеспечивающие жаропрочность и стабильность покрытий (Ta, Re, W);
- микролегирующие элементы, улучшающие адгезию оксидной пленки при газовой коррозии (Hf, Y, Ce, Zr, La, Er, Yb) [17].

Жаропрочность сплавов в основном характеризуется пределами ползучести и длительной прочности. Ориентировочно о жаропрочности судят также по механическим свойствам, определяемым кратковременным испытанием на растяжение при рабочей температуре. Дополнительные характеристики жаропрочности: длительная пластичность, релаксационная стойкость, предел выносливости, термостойкость.

На атомном уровне жаропрочность сплавов определяется стабильностью их атомной структуры и, в первую очередь, величиной сил межатомной связи. Большую роль играют также структурные факторы. Силы межатомной связи в металлических сплавах принято оценивать по показателям: температура плавления, параметрами деформации и самодеформации, их теплотой плавления и сублимации.

Факторы, влияющие на жаропрочность

Основное влияние на жаропрочность и жаростойкость оказывает температура – она непосредственно определяет прочность межатомной связи и структуры сплавов. С ростом температуры уменьшается прочность межатомной связи, интенсифицируются процессы диффузии, материалы разупрочняются. В зависимости от температуры меняется механизм газовой коррозии, механизм пластической деформации и разрушения. Поэтому при выборе сплава в первую очередь учитывают температурные условия работы.

Значительное влияние на жаропрочность оказывает режим работы материала – характер изменения температуры и нагрузки во времени. При наличии теплосмен материалы подвергаются термической усталости, что значительно может увеличить скорость ползучести или привести к разрушению детали даже в отсутствии механических нагрузок, вследствие только термических напряжений.

Столь же сильно влияет на жаропрочные и жаростойкие свойства

возможность изменения напряжений, которая предопределяет не только развитие высокотемпературной усталости, но и разрушение защитных оксидных пленок, усиление процессов газовой коррозии.

Наличие в составе среды агрессивных компонентов, которые могут взаимодействовать со сплавами или отдельными легирующими элементами, имеющимися в сплавах, и могут вызывать локальные виды газовой коррозии, также оказывают заметное влияние на эксплуатационную стойкость сплава. Кроме того, во многих случаях агрессивная среда воздействует на сплав не в стационарных условиях, а в динамических, т.е. на детали действуют газовые потоки, скорость которых может достигать нескольких сот или тысяч метров в секунду. Под влиянием скоростных газовых потоков усиливаются как коррозионное разрушение, так и процессы ползучести.

Легирование также способно изменить жаростойкость и жаропрочность сплавов. Это видно на примере легирования рением, что было указано выше по тексту. Кроме рения легирующими элементами в жаропрочных сплавах являются тантал, кобальт, титан, ниобий и т.д. Так, влияние тантала на свойства заявляемого сплава во многом сходно с влиянием вольфрама, тантал также характеризуется высокой когезивной прочностью, что характерно и для заявляемого, в заданном соотношении компонентов, сплава. Тантал распределяется между γ -матрицей и упрочняющей γ' -фазой, стабилизируя и упрочняя обе основные фазы жаропрочного сплава. При содержании тантала больше 10,0 масс. % возрастает вероятность его выпадения из твердого раствора в виде интерметаллидов Ni-Ta, а при содержании - меньше 5,0 масс. % его воздействие на свойства практически отсутствует.

Введение в состав жаропрочного сплава хрома позволяет повысить его жаростойкость. При увеличении содержания хрома выше 4,0 масс. % возрастает вероятность образования топологически-плотноупакованной (ТПУ) фазы на основе хрома, которая охрупчивает сплав, кроме того, в сплавах с довольно высоким содержанием рения содержание хрома может быть снижено до 4,0 масс. %, так как рений относится к элементам, повышающим сопротивление сплава газовой коррозии.

Легирование сплава кобальтом способствует улучшению технологических характеристик сплава – пластичности и литейных свойств, а также стойкости к коррозии.

Титан – это один из основных γ' -образующих элементов, количество которого, с одной стороны, обеспечивает образование необходимого содержания упрочняющей γ' -фазы, а с другой стороны, ограничивает объем избыточной эвтектики ($\gamma'+\gamma$).

Ниобий и молибден - обеспечивают повышение долговечности материала в области температур около 1000°C. Молибден является упрочнителем твердого раствора, однако наиболее существенно его вклад проявляется в изменении параметра γ -твердого раствора и, как следствие, морфологии упрочняющей вторичной γ -фазы, делая ее кубической и тем самым, обеспечивая высокое сопротивление ползучести жаропрочных сплавов.

В состав сплава может вводиться углерод для образования второй упрочняющей фазы жаропрочных сплавов – карбидов. Суммарное содержание в заявляемом сплаве углерода и карбидообразующих элементов обеспечивает отсутствие охрупчивающих ТПУ фаз.

Наиболее обширную группу среди коррозионно-, жаростойких и жаропрочных сплавов занимают жаропрочные никелевые сплавы, широко применяемые в разных областях современной техники [18].

1.2 Жаропрочные сплавы на никелевой основе

Никелевые жаропрочные сплавы широко применяют благодаря их высокой прочности, коррозионной стойкости и жаропрочности. Помимо основного назначения – изготовления лопаток и других ответственных деталей современных газотурбинных двигателей, эти сплавы применяют для производства штампов и матриц горячего деформирования металлов. Их используют при температурах от 750°C, но не выше 950-1000°C.

В наиболее жаропрочных сплавах, содержащих около 10 % Сг, недостаток жаростойкости исправляется химико-термической обработкой деталей, в частности алитированием и хромоалитированием.

Жаропрочные никелевые сплавы с трудом подвергаются горячему деформированию и резанию. Как и аустенитные стали, они имеют низкую теплопроводность и значительное тепловое расширение.

Никелевые жаропрочные сплавы обладают удовлетворительными литейными свойствами: невысокой жидкотекучестью и небольшой усадкой (2-2,5 %). Кроме того, сплавы, содержащие титан и алюминий, склонны к образованию оксидных пленок, а также активно взаимодействуют с газами печной атмосферы (в никелевых сплавах при температуре 1600 °С растворяется до 0,5 % кислорода и до 43 см³ водорода на 100 г металла), что приводит к газовой пористости при кристаллизации отливок. Также эти сплавы являются сложными многокомпонентными и многофазными системами, в которых под действием высоких температур и напряжений непрерывно протекают фазовые и структурные превращения, то есть они являются с физико-химической позиций динамическими системами.

Наиболее широкое применение в авиационных двигателях получили никелевые жаропрочные сплавы, из которых изготавливают рабочие и сопловые лопатки, диски ротора турбины, детали камеры сгорания и т. п. В зависимости от технологии изготовления никелевые жаропрочные сплавы могут быть литейными, деформируемыми и порошковыми. Наиболее жаропрочными являются литейные сложнолегированные сплавы на никелевой основе, способные работать до температур 1050-1100 °С в течение сотен и тысяч часов при высоких статических и динамических нагрузках [19].

Так, более 50 лет для изготовления лопаток используют никелевые жаропрочные сплавы. Они занимают одно из первых мест по масштабам производства и объему применения среди высокотемпературных материалов конструкционного назначения. Наряду с совершенствованием составов

жаропрочных сплавов разрабатывались и новые технологии отливки лопаток позволившие перейти от лопаток с равноосной структурой к направленной, а затем монокристаллической структуре лопаток. Монокристаллические лопатки являются единственным примером применения металлических монокристаллов в современном машиностроении.

Созданием жаропрочных сплавов и технологий отливки лопаток занимаются ведущие двигателестроительные фирмы и научные лаборатории: Pratt&Whitney, General Electric, Rolls-Royce, Cannon-Maskegon. В России жаропрочные сплавы для лопаток авиационных турбин и технологии производства литых лопаток разработаны во Всероссийском институте авиационных материалов.

При разработке сплавов для монокристаллов используются уникальные свойства системы Ni-Al, в основе которых формирование в ней двухфазной структуры основанной на твдорастворной матрице γ и упрочняющей фазе γ' , которые имеют одинаковую кристаллическую решетку и когерентно связаны между собой. Основные принципы создания жаропрочных сплавов в этой системе заключаются в упрочнении γ -твердого раствора, упрочнении γ' фазы и создании двухфазной структуры обладающей максимальным сопротивлением перемещению дислокаций при высоких температурах (сопротивлением ползучести). При этом фазовая система сплава должна отличаться максимальной стабильностью, т.к. появление и рост новых фаз и сопровождающие этот процесс диффузионные процессы существенно влияют на весь комплекс механических свойств жаропрочных сплавов.

Состав современных сплавов для монокристалльных лопаток представляет собой сложный компромисс между стремлением к максимальному содержанию элементов повышающих сопротивление ползучести, сохранением стабильности структуры и предотвращению образования плотноупакованных фаз имеющих игольчатую или пластинчатую форму и понижающих сопротивление циклическим нагрузкам и термомеханической усталости сплава.

Разработка жаропрочных сплавов это сложный, длительный и дорогостоящий процесс в основе которого лежит обобщение опыта работ по легированию жаропрочных сплавов, анализ результатов исследований по влиянию на свойства никелевых жаропрочных сплавов более чем 18 возможных легирующих элементов (B, C, Al, Ti, V, Cr, Co, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, La, Ce, Hf, Ta, W, Re, Ru).

Сплав ЖС32-ВИ относится к сплавам, получаемым методом направленной кристаллизации, и отличается от других никелевых жаропрочных сплавов, получаемых таким же методом, прежде всего, тем, что в качестве основных легирующих компонентов для его создания используют рений и тантал. Известно, что рений относится к элементам, которые интенсивно упрочняют фазу γ' -твердого раствора. Растворяясь в твердом растворе, рений способствует перераспределению элементов между γ в γ' -фазами и упрочнению γ' -фазы. Однозначной причины положительного влияния рения на свойства жаропрочных сплавов до сих пор не установлено [20].

Исключительную важность при создании сплавов с рением приобретают факторы структурной стабильности. В ренийсодержащих сплавах могут появляться топологические плотноупакованные фазы (ТПУ) в виде игольчатых и пластинчатых выделений существенно понижающих механические характеристики сплавов.

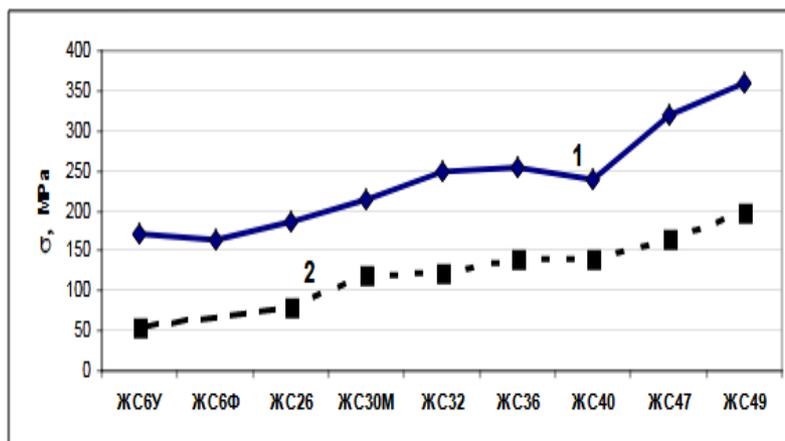
Современные жаропрочные сплавы для монокристаллического литья требуют особенно тщательного подхода к металлургическим процессам их производства. Главным требованием является высокая чистота сплава по примесям, отсутствие неметаллических и карбидных включений. Сульфидные $(Ta, Ti)_xS$, оксидные (Al_2O_3) , карбонитридные частицы являются концентраторами напряжений существенно понижающими сопротивление циклическим нагрузкам. Кроме того, некоторые неметаллические включения могут создавать кристаллографические дефекты при кристаллизации лопаток. Содержание углерода в сплавах для монокристаллических лопаток не должно превышать 0,002-0,004%, серы – 0,0005-0,0007%, кислорода и азота – 0,0001%. Достигаются эти значения использованием особо чистой шихты и специальными методами рафинирования расплава [21].

В таблице 1 [22] приведены некоторые составы никелевых жаропрочных сплавов для литых лопаток авиационных турбин.

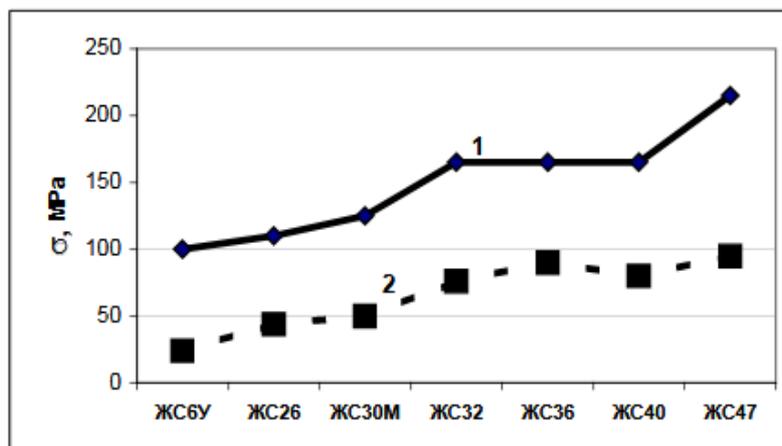
Таблица 1 – Химический состав российских жаропрочных сплавов для литых лопаток авиационных турбин

Сплав	Химический состав, масс. %												
	Cr	Ti	Mo	W	Re	Ta	Al	Co	Hf	Nb	V	Zr	C
Сплавы для равноосного литья													
ЖС6К	11	3,0	4,0	5,0	-	-	5,5	4,3	-	-	-	-	0,15
ЖС6У	8,5	2,5	1,8	10	-	-	5,5	9,5	-	1,0	-	-	0,15
Сплавы для направленной кристаллизации													
ЖС6Ф*	5,5	1,0	0,9	12,0	-	-	5,3	9,4	0,9	1,6	-	-	0,11
ЖС30	7,0	1,9	0,7	11,8	-	-	5,2	8,5	0,8	0,9	0,015	0,05	0,15
ЖС26У	5,0	1,0	1,1	11,7	-	-	5,8	9,0	-	1,6	0,015	0,05	0,15
ЖС32	5,0	-	1,0	8,3	4,0	4,0	6,0	9,0	-	1,5	0,015	0,05	0,15
Сплавы для монокристаллического литья													
ЖС30М	7,0	1,8	0,6	12,0	-	-	5,0	7,5	-	1,0	-	-	-
ЖС40	6,1	-	4,0	6,9	-	7,0	5,6	0,5	-	0,2	-	-	-
ЖС36	4,0	1,0	1,0	12,0	2,0	-	6,0	9,0	-	-	-	-	-
ЖС47	2,5	-	2,0	1,1	9,5	9,0	5,8	11	-	-	-	-	0,005
ЖС49	2,4	-	1,6**		12	14,0***	12	-	-	-	-	-	0,005
* – сплав содержит 1,0 % V; ** – сумма W+Mo; *** – сумма Ta+Al.													

На рисунке 1 и в таблице 2 и приведены характеристики длительной прочности жаропрочных никелевых сплавов при температурах 1000 и 1100 °С. С момента создания сплавов и до настоящего времени длительная прочность жаропрочных сплавов при температуре испытаний 1000°С увеличена почти в 2 раза, при 1100 °С – в 3-4 раза [23, 24].



а



б

а–100 часовая длительная прочность (σ_{100}) [испытания при температурах 1000 (1) и 1100 °С (2)], б - 1000 часовая длительная прочность (σ_{1000}) [испытания при температурах 1000 (1) и 1100 °С (2)]

Рисунок 1 – Длительная прочность жаропрочных сплавов

Столь значительные успехи достигнуты за счет совершенствования системы легирования жаропрочных сплавов и создания новых технологий отливки лопаток, в том числе и монокристаллических лопаток.

Основное внимание в работах по жаропрочным сплавам сегодня уделяется сплавам для монокристаллических лопаток, поскольку именно они определяют облик и параметры современных двигателей. В отличие от составов жаропрочных сплавов для равноосного литья, сплавы для монокристаллов имеют свои особенности легирования, главная из которых отсутствие необходимости упрочнения границ зерен.

Таблица 2 – Свойства жаропрочных сплавов для литых лопаток турбин

Сплав	Длительная прочность (σ_t), МПа						Предел выносливости, МПа	
	900 °С		1000 °С		1100 °С		20 °С	900 °С
	σ_{100}	σ_{1000}	σ_{100}	σ_{1000}	σ_{100}	σ_{1000}	σ_{-1}	σ_{-1}
ЖСУ, равноосный	350	250	170	100	-	-	140	290
ЖС26, ВСНК	400	280	200	120	90	55	200	320
ЖС32, ВСНК, <001>	475	380	250	165	125	75	250	350
ЖС32, ВСНК ¹ , <111>	-	-	280	200	-	-	410	440
ЖС30М, НК ² , <001>	420	320	200	165	120	80	330	310
ЖС36, ВСНК, <001>	480	360	255	165	140	90	330	360
ЖС40, НК, <001>	440	315	240	165	140	80	320	380
ЖС32, ВСНК, <001> ³	510	430	280	200	180	120	-	-

Примечания:
1 – ВСНК – высоконаправленная кристаллизация;
2 – НК – направленная кристаллизация;
3 – Жаропрочный сплав типа ЖС32М (0,005 % С).

Отсутствие в сплавах углерода и бора, являющихся основой для формирования сложных карбидных и боридных фаз на границах, исключает сложные карбидные реакции происходящие, как при отливке сплавов так и при их длительной работе, когда состав и форма карбидных выделений могут оказывать неблагоприятную роль на механические свойства сплавов. Кроме того, отсутствие углерода позволяет с новых позиций подойти к легированию тугоплавкими карбидообразующими элементами и более полно использовать их для упрочнения твердого раствора и γ -фазы [25].

Наиболее распространенные в практике российского авиационного газотурбинного строения лопаточные сплавы ЖС32 и ЖС26. Сплавы ЖС26 и ЖС32 с направленной и монокристаллической структурой обладают более высокой термической стабильностью, термостойкостью. Для обеспечения однородности состава и структуры по объёму отливки лопаток подвергаются нагреву при закалке в вакууме до более высоких температур [26, 27].

В настоящее время накоплено огромное количество отработанных жаропрочных сплавов, которые в основном просто складировются ввиду отсутствия универсальных технологий переработки.

Помимо отработанных сплавов, которые обычно относятся к некондиционным отходам, существует целый перечень кондиционных отходов, образующихся при производстве жаропрочных сплавов и их механической обработке. Эти отходы также необходимо перерабатывать. Поэтому вопросам переработки постоянно посвящается множество научных работ, причем особое значение отводится переработке жаропрочных никелевых сплавов, легированных рением.

1.3 Методы переработки вторичных жаропрочных сплавов

Технологии переработки отработанных жаропрочных никелевых сплавов и отходов их производства делят на 4 основные группы:

- прямая пирометаллургическая переработка;
- окислительно-термические технологии на основе пирометаллургических процессов;
- гидрохимические технологии;
- электрохимические технологии.

Примечательно, что в числе основных задач переработки указанных материалов является извлечение из них редких и рассеянных элементов, в частности, рения.

Так, пирометаллургическая переработка ренийсодержащих сплавов на основе никеля обеспечивает достаточно высокое извлечение рения. Общим недостатком такой переработки являются значительные энергетические затраты на головной операции и необходимость сложного герметичного оборудования для улавливания летучих компонентов, выделяющихся во время высокотемпературной обработки.

Гидрометаллургическая переработка отходов ренийсодержащих жаропрочных сплавов, основанная на кислотном выщелачивании, является более простой с точки зрения аппаратного оформления и менее энергозатратной.

Одним из возможных направлений улучшения 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.

1.3.1 Прямые пирометаллургические методы переработки вторичных жаропрочных сплавов

Прямая пирометаллургическая переработка вторичных жаропрочных сплавов подразумевает в основном их переплавку в определенных условиях. Как показывает отечественный и зарубежный опыт важнейшим условием реализации высоких технических и технологических свойств литейных высокожаропрочных сплавов является технология их производства, которая должна обеспечить такие показатели материала, как стабильность химического состава в минимально узких пределах легирования; ультранизкое содержание вредных примесей: серы, фосфора, кислорода, азота, примесей цветных металлов (свинца, висмута, сурьмы, олова и др.), неметаллических включений; плотное с минимальным количеством усадочных дефектов строение литых прутковых заготовок с качественной поверхностью [28-32]. Такие же требования предъявляются и к сплавам, полученным переплавкой отходов и вторичных (отработанных) жаропрочных сплавов.

В данном разделе покажем наиболее яркие примеры переработки

вторичных сплавов и отходов производства первичных жаропрочных сплавов на никелевой основе.

Технологическая схема получения литых прутковых заготовок из литейных высокожаропрочных сплавов, в том числе сплава ЖС32-ВИ разработана и применяется при производстве литой прутковой заготовки [33-37], в том числе сплава ЖС32-ВИ в условиях ФГУП «ВИАМ».

Данная технология была представлена авторами как ресурсосберегающая технология переработки отходов, которая позволяет создать замкнутый цикл возврата дорогих и дефицитных легирующих металлов в производство, обеспечить их экономию и снизить стоимость сплавов без снижения качества.

Она включает следующие основные стадии:

- первоначальный входной контроль шихтовых материалов и отходов на соответствие их требованиям стандартов;
- выплавку сплава в вакуумной индукционной печи;
- разливку металла через пенокерамический фильтр в стальные трубы с утеплительными вставками;
- извлечение прутковых заготовок с помощью гидравлического пресса с рабочим усилием 100 т;
- механическую обработку поверхности прутковых заготовок на обдирочно-шлифовальном станке после предварительной подрезки головной и донной частей заготовок.

Основные характеристики разработанной в ВИАМ технологии представлены на рисунке 2.

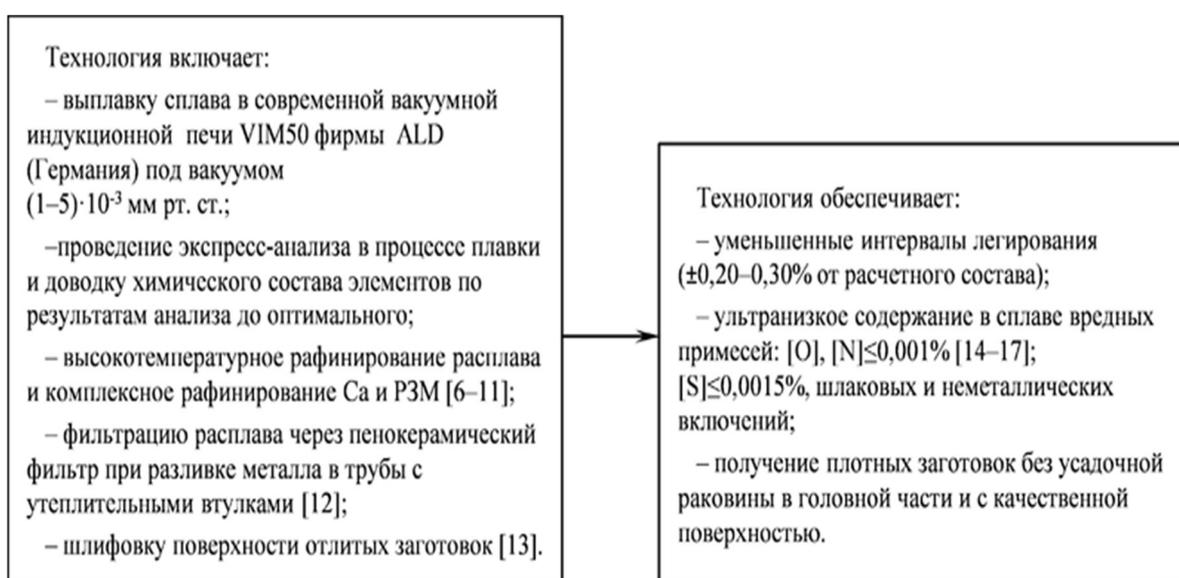


Рисунок 2 – Производство литых прутковых заготовок сплава ЖС32-ВИ в условиях ВИАМ

Схема производства литых прутковых заготовок с применением 100% различных кондиционных и некондиционных отходов жаропрочных сплавов приведена на рисунке 3.

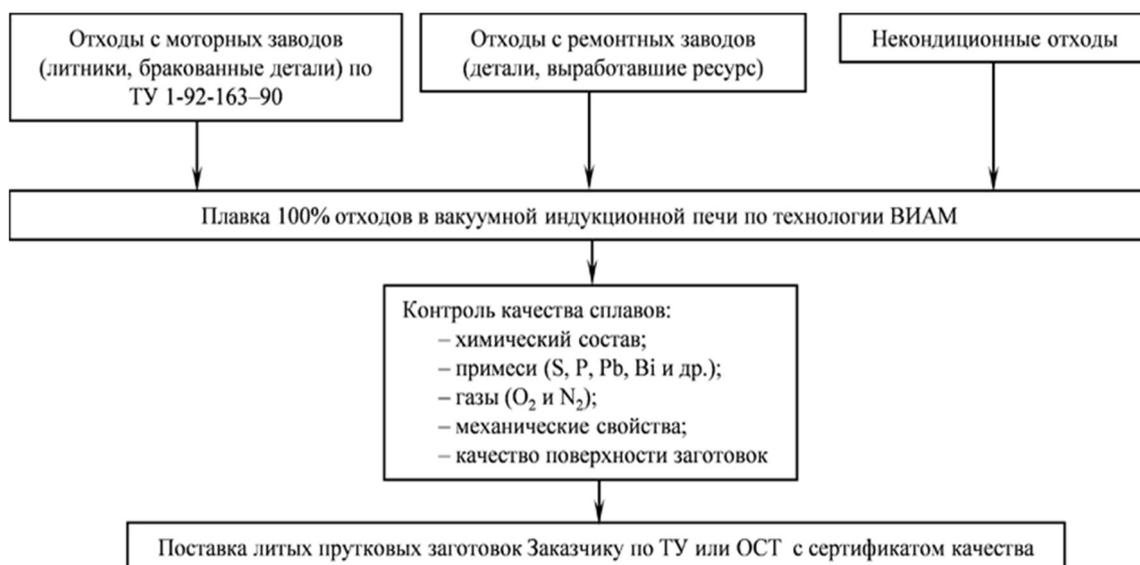


Рисунок 3 – Производство литых прутковых заготовок жаропрочного сплава ЖС32-ВИ с применением 100 % отходов

Кондиционные отходы: литниковые чаши, питатели, коллекторы, забракованные детали. Некондиционные отходы: гарнисаж с плавильного тигля, скрапины, сплёсы и корольки металла, образующиеся при отливке деталей, стружка, образующаяся после механической обработки отлитых деталей. Кроме того, к некондиционным отходам относятся также лопатки турбин ГТД, которые отработали свой ресурс и уже не пригодны для дальнейшей эксплуатации в двигателях [38].

Результаты контроля качества литой прутковой заготовки сплава ЖС32-ВИ, изготовленного по данной технологии из 50-100 % отходов, показали, что объемная доля и количество неметаллических включений в сплаве, изготовленном в ВИАМ, в несколько раз меньше, чем в серийном сплаве. Кроме того, содержание примесей кислорода и серы в готовом продукте понизилось более чем в 2 раза.

В ходе испытаний образцов полученного сплава было установлено, что длительная прочность при температурах 900 и 1000 °С сплава ЖС32-ВИ, выплавленного по разработанной технологии с использованием 100% литейных отходов отвечает паспортным характеристикам сплава, выплавленного с использованием только чистых шихтовых материалов.

Приведем еще один пример получения жаропрочных сплавов из отходов металлургического производства. Авторы также предлагают плавить отходы жаропрочных сплавов в стандартную шихтовую заготовку длиной более 1000 мм в вакуумно-индукционной печи с последующей разливкой сплава в металлическую трубу. Полученный сплав далее переплавляют на установках электрошлакового кокильного литья с последующим получением шихтовых заготовок со стандартными показателями по кислороду и азоту. В качестве жаропрочных отходов используют отходы литниковой системы литья, литниковые чаши, бракованные турбинные лопатки, содержащие керамику.

Изобретение позволяет получить заготовки со стандартными показателями по кислороду и азоту, гарантирует переход керамики в шлак, обеспечивает однородность химического состава по всей длине слитка, позволяет значительно сократить расход сварочных электродов.

1.3.2 Окислительно-термические методы переработки вторичных жаропрочных сплавов

В промышленных условиях металлические отходы никеля и кобальта обычно подшихтовывают при пирометаллургической переработке рудного и вторичного сырья [39]. Рений и другие ценные металлы в данных условиях полностью теряются с различными продуктами переработки (отходящие газы, шлак и т.п.).

Известен способ пирометаллургической переработки отходов жаропрочных и жаростойких сплавов сложного состава, включающем измельчение исходного материала и термообработку его в присутствии кислорода с образованием паров оксида и твердого огарка в качестве исходного материала используют отходы сплава, дополнительно содержащего никель, кобальт, хром, ниобий, тантал, алюминий и углерод, перед термообработкой кислородом подогревают до 1000-1100°C и подают под давлением 1,1-1,3 атм., а термообработку ведут при 1100-1250°C в течение 2,0-2,5 ч. Проведение термообработки при 1100-1250°C и давлении кислорода 1,1-1,3 атм. в течение 2,0-2,5 ч с предварительным подогревом подаваемого в реакционную камеру окислителя до 1000-1100°C обеспечивает вскрытие отходов сплава сложного состава с практически полным извлечением рения. Степень извлечения его составляет 99,95-99,99%.

Пирометаллургические методы редко являются самостоятельными стадиями в схеме переработки твердых материалов, как правило, они комбинируются с гидromеталлургическими методами.

Так, известны способы переработки вторичных материалов, содержащих никель, кобальт, хром, железо и другие металлы, заключающиеся в плавке материалов в электропечи или вагранке с целью перевода хрома в шлак и разливке полученного металла на аноды и электролитическое получение никеля [40]. Плавят на аноды в восстановительной атмосфере совместно с содержащим серу материалом и насыщают металл углеродом. Количество содержащего серу материала вводят из расчета получения анодов с содержанием серы 0,5-0,25%. В процессе плавки насыщение металла углеродом ведут до содержания в анодах углерода 0,3-1,4%. Аноды полученные таким способом не требуют больших энергетических и материальных затрат при их обработке перед электролитическим рафинированием.

1.3.3 Гидрометаллургические и электрохимические методы переработки вторичных жаропрочных сплавов

Гидрометаллургическую переработку ренийсодержащих жаропрочных сплавов, основанную на кислотном выщелачивании проводят как при

повышенной температуре с добавлением различных окислителей, так и при использовании переменного тока промышленной частоты.

Электрохимическая переработка сплавов основывается на использовании электрического тока разной формы (переменного тока, постоянного тока, однополупериодного тока и так далее). Электрохимическое растворение 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.

Обычно гидрометаллургические и электрохимические методы используются для создания комбинированных технологий, результатом которых является получение как основных, целевых компонентов, так и концентратов металлов.

Существует способ кислотного выщелачивания металлических отходов ренийсодержащих жаропрочных сплавов [41], согласно которому отходы сплава Fe-Ni-Re состава, масс. %: Ni – 42,5; Re – 11,1; Fe – остальное, растворяют в разбавленной серной кислоте (440 г/л H₂SO₄) с добавкой 20 об. % окислителя – азотной кислоты с плотностью 1,4 при повышенной температуре и соотношении Т:Ж, обеспечивающем концентрацию никеля и рения в растворе 40 и 10 г/л соответственно.

Полученный раствор нейтрализуют аммиаком до кислотности 50 г/л по серной кислоте. Выпавшую двойную соль никеля отделяют фильтрованием, а маточный раствор нейтрализуют до pH ~ 1 и извлекают рений сорбцией на анионите Lewatit M 500 в сульфатной форме.

Десорбцию рения с анионита проводят раствором азотной кислотой с концентрацией 315 г/л HNO₃. Из азотнокислого элюата после нейтрализации, упаривания и кристаллизации выделяют чистую соль рениевокислого аммония. Извлечение рения в товарную соль перрената аммония NH₄ReO₄ составляет около 90 масс. %.

Недостатком данного способа является относительно невысокое извлечение рения, получение весьма концентрированных смешанных сернокисло-азотнокислых растворов выщелачивания, которые для извлечения рения необходимо нейтрализовать, что требует большого расхода аммиака. Кроме того, при использовании в качестве окислителя азотной кислоты происходит выделение токсичных оксидов азота, присутствие нитрат-ионов затрудняет сорбционное извлечение рения из раствора выщелачивания.

Известен также способ кислотного выщелачивания металлических отходов никельсодержащих жаропрочных сплавов, включающий обработку отходов состава, масс. %: Ni-61,0, Al-18,2, Co-6,8, W-4,3, Cr-3,4, Re-2,3, Ta-1,6, Nb-1,1, Mo-0,9, Fe-0,4 серной кислотой с концентрацией 5-6 моль/л при температуре 80°C с постепенной подачей пероксида водорода в течение 6 часов. При этом в раствор выщелачивания извлекается 98,2% рения, 99,8% никеля и 99,8% кобальта, а в нерастворимом остатке концентрируются вольфрам, ниобий и тантал. Раствор выщелачивания отделяют от нерастворимого остатка

фильтрацией и селективно экстрагируют из него рений октанолом-2 при $O:B=1:1$. За одну ступень экстракции степень извлечения рения составила 97,9%, никель и кобальт при этом полностью остаются в рафинате. После одноступенчатой промывки экстракта водой при $O:B = 2:1$ и реэкстракции 3 моль/л раствором аммиака при $O:B = 1:1$ был получен реэкстракт с концентрацией рения 2,2 г/л. Извлечение рения из отходов в раствор перрената аммония составило 95,7%. Но данный способ характеризуется недостаточно высоким извлечением рения в результате неполного его выделения из раствора выщелачивания за одну ступень экстракции и повышенным расходом пероксида водорода, подаваемого в течение всего процесса кислотной обработки и расходуемого на извлечение в раствор выщелачивания не только рения, но и никеля с кобальтом. Кроме того, взаимодействие металлических компонентов с серной кислотой сопровождается выделением водорода, что приводит к вспениванию и возникновению опасности выброса реакционной смеси, а сопутствующее выделение кислорода при разложении пероксида водорода может привести к образованию взрывоопасного гремучего газа.

Кислотное выщелачивание металлических отходов никельсодержащих жаропрочных сплавов при повышенной температуре включающее обработку отходов серной кислотой (4-7 моль/л), при $T:Ж = 1:10-20$ и температуре 70-90°C и подаче пероксида водорода (подачу пероксида водорода производят после перевода в раствор основной части никеля и кобальта) с переводом в раствор выщелачивания рения, никеля и кобальта и концентрированием в нерастворимом остатке вольфрама, ниобия и тантала, отделение раствора от нерастворимого остатка, экстракцию рения из раствора выщелачивания вторичным алифатическим спиртом при $O:B = 1:1-5$, промывку экстракта и реэкстракцию рения щелочным раствором (2-4 моль/л), позволяет увеличить извлечение рения на 2,3-3,8% при уменьшении расхода окислителя, а также повышении безопасности способа в результате разнесения во времени операций, сопровождающихся выделением водорода и кислорода.

Гидрометаллургическая переработка отработанных многокомпонентных тугоплавких сплавов, включающая кислотное выщелачивание под действием переменного тока [42] с получением осадка и раствора, содержащего рениевую кислоту и нитраты цветных металлов, последующее осаждение полученного раствора сульфидом натрия или аммония (0,6-0,8 моль/л) в присутствии восстановителя – сернокислого гидроксилamina (0,1-0,2 моль/л) и промывание водой и обработку водным раствором соляной кислоты (1 моль/л) осадка сульфидов. Оставшийся после обработки соляной кислотой нерастворимый осадок сульфида рения отфильтровывают и растворяют в аммиачном растворе пероксида водорода. Полученный раствор направляют на выделение целевого продукта. Данный способ обеспечивает извлечение рения с высоким выходом и степенью чистоты технологически простым и доступным способом.

В работе [43] представлены результаты исследований по разработке гидрометаллургической технологической схемы извлечения рения из отходов сплавов марки ЖС. Поскольку в состав сырья входят трудно вскрываемые

карбиды тугоплавких металлов, для вскрытия отходов применяли кислотное выщелачивание с использованием различных кислот, растворяющих как основу сплава, так и его составляющие.

Процесс выщелачивания проводили растворами азотной, серной и соляной кислот с добавками в виде перекиси водорода и азотной кислоты. Растворы серной и соляной кислот действуют на основу сплава – никель, перекись водорода переводит в раствор металлический рений, а раствор азотной кислоты растворяет не только рений, но и никель и карбиды.

Ренийсодержащие растворы после выщелачивания отходов имели сложный состав, и содержание многих компонентов превосходит во много раз содержание рения. Основными конкурирующими аниону ReO_4^- анионами являются хлор-ион и нитрат-ион.

Для извлечения рения из полученных растворов были апробированы низкоосновный анионит АН-251 и амфолиты: ВП-14К и ВП-14КР, характеризующиеся высокой селективностью к рению.

Исходный раствор содержал, г/л: Re – 1,7; Ni – 34,5, Cl – 72,0. Извлечение смолами рения составило: АН-251 – 27,02%, ВП-14К – 10,67%, ВП-14КР – 6,80%. Для дальнейших исследований была выбрана смола АН-251 как наиболее селективная по отношению к перренат-иону.

Вымывание рения со смолы осуществлялось 8 % раствором аммиака. Степень извлечения рения при этом составила 98-99%, а содержание рения в элюатах: ~7 г/л и ~4,6 г/л. Из аммиачных элюатов после упаривания был выделен перренат аммония. Полученный после серии опытов перренат аммония после очистки в лабораторном электродиализаторе соответствовал требованиям, предъявляемым к перренату аммония высокой чистоты.

По азотнокислой схеме налажена переработка отходов авиационного ренийсодержащего сплава ЖС32 (до 6 % Re) на получение перрената аммония на ООО «Молирен» г. Рoshаль Московской области.

Разработанная гидрометаллургическая схема переработки исследуемого сырья, включающая кислотное выщелачивание, сорбцию рения на низкоосновном анионите и электродиализную очистку перрената аммония, дала достаточно высокие результаты. Извлечение рения по этой схеме (рисунок 4) достигало 93% [44].

Однако данная схема, как и любая другая гидрометаллургическая схема, имеет свои недостатки: высокий расход реагента, многооперационность, низкая степень автоматизации, высокая энергозатратность.

В той же работе была исследована возможность электрохимического выделения рения из отходов ренийсодержащих сплавов на основе никеля с использованием высокоэффективного процесса - электролиза. В качестве объекта исследования были взяты отходы многокомпонентного сплава ЖС32.

В работах [45, 46] представлена комбинированная переработка отходов обработки и эксплуатации жаропрочных никелевых сплавов, включающая в себя анодное растворение крупнокусковых отходов в сернокислых растворах с добавкой азотной кислоты (100 г/л H_2SO_4 + 20 г/л HNO_3) под действием

постоянного тока при плотности 500-1000 А/м² и температуре 25-30 °С. В этих условиях в электролит переходит до 80-90 % рения, который далее можно извлекать экстракцией с последующей реэкстракцией раствором гидроксида аммония и кристаллизацией перрената аммония, протекающей при упаривании реэкстракта.

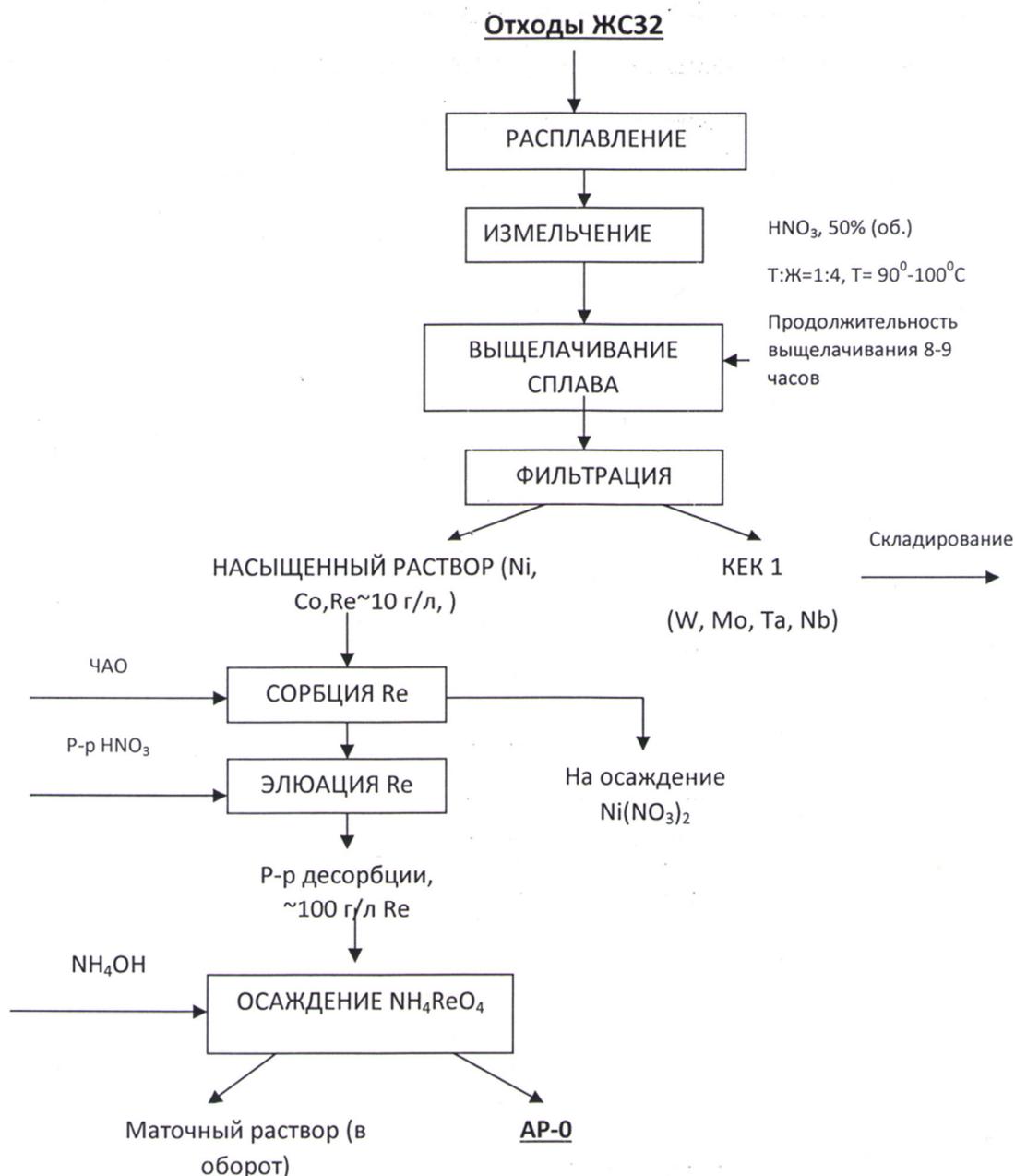


Рисунок 4 – Азотнокислая схема переработки сплава ЖС32

Анодный шлам предлагается подвергать растворению в серной кислоте с добавками пероксида водорода или азотной кислоты. После выщелачивания в раствор переходят никель, рений, кобальт, хром и алюминий. Раствор также отправляют на экстракцию рения. Рафинат, содержащий в основном никель, кобальт, хром и алюминий отправляют на осаждение тяжелых цветных металлов раствором гидроксида натрия при рН осаждения около 7-8.

В кеке остаются вольфрам, тантал, ниобий и другие редкие тугоплавкие металлы, то есть кек представляет собой концентрат тугоплавких редких металлов. Принципиальная технологическая схема представлена на рисунке 5.

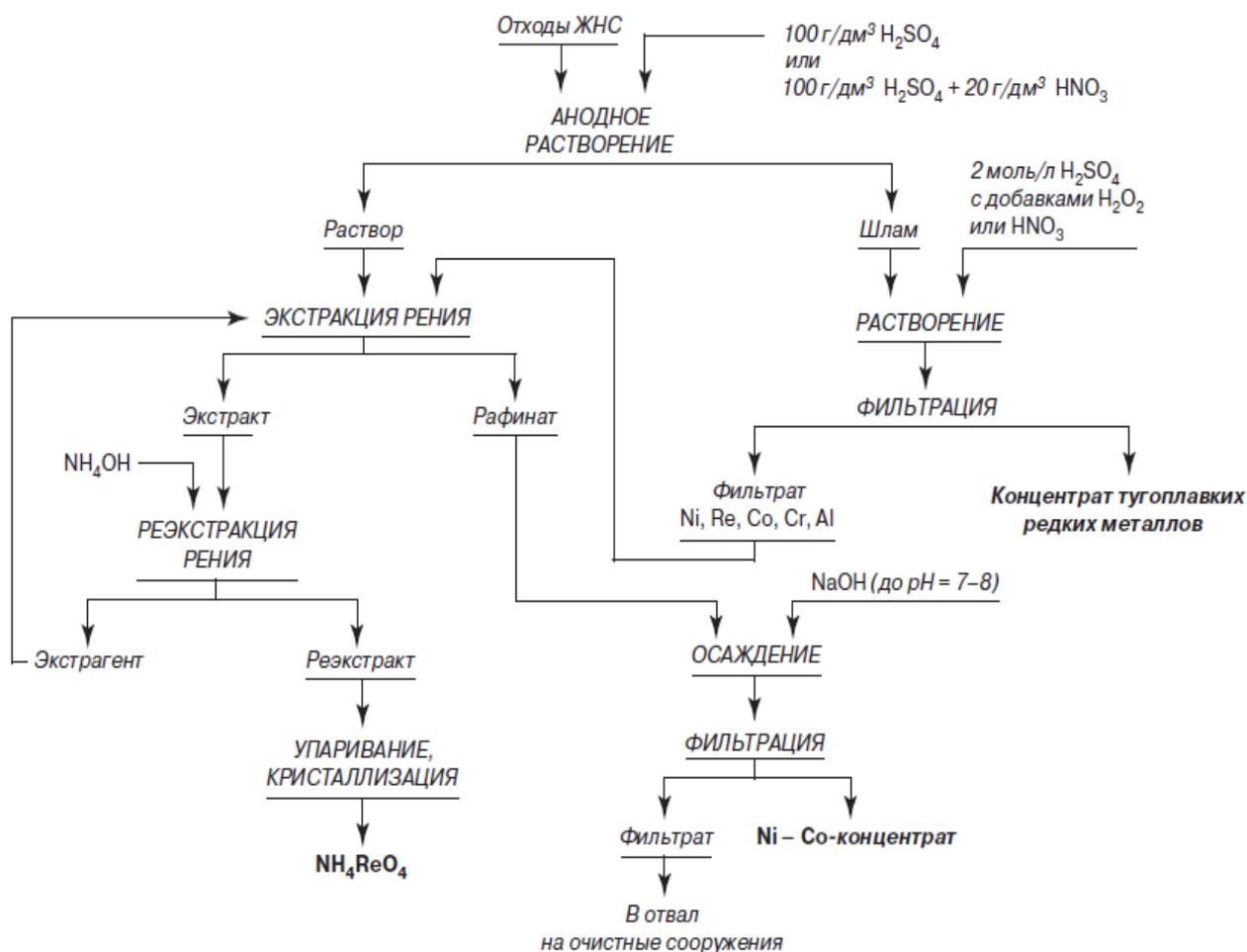


Рисунок 5 – Принципиальная комбинированная технологическая схема переработки отходов ренийсодержащих жаропрочных никелевых сплавов

Известен способ растворения отходов суперсплавов, в состав которых входят один или несколько элементов из ряда Co, Ni, Cr или Al, а в качестве дополнительных составных частей один или несколько элементов из ряда Ta, Re, W, Mo, Hf или Pt, в растворах минеральных кислот при наложении тока с частотой от 0,005 до 5 Гц·с изменяющейся полярностью [47]. В качестве электродов непосредственно применяют перерабатываемые отходы.

Растворение ведут в солянокислом или сернокислом электролите. В процессе электрохимического разложения элементы Co, Ni, Cr и Al получают в виде солей в электролите, а элементы Ta, W, Hf и Pt получают в виде фильтруемых оксидов, и в результате фильтрования получают количественное разделение главной и дополнительной составных частей элементов. Недостатком данного метода является относительно невысокая скорость растворения отходов.

Существует способ анодного растворения отходов никельсодержащих сплавов в кислом электролите при наложении переменного электрического тока [48]. Растворение ведут в азотнокислом или сернокислом электролите при наложении однополупериодного асимметричного переменного электрического тока промышленной частоты и при использовании в качестве второго электрода пластины из тантала или ниобия.

При этом анодное растворение ведут при поддержании кислотности азотнокислого электролита на уровне 200-250 г/л HNO_3 , а сернокислого электролита на уровне 150-200 г/л H_2SO_4 , при температуре 20-40°C и силе тока не менее 1 кА. Недостатком данного метода является ограниченная скорость окисления (растворения) сплава, которая в предлагаемом режиме составляет всего 50-56 мг/час·см². Таким образом, при использовании однополупериодного переменного электрического тока существенно повышается скорость процесса растворения отходов сплавов.

Авторами работы [49] были разработаны технологические основы электрохимического окисления отходов жаропрочных никелевых сплавов, содержащих ряд легирующих элементов (Re, Ta, Nb, Co, W, Cr, Mo, Al). Показано, что в сернокислых растворах при наложении асимметричного синусоидального переменного тока промышленной частоты в раствор переходят никель, кобальт и алюминий, а в анодном кеке концентрируются на 70-75% вольфрам, молибден, тантал, ниобий и рений. Обсуждены технологические варианты переработки образующихся продуктов с получением соответствующей товарной продукции.

В работе [50] представлена технологическая схема сульфидного процесса извлечения рения (рисунок 6), согласно которой металлические отходы сплава ЖС32 сначала подвергают электрохимическому выщелачиванию раствором азотной кислоты (4 моль/л).

После получения фильтрата проводится сульфидирование рения твердым кристаллогидратом Na_2S с образованием нерастворимого Re_2S_7 , которое протекает с максимальным выходом в солянокислых растворах. Металлы, принадлежащие к третьей аналитической группе, образуют легкорастворимые в соляной кислоте сульфиды.

Затем проводят растворение полученного и тщательно промытого осадка Re_2S_7 с последующим осаждением и перекристаллизацией перрената аммония NH_4ReO_4 в присутствии хлорида аммония. Маточный раствор, получаемый после перекристаллизации NH_4ReO_4 находится в обороте.

Нерастворимый осадок, полученный после электрохимического выщелачивания, отправляют на получение CaWO_4 (CaMoO_4).

Разработана технологическая схема комплексной переработки металлических отходов жаропрочного сплава ЖС32 в сернокислом электролите (рисунок 7). В соответствии с данной схемой (рисунок 7) анодный шлам (выход его составляет 24%) выщелачивают аммиачной водой (Ж/Т=10, продолжительность 1 ч, температура 50-60°C) с переводом в раствор вольфрама, молибдена и рения.

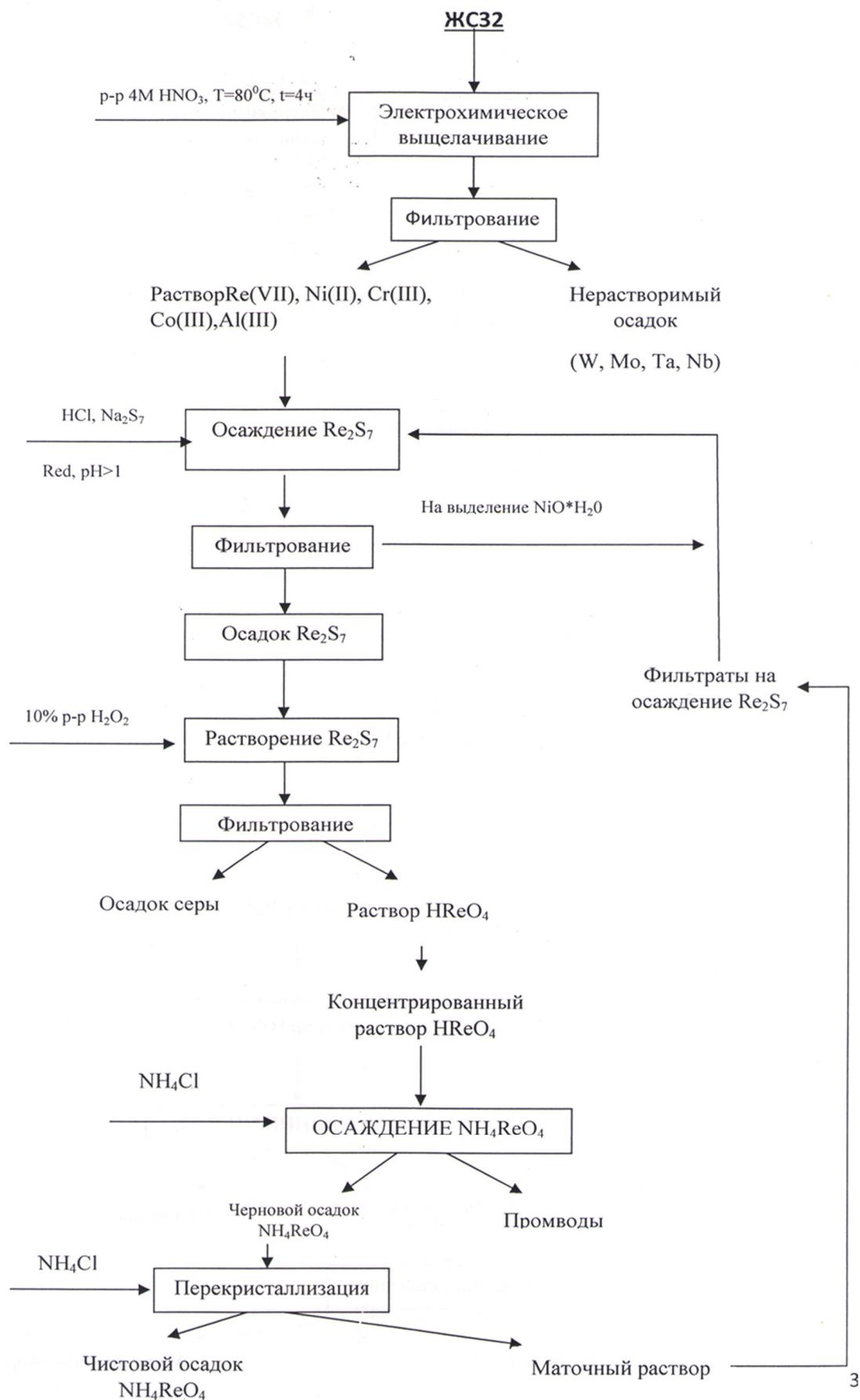


Рисунок 6 – Схема сульфидного процесса извлечения рения

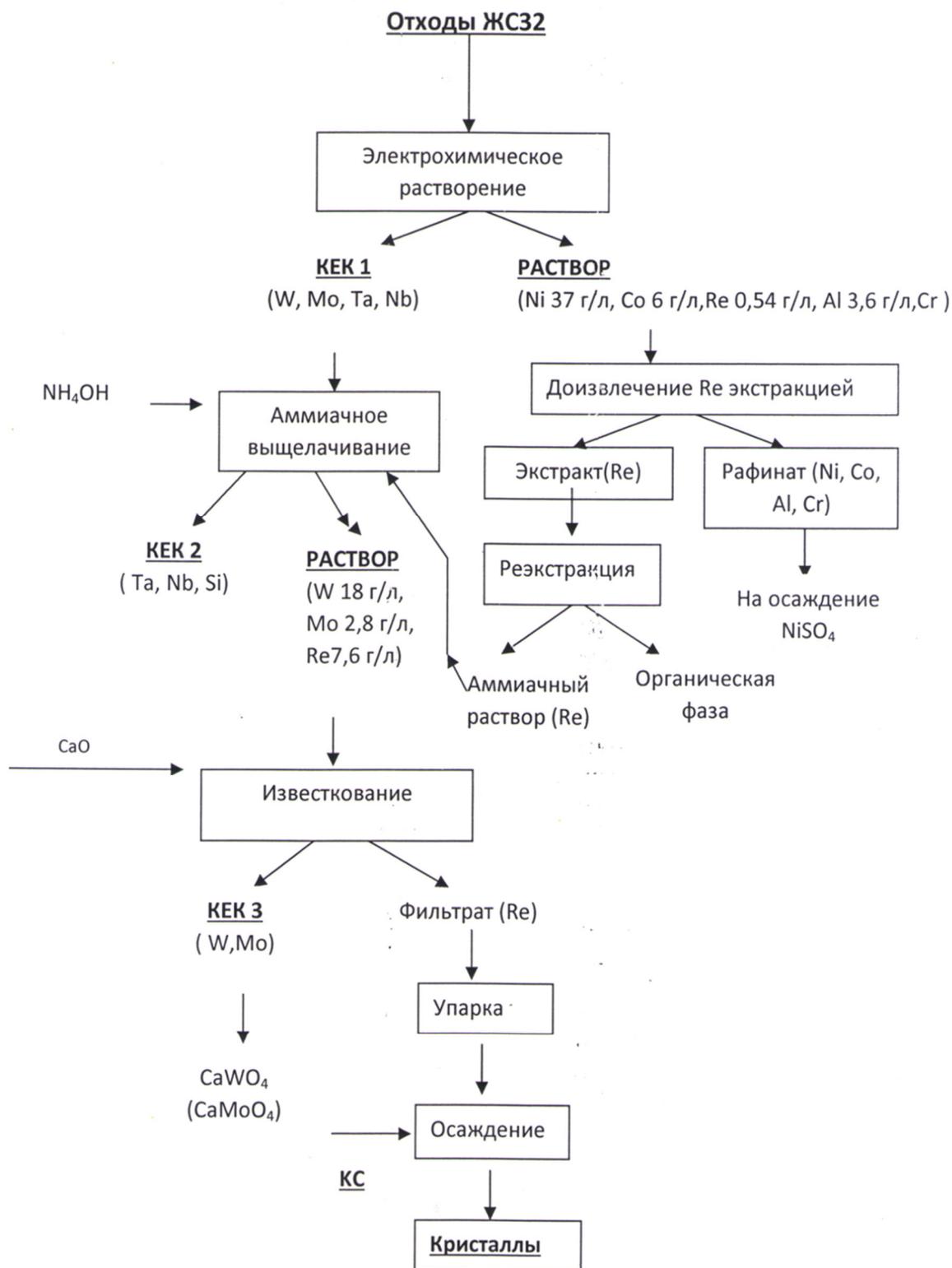


Рисунок 7 – Принципиальная технологическая схема комплексной электрохимической переработки отходов сплава ЖС32 в сернокислых электролитах

В остатке (кек 2) концентрируются тантал и ниобий. Суммарное содержание тантала и ниобия в кеке 2 достигает 50%, выход кека 2 составляет 12,7%.

Аммиачный раствор поступает на осаждение известью соответствующих малорастворимых кальциевых солей вольфрама и молибдена (CaWO_4 , CaMoO_4) с получением товарного продукта – искусственного шеелита. В случае необходимости предварительно из раствора удаляют молибден (например, сульфидным методом).

В фильтрате после очистки от вольфрама и молибдена содержится хорошо растворимый в воде перренат калия. Раствор упаривают и осаждают перренат калия с помощью KCl или другой калиевой соли. Сернокислый электролит содержит в среднем, г/л: Ni 37-40; Co 6-8; Al 3-4; Re 0,5-3,5.

С целью доизвлечения из него рения он направляется на селективную жидкостную экстракцию триалкиламином (ТАА), являющимся одним из наиболее эффективных экстрагентов рения из сернокислых сред. В качестве разбавителя использовали керосин, модификатор – дециловый спирт (ДС). Режим жидкостной экстракции: отношении фаз водной к органической равно 2, температура 20°C , количество ступеней 1.

Состав органической фазы, % об.: 20 ТАА32+15 ДС+65 керосин. Из экстракта после водной промывки реэкстрагировали рений аммиачной водой (1:1) при отношении фаз органической к водной, равном 2. После аммиачной реэкстракции органическую фазу регенерировали обработкой 10% раствором серной кислоты при соотношении фаз 1:1. Прямое извлечение рения в аммиачный реэкстракт составляет 93,1%. При этом извлечение рения в органическую фазу за 1 ступень экстракции превышает 97%, а суммарные потери с рафинатом, промывными водами и раствором регенерации равны 4%. После извлечения рения рафинат очищается от кобальта окислительным методом и упаривается с получением чистого сульфата никеля (рисунок 7).

В работе [51] представлены результаты исследований по разработке гидрометаллургической технологической схемы извлечения рения из отходов сложнолегированных ЖНС.

Согласно схеме (рисунок 8) для измельчения кусковых отходов из сплавов типа ЖС32 предложено высокотемпературное сплавление кускового материала с гранулированным алюминием при температуре $1500-1700^\circ\text{C}$. При этом основа сплава переходит в форму алюминиды Ni_3Al , отличающуюся низкотемпературной хрупкостью, что позволило измельчить полученный сплав после остывания на стандартном оборудовании (щековая дробилка, дисковой истиратель).

В разработанной технологии предложены два новых варианта рециклинга рения из отходов жаропрочных сплавов на никелевой основе.

По первому варианту предусмотрено кислотное растворение никелевой основы сплава с концентрированием рения в остатке, из которого рений выделяли высокотемпературной отгонкой в виде Re_2O_7 . После растворения и гидрометаллургической очистки возгонов получали очищенный перренат аммония.

По второму варианту кислотное выщелачивание отходов проводили в окислительных условиях с переводом $>95\%$ рения в раствор.

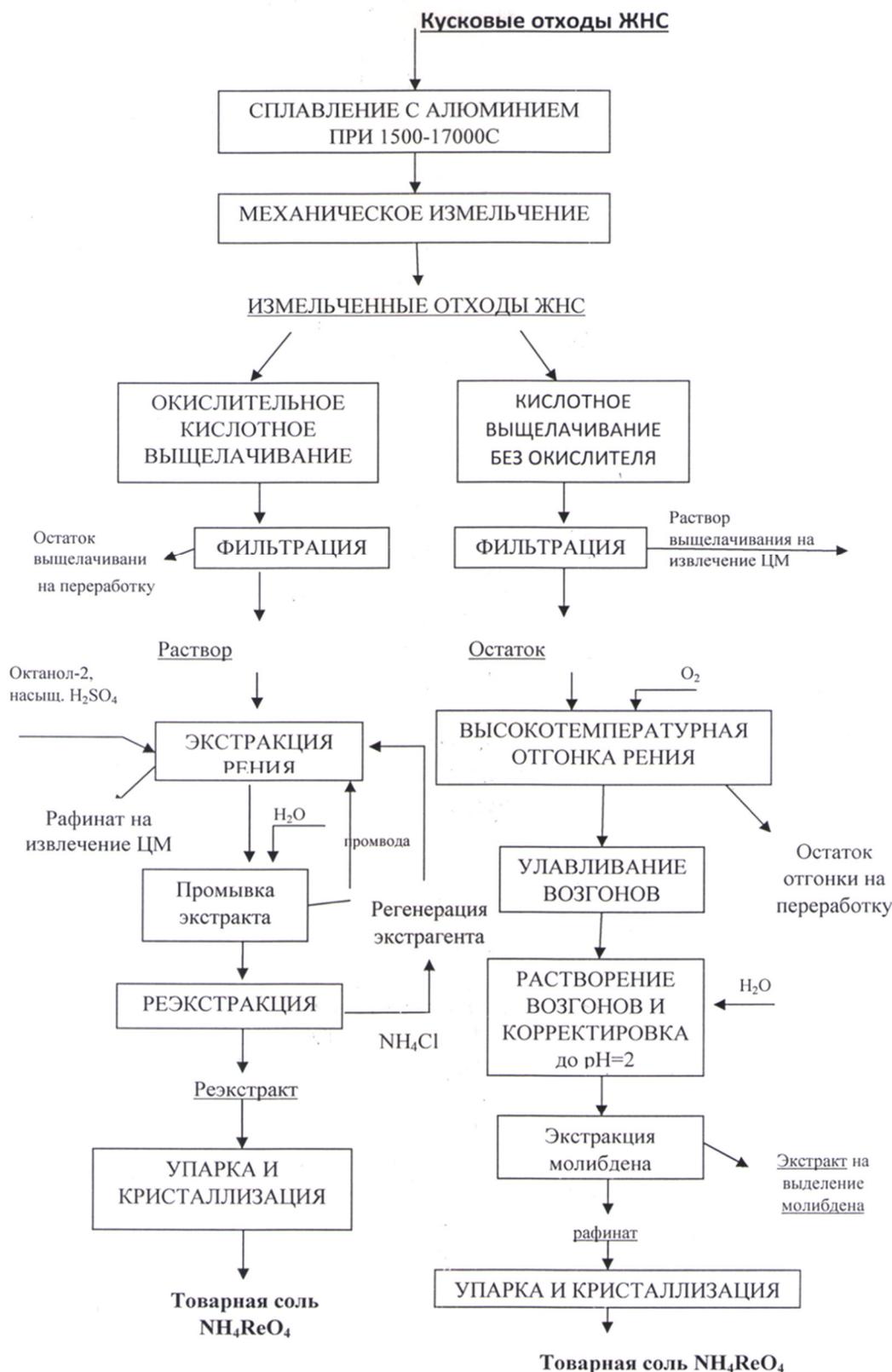


Рисунок 8 – Принципиальная гидрометаллургическая технологическая схема переработки отходов жаропрочных никелевых сплавов

Кислотное выщелачивание отходов сплава проводили 5-6 моль/л HCl. Это привело к растворению никелевой основы сплава более чем на 90% при

незначительном переходе в раствор рения. При этом степень сокращения твердой фазы достигает 80-90 масс.%, что позволяет значительно сконцентрировать рений в нерастворимом остатке, где его содержание составило 10 масс.%. Из солянокислых растворов проводят последующее разделение цветных металлов. В частности, экстракционным способом может быть селективно извлечен кобальт с применением третичных аминов.

Рений из остатка выщелачивания, содержащего в основном Re, Nb, Ta, W, извлекают методом высокотемпературной отгонки Re_2O_7 . Совместно с рением в возгоны переходит молибден, который после растворения возгонов в воде может быть отделен экстракционным способом, например с помощью ди-2-этилгексилфосфорной кислоты.

Введение окислителя в процесс кислотного выщелачивания заметно увеличивает извлечение рения в раствор. Поскольку для последующего селективного экстракционного извлечения рения из раствора предпочтительнее серная кислота, то выщелачивание с окислителем проводили 5-6 моль/л H_2SO_4 при Т:Ж=1:15 при температуре 70-80°C.

Для извлечения рения из раствора выщелачивания использовали экстракцию октанолом-2. Для предотвращения дополнительной экстракции кислоты из раствора выщелачивания экстрагент предварительно насыщали серной кислотой. За одну ступень экстракции при О:В=1:1 в органическую фазу извлеклось 97,3% Re и 19,4% Mo.

После реэкстракции 3 моль/л раствором NH_3 получается очищенный ренийсодержащий раствор, концентрация рения в котором 0,50 г/л и молибдена 0,03 г/л.

Извлечение рения в аммиачный реэкстракт составляет 80%. Для предотвращения потерь рения с промывными водами их возвращают в процесс на стадию экстракции. После упаривания аммиачного реэкстракта получают очищенный от основных примесей перренат аммония.

Изобретение [52] относится к регенерации вторичного металлического сырья, в частности к переработке металлических отходов ренийсодержащих жаропрочных сплавов на основе никеля.

В способе проводят электрохимическое растворение жаропрочного сплава при анодной поляризации импульсным током при постоянных параметрах (ток) в азотнокислом электролите с последующим выделением никеля и рения при контролируемом катодном потенциале. В качестве катода используют инертный электрод. В качестве анода используют растворяемый сплав.

Растворение ренийсодержащего жаропрочного сплава на основе никеля ведут при фиксированном значении плотности тока в азотнокислом растворе электролита, а последующее выделение никеля и рения проводят при контролируемом катодном потенциале.

Техническим результатом является переработка отработанных ренийсодержащих жаропрочных сплавов на основе никеля с получением металлических порошков никеля и рения с различным соотношением компонентов. Техническим результатом изобретения является

электрохимическое получение никелевого концентрата высокой чистоты из жаропрочного никелевых сплавов.

Извлечение никеля из жаропрочных сплавов на основе никеля проводят методом анодного растворения сплава при анодной поляризации импульсным током при постоянном потенциале в азотнокислом электролите. При этом анодное растворение ведут при концентрации азотной кислоты 100 г/л при фиксированном значении потенциала анода, равном 1,0-1,2 В. В результате получают катодный продукт - никелевый концентрат чистотой не менее 95% за одну стадию [53].

Известен способ электрохимической переработки отходов жаропрочных никелевых сплавов, содержащих рений, вольфрам, тантал и другие ценные металлы, входящие в состав перерабатываемого сплава ЖС32. Способ включает анодное окисление сплава в кислом электролите при наложении электрического тока. При этом анодное окисление сплава проводят в кислом электролите, содержащем 150 г/л H_2SO_4 +50 г/л HCl . Процесс ведут при наложении постоянного тока плотностью 250-300 мА/см² и температуре 20-40°С. При реализации процесса анодного окисления отходов в данном режиме основная часть рения (>80%), а также вольфрама, тантала и ниобия (≈99%) переходит в твердую фазу (анодный кек). При этом никель, кобальт, алюминий, хром накапливаются в кислом растворе электролита (до 90% и более). Техническим результатом является существенное повышение скорости процесса анодного окисления до 250-315 мг/см²·час [54].

Метод разложения жаропрочных сплавов марки ЖС-32 в минеральных кислотах (H_2SO_4 , HNO_3) в окислительных условиях с использованием электролиза с переводом основной части рения в раствор отличается тем, что имеет лимитирующий фактор процесса – необходимость предварительного измельчения перерабатываемых продуктов [55].

Предложен способ электрохимического разложения ренийсодержащего суперсплава в водно-органическом электролите [56] с использованием протонных органических растворителей класса спиртов или β-дикетоннов и электропроводящей добавкой в виде соли из группы галогенидов аммония; галогенидов, сульфатов или нитратов щелочных, щелочноземельных или переходных металлов при концентрации 0,1 моль/л на постоянном или переменном токе.

Основным недостатком является сложность при отделении шлама от образовавшихся при электролизе полимерных алкоксидов металлов, многостадийность дальнейшей переработки для получения товарных продуктов, утилизация промывных вод, содержащих органические растворители.

В Московском технологическом университете был исследован процесс электрохимической переработки жаропрочного сплава марки ЖС32-ВИ, реализованной в гальваностатическом режиме в азотнокислом электролите [57]. В ходе исследований по электрохимическому растворению в гальваностатическом режиме этого сплава с использованием раствора азотной

кислоты с концентрацией 100 г/л при различных значениях плотности тока установлено, что происходит количественное разделение составляющих его компонентов: в анодном шламе концентрируются тугоплавкие металлы – ниобий, тантал, молибден и вольфрам, а в электролит переходят частично кобальт и рений и основное количество алюминия, хрома и никеля. По результатам исследований предложена принципиальная технологическая схема переработки сплава ЖС32-ВИ, в которой получение и отделение основной массы никеля и кобальта осуществляются на первой стадии при их осаждении на катоде. В итоге получают металлический Ni-Co-содержащий осадок, являющийся концентратом этих металлов.

Существует опыт промышленного применения гидрометаллургической технологии переработки жаропрочных ренийсодержащих сплавов, который реализован в ООО «Молирен» (Московская область, г. Рошаль, РФ). На предприятии получают рениевую кислоту, перренат аммония (аммоний рениевокислый), оксиды и гидроксиды никеля и кобальта, танталовый концентрат. Кроме того, предприятие осуществляет производство ферромолибдена, феррованадия, феррониобия, ферровольфрама, рения и хрома согласно требованиям действующих на территории РФ стандартов [58].

Выводы по разделу 1

На основании выполненного литературного обзора следует, что:

– жаропрочные сплавы имеют широкое применение в различных областях техники и технологии. Особое место занимают жаропрочные сплавы на никелевой основе, легированные редкими и рассеянными элементами, в частности рением, танталом, ниобием, вольфрамом. Такие сплавы обладают высоким ресурсом по длительности работы под нагрузкой в условиях повышенной температуры. Однако переработка отходов их производства и отработанных свой ресурс сплавов в настоящее время до сих пор не организована в широком промышленном масштабе, в то время как такие материалы продолжают накапливаться;

– все методы переработки жаропрочных сплавов, в том числе на никелевой основе, делятся на 4 группы, среди которых все больший интерес представляют электрохимические и комбинированные технологии. Так, общим недостатком пирометаллургической переработки являются значительные энергетические затраты на головной операции и необходимость сложного герметичного оборудования для улавливания летучих компонентов, выделяющихся во время высокотемпературной обработки. Кроме того, большая часть редких и рассеянных элементов теряется со шлаками. Гидрометаллургическая переработка отходов жаропрочных сплавов на никелевой основе является более простой с точки зрения аппаратного оформления и менее энергозатратной. Электрохимические методы позволяют при высоких показателях извлечения ценных компонентов существенно упростить технологическую схему и аппаратное оформление процесса, сократить продолжительность переработки вторичных отходов и улучшить экологические показатели;

– электрохимическую переработку жаропрочных сплавов на никелевой основе чаще всего предлагают производить с использованием водных кислотных электролитов. Вариантами являются их смеси и способы наложения электрического тока;

– имеются сведения о составах катодных осадков, изучении распределения компонентов жаропрочных сплавов по продуктам электрохимической переработки. Однако закономерностей в распределении компонентов сплава и составов катодных осадков в зависимости от режимов анодного растворения и типа электролита не выявлено;

– наиболее часто электрохимическое растворение жаропрочных сплавов рассматривается с точки зрения извлечения рения;

– при рассмотрении комбинированных технологий внимание уделяется в основном переработке полученного электролита. В числе методов, способствующих успешному извлечению рения из электролита, является экстракция;

– наиболее значимым и представительным из всей группы жаропрочных сплавов на никелевой основе является сплав марки ЖС32-ВИ, который наиболее предпочтителен для выбора в качестве объекта для исследований по электрохимической переработке.

Постановка задач по диссертационной работе. Исходя из анализа научной литературы, представленном в 1 разделе данной диссертационной работы, а также в соответствии с общепринятыми методами исследований, поставлены следующие задачи:

– теоретическое и термодинамическое обоснование возможности и перспектив электрохимической переработки жаропрочных сплавов на никелевой основе;

– выбор методов исследований и анализа получаемых продуктов;

– изучение влияния технологических факторов на процесс электрохимической переработки жаропрочных сплавов;

– выявление поведения компонентов жаропрочных сплавов при их электрохимической переработке;

– изучение физико-химических свойств продуктов электрохимической переработки;

– разработка технологии переработки вторичных жаропрочных сплавов на основе электрохимических процессов.

2 МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Исходные вещества и материалы

Настоящая диссертационная работа посвящена изучению процесса электрохимической переработки жаропрочных сплавов на никелевой основе. В качестве исходного материала для изготовления анода был выбран сплав марки ЖС32-ВИ, как наиболее яркий представитель из сплавов, содержащих в своем составе рений (таблица 1).

В качестве катода использовали титан марки ВТ1-0, поскольку титан является одним из наиболее часто используемых для этой цели материалов в электрохимии.

Целесообразность применения кислых электролитов на основе минеральных кислот определена на основании многочисленных литературных данных, приведенных в обзоре литературы и в статьях [59-62]. Поэтому в качестве реагентов для приготовления электролитов были выбраны минеральные кислоты («х.ч.»):

- азотная кислота;
- серная кислота;
- соляная кислота.

Для выравнивания структуры образующегося катодного осадка используют так называемые "выравнивающие агенты", большинство из которых представляют собой органические соединения, способные адсорбироваться на катоде и тормозить процесс электрохимического выделения металла. На основании литературных данных [63-65] о поверхностно-активных веществах, влияющих на дисперсность получаемых катодных осадков при электролизе были выбраны следующие органические кислоты («х.ч.»):

- яблочная кислота;
- сульфаминовая кислота;
- сульфосалициловая кислота.

Используемые в исследованиях органические кислоты отличаются между собой, прежде всего, функциональными группами и строением: сульфосалициловая кислота – ароматическая карбоксильная, яблочная кислота алифатическая оксикарбоновая, сульфаминовая кислота – органическая кислота, содержащая аминогруппу.

Яблочная кислота (другие названия: окси-янтарная кислота, гидроксид-бутандиновая кислота, малат) $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH(OH)-COOH}$ – двухосновная оксикарбоновая кислота, структурная формула которой представлена на рисунке 9 [66].

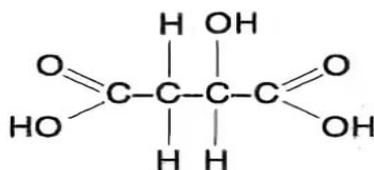


Рисунок 9 – Структурная формула яблочной кислоты

Яблочная кислота обычно представляет собой бесцветные гигроскопичные кристаллы, хорошо растворимые в воде, этиловом спирте и диэтиловом эфире. Существует яблочная кислота существует в виде рацематной смеси и в двух стереоизомерных формах, является промежуточным продуктом циклов: глиоксилатного и трикарбоновых кислот. Применяют яблочную кислоту чаще всего как вкусовую добавку к пищевым продуктам.

Сульфаминовая кислота (другие названия: аминосульфоновая кислотамоноамид серной кислоты, амидосерная кислота) – кислота, ее эмпирическая формула – $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{OH}$ (или $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$). Структурная формула сульфаминовой кислоты представлена на рисунке 10 [67].

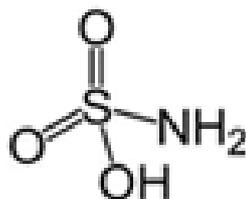


Рисунок 10 – Структурная формула сульфаминовой кислоты

Сульфаминовая кислота представляет собой бесцветные ромбические кристаллы. В кристаллическом состоянии существует в виде цвиттер-иона, находящегося в равновесии с молекулярной формой, которое показано на рисунке 11.

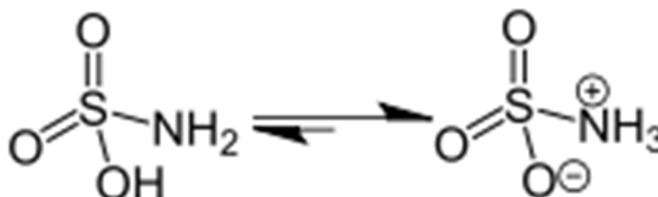


Рисунок 11 – Равновесное состояние молекулярной формы сульфаминовой кислоты и ее цвиттер-иона

При комнатной температуре сульфаминовая кислота практически не подвергается гидролизу, при повышенных температурах гидролизуется до NH_4HSO_4 (в кислой среде скорость гидролиза увеличивается). С металлами, их оксидами, гидроксидами и карбонатами сульфаминовая кислота образует соли $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{Me}$ – сульфаматы.

Применение сульфаминовой кислоты:

- для очистки промышленных аппаратов и оборудования;
- для введения групп SO_3H и NHSO_3H в органических соединениях;
- в качестве стандартного вещества в аналитической химии.

Примечательно, что ее соль – сульфамат никеля $(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2\text{Ni}$ применяют как компонент электролитов для никелирования.

Сульфосалициловая кислота (2-гидрокси-5-сульфобензойная кислота), структурная формула которой изображена на рисунке 12, имеет бесцветные кристаллы в виде тонких игл неограниченно растворяющихся в воде, этаноле, ацетоне, диэтиловом эфире [68].

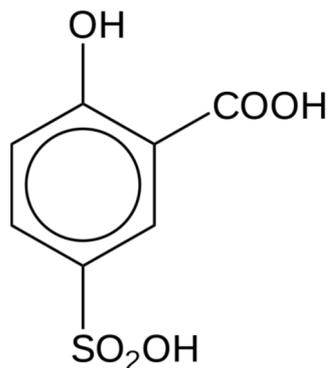


Рисунок 12 – Структурная формула сульфосалициловой кислоты

Сульфосалициловая кислота гигроскопична; кристаллизуется из воды в виде дигидрата. При нагревании выше температуры плавления сульфосалициловая кислота разлагается с образованием фенола и салициловой кислоты. Для сульфосалициловой кислоты характерны реакции, как в ядро, так и по функциональным группам.

Получают сульфосалициловую кислоту сульфированием салициловой кислоты олеумом (или концентрированной H_2SO_4 , взятой в 5-кратном избытке по массе) либо гидролизом салицил-5-сульфохлаорида.

Применение сульфосалициловой кислоты: в аналитической химии и медицине.

Сводные данные по органическим кислотам, применяемым в работе в качестве модифицирующих и поляризующих добавок в ходе электрохимической переработки жаропрочного сплава ЖС32-ВИ, представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Характеристика органических кислот

Наименование органической кислоты	Формула
1 Ароматическая сульфоновая	
Сульфосалициловая	$C_6H_3(OH)(COOH)(SO_3H) \cdot 2H_2O$
2 Алифатическая оксикарбоновая	
Яблочная кислота	$(HOOC-CH(OH)-CH_2COOH)$
3 Органическая добавка с NH-группой	
Сульфаминовая кислота	HN_2SO_3H

Концентрации минеральных и органических кислот выбирались как в соответствии с литературными данными, так и опытным путем.

2.2 Приборы и оборудование

Потенциостат марки PCI4/750/ZRA.

Исследования по установлению начальных условий анодного растворения жаропрочного сплава ЖС32-ВИ и осаждения на катоде компонентов электролита проводились с использованием потенциостата марки PCI4/750/ZRA в потенциодинамическом режиме с охватом анодной и катодной областей потенциала (от минус 2,0 до +3,0 В). Потенциостат был настроен на автоматическую регистрацию тока. В качестве электродов при построении поляризационных кривых использовали:

- основные электроды: анод – образец сплава ЖС32-ВИ с рабочей площадью 1 см² и катод – титановая пластинка с такой же рабочей площадью;
- измерительный электрод – стандартный хлорсеребряный электрод.

Зажимы, с помощью которых крепятся электроды, должны быть подсоединены в следующем порядке:

- белый зажим крепится на электрод сравнения;
- красный и оранжевый – на вспомогательный электрод;
- синий и зеленый – на рабочий электрод.

Установка для проведения потенциодинамических исследований приведена на рисунке 13.



Рисунок 13 – Общий вид потенциостата марки PCI4/750/ZRA

Электрохимический комплекс ЭХК-1012.

Электрохимическое растворение жаропрочного сплава и снятие поляризационных кривых проводили с использованием электрохимического технологического комплекса (ООО ИП "Тетран", Российская Федерация), использующем не компенсационный способ измерения потенциала.

Внешний вид электрохимического комплекса ЭХК-1012 с ячейкой для проведения исследований приведены на рисунке 14, характеристики указанного комплекса представлены в таблице 4.



Рисунок 14 – Общий вид электрохимического комплекса ЭХК-1012

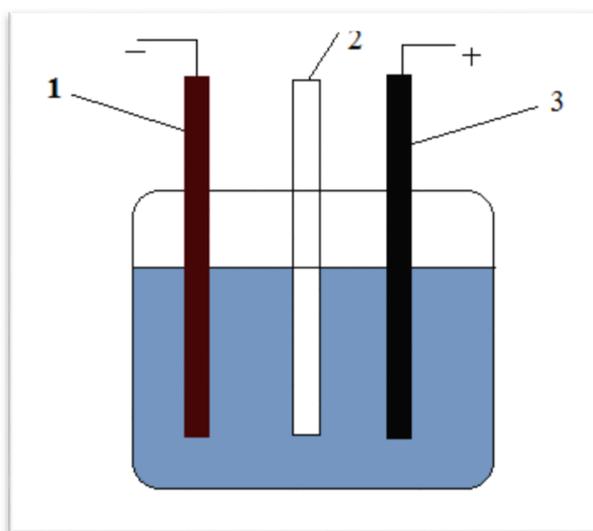
Таблица 4 – Технические характеристики электрохимического комплекса «ЭХК-1012»

Наименование технической характеристики	Величина
1. Питающая сеть:	~ 220(±10%)
– количество фаз	1
– средний потребляемый ток, А, не более	1
2. Выходные параметры:	
– напряжение, В, при максимальном токе	12
– ток, А - 1 диапазон	от 0,0025А до 10,0 А
– ток, А - 2 диапазон	от 0,00025А до 1,0 А
– ток, А - 3 диапазон	от 0,000025А до 0,1 А
– изменение полярности выходного тока	Да
3. Разрешающая способность	
– по току от максимального значения	1/4095
– по измеренному потенциалу	3 mV
4. Входное сопротивление измерительных усилителей, МОм	не менее 1000
5. КПД, %, не менее	87
6. Масса, кг	~5
7. Габаритные размеры, мм	380x330x160

В состав электрохимического комплекса «ЭХК-1012» входили:

- силовой блок формирования импульсов тока;
- управляющий компьютер;
- 4 измерительных усилителя;
- комплект соединительных кабелей.

Электрохимическая ячейка представлена на рисунке 15.



1 – титановый катод (вспомогательный электрод); 2 – хлорид серебряный электрод (электрод сравнения); 3 – анод сплав ЖС32-ВИ (рабочий электрод)

Рисунок 15 – Электрохимическая ячейка

Спектрофотометр «КФК-3КМ».

Спектрофотометр КФК-3КМ (рисунок 16) предназначен для измерения коэффициента пропускания и оптической плотности растворов и определения концентрации жидких проб различного назначения. Область применения спектрофотометра – химические, биологические, оптические, экоаналитические лаборатории промышленных предприятия и научно-исследовательских институтов, лаборатории контроля качества воды, почв, пищевых продуктов и т.п. Технические характеристики спектрофотометра приведены в таблице 5. С помощью фотометра «КФК – 3КМ» проводили определение концентраций рения и никеля в получаемом электролите.



Рисунок 16 – Спектрофотометр «КФК-3КМ»

Таблица 5 – Технические характеристики спектрофотометра «КФК-3КМ»

Наименование технической характеристики	Величина
1. Спектральный диапазон фотометра, нм	от 325 до 1000
2. Диапазон измерений	
- коэффициентов пропускания, Т%	1,0 100,0
-оптической плотности, Abs	0,0 2,0
3. Предел допускаемой абсолютной погрешности при измерении коэффициентов направленного пропускания, %	±1,0
4. Предел допускаемой абсолютной погрешности установки длин волн, нм	±2,0
5. Спектральная ширина фиксированной щели, нм не более	5
6. Дрейф показаний, Abs/час (при $\lambda=500$ нм), не более	0,01
7. Уровень рассеянного света, %, не более	0,5
8. Оптическая схема	однолучевая
9. Габаритные размеры, (Д x Ш x В) мм	460x310x180
10. Масса ,кг	10

Прочие приборы, применяемые для проведения исследований

Элементный анализ сплава и получаемых электролитов проводили с использованием ICP масс-спектрометра для изотопного и элементного анализа ELAN DRC-e (Perkin Elmer, Канада).

Определение размеров частиц методом измерения динамического светорассеяния выполняли на анализаторе размера субмикронных частиц и дзета-потенциала Delsa™ Nano, PN A54412AA.

Рентгеновские исследования сплава, катодных осадков и анодного шлама – на дифрактометре Shimadzu XDR 6000 (излучение $\text{CuK}\alpha$, вращение образца, непрерывный (1 град/мин), пошаговый (шаг $0,02^\circ$, экспозиция 10с) режимы в интервале углов 2Θ 10-90.

Исследование морфологии и структуры получаемых катодных осадков, проводили и использованием растрового сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM 6390 LA.

Убыль массы электрода определяли на аналитических весах ANDGR-300 с классом точности +/-0,0001 г.

2.3 Методы анализа и исследований

2.3.1 Фотометрическое определение рения с диметилглиоксимом

Аликвотную часть анализируемого раствора переносят в мерную колбу на 50 мл, разбавляют дистиллированной водой до 30 мл, затем добавляют 2 мл соляной кислоты, 5 мл 1% раствора диметилглиоксима и 4 мл 10% раствора хлорида олова (II), доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и выдерживают в течение 1 часа. Оптическую плотность измеряют при 440 нм

(толщина колориметрируемого слоя 5 см), сравнивая его со светопоглощением раствора реагентов [69].

Калибровочный график для определения рения в растворе представлен на рисунке 17.

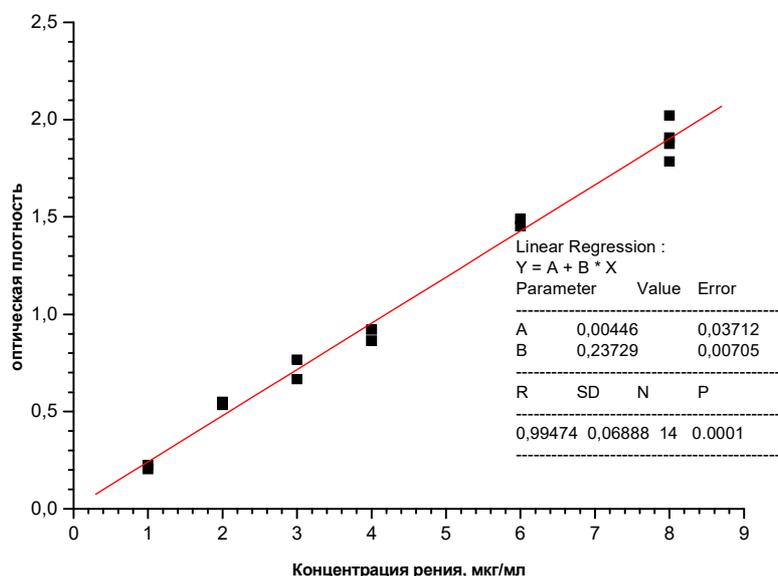


Рисунок 17 – Калибровочный график для определения рения в растворе

Найденное значение оптической плотности подставляем в уравнение (1), полученное методом компьютерной обработки данных, откуда и находим концентрацию рения в анализируемом растворе:

$$E=0,00446+0,23729 \cdot C_{\text{Re}} \text{ (мкг/мл)}, \quad (1)$$

где E – величина оптической плотности.

2.3.2 Фотометрическое определение никеля с диметилглиоксимом [70, 71].

Аликвотную часть анализируемого раствора переносят в мерную колбу на 50 мл, вносят 1 мл 1% диметилглиоксима, затем добавляют 2 мл персульфата и 5 мл концентрированного аммиака, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и выдерживают в течение 10 минут. Оптическую плотность измеряют при 440 нм (толщина колориметрируемого слоя 5 см), сравнивая его со светопоглощением раствора реагентов.

Калибровочный график для определения никеля в растворе, уравнение (2) которого полученное методом компьютерной обработки данных:

$$E=0,05963+0,64604 \cdot C_{\text{Ni}} \text{ (мкг/мл)}, \quad (2)$$

где E – величина оптической плотности, представлен на рисунке 18.

Найденное значение оптической плотности подставляем в уравнение и находим концентрацию никеля в анализируемом растворе.

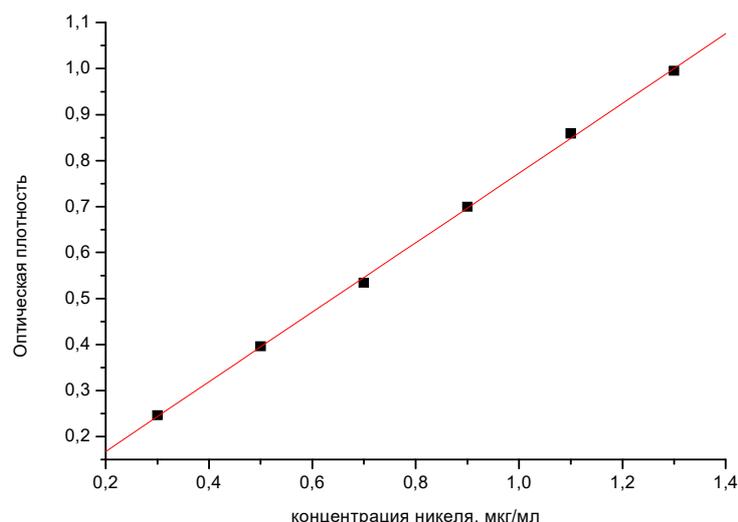


Рисунок 18 – Калибровочный график для определения никеля в растворе

2.3.3 Методика выполнения потенциодинамических исследований с использованием потенциостата марки PCI4/750/ZRA

Потенциостат обеспечен специальным программным продуктом, работа с которым была освоена на специально приготовленных электролитах без добавок органических веществ. Для начала работы с программным продуктом после включения персонального компьютера активируем ярлык программы, расположенный на рабочем столе. После активации выбираем необходимый режим проведения исследований, как показано на рисунке 19.

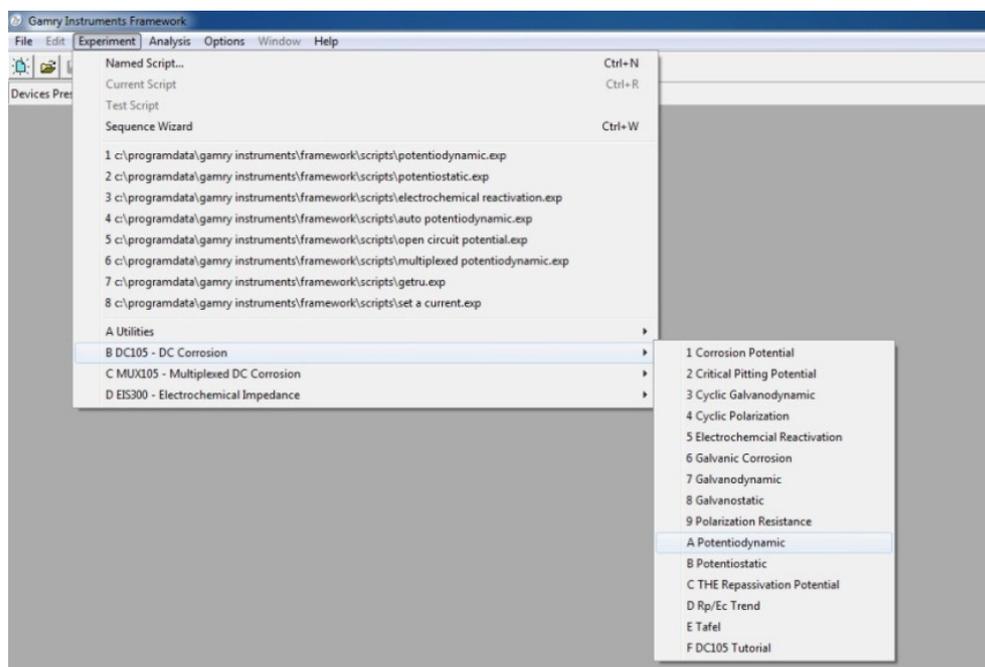


Рисунок 19 – Выбор режима проведения потенциодинамических исследований с использованием потенциостата марки PCI4/750/ZRA

Затем задаем выбор параметров выполнения потенциодинамических исследований:

- величину минимального и максимального потенциала, В;
- скорость сканирования, мВ/с;
- период выборки (временной шаг измерений), с;
- площадь рабочего электрода, см².

Остальные параметры являются стандартными и заложены в программу. После выбора параметров сканирования (пример на рисунке 20) нажимаем на кнопку «ОК» и только тогда начинается измерение.

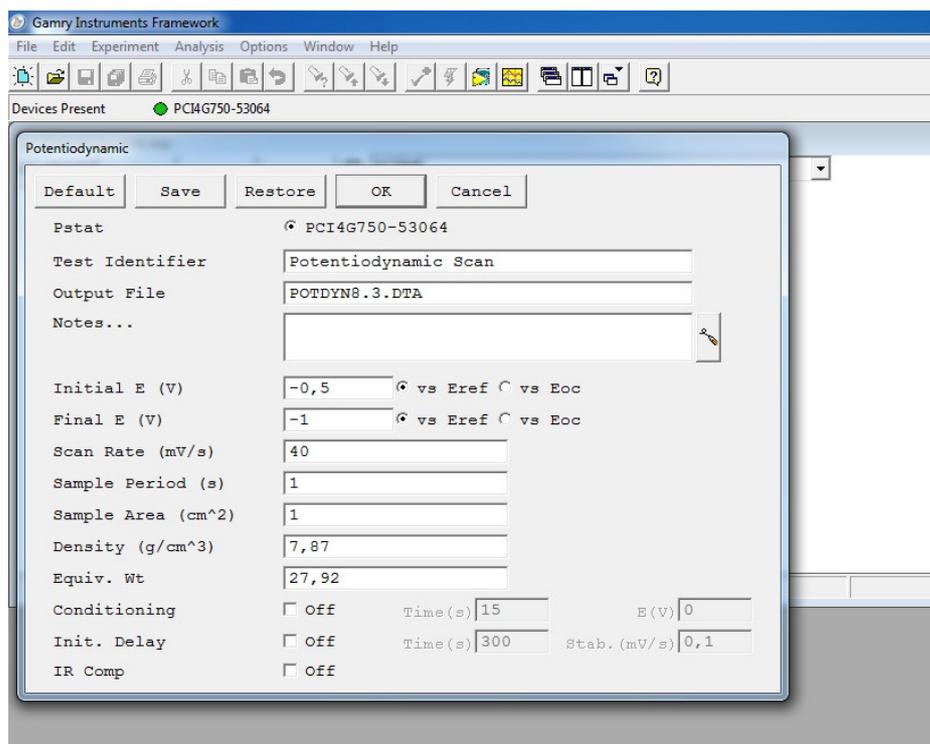
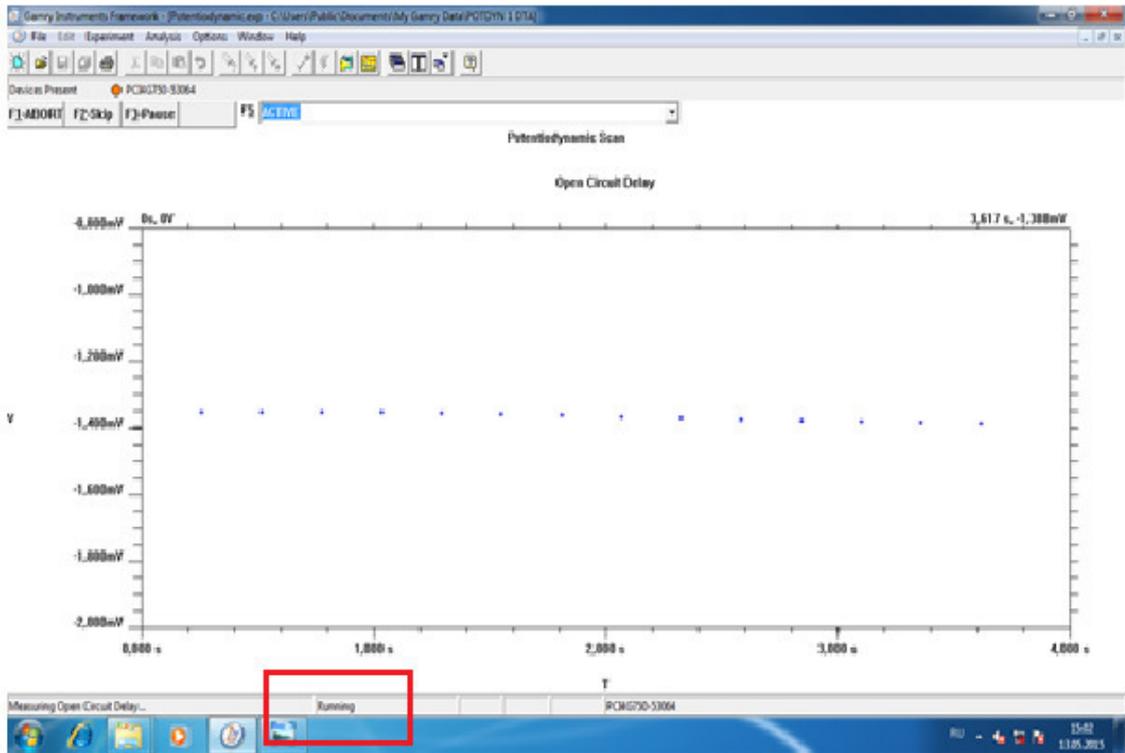


Рисунок 20 – Выбор основных параметров сканирования при выполнении потенциодинамических исследований с использованием потенциостата марки PCI4/750/ZRA

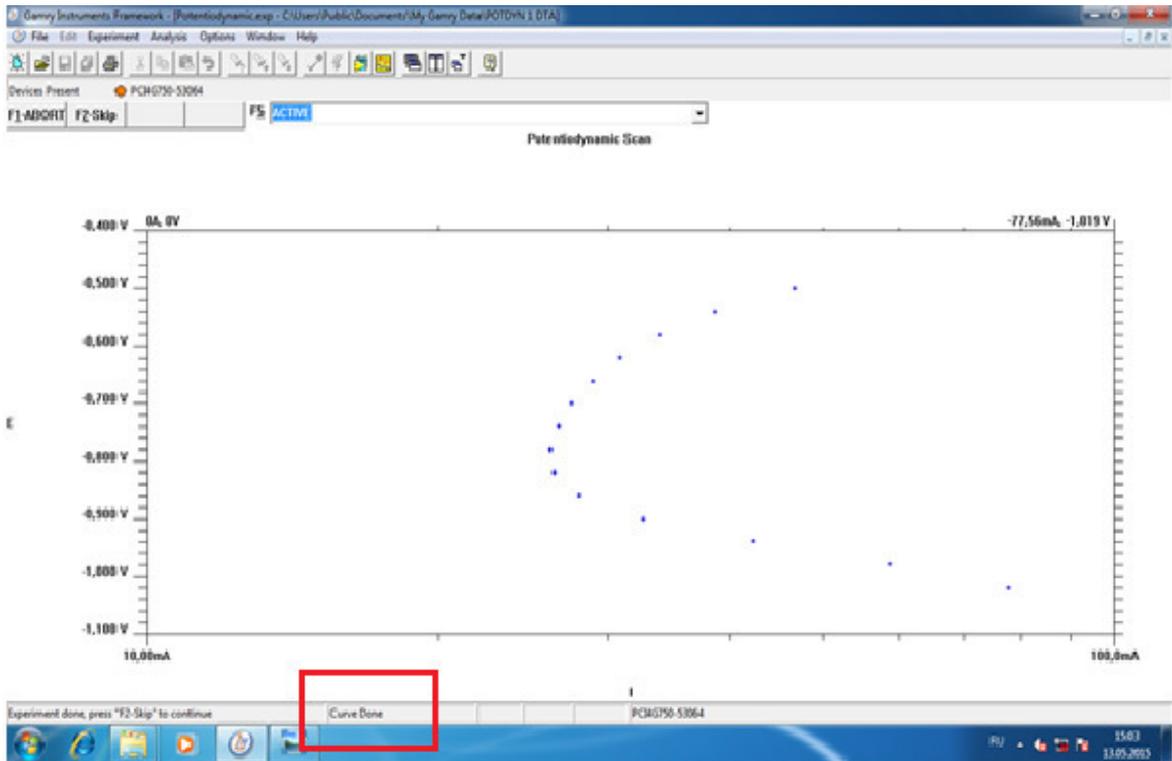
Процесс измерения представляет собой динамическую развертку измерений, начало (рисунок 21, а) и окончание (рисунок 21, б) которых фиксируется программой.

По окончании измерений полученные результаты требуется сохранить и затем открыть для обработки через ярлык программы. При обработке полученных результатов измерений (рисунок 22, а) необходимо выбрать вид результатов: смешанный (диаграмма + таблица) (рисунок 22, б) или графический (диаграмма).

Конечные результаты исследований в зависимости от выбранных координат будут выходить после обработки программой в виде диаграммы, представленной на рисунке 23. Полученные диаграммы необходимо сохранить в виде рисунков в файлах расширения «Рисунок JPEG (.jpg)».

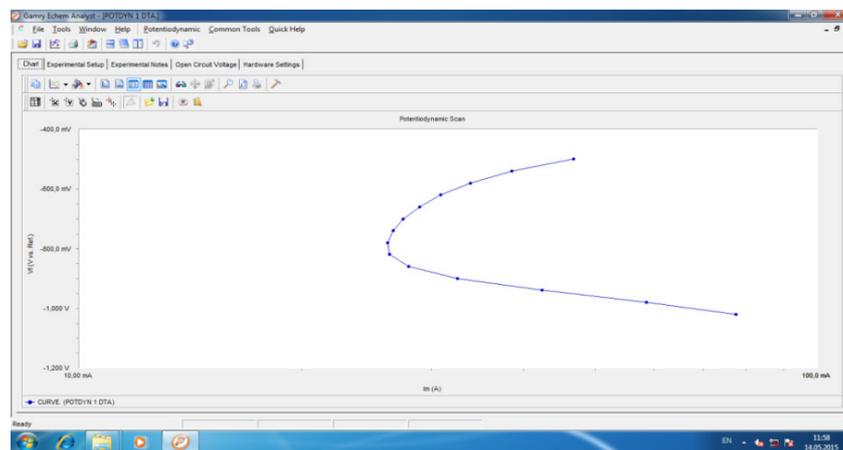


a)

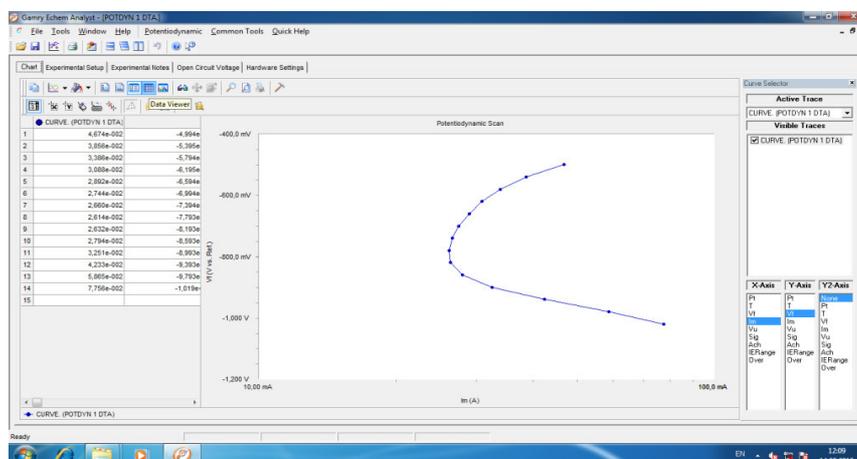


b)

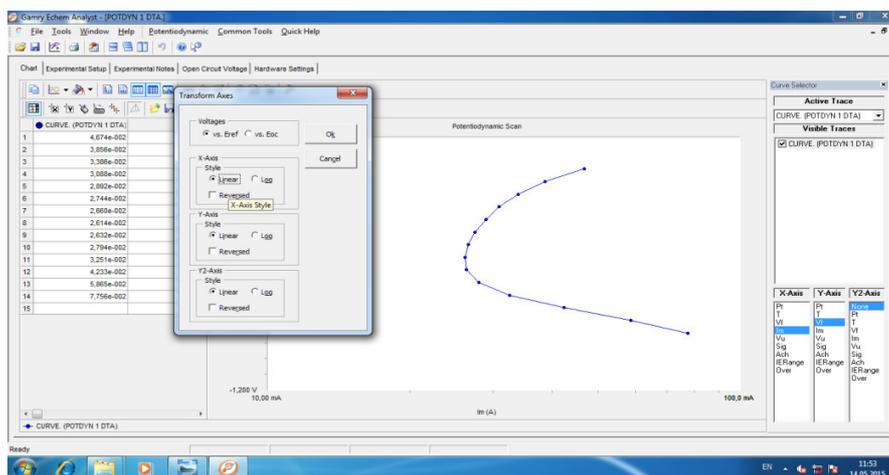
Рисунок 21 – Начало (a) и окончание (б) процесса потенциодинамических измерений



a)



б)



в)

а – выход результатов в сохраненном виде; б – выбор вида результатов для получения обработанных кривых; в – линейризация полученных данных

Рисунок 22 – Порядок обработки полученных результатов потенциодинамических исследований

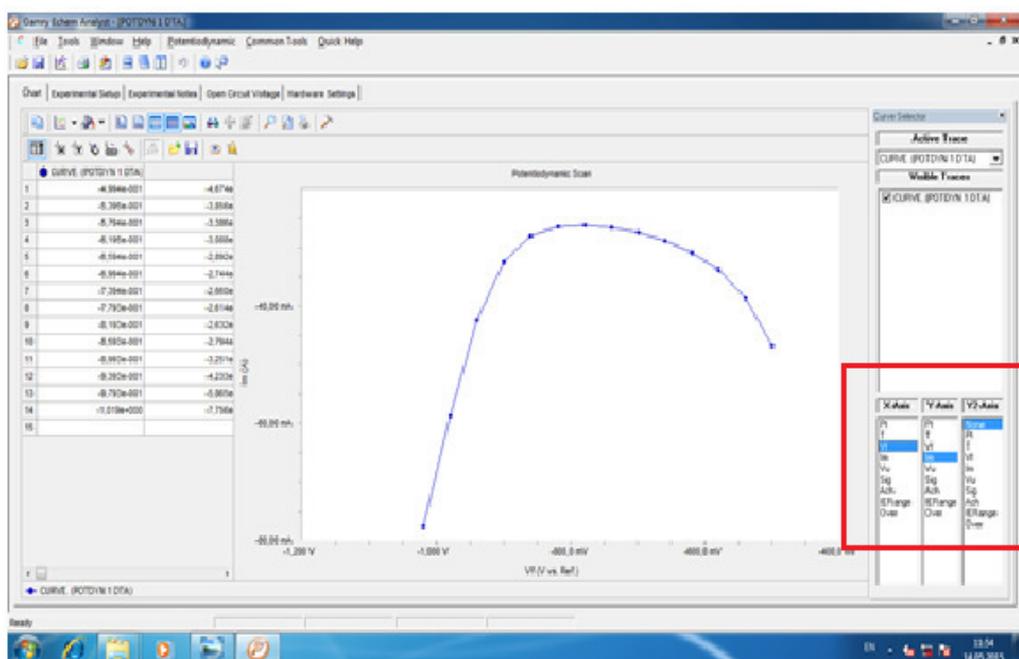


Рисунок 23 – Пример конечной поляризационной кривой в координатах $I-V$

В зависимости от задач, можно выбрать и получить данные в виде кривых в координатах: $I-V$; $I-\tau$; $V-\tau$.

2.3.4 Методика выполнения исследований на электрохимическом комплексе "ЭХК-1012"

Комплекс работает в двух режимах [72]:

- "исследовательский режим" – осуществляет сбор информации об объекте исследования, далее в диалоговом режиме с участием оператора выбирают и устанавливают параметры технологического процесса, после чего запускается "технологический режим", который выполняется в автоматическом порядке;

- "технологический режим"– реализуется в двух вариантах: режим поддержания потенциала – комплекс осуществляет технологический процесс при установленном оператором потенциале (потенциостатический) и режим поддержания тока – комплекс поддерживает установленный ток (гальваностатический).

Электрохимическая ячейка представляла собой емкость из фторопласта объемом 300 мл, анод – фрагмент лопасти лопатки из жаропрочного сплава ЖС32-ВИ, площадью $S = 10 \text{ cm}^2$, катод – титановая пластина (ВТ1-0), площадью $S = 12 \text{ cm}^2$. Температура процесса – 20-25°C.

Для определения областей протекания возможных электрохимических реакций в кислотных электролитах снимали поляризационные и деполяризационные кривые (рисунок 24). Понятие "деполяризационная кривая" внесено разработчиками электрохимического комплекса "ЭХК-1012". Кривая представляет собой дифференциальную кривую, полученную по принципу первой производной, аналогичной кривой ДТА в термогравиметрии.

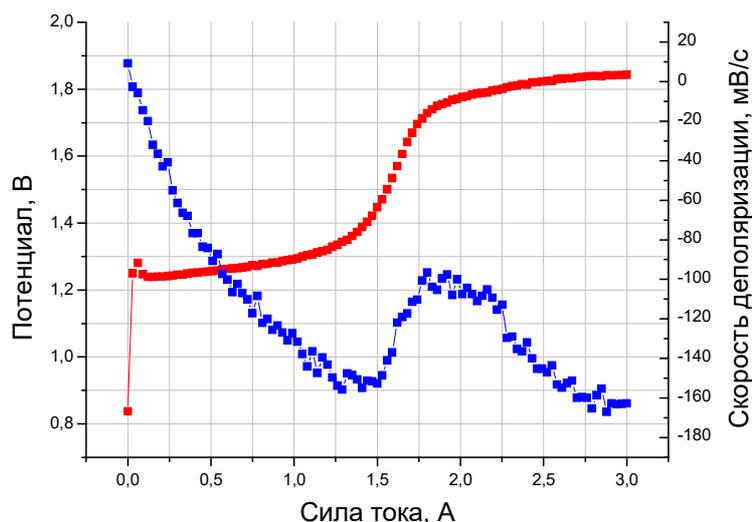


Рисунок 24 – Поляризационная (—■—) и деполяризационная (—■—) кривые.

Основные правила снятия поляризационной и деполяризационной кривых с использованием способа измерения потенциала рабочего электрода заключаются в следующем:

- количество точек на поляризационной кривой выбирается равным 100-120;
- выбор рабочего диапазона тока осуществляют таким образом, чтобы на поляризационной кривой были представлены основные электрохимические реакции, протекающие в изучаемой системе;
- получают семейство поляризационных кривых и кривых производных потенциала при различных временах поляризации (длительностях импульсов тока), анализируют их форму, определяют стационарное состояние, определяют оптимальное время поляризации;
- снимают поляризационную кривую и кривую производной с выбранными параметрами (рабочий диапазон тока, время поляризации);
- анализируют поляризационную кривую и кривую производной с выбранными параметрами и определяют с помощью кривой производной характеристические точки - точки смены электрохимических реакций;
- проецируют точки экстремумов кривой производной на поляризационную кривую, выделяют участки на поляризационной кривой, соответствующие различным электрохимическим реакциям, протекающим в изучаемой системе, и определяют значение потенциала интересующей электрохимической реакции;
- возможно получение дополнительной информации на основе анализа кривых отключения и трехмерного представления поляризационной кривой;
- на каждом следующем выделенном участке на поляризационной кривой помимо протекающих электрохимических реакций будут присутствовать реакции, которые были выделены на предыдущих участках этой кривой. То есть реакции протекают последовательно, и добавляются друг к другу.

Скорость растворения сплава рассчитывали по потере массы растворяемого сплава по формуле:

$$v = [(m_1 - m_2)/S]/t, \quad (3)$$

где m_1 – исходная масса растворяемого образца,
 m_2 – масса образца после электрохимического растворения,
 S – рабочая площадь электрода,
 t – время процесса.

2.3.5 Прочие методы исследований

Расчет термодинамических характеристик (изобарно-изотермический потенциал и константу равновесия) возможных реакций химического растворения компонентов сплава ЖС32-ВИ в растворах минеральных кислот выполняли с помощью программы термодинамических расчетов HSC Chemistry 5.11 компании Outokumpu Technology Engineering Research.

Наряду с выполненными расчетами энергии Гиббса и константы равновесия проанализировали возможное состояние никеля и кобальта – основных компонентов сплава – при контакте с минеральными кислотами при температуре 25 °С, исходя из построенных с помощью той же программы термодинамических расчетов диаграмм Пурбе.

Морфологию и кристаллохимические характеристики катодного осадка изучали с использованием метода растровой и сканирующей электронной микроскопии (РЭМ и СЭМ) на электронном микроскопе JEOL JSM 6390 L.

2.4 Элементный и рентгенофазовый анализ состава сплава ЖС 32-ВИ

Элементный анализ сплава ЖС32-ВИ проводили с использованием ICP масс-спектрометра для изотопного и элементного анализа ELAN DRC-e (Perkin Elmer, Канада). Предварительно навеску сплава полностью (без твердого остатка) растворяли в крепком растворе азотной кислоты. Сплав имел состав, представленный в таблице 6 [73, с. 225, с. 226].

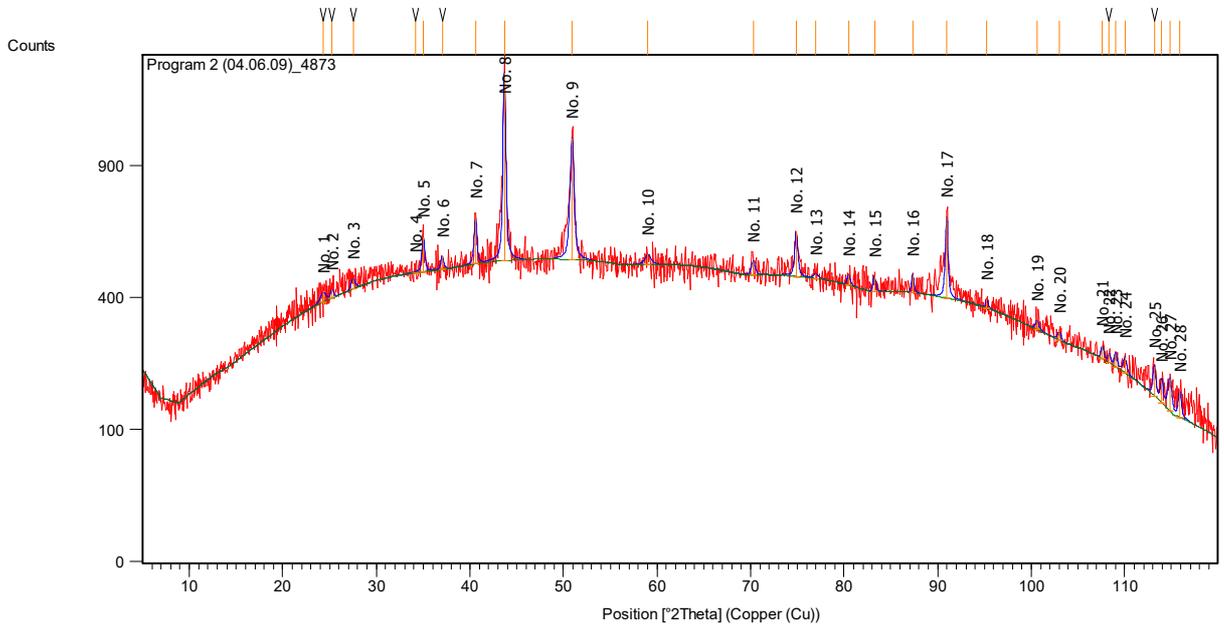
Таблица 6 – Элементный состав сплава ЖС32-ВИ

Состав, масс. %													
Ni	Co	W	Al	Cr	Re	Ta	Y	Nb	Mo	C	B	Ce	La
60,05	9,3	8,6	6,0	5,0	4,0	4,0	0,005	1,6	1,1	0,16	0,15	0,025	0,005

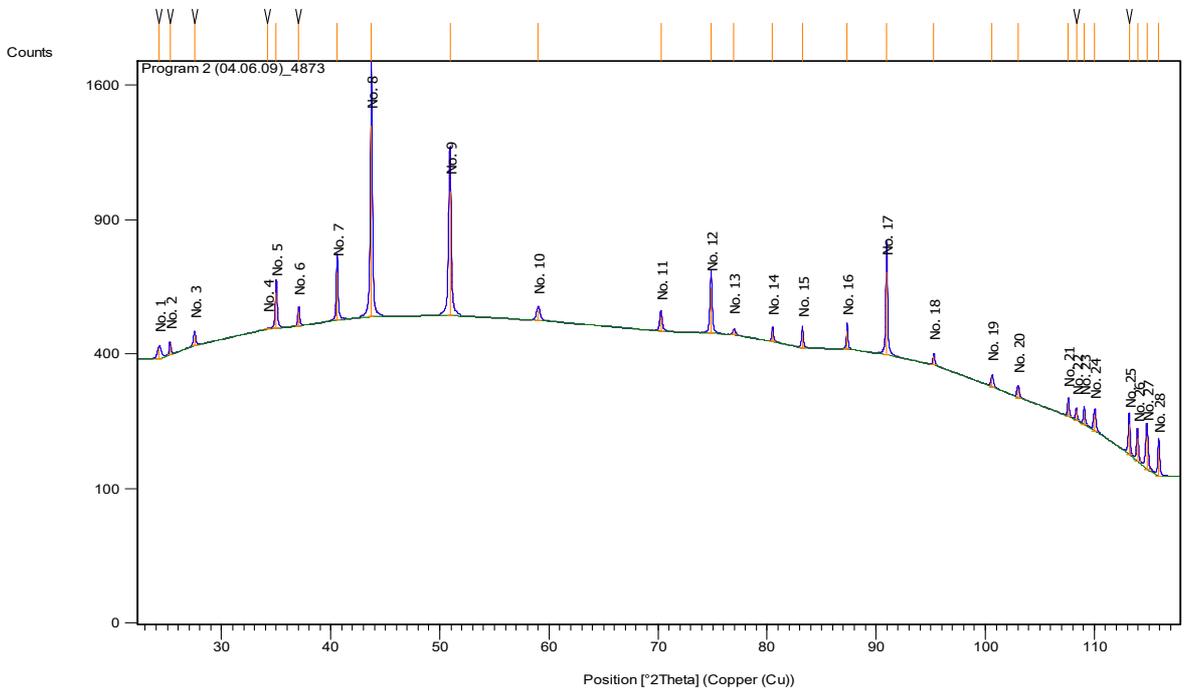
Таким образом, основными компонентами сплава ЖС32-ВИ являются никель, кобальт, вольфрам, алюминий, хром, рений, ниобий и тантал.

Фазовый анализ сплава выполняли с использованием дифрактометра Shimadzu XDR 6000 (излучение $\text{CuK}\alpha$, вращение образца, непрерывный (1 град/мин), пошаговый (шаг $0,02^\circ$, экспозиция 10 с) режимы в интервале углов 2θ 10-90.

Фазовый анализ показал, что основными кристаллическими фазами никельсодержащего сплава ЖС32-ВИ помимо самих металлов (никеля, кобальта, алюминия и хрома) являются соединения $AlNi_3$, $Cr_{0,4}Ni_{0,6}$, $Co_{0,9}W_{0,1}$, $Cr_4Ni_{15}W$, $(Al_{0,7}Cr_{0,3})Ni_3$ и C_5Nb_6 (рисунок 25, а, таблица 7) [73, с. 226].



a



б

а – Исходная рентгенограмма сплава ЖС32-ВИ; б – обработанная рентгенограмма сплава ЖС32-ВИ [73, с. 226]

Рисунок 25 – Рентгенограмма никельсодержащего сплава ЖС32-ВИ

Таблица 7 – Фазовый состав никельсодержащего сплава ЖС32-ВИ по базе данных дифрактометра Shimadzu XDR 6000 [73, с. 227]

Фаза	Реферативный код карточки	Латинское наименование фазы	Химическая формула	Соответствие пикам на рентгенограмме	Содержание, масс. %
1	03-065-1160	Niobium Carbide	C_5Nb_6	5, 7, 9-13,15-21, 23, 24, 26-28	7
2	03-065-9928	Cobalt Tungsten	$Co_{0,9}W_{0,1}$	9, 12, 17	17
3	01-072-2720	Aluminum Nickel	$AlNi_3$	8, 9, 12, 17, 21	14
4	03-065-8387	Rhenium Tungsten	$W_{13}Re_7$	7, 10, 28	1
5	01-089-2120	Niobium Carbide	Nb_4C_3	5, 7, 10, 11, 13, 14	3
6	01-071-3771	Molybdenum	Mo	7, 16, 28	1
7	01-071-7326	Cobalt Molybdenum	$(Co_{0,08}Mo_{0,92})$	7, 10	2
8	03-065-5108	Chromium Nickel Tungsten	$Cr_4Ni_{15}W$	8, 9, 12, 17	12
9	01-072-3080	Rhenium Tungsten	$(Re_{0,35}W_{0,65})$	7, 10, 28	1
10	01-071-7596	Chromium Nickel	$(Cr_{0,4}Ni_{0,6})$	8, 9, 12, 17	25
11	01-071-5711	Aluminum Chromium Nickel	$(Al_{0,7}Cr_{0,3})Ni_3$	8, 9, 14, 21	13
12	01-089-7251	Chromium Tantalum Carbide	$Cr_{0,1}Ta_{0,9}C$	5, 7, 10, 11	2
Примечание – Пики рентгенограммы №1-4, 6, 22, 25 не идентифицированы					

Как видно из представленной исходной рентгенограммы (рисунок 25, а), помимо кристаллических фаз присутствует некоторая доля аморфных, за счет которых рентгенограмма несколько размыта. Аморфными фазами могут быть гидратированные окисленные соединения цветных металлов, присутствующие на поверхности сплава. Такие соединения могли появиться на поверхности образца после того, как он оказался в условиях повышенной влажности, сочетающихся с колебанием температур при хранении отработанной лопатки в течение продолжительного времени.

Выводы по разделу 2

Таким образом, выполнена вторая задача диссертационной работы – произведен выбор методов исследований и анализа получаемых продуктов, в частности:

- выбраны необходимые для работы материалы и оборудование;
- отработаны методики определения никеля и рения в электролите с использованием спектрофотометра;
- выбраны методы проведения исследований по электрохимической переработке жаропрочного никелевого сплава ЖС32-ВИ;
- выбрана методика термодинамического анализа систем, образующихся в ходе электрохимической переработки никелевого сплава ЖС32-ВИ;
- произведен монтаж установок для потенциодинамических и электрохимических исследований поведения сплава ЖС32-ВИ при его анодном растворении в кислотных электролитах;
- выполнен элементный и рентгенофазовый анализ исходного сплава ЖС32-ВИ. Установлено, что основными компонентами сплава ЖС32-ВИ являются никель, кобальт, вольфрам, алюминий, хром, рений, ниобий и тантал, а основными кристаллическими фазами никельсодержащего сплава ЖС32-ВИ помимо самих металлов (никеля, кобальта, алюминия и хрома) являются соединения $AlNi_3$, $Cr_{0,4}Ni_{0,6}$, $Co_{0,9}W_{0,1}$, $Cr_4Ni_{15}W$, $(Al_{0,7}Cr_{0,3})Ni_3$ и C_5Nb_6 . Помимо кристаллических фаз на поверхности сплава присутствуют аморфные, которые могут быть представлены окисленными и гидратированными соединениями цветных металлов, образующимися в результате длительного хранения в условиях повышенной влажности.

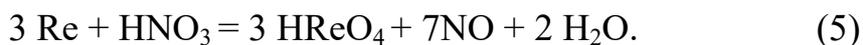
3 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО РАСТВОРЕНИЯ ЖАРОПРОЧНОГО СПЛАВА ЖС32-ВИ

Термодинамический анализ возможных реакций растворения основных компонентов сплава ЖС32-ВИ в растворах минеральных кислот выполнен для двух температур 20 и 60 °С. Для выполнения сравнения энергетических показателей химических реакций расчеты произведены на 1 моль растворяемого компонента. Для термодинамического анализа выбрали соединения, которые отвечали фазам, зафиксированным в составе жаропрочного сплава ЖС32-ВИ рентгенофазовым анализом. Причем выбраны были элементы, содержание которых в сплаве было значительным. Среди них: металлические никель, кобальт, хром, молибден, рений, тантал, ниобий, а также интерметаллид Ni₃Al и, для примера, карбиды ниобия.

Известно, что рений не растворяется при комнатной температуре в растворах соляной, серной и фтористоводородной кислот. Горячая серная кислота реагирует с рением, переводя его в рениевую кислоту [74-77].



Металлический рений хорошо растворяется в азотной кислоте.



В разбавленных соляной и серной кислотах кобальт медленно растворяется с выделением водорода и образованием хлорида CoCl₂ или сульфата CoSO₄. Разбавленная азотная кислота растворяет кобальт с выделением окислов азота и образованием нитрата Co(NO₃)₂. Концентрированная азотная кислота пассивирует кобальт. Все соли кобальта хорошо растворимы в воде. Едкие щелочи осаждают из водных растворов солей синий гидроксид Co(OH)₂.

Наиболее технологичной кислотой считается серная кислота, поэтому термодинамические расчеты растворения сплава ЖС32-ВИ с участием серной кислоты выполнялись в первую очередь. Результаты термодинамических расчетов для основных элементов сплава представлены в таблице 8 [73, с. 227].

Как следует из таблицы 8, наиболее вероятно растворение интерметаллического соединения Ni₃Al, причем его растворение будет более активным в присутствии окислителя, в качестве которого условно приняли кислород. Фактически же окисление будет проходить за счет действия электрического тока. Вероятно также протекание реакций 3, 5 и 7. Менее вероятно – 1 и 4.

Реакция 6 является наименее вероятной при растворении никельсодержащего сплава ЖС32-ВИ растворами серной кислоты. Исходя из приведенного анализа и состава сплава ЖС32-ВИ, можно сделать вывод, что в раствор при контакте с серной кислотой будут переходить все перечисленные в таблице 8 компоненты.

Таблица 8 – Термодинамический анализ возможных реакций растворения основных компонентов, входящих в состав никельсодержащего сплава ЖС32-ВИ, в растворах серной кислоты [73, с. 227]

Реакция	ΔG^0 , кДж/моль		$\lg K_p$	
	20°C	60°C	20°C	60°C
$\text{Ni} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NiSO}_4 + \text{H}_2\uparrow$	-72,190	-73,927	12,864	11,592
$\text{Ni}_3\text{Al} + 4,5\text{H}_2\text{SO}_4 + 2,25\text{O}_2 = 3\text{NiSO}_4 + 0,5\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 4,5\text{H}_2\text{O}$	-1402,929	-1409,306	249,834	220,836
$\text{Al} + 1,5\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 1,5\text{H}_2\uparrow$	-514,646	-516,615	91,709	81,007
$\text{Co} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CoSO}_4 + \text{H}_2\uparrow$	-92,183	-94,565	16,427	14,828
$\text{Co} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 0,5\text{O}_2 = \text{CoSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-275,207	-277,375	49,009	43,464
$\text{Co} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CoO}\downarrow + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2\uparrow$	-5,480	-19,121	0,976	2,996
$\text{Cr} + 1,5\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 1,5\text{H}_2\uparrow$	-253,917	-256,485	45,248	40,218

Имеются сведения о растворении никельсодержащих сплавов растворами соляной и азотной кислот. В таблицах 9 и 10 представлен термодинамический анализ возможных реакций растворения основных компонентов сплава ЖС32-ВИ в соляной и азотной кислотах.

Таблица 9 – Термодинамический анализ возможных реакций растворения основных компонентов, входящих в состав никельсодержащего сплава ЖС32-ВИ, в растворах соляной кислоты [73, с. 228; 78, с. 680]

Реакция	ΔG^0 , кДж/моль		$\lg K_p$	
	20°C	60°C	20°C	60°C
$\text{Ni} + 2\text{HCl} = \text{NiCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$	-45,825	-44,630	8,166	6,998
$\text{Ni}_3\text{Al} + 9\text{HCl} = 3\text{NiCl}_2 + \text{AlCl}_3 + 4,5\text{H}_2\uparrow$	-473,810	-481,330	84,432	72,652
$\text{Ni}_3\text{Al} + 9\text{HCl} + 2,25\text{O}_2 = 3\text{NiCl}_2 + \text{AlCl}_3 + 4,5\text{H}_2\text{O}$	-1143,67	-1131,83	203,665	177,357
$\text{Co} + 2\text{HCl} = \text{CoCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$	61,773	62,310	-11,080	-9,770
$\text{Co} + 3\text{HCl} = \text{CoCl}_3 + 1,5\text{H}_2\uparrow$	132,930	138,655	-23,689	-21,742
$\text{Al} + 3\text{HCl} = \text{AlCl}_3 + 1,5\text{H}_2\uparrow$	-488,330	-481,280	73,520	75,466
$\text{Cr} + 2\text{HCl} = \text{CrCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$	-164,900	-165,098	29,385	25,888
$\text{Cr} + 3\text{HCl} = \text{CrCl}_3 + 1,5\text{H}_2\uparrow$	-207,155	-201,039	36,915	31,535
$\text{Cr} + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O} = 0,5\text{H}_2\text{CrO}_4 + 0,5\text{CrCl}_2 + 2\text{H}_2\uparrow$	64,137	59,332	-11,429	-9,304

Как следует из таблицы 9, в соляной кислоте, также, как и в серной, наиболее вероятно растворения интерметаллида Ni_3Al , причем вероятность его растворения увеличивается при введении в систему окислителя. Маловероятным будет переход в раствор соляной кислоты кобальта. Поведение хрома в растворах соляной кислоты особенное: велика вероятность

образования хлоридов хрома (II) и (III), в то время как образование H_2CrO_4 вряд ли возможно.

В азотной кислоте (таблица 10) наряду с растворимым нитратом хрома (III), образование которого возможно в разбавленных азотнокислых растворах, образуются оксиды хрома (II) и (III), которые могут тормозить процесс растворения сплава.

Таблица 10 – Термодинамический анализ возможных реакций растворения основных компонентов, входящих в состав никельсодержащего сплава ЖС32-ВИ, в растворах азотной кислоты [73, с. 228]

Реакция	ΔG^0 , кДж/моль		$\lg K_p$	
	20°C	60°C	20°C	60°C
$\text{Ni} + 2,4\text{HNO}_3 = \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 0,2\text{N}_2\uparrow + 1,2\text{H}_2\text{O}$	-313,954	-310,019	55,946	48,612
$\text{Ni} + 2,5\text{HNO}_3 = \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 0,25\text{N}_2\text{O}\uparrow + 1,25\text{H}_2\text{O}$	-291,784	-288,026	51,995	45,163
$\text{Ni} + 2\text{HNO}_3 + 0,5\text{O}_2 = \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$	-283,784	-276,118	50,750	43,296
$\text{Ni}_3\text{Al} + 9\text{HNO}_3 + 2,25\text{O}_2 = 3\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_2\text{O}$	-1544,62	-1550,02	275,250	235,993
$\text{Co} + 2,5\text{HNO}_3 = \text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 0,25\text{N}_2\text{O}\uparrow + 1,25\text{H}_2\text{O}$	-293,851	-289,789	52,364	45,440
$\text{Co} + 2\text{HNO}_3 + 0,5\text{O}_2 = \text{Co}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$	-176,300	-169,290	31,396	26,528
$\text{Al} + 3,6\text{HNO}_3 = \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + 0,3\text{N}_2\uparrow + 1,8\text{H}_2\text{O}$	-958,387	-945,912	170,784	148,322
$\text{Cr} + 6\text{HNO}_3 = \text{CrO}_3\downarrow + 6\text{NO}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$	-410,456	-440,432	73,143	69,061

В соляной и серной кислотах хром образует с кислотами растворимые соли, причем термодинамическая вероятность растворения хрома с образованием сульфата хрома (II) в растворе серной кислоты несколько выше, чем образование хлорида хрома (II). Концентрированные серная и азотная кислоты пассивируют хром.

Кроме поведения основных компонентов сплава ЖС32-ВИ при растворении минеральными кислотами было рассмотрена возможность перевода в водную фазу редких и рассеянных элементов, содержащихся в значительных количествах в сплаве, масс. %: вольфрама – 8,6; рения – 4,0; тантала – 4,0; ниобия – 1,6; молибдена – 1,1.

Результаты термодинамического анализа возможных реакций минеральных кислот с редкими и рассеянными элементами, входящими в состав сплава ЖС32-ВИ, приведены в таблице 11 [73, с. 229, 78, с. 680].

Из результатов термодинамического анализа, приведенных в таблице 11, следует, что в водном растворе в растворенном виде (в виде одно- и двухосновных кислот) могут быть обнаружены рений (в растворах серной и азотной кислот) и вольфрам (в растворах серной и соляной кислот).

Некоторые экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в солянокислых и сернокислых растворах шестивалентный молибден находится в форме полимеризованных катионов. Тантал и ниобий в водный раствор при растворении кислотами не переходят ни при каких условиях.

Таблица 11 – Термодинамический анализ возможных реакций растворов минеральных кислот с редкими и рассеянными элементами, входящими в состав сплава ЖС32-ВИ

Реакция	ΔG^0 , кДж		$\lg K_p$	
	20°C	60°C	20°C	60°C
Серная кислота [73, с. 229]				
$W + H_2SO_4 + 1,5O_2 = WO_3\downarrow + SO_3\uparrow + H_2O$	-628,070	-630,530	111,848	98,803
$W + H_2SO_4 = H_2WO_4 + S\downarrow$	-172,440	-173,420	30,708	27,175
$Mo + 2H_2SO_4 = MoO_2\downarrow + 2SO_2\uparrow + 2H_2O$	-116,183	-142,278	20,704	22,310
$Mo + 3H_2SO_4 = MoO_3\downarrow + 3SO_2\uparrow + 3H_2O$	-41,450	-81,510	7,382	12,773
Соляная кислота [73, с. 229; 78, с. 680]				
$W + 3HCl = WCl_3\downarrow + 1,5H_2\uparrow$	154,241	147,617	-27,486	-23,147
$W + 2HCl + 2O_2 = H_2WO_4 + Cl_2\uparrow$	-656,18	-644,48	116,851	100,989
$Re + 4/3HCl + 8/3H_2O = 2/3HReO_4 + 3H_2\uparrow + 1/3ReCl_4\downarrow$	289,205	277,206	-51,536	-65,200
$Re + HCl + 2O_2 = HReO_4 + 0,5Cl_2\uparrow$	-564,820	-557,280	100,583	87,325
$Ta + 3HCl = TaCl_3\downarrow + 1,5H_2\uparrow$	-92,688	-99,134	16,517	15,545
$Ta + 5HCl = TaCl_5\downarrow + 2,5H_2\uparrow$	-89,063	-99,479	15,871	15,599
$Nb + 3HCl = NbCl_3\downarrow + 1,5H_2\uparrow$	-120,466	-126,822	21,467	19,886
$Nb + 4HCl = NbCl_4\downarrow + 2H_2\uparrow$	-76,677	-88,152	14,198	13,822
$NbC_{0,83} + 4HCl + 1,83O_2 = NbCl_4\downarrow + 2H_2O + 0,83CO_2\uparrow$	-761,520	-757,470	135,612	118,694
$Mo + 2HCl = MoCl_2\downarrow + H_2\uparrow$	19,624	15,688	-3,497	-2,460
$Mo + HCl + H_2O = 0,5MoCl_2\downarrow + 0,5MoO_2\downarrow + 1,5H_2\uparrow$	-19,441	-24,140	3,465	3,785
Азотная кислота [73, с. 229]				
$W + 4/3HNO_3 = WO_2\downarrow + 4/3NO\uparrow + 2/3H_2O$	-467,086	-472,561	83,234	74,099
$Re + HNO_3 + O_2 = HReO_4 + NO\uparrow$	-496,540	-497,550	88,424	77,965
$Re + 7/3HNO_3 = HReO_4 + 7/3NO\uparrow + 2/3H_2O$	-420,228	-431,785	74,884	67,705
$Ta + 5HNO_3 = 0,5Ta_2O_5\downarrow + 5NO_2\uparrow + 2,5H_2O$	-881,197	-906,025	157,028	142,068
$Nb + 5HNO_3 = 0,5Nb_2O_5\downarrow + 5NO_2\uparrow + 2,5H_2O$	-807,329	-832,272	143,865	130,503

Продолжение таблицы 11

Реакция	ΔG^0 , кДж		$\lg K_p$	
	20°C	60°C	20°C	60°C
$NbC_{0,83} + HNO_3 + 1,83O_2 =$ $=HNbO_3\downarrow + NO_2\uparrow + 0,83CO_2\uparrow$	-993,850	-988,660	176,983	154,921
$NbC_{0,75} + HNO_3 + 1,75O_2 =$ $=HNbO_3\downarrow + NO_2\uparrow + 0,75CO_2\uparrow$	-958,410	-953,030	170,674	149,339

Наряду с растворимыми соединениями минеральные кислоты могут образовывать с редкими и рассеянными элементами целый ряд нерастворимых соединений, некоторые из которых представлены в таблице 11.

Если проанализировать величины энергии Гиббса для процессов растворения в минеральных кислотах каждого компонента в отдельности, то можно без труда обнаружить следующие уменьшение термодинамической вероятности образования водорастворимых соединений в рядах [73, с. 228]:

- для никеля, кобальта, алюминия и рения: $HNO_3 > H_2SO_4 > HCl$;
- для хрома: $H_2SO_4 > HCl > HNO_3$.

На основании выполненного термодинамического анализа возможных реакций химического растворения компонентов сплава следует, что в виде ионов в водный солянокислый раствор могут переходить только никель, алюминий, хром (+2), хром (+3) и, возможно, ниобий (+3). В то же время часть электролита может расходоваться на образование нерастворимых соединений тантала, ниобия и молибдена, которые могут оказаться в составе анодного шлама. Рений, вольфрам и кобальт с раствором соляной кислоты в условиях проведения эксперимента вступать в химическую реакцию без наложения электрического тока, согласно приведенным значениям ΔG^0 реакций, не могут.

Для большей убедительности, приведем расчеты ΔG^0 некоторых реакций, рассчитанных для электрохимических систем с участием основного компонента жаропрочного сплава ЖС32-ВИ – никеля, возможных при его электрохимической переработке.

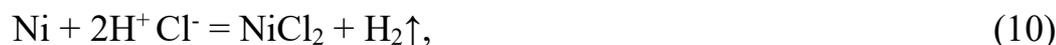
Окисление никеля с участием воды:



$$\Delta G^0 = -zF(\varphi_{\text{ок}} - \varphi_{\text{восст}}) = -2 \cdot 96500 \cdot (-0,413 - (-0,25)) = 31,459 \text{ кДж/моль}, \quad (9)$$

то есть, реакция термодинамически невозможна.

Окисление никеля с участием соляной кислоты:



$$\Delta G^{\circ} = -zF(\varphi_{\text{ок}} - \varphi_{\text{восст}}) = -2 \cdot 96500 \cdot (-0,059 - (-0,25)) = -36,863 \text{ кДж/моль}, \quad (13)$$

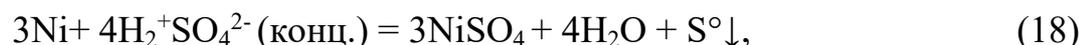
то есть, реакция термодинамически возможна.

Окисление никеля с участием разбавленной серной кислоты:



$$\Delta G^{\circ} = -zF(\varphi_{\text{ок}} - \varphi_{\text{восст}}) = -2 \cdot 96500 \cdot (-0,059 - (-0,25)) = -36,863 \text{ кДж/моль}, \quad (17)$$

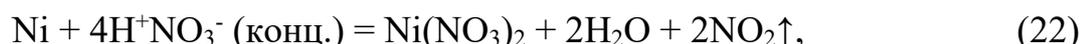
Окисление никеля с участием концентрированной серной кислоты:



$$\Delta G^{\circ} = -zF(\varphi_{\text{ок}} - \varphi_{\text{восст}}) = -6 \cdot 96500 \cdot (0,36 - (-0,25)) = -353,19 \text{ кДж/моль}, \quad (21)$$

то есть, реакция термодинамически возможна.

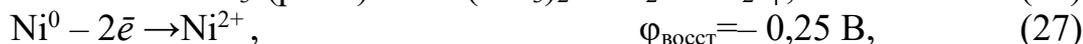
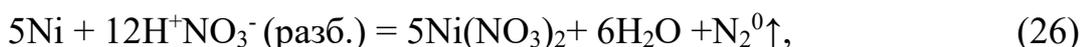
Окисление никеля с участием концентрированной азотной кислоты:



$$\Delta G^{\circ} = -zF(\varphi_{\text{ок}} - \varphi_{\text{восст}}) = -2 \cdot 96500 \cdot (0,78 - (-0,25)) = -198,79 \text{ кДж/моль}, \quad (25)$$

Следовательно, реакция с участием концентрированной азотной кислоты также является термодинамически возможной.

Окисление никеля с участием разбавленной азотной кислоты:



$$\Delta G^{\circ} = -zF(\varphi_{\text{ок}} - \varphi_{\text{восст}}) = -10 \cdot 96500 \cdot (1,24 - (-0,25)) = -1437,85 \text{ кДж/моль}. \quad (29)$$

Реакция термодинамически возможна.

Анализ диаграмм Пурбе, построенных для основных компонентов сплава ЖС32-ВИ. Анализ диаграмм Пурбе при 25 °С для никеля и кобальта, содержание которых в сплаве 60,05 и 9,3 масс. % соответственно, приведен в виде объединенных диаграмм (рисунки 26 и 27). Для наглядности путем наложения индивидуальных диаграмм состояния построены объединенные диаграммы состояния никеля и кобальта в водных растворах при наличии хлора, серы и азота в системе. Поскольку в диссертации рассматривается возможность растворения никельсодержащего сплава растворами кислот, то интересна кислая область рН объединенных диаграмм.

На объединенной диаграмме состояния никеля (рисунок 26) одинаковые области существования для всех видов кислот наблюдаются только для следующих форм никеля: $\text{NiO}\cdot\text{OH}$, Ni , $\text{NiH}_{0,68}$ [73, с. 229, с. 230].

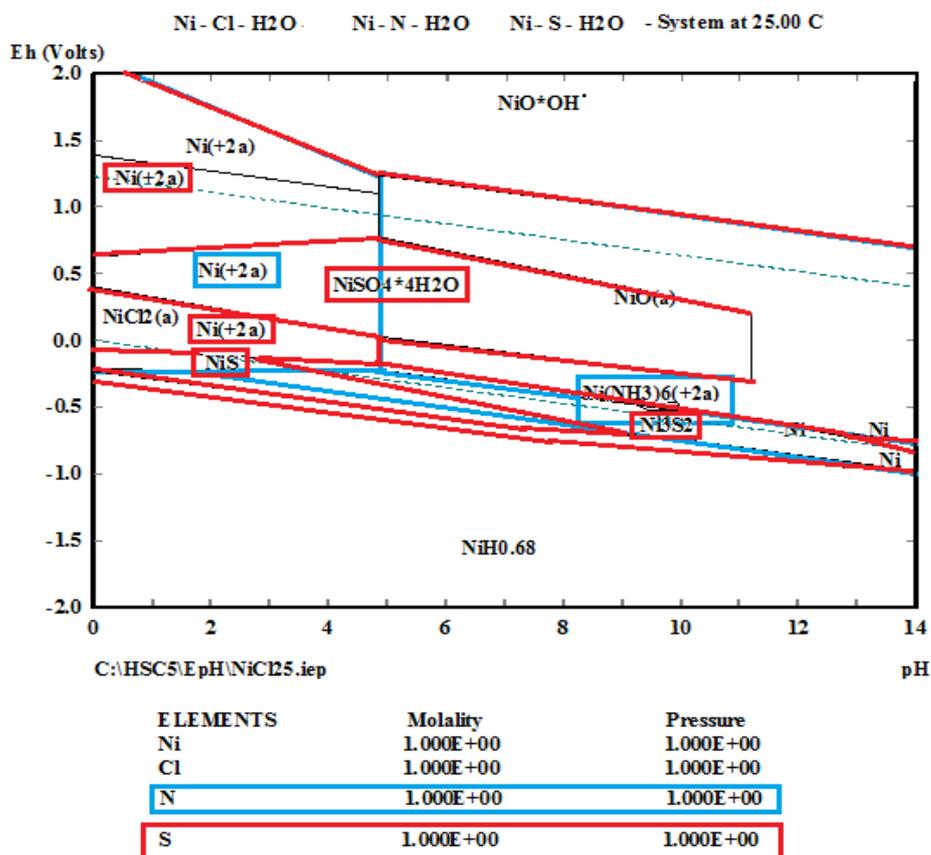


Рисунок 26 – Объединенная диаграмма состояния Ni-Cl-N-S-H₂O в водных растворах [73, с. 229]

В присутствии соляной кислоты наряду с ионом никеля Ni^{2+} в кислой области pH устойчив недиссоциированный хлорид никеля – NiCl_2 . Эти водорастворимые формы устойчивы вплоть до $\text{pH} = 5$.

В присутствии серной кислоты отмечается широкая область существования четырехводного кристаллогидрата сульфата никеля, которая простирается до $\text{pH} = 9$.

Наличие в водном растворе азотной кислоты расширяет область существования катиона никеля Ni^{2+} по значениям окислительного потенциала.

Следует отметить, что водорастворимые формы никеля устойчивы только в области окислительных потенциалов и pH водной фазы меньше 5.

Как видно из объединенной диаграммы состояния кобальта (рисунок 27) одинаковые области существования для всех видов кислот характерны только для $\text{Co}(\text{OH})_3$ и металлического Co. Все остальные области имеют особенности в зависимости от вида кислоты:

– в растворе соляной кислоты следует прогнозировать наличие иона CoCl^+ , область существования которого простирается до $\text{pH} = 7$;

– в присутствии азотной кислоты до $\text{pH} = 5$ возможно образование комплексного иона кобальта $[\text{Co}_2(\text{OH})]^{3+}$, который затем переходит в состояние $[\text{Co}_4(\text{OH})_4]^{4+}$;

– наличие серной кислоты в водном растворе также, как и азотной, приводит к образованию $[\text{Co}_2(\text{OH})]^{3+}$, который затем в зависимости от величины потенциала в системе может переходить либо в состояние $[\text{Co}_4(\text{OH})_4]^{4+}$, либо в семиводный кристаллогидрат сульфата кобальта.

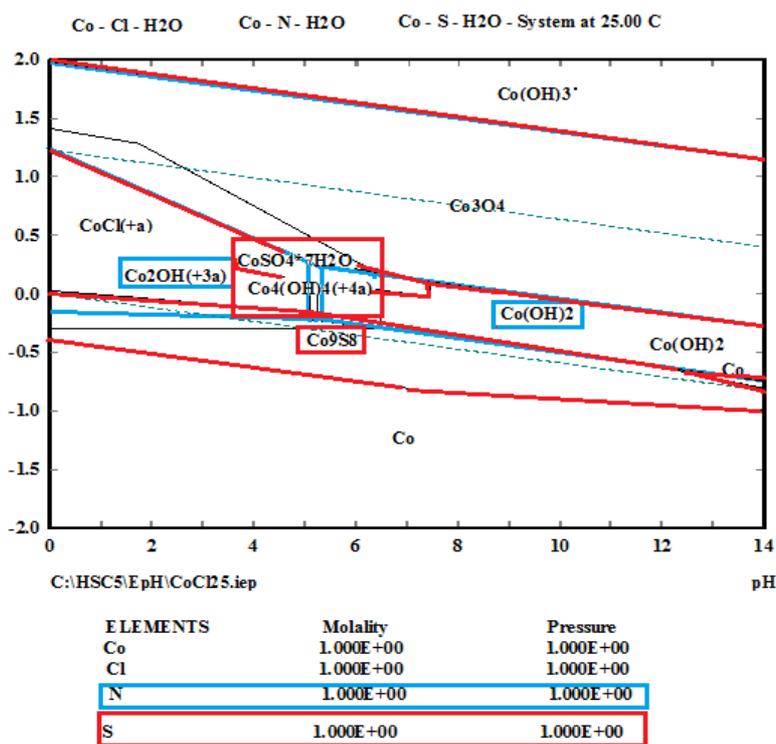


Рисунок 27 – Объединенная диаграмма состояния к Co-Cl-N-S-H₂O в водных растворах [73, с. 229]

Таким образом, наличие кислот в водном растворе способствует переводу кобальта в водорастворимые формы.

Восстановление никеля и кобальта в условиях электролиза лежит в широкой области pH. Поскольку с точки зрения получения водорастворимых форм предпочтительна кислая область pH, то рассмотрим возможность восстановления этих металлов (на примере никеля) именно в этой области pH при использовании солянокислого электролита (рисунок 28).

На основании данной диаграммы (рисунок 28) следует, что восстановление никеля предпочтительно в интервале pH 1,8-14 в довольно узком интервале потенциалов: от минус 0,3 В до минус 1,0 В, причем в кислой области pH интервал предпочтительных значений потенциалов еще уже: от минус 0,3 В до минус 0,6 В. При значениях потенциала ниже указанных значений никель может образовывать гидриды, что является нежелательным явлением. Образование гидридов никеля неизбежно, поскольку на катоде должен

выделяться водород. Причем такая ситуация возникает при использовании любой из минеральных кислот– соляной, серной и азотной (рисунок 28).

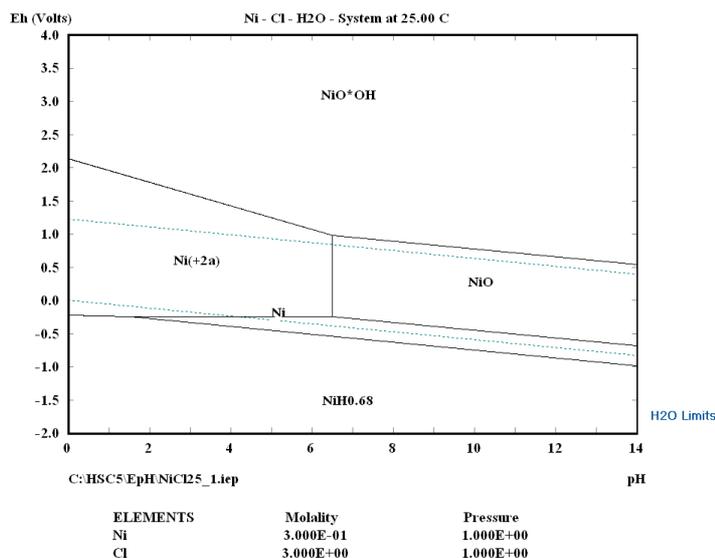


Рисунок 28 – Диаграмма состояния Ni-Cl-H₂O в водных растворах при 25 °С

В отличие от никеля, образование гидридов кобальта в этих условиях при электроосаждении кобальта не происходит, когда кобальт независимо от природы кислоты может восстанавливаться до металлического при потенциале менее минус 0,4 В во всем интервале рН (рисунок 27) .

Одним из легирующих компонентов жаропрочного сплава ЖС32-ВИ, добавляемого для усиления коррозионной устойчивости, является хром. Ввиду того, что в составе сплава имеются карбиды хрома, приведем систему, соответствующую наличию в ней хрома, воды, азотной кислоты и углерода (рисунок 29).

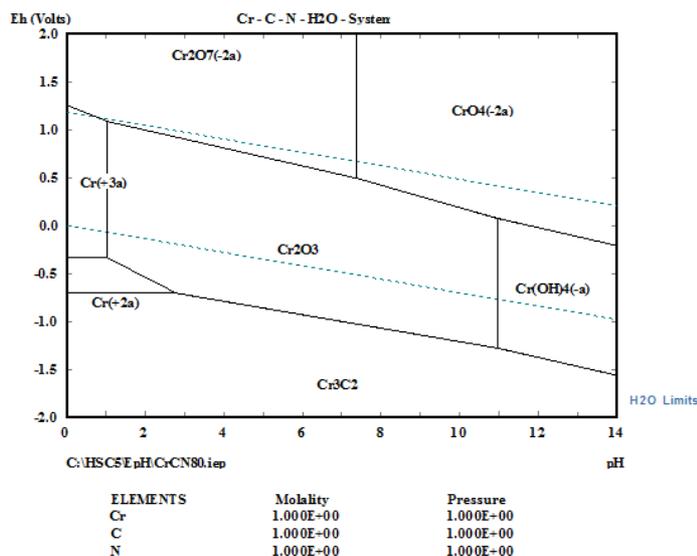


Рисунок 29 – Диаграмма состояния Cr-C-N-H₂O в водных растворах при 25 °С

Как следует из диаграммы состояния (рисунок 29) ионными формой хрома в кислых растворах являются ионы Cr^{+3} и Cr^{+2} . При условии высокого окислительного потенциала (выше 1,0 В) хром может присутствовать в водном растворе в устойчивой форме в виде аниона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. При разбавлении кислоты (рН более 1,5) и уменьшении окислительного потенциала менее 1,0 В хром может выделяться из водного раствора в виде оксида Cr_2O_3 .

В составе сплава ЖС32-ВИ присутствует довольно большое количество рения, извлечение которого может иметь особый интерес при переработке отработанных сплавов и отходов его промышленного производства.

Для примера разберем диаграмму Пурбе системы $\text{Re}-\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ при 25 °С (рисунок 30).

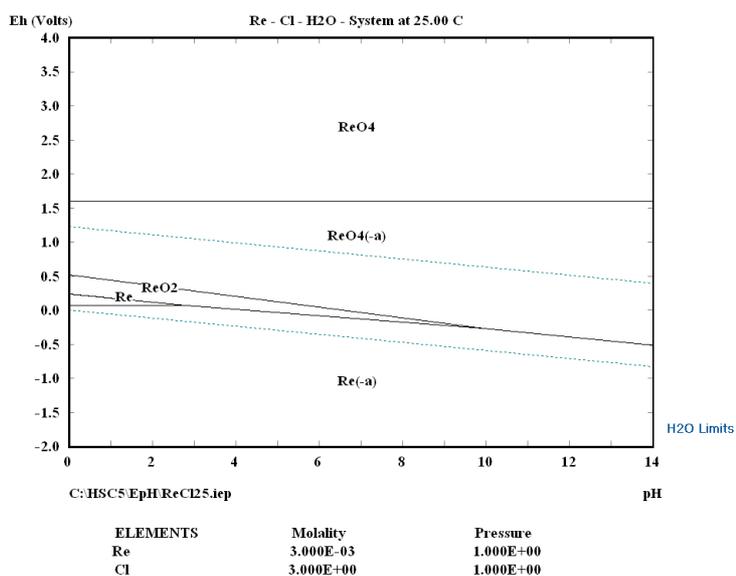


Рисунок 30 – Диаграмма состояния $\text{Re}-\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ в водных растворах при 25°С

Из данной диаграммы следует, что рений в кислой области рН может существовать только в двух устойчивых ионных формах: ReO_4^- и Re^- . Причем, в интервале рН менее 3 возможно его восстановление до металлического рения. В то же время не исключено образование оксида ReO_2 (в области потенциалов около 0-0,5 В) и ReO_4 при окислении на аноде ($E > 1,5$ В).

Такое поведение рения говорит о том, что он может быть обнаружен в составе следующих продуктов, образующихся при электрохимической переработке с использованием кислых электролитов: в анодном шламе (рН < 3, $E > 1,5$ В), в составе электролита (рН < 3, $E = (0,5-1,5)$ В) и в катодном осадке (рН < 3, $E \approx 0$ В).

Выводы по разделу 3

Исходя из приведенных в настоящем разделе данных, можно сделать следующие выводы:

– термодинамический анализ возможных реакций растворения никельсодержащего сплава ЖС32-ВИ растворами минеральных кислот показал,

что в водный раствор будут переходить следующие компоненты: никель, кобальт, алюминий, хром, рений и, возможно, вольфрам;

- редкие элементы в основном либо будут образовывать нерастворимые соединения с кислотами, либо оставаться в неизменном виде;

- установлено уменьшение термодинамической вероятности образования водорастворимых соединений в рядах: для никеля, кобальта, алюминия и рения: $\text{HNO}_3 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl}$; для хрома – $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl} > \text{HNO}_3$;

- анализ состояния никеля и кобальта в водных растворах показал, что основное количество водорастворимых соединений этих металлов устойчиво в кислой области pH;

- восстановление никеля и кобальта в кислой области pH в процессе электрохимической переработки возможно при потенциале менее минус 0,3 В;

- рений может быть обнаружен в составе следующих продуктов, образующихся при электрохимической переработке с использованием кислых электролитов: в анодном шламе (pH < 3; E > 1,5 В), в составе электролита (pH < 3; E = (0,5-1,5) В) и в катодном осадке (pH < 3; E ≈ 0 В);

- на основании выполненного термодинамического анализа возможных реакций химического растворения компонентов сплава следует, что часть электролита может расходоваться на образование нерастворимых соединений тантала, ниобия и молибдена, которые могут оказаться в составе анодного шлама;

- рений, вольфрам и кобальт с раствором соляной кислоты в условиях проведения эксперимента вступать в химическую реакцию без наложения электрического тока, согласно приведенным значениям ΔG^0 реакций, не могут;

- в качестве потенциальных растворителей следует выбрать все 3 минеральные кислоты, рассматриваемые в данном разделе, но особое внимание следует уделить азотной кислоте, поскольку наиболее вероятны реакции перевода металлов в водный раствор именно с участием азотной кислоты в качестве электролита.

4 ПОИСК НАЧАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЖАРОПРОЧНОГО СПЛАВА ЖС32-ВИ

Так как жаропрочный сплав ЖС32-ВИ является многокомпонентным, то его поведение при электрохимической переработке будет зависеть не только от электрохимических характеристик компонентов, входящих в его состав, но и от природы электролита и режимов электролиза. Представляло интерес определить начальные условия анодного растворения образца указанного жаропрочного сплава и изучить характер анодного растворения сплава и последующего катодного осаждения компонентов, перешедших в состав электролита. Для определения начальных условий анодного растворения сплава ЖС32-ВИ проводили два вида исследований:

- потенциодинамические исследования с использованием потенциостата марки PCI4/750/ZRA с охватом анодной и катодной областей потенциала (от минус 2,0 до +3,0 В);

- экспериментально определились с выбором исходного электролита для проведения анодного растворения.

При выполнении потенциодинамических исследований в качестве электролита в экспериментах применяли растворы серной и соляной кислот концентрацией 20 и 100 г/л. Концентрации кислот были выбраны на основании литературных данных [79-81].

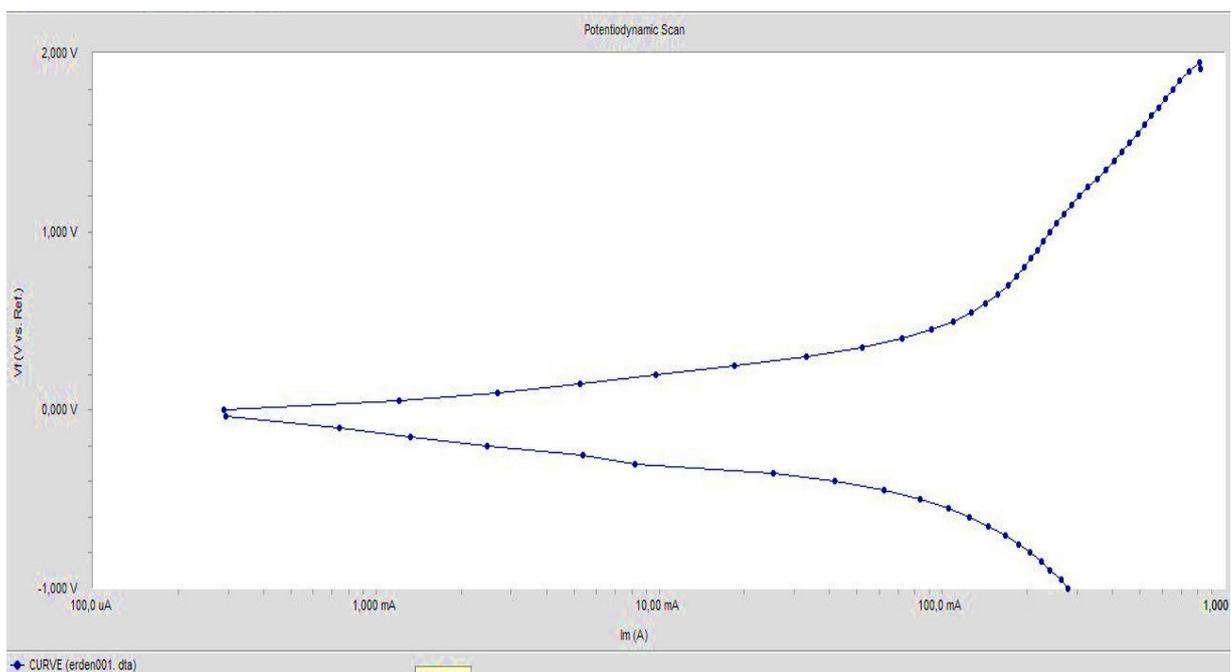
Процесс электрохимического растворения жаропрочного сплава проводили при температуре 20-32 °С без термостатирования и перемешивания в каждом из выбранных электролитов, объем которых составлял 200 мл. Электрохимическая ячейка для потенциодинамических исследований представляла собой емкость из фторопласта объемом 300 мл, анод и катод – вырезанные фрагменты лопасти лопатки из сплава ЖС32-ВИ длиной 4,5 см и шириной 1 см. Рабочая площадь электродов составляла 1 см², что достигали покрывая электроды нерастворимым в электролите лаком и оставляя открытой поверхность на электродах с одной из сторон размерами 10x10 мм². Вспомогательный электрод – стандартный хлорсеребряный электрод для рН-метрии.

В результате потенциодинамических исследований были получены поляризационные кривые, которые позволили судить о начальных условиях электрохимической переработки сплава ЖС32-ВИ при использовании в качестве электролитов соляной (рисунок 31) и серной (рисунок 32) кислот.

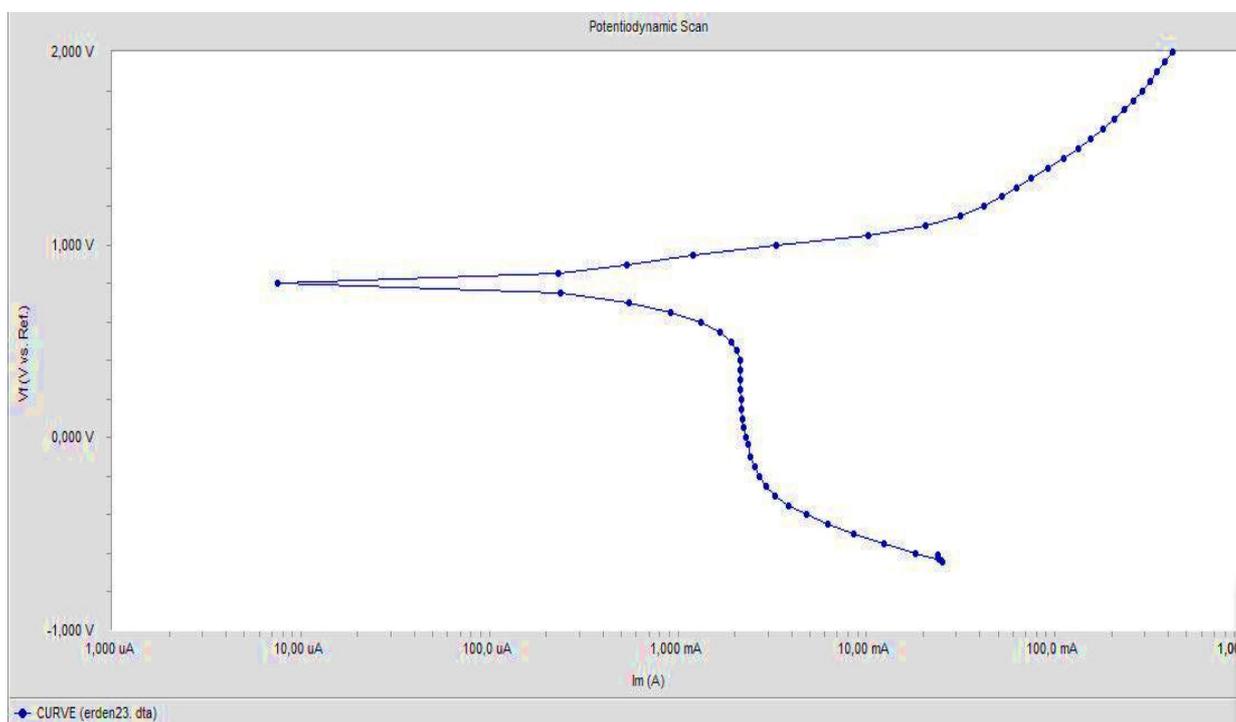
4.1 Потенциодинамические исследования электрохимического растворения сплава ЖС32-ВИ при использовании в качестве электролита соляной кислоты

Результаты потенциодинамических исследований электрохимического растворения сплава ЖС32-ВИ и последующего осаждения растворенных

компонентов на катоде при использовании в качестве электролита соляной кислоты представлены на рисунке 31.



a - концентрация соляной кислоты – 20 г/л



b- концентрация соляной кислоты – 100 г/л

Рисунок 31 – Поляризационные кривые, полученные в потенциодинамическом режиме при электрохимической переработке образца никельсодержащего сплава ЖС32-ВИ при использовании солянокислого электролита

Анализ полученных поляризационных кривых (рисунок 31) позволяет судить об изменении кинетических характеристик процесса электрохимической переработки никелевого сплава в зависимости от концентрации соляной кислоты по углу наклона поляризационной кривой в анодной и катодной ее частях, а также по сдвигу минимального значения катодного тока и перегибу поляризационной кривой, связанной с выделением продуктов электролиза.

Как видно из рисунка 31, рост концентрации соляной кислоты способствует снижению анодной поляризации: угол наклона кривой в анодной области при увеличении кислотности значительно увеличивается в анодной части поляризационной кривой.

Следовательно, скорость растворения сплава должна быть значительно выше при использовании солянокислого электролита с более высокой концентрацией, причем анодной пассивации не наблюдается в широкой области концентраций соляной кислоты. Отсутствие перегибов на анодной ветке поляризационной кривой свидетельствует о растворении сплава по смешанному типу, что подтверждается результатами, полученными при растворении сплава в солянокислом электролите - в раствор переходит и рений, и никель.

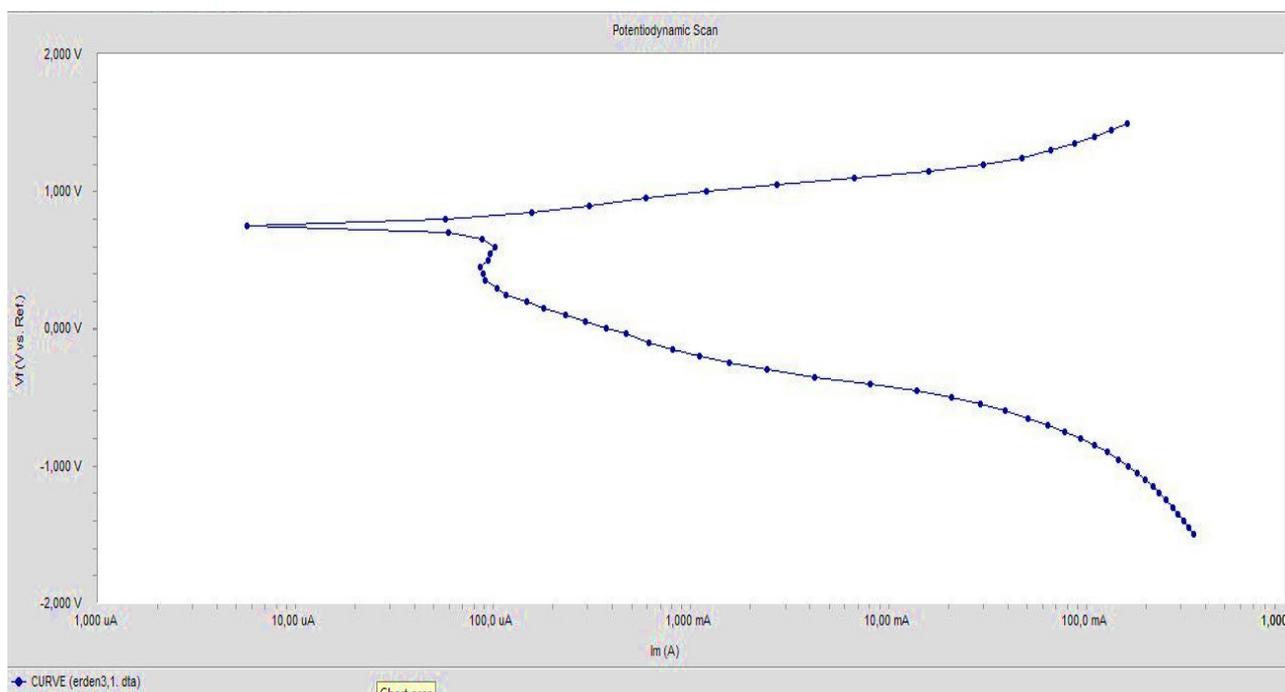
Анализ катодной части поляризационных кривых (рисунок 31) позволяет предположить, что при электроосаждении из солянокислого электролита с меньшей концентрацией не достигается даже условий выделения на катоде водорода, который исходя из ряда напряжений металлов, присутствующих в составе электролита, должен выделяться первым. С ростом концентрации соляной кислоты на катодном участке поляризационной кривой появляется вторая волна, которая может быть характерна как при выделении водорода, так и при электроосаждении металла, например, никеля. Подобную картину наблюдали авторы [82], когда изучали наводороживание компактного никеля. Исходя из полученных данных, можно говорить о начале выделения водорода в области потенциалов 0,80-0,65 В, наводороживании «обновлённой» поверхности за счет растворения сплава, в области потенциалов от 0,65 В и выше наблюдается активное выделение водорода, что было зафиксировано при выполнении настоящих исследований.

Таким образом, рост концентрации соляной кислоты в составе электролита приводит с одной стороны к увеличению скорости растворения компонентов сплава, с другой стороны, существенно увеличивает поляризацию катода из-за активного выделения водорода.

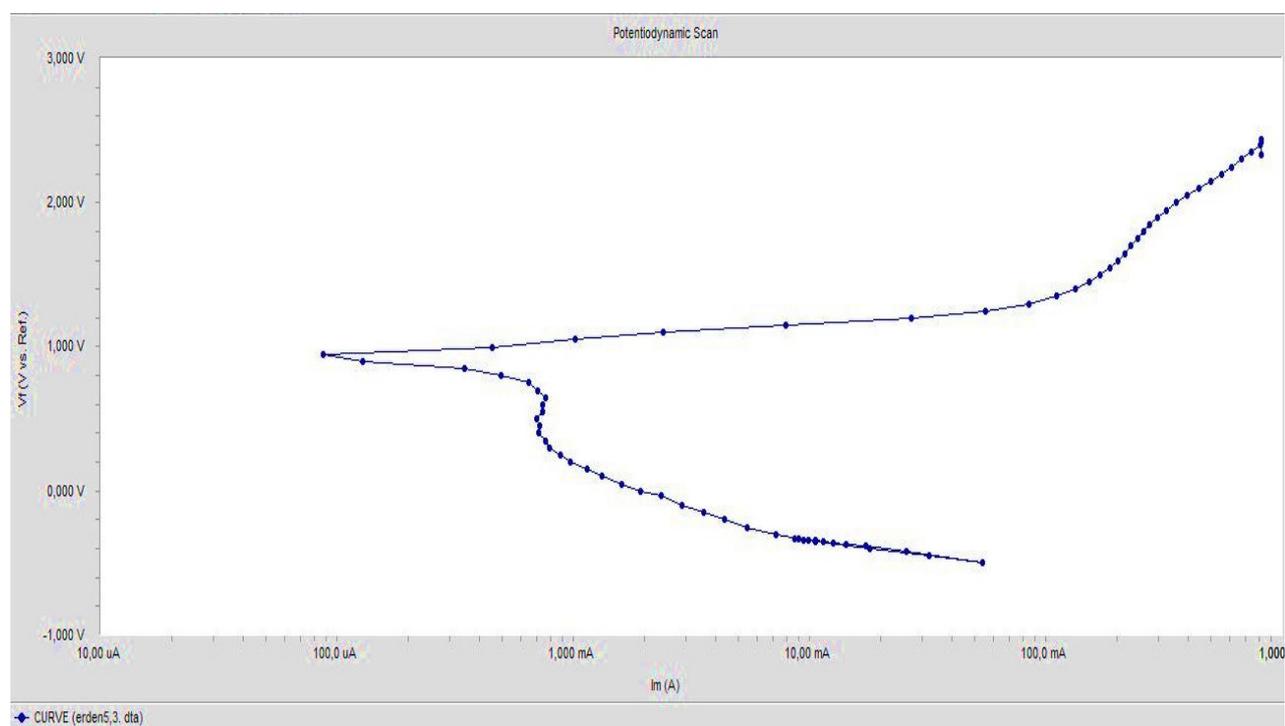
4.2 Потенциодинамические исследования электрохимического растворения сплава ЖС32-ВИ при использовании в качестве электролита серной кислоты

Потенциодинамические исследования электрохимического растворения сплава ЖС32-ВИ с использованием сернокислотного электролита показали незначительное увеличение скорости растворения сплава с ростом концентрации серной кислоты (рисунок 32). Угол наклона поляризационных

кривых в анодной части практически не зависит от концентрации серной кислоты.



a - концентрация серной кислоты – 20 г/л



б - концентрация серной кислоты – 100 г/л

Рисунок 32 – Поляризационные кривые, полученные в потенциодинамическом режиме при электрохимической переработке образца никельсодержащего сплава ЖС32-ВИ при использовании сернокислотного электролита

Существенным отличием в анодной части поляризационной кривой является появление полуволны в области потенциалов от 1,9 В и выше, что говорит о возможном начале протекания другого электрохимического процесса, который может быть связан либо с растворением одного из компонентов сплава, либо с выделением кислорода.

При использовании сернокислого электролита с концентрацией серной кислоты 100 г/л начало выделения водорода чуть смещается в область более положительных потенциалов по сравнению с электролитом с концентрацией серной кислоты 20 г/л (рисунок 2, а) и составляет 0,98-0,75 В, наводораживание «обновлённой» поверхности за счет растворения сплава происходит в области потенциалов 0,75-0,4 В и от 0,4 В и выше наблюдается активное выделение водорода.

При сравнении катодных участков поляризационных потенциодинамических кривых с участием сернокислотного электролита видно, что при концентрации серной кислоты 20 г/л наводораживание поверхности сплава происходит при силе тока до 100 мА и ниже, при повышении концентрации до 100 г/л отмечается наводораживание поверхности сплава уже при силе тока до 1 мА и ниже, что может свидетельствовать о начале выделения кислорода при потенциале 1,9 В.

Таким образом, потенциодинамические исследования процесса электрохимической переработки никелевого сплава ЖС-32ВИ из соляно- и сернокислотного электролитов показали, что на поляризуемость электродов влияет как природа, так и концентрация кислот в составе электролита. Рост концентрации кислот способствует более активному анодному растворению компонентов сплава, поляризуемость катода зависит в большей степени от природы кислоты, причем отмечена более активная поляризуемость катода при использовании сернокислого электролита.

В качестве начальных условий процесса анодного окисления следует принять потенциал анода не ниже +2,0 В, а потенциал катода поддерживать не менее минус 0,5 В, соответствующего началу выделения на катоде водорода. Условия выделения на катоде металлов следует изучать более подробно.

4.3 Выбор электролита для проведения электрохимической переработки сплава ЖС32-ВИ

В качестве предварительных исследований проведены эксперименты по выбору оптимального электролита при электрохимическом растворении жаропрочного сплава на никелевой основе марки ЖС32-ВИ, причем спектр электролитов был намеренно расширен (использованы в поисковых исследованиях электролиты на основе растворов плавиковой кислоты и гидроксида натрия), чтобы показать экспериментально преимущество кислотных электролитов и исключить возможность неверной оценки влияния природы электролита на процесс электрохимического растворения сплава марки ЖС32-ВИ.

На основании литературных данных [83, 84] концентрация кислотных электролитов должна составлять не менее 50 г/л. В качестве кислотных электролитов для поисковых исследований были использованы водные растворы кислот с концентрацией 50 г/л: плавиковая кислота HF, серная кислота H₂SO₄, соляная кислота HCl и азотная кислота HNO₃. Чтобы показать возможную альтернативу кислотным электролитам, провели поисковые эксперименты с использованием раствора гидроксида натрия NaOH такой же концентрации.

Процесс электрохимического растворения жаропрочного сплава проводили при температуре 20-32 °С без термостатирования и перемешивания в каждом из выбранных электролитов, объем которых составлял 200 мл.

Электрохимическая ячейка представляла собой емкость из фторопласта объемом 300 мл, анод – фрагмент лопасти лопатки из жаропрочного сплава ЖС32-ВИ, площадью S = 10 см², катод – титановая пластина (BT1-0), площадью S=12 см².

В процессе электрохимического растворения через электролиты пропускали одинаковое количество электричества (Q_{пр}=7307,8414 А·сек) при постоянной силе тока (I = 2,0 А), т.е. в одинаковых условиях. Критерием был выбран максимальный переход никеля и рения в электролит при электрохимическом растворении указанного сплава за 90 минут в указанных выше условиях.

По окончании процесса анализировали раствор электролита на содержание в нем никеля и рения. При анализе электролитов были получены данные, представленные в таблице 12, из которых следует, что применение растворов минеральных кислот в качестве электролитов является более предпочтительным, чем применение раствора гидроксида натрия.

Наиболее эффективным является азотнокислый электролит, так как он обеспечивает максимальный перевод металлов – рения и никеля в раствор (C_{Re} = 0,65 г/л, C_{Ni}=12,35 г/л). Для селективного анодного растворения никеля можно использовать сернокислый электролит.

Таблица 12 – Поисковые исследования по выбору природы электролита для электрохимической переработки жаропрочного сплава ЖС32-ВИ

Электролит	Количество электричества, А·сек	Концентрация металлов, г/л		Цвет электролита
		рения	никеля	
H ₂ SO ₄	7307,84	–	8,85	Темно-синий
HF		0,57	7,5	Темно-зеленый
HCl		0,33	2,56	Зеленый
HNO ₃		0,65	12,35	Темно-зеленый
NaOH		0,37	1,2	зеленый

Выводы по разделу 4

Таким образом, на основании проведенных поисковых исследований, выбраны начальные условия для выполнения основной части работы:

– потенциодинамические исследования процесса электрохимической переработки никелевого сплава ЖС32-ВИ из соляно- и сернокислотного электролитов показали, что на поляризуемость электродов влияет как природа, так и концентрация кислот в составе электролита. Рост концентрации кислот способствует более активному анодному растворению компонентов сплава, поляризуемость катода зависит в большей степени от природы кислоты, причем отмечена более активная поляризуемость катода при использовании сернокислого электролита;

– в качестве начальных условий процесса анодного окисления следует принять потенциал анода не ниже +2,0 В, а потенциал катода поддерживать не менее минус 0,5 В, соответствующего началу выделения на катоде водорода;

– наиболее эффективным электролитом является азотнокислый, так как он обеспечивает максимальный перевод металлов – рения и никеля в раствор, концентрация которых соответствовала значениям $C_{Re} = 0,65$ г/л, $C_{Ni} = 12,35$ г/л;

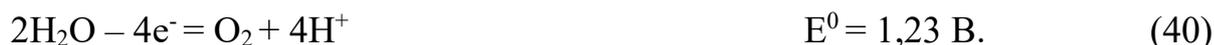
– для селективного анодного растворения никеля можно использовать в качестве электролита растворы серной кислоты.

5 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ЖАРОПРОЧНОГО НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА ЖС32-ВИ

5.1 Электрохимическая переработка жаропрочного никелевого сплава ЖС32-ВИ при использовании солянокислого электролита

Предварительные исследования показали, что при концентрации соляной кислоты менее 100 г/л выход никеля по току мал, а при концентрациях выше указанной становится экономически нецелесообразным проведение анодного растворения. Поэтому процесс анодного растворения сплава ЖС32-ВИ проводили в растворе соляной кислоты концентрацией 100 г/л.

Исходя из состава многокомпонентного сплава, возможными реакциями при анодном растворении никельсодержащего сплава ЖС32-ВИ на аноде являются [78, с. 680-681]:



Для выполнения экспериментов брали 200 мл электролита. Процесс анодного растворения вели при контролируемой силе тока 2,0 А в течение 12 часов при температуре 20-32 °С без термостатирования, перемешивание осуществляли с помощью магнитной мешалки марки ММ-2А.

Электрохимическая ячейка представляла собой емкость из фторопласта объемом 300 мл, анод – фрагмент лопасти лопатки из жаропрочного сплава ЖС32-ВИ, площадью $S = 10 \text{ см}^2$, катод – титановая пластина (ВТ1-0), площадью $S = 12 \text{ см}^2$.

Поскольку сплав ЖС32-ВИ представляет собой многокомпонентный материал, то его переработка может быть многостадийной. Поэтому для определения областей протекания возможных электрохимических реакций в солянокислом электролите до реализации электрохимического процесса сняты поляризационная и деполяризационная кривые в начальный период растворения – в первые 10-15 минут (рисунок 33) [85, с. 250].

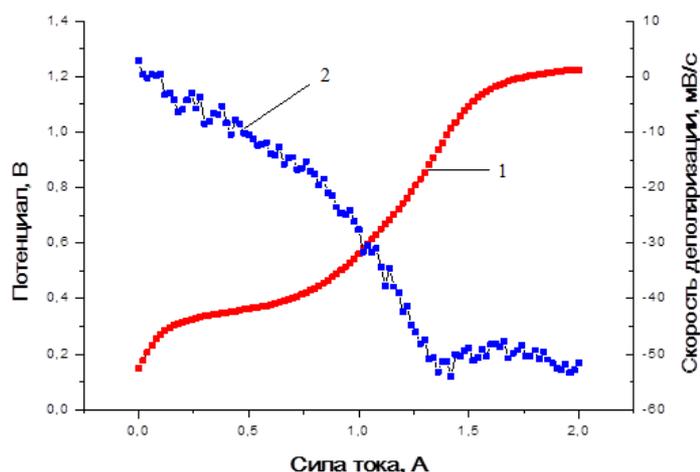


Рисунок 33 – Начальные поляризационная (1) и деполяризационная (2) кривые анодного растворения сплава ЖС32-ВИ в сернокислом электролите

Точки экстремумов деполяризационной кривой (рисунок 33) проецируем на поляризационную кривую. С помощью кривой производной поляризационная кривая была разбита на следующие области:

- в области от 0,14 до 0,3 В происходит растворение никеля;
- область от 0,3 до 0,45 В соответствует протеканию реакции растворения кобальта и рения;
- в области от 0,45 до 1,2 В протекает реакция растворения хрома;
- при потенциалах выше 1,2 В возможна реакция анодного растворения алюминия;
- область от 1,2 до 1,3 В сопровождается выделением кислорода, что соответствует электрохимической реакции (43), протекающей на аноде [78, с. 681].

В ходе электрохимической переработки отбирали пробы на определение содержания в электролите никеля и рения, на основании которого получена зависимость роста концентрации металлов во времени (рисунок 34) [78, с. 682; 85, с. 251].

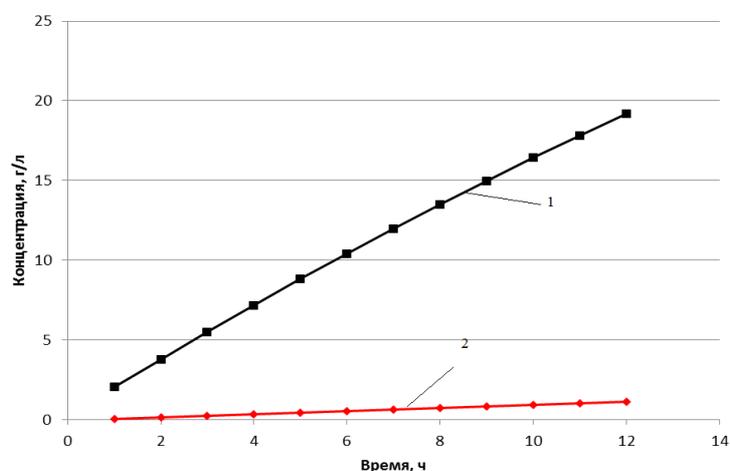


Рисунок 34– Изменение концентрации никеля (1) и рения (2) в электролите во времени при анодном растворении сплава ЖС32-ВИ

То есть, по мере протекания анодного растворения происходит равномерное нарастание содержания никеля и рения в электролите, причем зависимость изменения концентраций этих металлов оказалась прямолинейной. Концентрация никеля по окончании процесса составила 15,06 г/л, а рения – 1,6 г/л.

По окончании электролиза образовавшийся катодный осадок был промыт, просушен и проанализирован методом рентгенофазового анализа (рисунок 35, таблица 13), в результате которого произведена идентификация и выявлено, что основной фазой является интерметаллидное соединение Al_4CoNi_2 [86, с. 27].

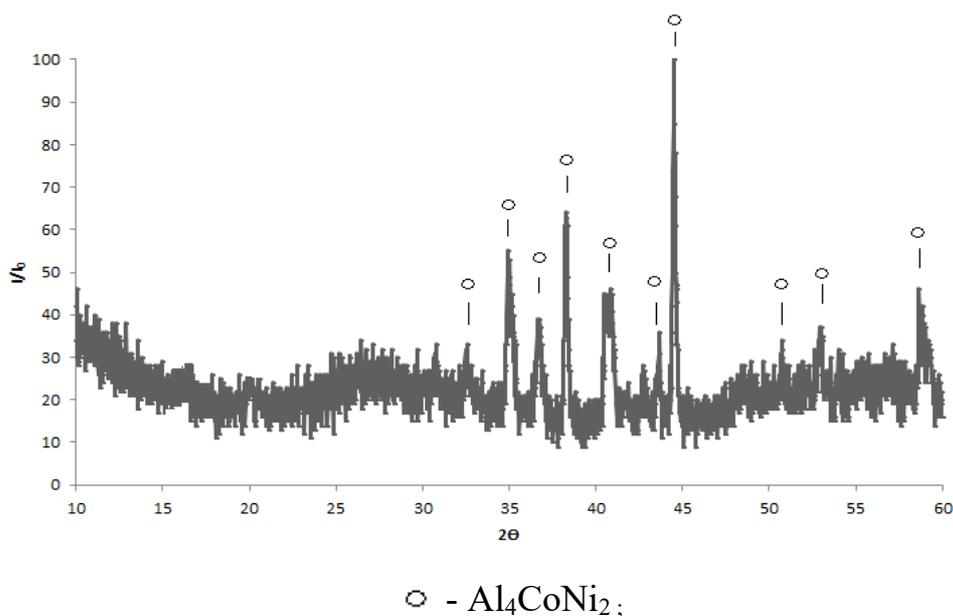


Рисунок 35 – Рентгенограмма катодного осадка [85, с.251]

Химический анализ позволил определить весовое соотношение компонентов катодного осадка, которое оказалось равным $Ni:Co:Al = 4:1:1$. В составе катодного осадка другие металлы обнаружены не были. Следовательно, хром и рений при анодном растворении жаропрочного никелевого сплава ЖС32-ВИ в растворе соляной кислоты накапливаются в составе электролита [86, с. 28].

В ходе процесса электрохимического растворения сплава ЖС32-ВИ в солянокислом растворе образовались взвешенные частицы темно зеленого цвета. Эти частицы и осадок на аноде были отделены от раствора, высушены и проанализированы рентгенофазовым методом. Анализ показал, что основными фазами являются карбиды молибдена и иттрия (рисунок 36 и таблица 13).

Было также изучено влияние продолжительности электролиза при использовании солянокислого электролита на состав катодного осадка, что показано в таблице 14.

Как следует из таблицы 14, продолжительность электролиза практически не оказывает влияния на состав катодного осадка. Среднее весовое соотношение компонентов катодного осадка, как и ранее в случае применения соляной кислоты, оказалось равным $Ni:Co:Al=4:1:1$.

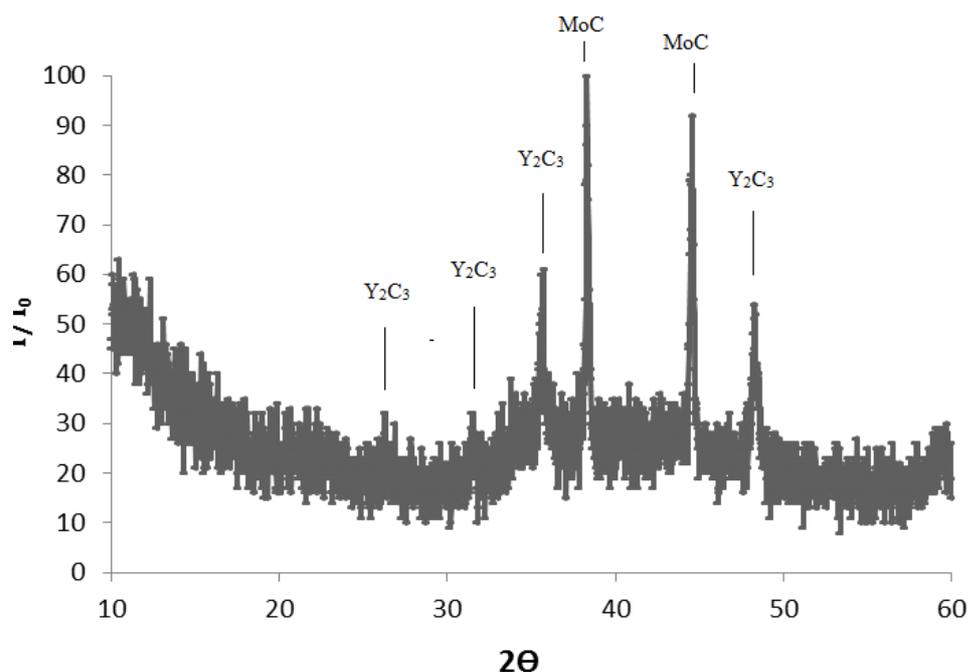


Рисунок 36 – Рентгенограмма анодного шлама, полученного при растворении жаропрочного сплава ЖС32-ВИ в гальваностатическом режиме [78, с. 682]

Таблица 13 – Идентификация рентгенограмм анодного шлама и катодного осадка, полученных электрохимической переработке жаропрочного сплава ЖС32-ВИ с использованием солянокислого электролита [78, с. 682].

Фаза	Продукт анодного растворения сплава ЖС32-ВИ			Карточка (PDFWINPDF-2) № 89-1432		
	2θ	D	I	2θ	D	I
Анодный шлам						
Y ₂ C ₃	26,272	3,3922	18	26,495	3,3613	20
	31,761	2,8174	18	30,688	2,9109	86
	48,302	1,8843	41	49,466	1,8410	55
MoC	38,318	2,3491	100	39,115	2,3010	100
	44,569	2,0330	87	42,513	2,1246	75
Катодный осадок						
Al ₄ CoNi ₂	32,579	2,7485	18	31,372	2,8490	1
	34,939	2,5666	46	35,289	2,5482	40
	36,770	2,4458	30	36,967	2,4296	30
	38,275	2,3516	75	38,674	2,3262	60
	40,716	2,2091	40	40,321	2,2362	35
	43,624	2,0739	17	43,457	2,0806	1
	44,541	2,0354	100	44,959	2,0145	100
	50,725	1,7998	14	50,616	1,8019	1
	53,962	1,6265	16	54,571	1,6449	1
58,667	1,5739	23	58,430	1,5508	1	

Таблица 14 – Влияние продолжительности электролиза на состав катодных осадков

Электролит	Время электролиза, ч	Содержание металлов, %			
		Ni	Co	Re	Al
100 г/л HCl	1	68	16	н/о	16
	2	66	18	н/о	16
	3	66	18	н/о	16
	4	64	19	н/о	17

Полученный катодный осадок был мелкодисперсным, темно-серого цвета (рисунок 37). Его морфологию и кристаллохимические характеристики изучали с использованием метода растровой и сканирующей электронной микроскопии (РЭМ и СЭМ) на электронном микроскопе JEOL JSM 6390 LA. Микрофотографии катодного осадка, полученные при электрохимической переработке жаропрочного сплава ЖС32-ВИ представлены на рисунке 38.



Рисунок 37 – Внешний вид катодного осадка, получаемого при электрохимической переработке жаропрочного сплава ЖС32-ВИ

СЭМ-изображения полученных катодных осадков, полученные при разных увеличениях, показывают, что структура напоминает похожие на кораллы дендриты, причем отдельные частицы порошка срастаются между собой (рисунок 38).

При большем увеличении можно различить слоистую структуру поверхности дендритов, что говорит о том, что получаемые катодные осадки желательно отжигать для стабилизации в нейтральной атмосфере.

Гранулометрический состав и размер частиц катодного осадка определяли методом измерения динамического светорассеяния на анализаторе размера субмикронных частиц и дзета-потенциала Delsa™ Nano, PN A54412AA представлен на рисунке 39.

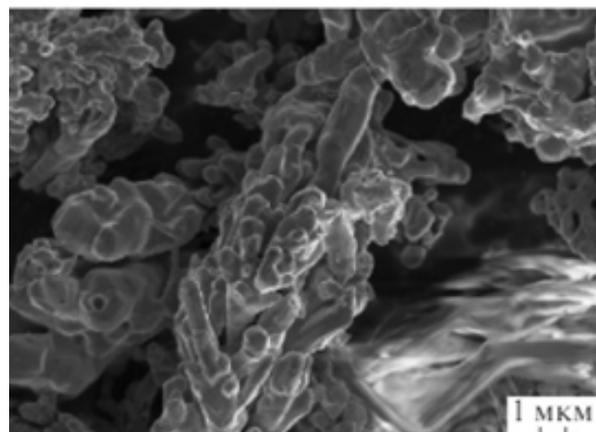
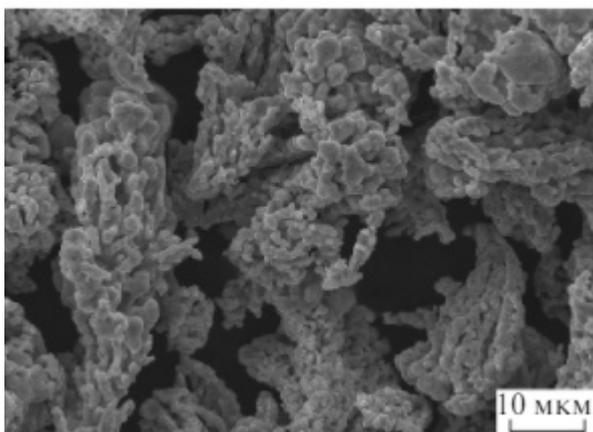


Рисунок 38 – Микрофотографии катодного никельсодержащего осадка, полученного при электрохимической переработке сплава ЖС32-ВИ с использованием солянокислого электролита [86, с. 28]

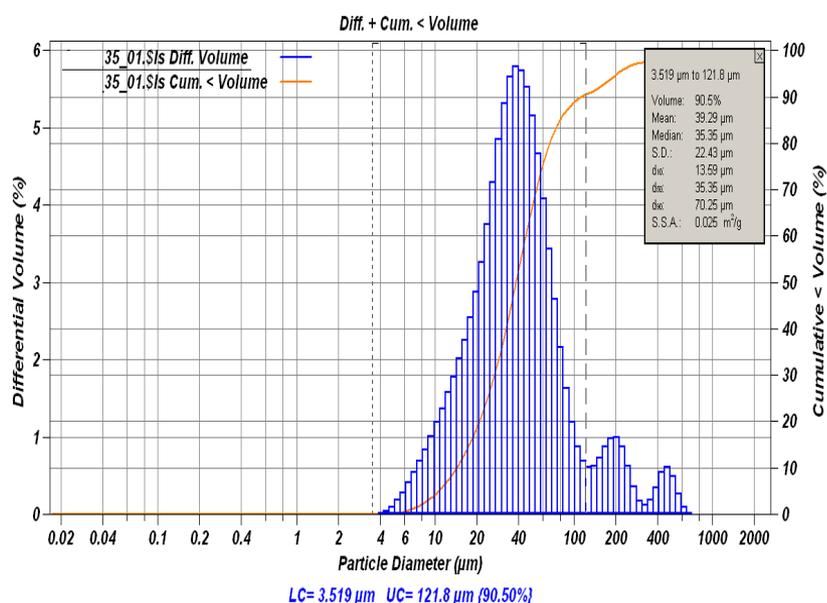


Рисунок 39 – Распределение частиц катодного осадка, получаемого при электрохимической переработке жаропрочного сплава ЖС32-ВИ с использованием солянокислого электролита [86, с. 29].

Как видно из рисунка 39, средний размер частиц катодного осадка составляет около 40 мкм.

Таким образом, использование солянокислого электролита при электрохимической переработке жаропрочного сплава марки ЖС32 позволило:

- получить на катоде никель-кобальтовый концентрат, в составе которого идентифицировали соединение Al_4CoNi_2 ;
- соотношение компонентов катодного осадка, в соответствии с выполненным химическим анализом, составило: $Ni:Co:Al = 4:1:1$;
- при анодном растворении жаропрочного сплава ЖС32-ВИ получен анодный шлам, в состав которого входят карбиды молибдена и иттрия;

- в электролите сконцентрированы никель и рений (Ni – 15,06 г/л; Re – 1,60 г/л), которые могут быть извлечены методами гидрометаллургии;
- продолжительность электролиза при использовании серноокислого электролита практически не оказывает влияния на состав катодного осадка;
- полученные порошки имеют дендритную структуру, со сросшимися между собой отдельными частицами, средний размер частиц полученного дендритного осадка составляет около 60 мкм.

5.2 Электрохимическая переработка жаропрочного никелевого сплава ЖС32-ВИ при использовании серноокислого электролита

В кислых растворах никель способен пассиваться, причем размеры области пассивации значительны. Однако именно пассивация является одной из причин того, что на практике коррозионная стойкость никеля в кислых растворах сохраняется лучше. Установлено, что активная область при анодной поляризации никеля значительно больше, чем при анодной поляризации многих других металлов.

Для установления возможности использования серной кислоты в качестве электролита для электрохимической переработки изучили поляризационные явления с использованием электрохимического комплекса "ЭХК-1012".

На рисунке 40 представлена поляризационная и деполяризационная кривые электрода, в качестве которого был использован образец металлического никеля, при его анодном растворении в серноокислом электролите концентрацией 100 г/л. Условия проведения экспериментов сохранялись такими же, как в п. 5.1 настоящей диссертации. Поляризационная и деполяризационная кривые получены в потенциостатических условиях в начальный период растворения (в первые 10-15 минут) и свидетельствуют о наличии областей активного и пассивного растворения никеля в диапазоне изменения величины потенциала его поляризации.

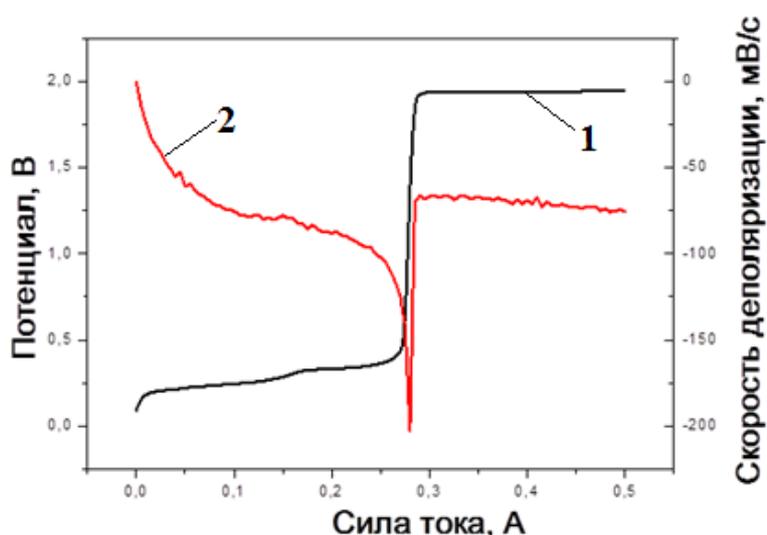


Рисунок 40 – Поляризационная (1) и деполяризационная (2) кривые растворения никеля в серноокислом электролите

С помощью деполяризационной кривой определены точки перегиба поляризационной кривой и произведена разбивка поляризационной кривой на следующие области:

– 1 область: от $E = 0,09$ В до $E = 0,30$ В – соответствует протеканию реакция растворения никеля;

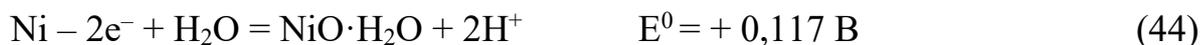
– 2 область: от $E = 0,30$ В до $E = 0,38$ В – область наступления пассивного состояния, которое приводит к значительному изменению формы анодной поляризационной кривой

– 3 область: от $E = 0,38$ В до $E = 1,1$ В – происходит пассивация электрода с образованием оксидной пленки;

– 4 область: от $E = 1,1$ В до $E = 1,45$ В – процесс поляризации в пассивном состоянии;

– 5 область: от $E = 1,45$ В до $E = 1,95$ В – соответствует процессу выделения кислорода.

Возможными реакциями на никелевом аноде при использовании сернокислого электролита ($C_{H_2SO_4}=100$ г/л) являются:



Процесс электрохимического растворения металлического никеля проводили при постоянной силе тока ($I = 0,5$ А) в течение 0,5 и 1,5 часов. в первом случае ($\tau = 0,5$ ч) конечный потенциал был равен 0,314 В, концентрация никеля – 0,45 г/л. Во втором случае ($\tau = 1,5$ ч) концентрация никеля в электролите была равна 0,95 г/л, конечный потенциал составлял 0,28 В. Таким образом, после проведенных технических процессов мы видим что, металлический никель активно растворяется в диапазоне потенциалов от 0,09 В до 0,30 В (область 1).

Для определения областей протекания возможных электрохимических реакций жаропрочного сплава ЖС32-ВИ в сернокислом электролите той же концентрации были сняты поляризационная и деполяризационная кривые в потенциостатическом режиме (рисунок 41). Исходя из состава сплава, возможными реакциями на рабочем электроде являются реакции растворения

никеля (41)-(49) и добавляются реакции растворения рения, хрома, алюминия и кобальта (31)-(34).

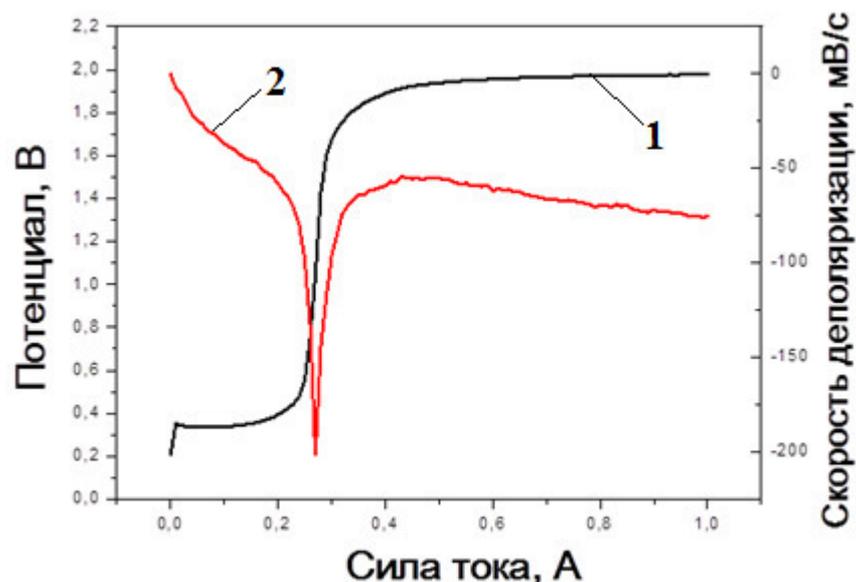


Рисунок 41 – Поляризационная (1) и депольаризационная (2) кривые растворения сплава ЖС32-ВИ в сернокислотном электролите $C_{H_2SO_4}=100$ г/л

С помощью депольаризационной кривой определили точки перегиба поляризационной кривой, анализируя полученные кривые можно говорить о протекании возможных электрохимических процессов в областях:

- 1 область потенциалов: 0,2-0,37 В;
- 2 область потенциалов: 0,37-1,05 В;
- 3 область потенциалов: 1,05-1,84 В;
- 4 область потенциалов: 1,84-1,97 В.

Однозначно сказать каким электрохимическим процессом соответствуют области нельзя, поэтому взяв значение потенциала в каждом из промежутков, провели технологический процесс.

Каждый технологический эксперимент проводили в течение одинакового времени, равного 2 часам, по окончании которого анализировали раствор электролита. Контроль производили фотометрическим методом, анализировали раствор только на содержание в нем никеля и рения. Полученные результаты представлены в таблице 15.

В промышленности обычно проводят электролиз в гальваностатических условиях, для чего создано соответствующее оборудование и электролизеры. Поэтому для оценки возможности использования предлагаемых процессов в промышленности исследовано поведение сплава при гальваностатическом режиме. При проведении технологического процесса при контролируемой силе тока $I = 0,1$ А в течение 2 часов концентрация никеля составила 1,36 г/л, концентрация рения – 0,36 г/л.

Таблица 15 – Результаты анодного растворения компонентов сплава ЖС32-ВИ (рения и никеля) в потенциостатических условиях при разных значениях контролируемого потенциала в сернокислом электролите

Область протекания процесса	Условия проведения процесса	Время, час	Концентрация металлов в получаемом электролите, г/л		Массовое соотношение компонентов в составе электролита
			никеля	рения	
1	E = 0,29 В, Q = 33,3307 А·с	2	0,12	0,01	12:1
2	E = 0,99 В, Q = 1211,5460 А·с	2	0,13	0,35	1:3
3	E = 1,75 В, Q = 666,9056 А·с	2	0,25	0,37	2:3

Определившись с возможностью проведения процесса электрохимической переработки сплава в гальваностатических условиях было изучено влияние силы тока на скорость анодного растворения компонентов сплава ЖС32-ВИ в гальваностатическом режиме при $I = 0,5-2,5$ А.

Выбор величин силы тока определяется следующим: при силе тока меньшей 0,5 А процесс протекает с низкой скоростью, что отрицательно сказывается на производительности процесса в целом, при значениях силы тока выше 2,5 А возрастает доля нежелательных процессов (например, выделение кислорода). Расчет выхода по току производили по никелю – основному компоненту жаропрочного сплава ЖС32-ВИ. Результаты представлены в таблице 16 [87, с. 364].

Таблица 16 – Влияние силы тока на скорость анодного растворения в гальваностатическом режиме при $I = 0,5-2,5$ А в сернокислом электролите [87, с. 364]

Параметры процесса $I, A/i, A/cm^2$	Концентрация, г/л					Скорость растворения, г/ч*см ²	Выход по току для никеля, %
	Ni	Re	Co	Al	Cr		
0,5/0,05	7,45	0,58	0,32	0,07	0,03	0,024	48,5
1,0/0,10	8,12	0,64	0,38	0,07	0,03	0,030	51,0
1,5/0,15	8,56	0,66	0,40	0,10	0,05	0,030	50,5
2,0/0,20	9,23	0,65	0,44	0,15	0,05	0,035	43,8
2,5/0,25	10,02	0,72	0,46	0,17	0,05	0,035	41,3

Как следует из таблицы 16, выход никеля по току максимален при плотности тока 0,1 А/см² и соответствует 51 % при его концентрации в

электролите 8,12 г/л. При дальнейшем повышении плотности тока концентрация никеля в электролите продолжает расти и достигает 10,02 г/л при плотности тока 0,25 А/см². Концентрация остальных металлов (рения, кобальта, алюминия и хрома) в указанном интервале плотностей тока меняется мало, меньше всего переходит в состав электролита хром.

На процесс осаждения металлов в соответствии с законами Фарадея влияет не только плотность тока, но и продолжительность осаждения. Поэтому были проведены эксперименты, в ходе которых установили влияние продолжительности электролиза при плотности тока 0,25 А/см², соответствующей максимальным концентрациям никеля и рения в составе электролита (таблица 17) [88, с. 85].

Таблица 17 – Влияние природы электролита на состав катодных осадков

Электролит	Время электролиза, ч	Содержание металлов, %			
		Ni	Co	Re	Al
100 г/л H ₂ SO ₄	1	94	5	н/о	следы
	2	95	4	н/о	следы
	3	95	4	н/о	следы
	4	96	3	н/о	следы

Таким образом, с ростом продолжительности электролиза количество никеля в составе катодного осадка растет, а количество кобальта убывает. Рения в составе катодного осадка обнаружено не было, алюминий находился в следовых количествах. Основным компонентом катодного осадка являлся никель, содержание которого составило 94-96 %.

Состав анодного шлама, полученного после 4 часов анодного растворения в сернокислом электролите, определяли с помощью рентгенофазового анализа (рисунок 42, таблица 18).

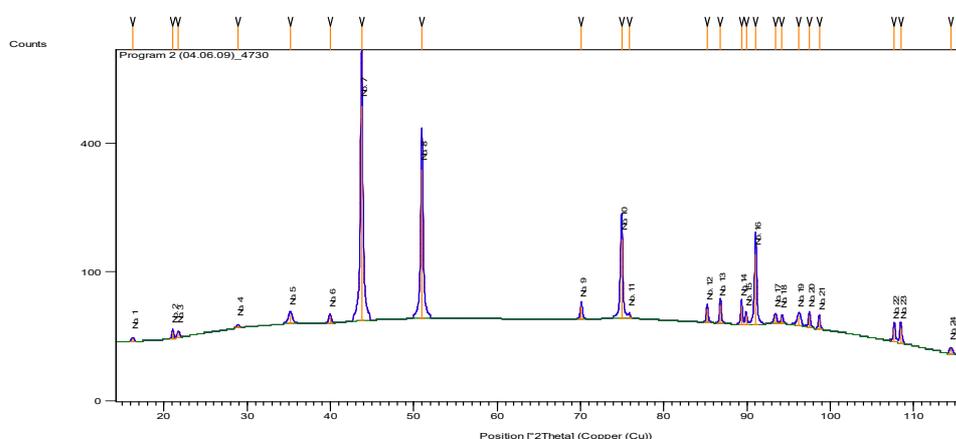


Рисунок 42 – Рентгенограмма анодного шлама, полученного при анодном растворении жаропрочного сплава ЖС32-ВИ с использованием сернокислого электролита

Таблица 18 – Состав анодного шлама, полученного при анодном растворении жаропрочного сплава ЖС32-ВИ в сернокислом электролите при плотности тока 0,25 А/см² в течение 4 часов

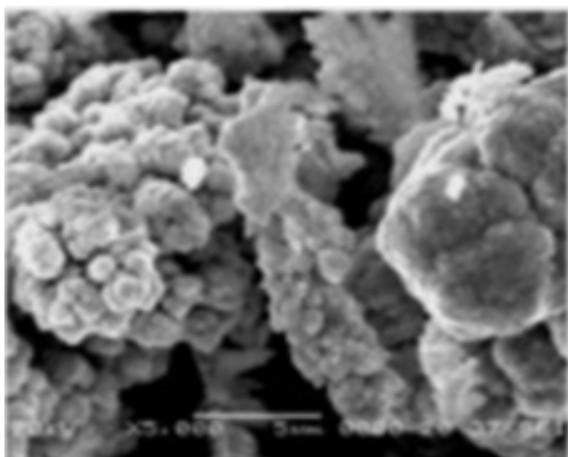
Фаза	Реферативный код карточки	Латинское наименование фазы	Химическая формула	Соответствие пикам на рентгенограмме	Содержание, масс. %
1	01-071-5905	Aluminum Tungsten Nickel	$(Al_{0,88}W_{0,12})Ni_3$	5, 7, 8, 10, 12, 16, 19, 22	21
2	03-065-1533	Molybdenum Nickel	$MoNi_4$	3, 7, 8, 9, 10, 13, 14, 15, 16, 19, 21, 22, 23	2
3	00-056-1141	Aluminum Molybdenum Nickel	Al_5Mo_2Ni	2, 6, 10, 12, 13, 17, 18, 19, 20, 24	1
4	01-088-0109	Nickel dichromate (III)	$Ni(Cr_2O_4)$	2, 7, 10, 11, 13, 14, 15	27
5	03-065-4828	Nickel Tungsten	$Ni_{17}W_3$	7, 8, 10, 16, 19	12
6	03-065-9420	Nickel Niobium	$Nb_{0,1}Ni_{0,9}$	7, 8, 10, 16, 19	16
7	03-065-9465	Nickel Tantalum	$Ni_{0,9}Ta_{0,1}$	7, 8, 10, 16, 19	15
8	03-065-6135	Aluminum Nickel Tantalum	$Al_4Ni_{15}Ta$	5, 7, 8, 10, 11, 13, 16, 19, 20, 22, 23	6

Как следует из представленных данных, основными фазами являются соединения, в состав которых входят никель, хром, ниобий, тантал и вольфрам, масс. %: $(Al_{0,88}W_{0,12})Ni_3$ – 21,0; $Ni(Cr_2O_4)$ – 27,0; $Ni_{17}W_3$ – 12,0; $Nb_{0,1}Ni_{0,9}$ – 16,0; $Ni_{0,9}Ta_{0,1}$ – 15; $Al_4Ni_{15}Ta$ – 6. Это говорит о том, что при анодном растворении образуется шлам, в котором концентрируются редкие металлы и анодный шлам может в результате быть источником для их получения.

В то же время, в анодном шламе остается довольно значительное количество не растворившегося никеля, связанного в интерметаллидах и дихромате никеля, следовательно, необходимо будет дополнительно извлекать никель из анодного шлама.

Микрофотографии полученного катодного осадка при разных увеличениях приведены на рисунке 43.

Как видно из рисунка 43, полученный осадок имеет дендритную структуру, которая отличается от структуры катодного осадка, полученного при электрохимической переработке жаропрочного сплава ЖС32-ВИ в сернокислом электролите: структура остается такой же дендритной, но частицы между собой срастаются больше.



x 5000

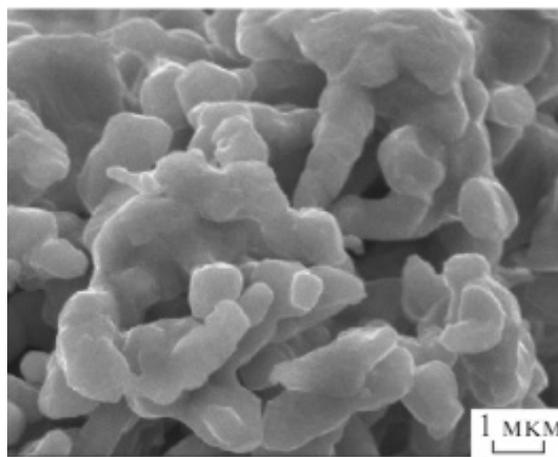


Рисунок 43 – Микрофотографии катодного осадка полученного при электрохимической переработке жаропрочного сплава ЖС32-ВИ в сернокислом электролите [86, с. 30].

Таким образом, анализ результатов, полученных при электрохимической переработке жаропрочного сплава ЖС32-ВИ с использованием сернокислого электролита показал, что:

- в составе электролита определяются в основном никель, кобальт и рений;
- в составе катодного осадка рений не обнаруживается, осадок представляет собой смесь двух металлов – никеля и кобальта, причем никеля в осадке в среднем 95 %;
- в анодного осадка присутствуют соединения, в состав которых входят никель, хром, ниобий, тантал и вольфрам;
- структура получаемого осадка – дендритная, дендриты представляют собой "веточки" со сросшимися в них частицами.

5.3 Электрохимическая переработка жаропрочного никелевого сплава ЖС32-ВИ при использовании азотнокислого электролита

В основу исследований данного раздела был положен гальваностатический метод растворения. В качестве электролита использовали раствор азотной кислоты HNO_3 концентрацией 100 г/л, приготовленной из одноименного реактива марки «х.ч.». В задачу исследований входило изучение поведения никеля и рения в ходе электрохимической переработки жаропрочного сплава ЖС32-ВИ.

Электрохимическое растворение жаропрочного сплава и снятие поляризационных кривых проводили с использованием электрохимического технологического комплекса (разработан ООО ИП "Тетран"), использующем не компенсационный способ измерения потенциала. В качестве электролизера применялась трехэлектродная электрохимическая ячейка из фторопласта с катодом, выполненным из титана (вспомогательный электрод); хлоридсеребряным электродом сравнения и анодом, выполненным из жаропрочного сплава ЖС32-ВИ (рабочий электрод).

Анализ литературных данных и ранее проведенные исследования ученых МИТХТ имени М.В. Ломоносова [89] показали, что при растворении сплава в азотнокислом электролите идет выделение никеля и рения в раствор с большей скоростью по сравнению с сернокислым электролитом. В кислых растворах никель способен пассиваться, причем размеры области пассивации значительны. Однако именно пассивация является одной из причин того, что на практике коррозионная стойкость никеля в кислых растворах сохраняется лучше. Установлено [89], что активная область при анодной поляризации никеля значительно больше, чем при анодной поляризации многих других металлов, а введение добавок позволяет снизить пассивацию и, тем самым, увеличить скорость растворения сплава.

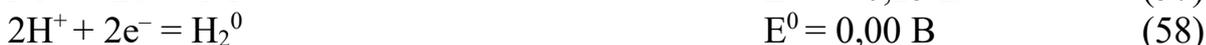
Процесс электрохимического растворения жаропрочного сплава в растворе азотной кислоты проводили при постоянной силе тока 2,0 А, объем электролита составлял 200 мл [90, с. 92,93]. Температура во время электролиза изменялась в пределах 20-32 °С.

Основными исследуемыми реакциями на электродах являются:

– на аноде:



– на катоде:



Для проведения электрохимического растворения в промышленных масштабах отсутствует серийно выпускаемое промышленное оборудование позволяющее контролировать потенциал технологических процессов. Поэтому для оценки возможности использования процессов электрохимического растворения в промышленности исследовано поведение сплава при гальваностатическом режиме. Электрохимическое растворение проводили при использовании электролита с концентрацией азотной кислоты 100 г/л в течение 12 часов при контролируемой силе тока $I = 2,0 \text{ А}$. В ходе технологического процесса снимали поляризационные и деполяризационные кривые, проводили анализ электролита, а также анодного шлама и катодного осадка, получаемых в ходе процесса.

Анализ электролита (рисунок 44) показал, что в ходе электрохимического растворения происходит рост концентрации рения и никеля в электролите.

При проведении технологического процесса при контролируемой силе тока $I = 2,0 \text{ А}$ в течение 12 часов при перемешивании электролита на магнитной

мешалке марки ММ-2А концентрация никеля в электролите составила 22,9 г/л, концентрация рения – 15,29 г/л.

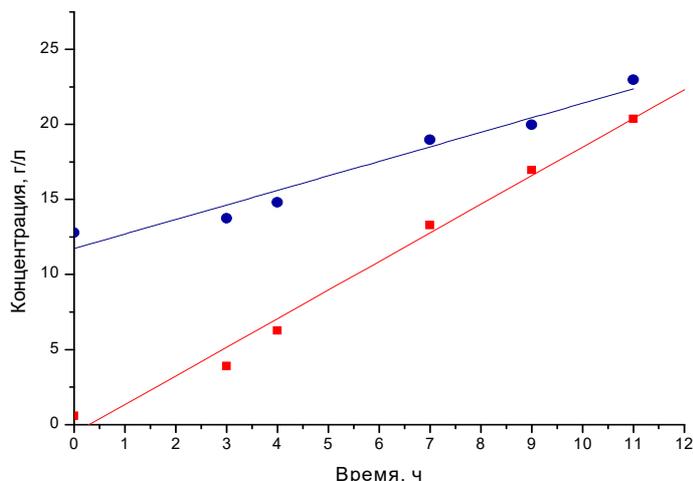


Рисунок 44 – Влияние времени протекания технологического процесса в азотнокислом электролите при контролируемой силе тока $I = 2,0$ А на изменение концентрации рения (■) и никеля (•) [90, с. 91]

Для определения областей протекания возможных электрохимических реакций в азотнокислом электролите сняты поляризационная и деполяризационная кривые в начальный период электрохимического растворения (в первые 10-15 минут) (рисунок 45) и в заключительный период технологического процесса (по истечении 12 часов) (рисунок 46) [90, с. 91].

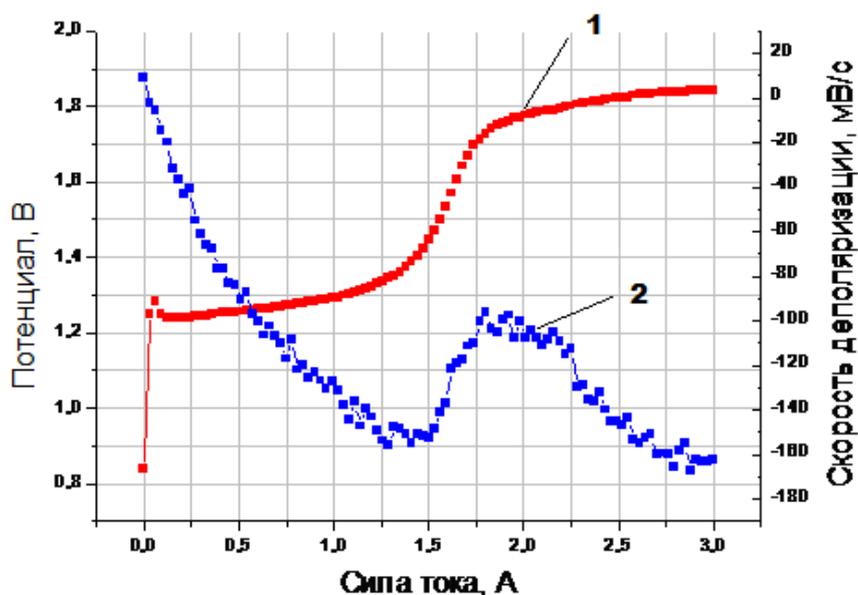


Рисунок 45 – Поляризационная (1) и деполяризационная (2) кривые в начальный период электрохимического растворения жаропрочного сплава марки ЖС32-ВИ

Точки экстремумов деполяризационной кривой (рисунок 45) проецируем на поляризационную кривую. С помощью кривой производной поляризационная кривая была разбита на следующие области, соответствующие определенным реакциям, указанным выше:

- область от 1,0 до 1,4 В соответствует реакции растворения никеля (1);
- область от 1,4 до 1,7 В – реакции растворения кобальта (2) и рения (3);
- область от 1,7 до 1,8 В – реакции выделения кислорода (6).

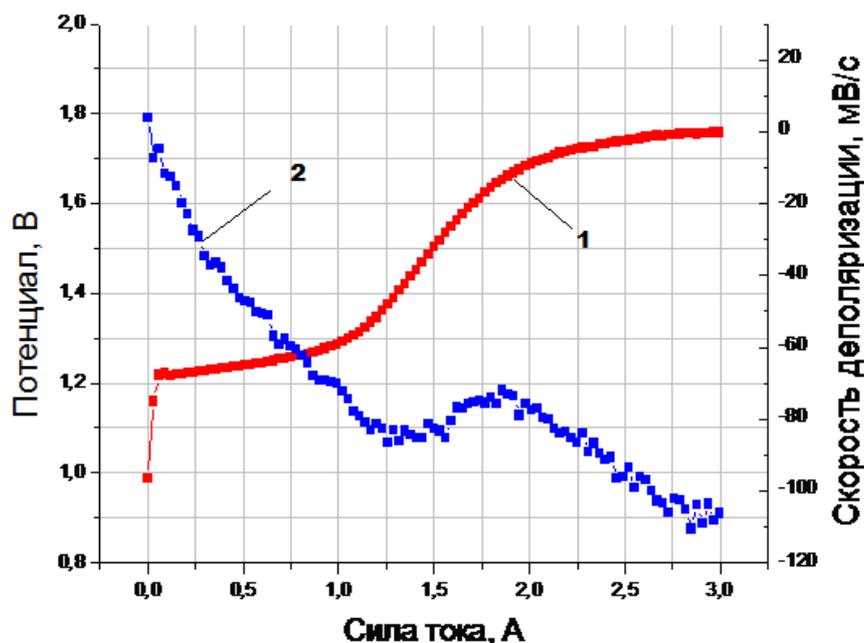


Рисунок 46 – Поляризационная (1) и деполяризационная (2) кривые в заключительный период электрохимического растворения жаропрочного сплава марки ЖС32-ВИ в азотнокислом электролите при контролируемой силе тока $I = 2,0$ А

При сопоставлении поляризационной и деполяризационной кривой, выполненных в заключительный период технологического процесса (рисунок 46) с зависимостями, полученными в начальный период и представленными на рисунке 45, можно сделать вывод:

- область протекания реакции растворения никеля (1) сдвинута на 0,2 В в отрицательную область,
- область, соответствующая реакциям растворения рения (3) и кобальта (2), сдвинута на 0,1 В в отрицательную область;
- деполяризационная кривая (рисунок 46, кривая 2) более сглаженная[89].

В ходе процесса в растворе и на поверхности анода появлялись взвешенные частицы зеленого и коричневого цвета (анодный шлам). Анодный шлам был отделен от раствора, снят с поверхности анода, высушен и проанализирован методом РФА, в результате которого показано, что кристаллическая составляющая анодного шлама представлена карбидами тантала и кобальта (рисунок 47, таблица 19) [90, с. 91, 92].

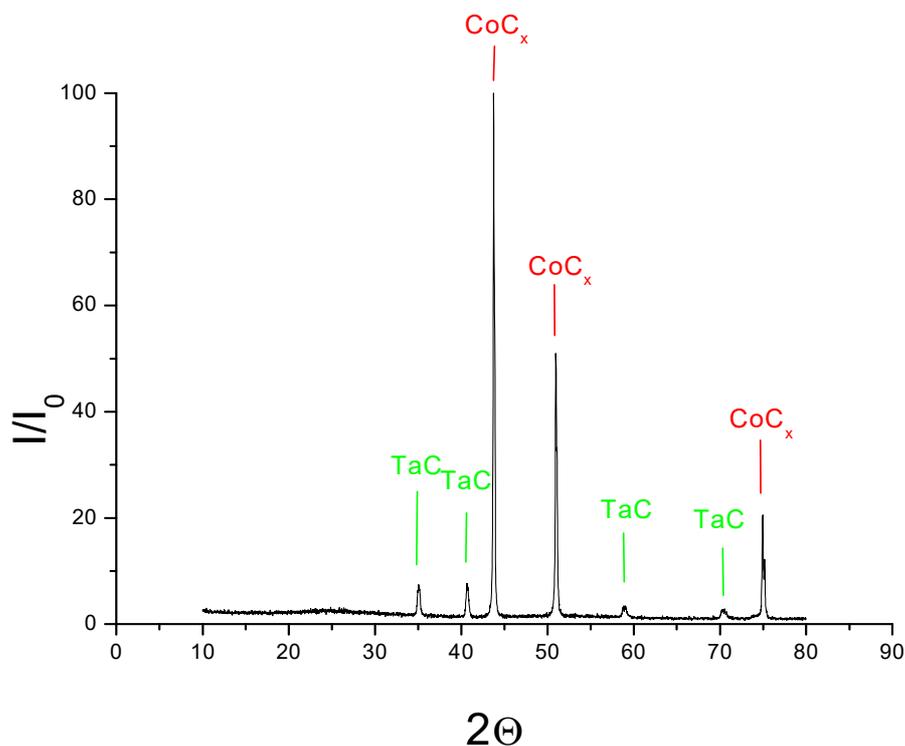


Рисунок 47 – Рентгенограмма анодного шлама, полученного в ходе электрохимического растворения жаропрочного сплава марки ЖС32-ВИ в гальваностатическом режиме [90, с. 91]

Рентгеноаморфная часть анодного шлама представлена оксидами вольфрама, ниобия и тантала, что показано химическим анализом.

Таблица 19 – Идентификация рентгенограмм анодного шлама полученного при гальваностатическом режиме [90, с. 92]

Фаза	Анодный шлам		Карточка (PDFWINPDF-2) № 44-0962	
	D	I	D	I
CoC _x	2,072	100	2,077	100
	1,268	21	1,27	30
	1,794	51	1,797	100
TaC	Анодный шлам		Карточка (PDFWINPDF-2) № 35-0801	
	2,57	7	2,57	100
	2,22	8	2,2276	70
	1,566	3	1,5749	41
	1,3407	3	1,3428	41

По окончании процесса образовавшийся катодный осадок также был промыт, просушен, проанализирован методом РФА, при этом показано, что он представляет собой смесь Al₁₄Co₃Ni₃ и AlRe (рисунок 48, таблица 20) [90, с. 91, 92].

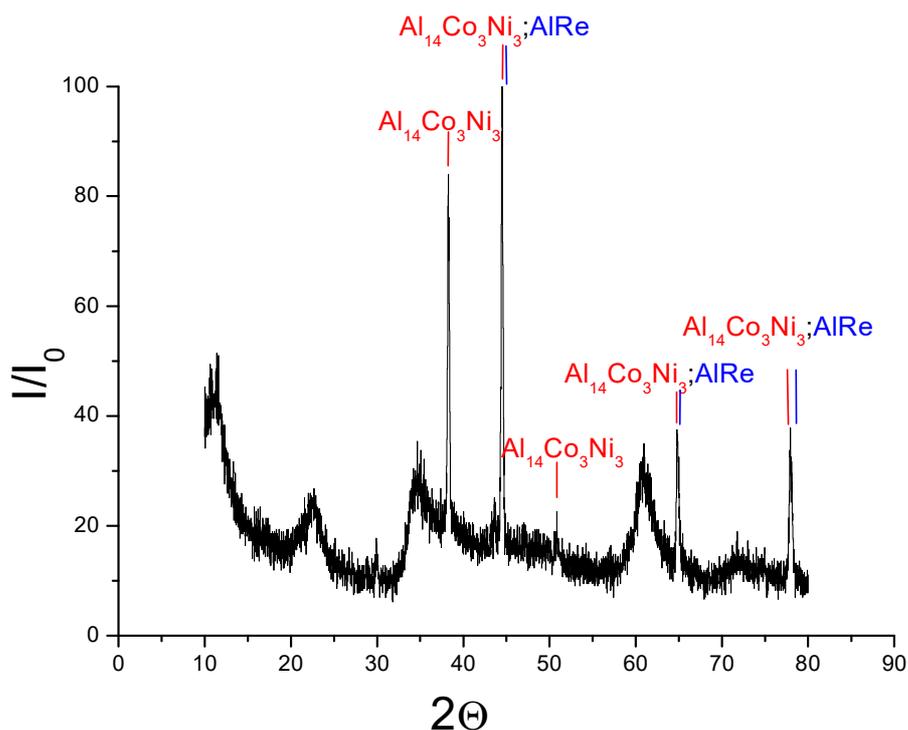


Рисунок 48 – Рентгенограмма катодного осадка, полученного в ходе электрохимического растворения жаропрочного сплава марки ЖС32-ВИ в гальваностатическом режиме [90, с. 91]

Таблица 20 – Идентификация рентгенограмм катодного осадка полученного при гальваностатическом режиме [90, с. 92]

Фаза	Катодный осадок		Карточка (PDFWINPDF-2) № 46-1062	
	D	I	D	I
Al ₁₄ Co ₃ Ni ₃	2,3403	84	2,346	2
	2,0342	100	2,033	100
	1,7956	23	1,797	4
	1,4386	37	1,425	11
	1,2247	38	1,234	3
AlRe	2,0342	100	2,0360	100
	1,4386	37	1,4400	15
	1,2247	38	1,2680	25

Результаты электрохимического растворения жаропрочного сплава марки ЖС32-ВИ представлены в сводной таблице 21.

При анодном растворении взятого для испытаний жаропрочного сплава в азотнокислом электролите оценивали влияние силы тока на ванне, которую варьировали в пределах $I = 0,5-2,5$ А, на составы получаемого электролита (в течение 3 часов) (таблица 22) и анодного шлама (таблица 23) [88, с. 84, 85].

Таблица 21 – Обобщенные результаты проведения электрохимического растворения жаропрочного сплава марки ЖС32-ВИ при $I = 2\text{A}$ в азотнокислом электролите

Состав электролита	Время проведения процесса, ч	Состав катодного осадка, масс. %			
		Re	Ni	Al	Co
Начальный период электрохимического растворения: $C_{\text{HNO}_3} = 100\text{ г/л}$.	2	16	52	14	18
Заключительный период электрохимического растворения: $C_{\text{HNO}_3} = 100\text{ г/л}$; $C_{\text{Ni}} = 22,9\text{ г/л}$; $C_{\text{Re}} = 15,29\text{ г/л}$.	12	15	52	16	17

Таблица 22 – Влияние силы тока на состав азотнокислого электролита при анодном растворении никельсодержащего жаропрочного сплава ЖС32-ВИ [88, с. 84]

I, A	Содержание металлов в электролите, г/л					Скорость растворения, г/ч·см ²	Выход по току для никеля, %
	Ni	Re	Co	Al	Cr		
0,5	10,9	1,06	0,46	0,08	0,05	0,030	58,5
1,0	10,43	1,08	0,35	0,10	0,05	0,045	59,1
1,5	12,1	1,13	0,39	0,18	0,11	0,055	58,9
2,0	15,65	1,37	0,56	0,21	0,18	0,056	49,9
2,5	17,03	1,86	0,61	0,29	0,20	0,055	41,3

Из данных, представленных в таблице 22 следует, что скорость анодного растворения никеля с ростом силы тока повышается и достигает $0,055\text{ г/ч·см}^2$, выход по току никеля несколько снижается. В то же время в электролите происходит существенное накапливание никеля, кобальта и рения.

Результаты, полученные при химическом анализе анодного шлама, представлены в таблице 23. Из данных следует, что в анодном шламе происходит накопление таких металлов, как ниобий, тантал, вольфрам и молибден, причем, чем больше сила тока при анодном растворении, тем выше их содержание в составе анодного шлама. В то же время, в анодных шлаках с ростом силы тока уменьшается содержание активных металлов: алюминия, никеля, кобальта, хрома и рения. То есть редкие металлы в результате электрохимической переработки концентрируются в анодном шламе.

Таблица 23 – Химический состав анодных шламов [88, с. 85], получаемых при анодном растворении никельсодержащего сплава ЖС32-ВИ в азотнокислом электролите

I, А	Содержание металлов, %								
	Al	Cr	Co	Ni	Re	Nb	Mo	Ta	W
0,5	7,63	3,88	6,23	41,09	2,83	3,18	3,89	11,43	19,84
1,0	6,98	3,95	5,23	25,98	1,93	5,58	6,22	15,35	28,78
2,5	5,23	1,88	4,23	27,49	1,83	6,18	7,89	15,43	29,84

На состав катодного осадка влиял не столько режим электролиза, сколько природа используемого кислотного электролита. Результаты исследований показаны в таблице 24 [88, с. 85].

Таблица 24 – Влияние природы электролита на состав катодных осадков

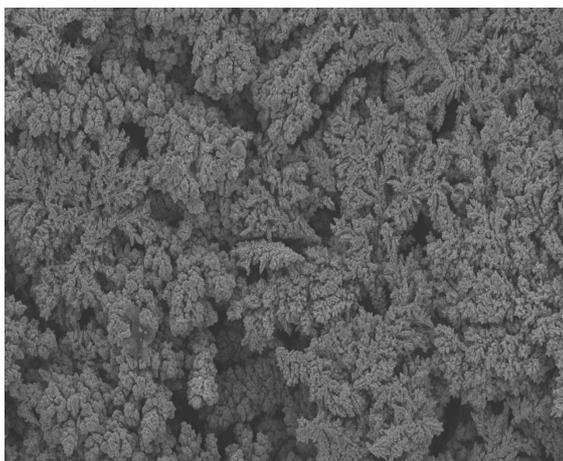
Электролит	Время электролиза, ч	Содержание металлов, %			
		Ni	Co	Re	Al
100 г/л H ₂ SO ₄	1	94	5	н/о	следы
	2	95	4	н/о	следы
	3	95	4	н/о	следы
	4	96	3	н/о	следы
100 г/л HNO ₃	1	54	17	16	13
	2	52	18	16	14
	3	54	16	16	14
	4	55	14	15	16
100 г/л HCl	1	68	16	н/о	16
	2	66	18	н/о	16
	3	66	18	н/о	16
	4	64	19	н/о	17

Как видим (таблица 24) в катодных осадках, полученных при электролизе из сернокислого электролита, основным компонентом является никель (94-96 %), 3-5 % приходится на кобальт, рений в осадках не обнаруживается, количество алюминия – следовое.

При использовании солянокислого электролита получается катодный осадок состава Ni:Co:Al = 4:1:1, рений также не был обнаружен.

В случае электролиза из азотнокислого электролита химический анализ катодного осадка позволил определить соотношение компонентов: Ni:Re:Co:Al = 3:1:1:1.

Микрофотографии катодного осадка, полученного при электрохимической переработке жаропрочного сплава в азотнокислом электролите концентрацией 100 г/л, приведены на рисунке 49.



X500

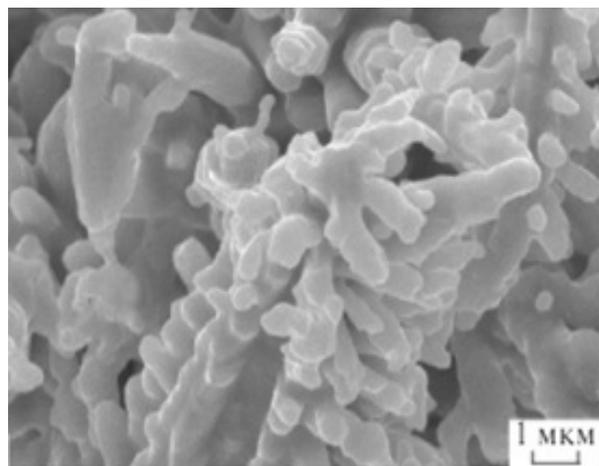


Рисунок 49 – Микрофотографии катодного осадка полученного при электрохимической переработке жаропрочного сплава ЖС32-ВИ в азотнокислом электролите [86, с. 31]

Как видно из рисунка 49, дендритная структура катодного осадка более выраженная, дендриты сильно разветвлены, срастание частиц происходит по направлениям сингонии образующихся кристаллов и дендритных "веточек".

При проведении поисковых исследований по электрохимическому растворению жаропрочного сплава марки ЖС32-ВИ при контролируемой силе тока $I = 2,0$ А в азотнокислом электролите в течение 12 часов можно сделать следующие выводы:

- скорость анодного растворения никеля с ростом силы тока повышается и достигает $0,055$ г/ч·см², выход по току никеля несколько снижается. В то же время в электролите происходит существенное накапливание никеля, кобальта и рения;

- концентрация никеля составила 22,9 г/л, концентрация рения – 15,29 г/л, что составляет отношение концентраций никеля к рению равное 1,5:1;

- в анодных осадках с ростом силы тока уменьшается содержание активных металлов: алюминия, никеля, кобальта, хрома и рения, в то время как содержание ниобия, тантала, молибдена и вольфрама растет;

- образовавшийся катодный осадок представляет собой смесь следующих соединений $Al_{14}Co_3Ni_3$ и $AlRe$; химический анализ катодного осадка позволил определить соотношение компонентов: $Ni:Re:Co:Al = 3:1:1:1$;

- дендритная структура катодного осадка более выраженная, дендриты сильно разветвлены, срастание частиц происходит по направлениям сингонии образующихся кристаллов и дендритных "веточек";

- в целом осуществление процесса электрохимического растворения жаропрочного сплава марки ЖС32-ВИ в гальваностатическом режиме с использованием в качестве электролита растворов азотной кислоты можно считать эффективным, а исследования в этой области необходимо продолжать с целью поиска оптимальных условий и возможного влияния поверхностно-активных веществ на процессы растворения и осаждения ценных компонентов.

5.4 Электрохимическая переработка жаропрочного никелевого сплава ЖС32-ВИ при использовании кислотных электролитов с добавкой в них органических кислот

С целью установления влияния органических соединений на процесс электрохимической переработки жаропрочного сплава ЖС32-ВИ, а также на дисперсность и структуру получающегося в ходе электролиза катодного осадка, был проведен электролиз в присутствии различных органических кислот.

Известен ряд публикаций, посвященных изучению влияния органических веществ на процесс электролитического осаждения металлов из водных растворов электролитов [91-93]: фталево́й кислоты, полиэтиленимина, ароматических соединений, поверхностно-активных веществ органического происхождения. При введении в электролит органических добавок, способствующих при адсорбции возникновению новых центров кристаллизации металла, выделенного путем электролиза, происходит измельчение частиц порошка, возрастает его дендритность. Добавки, замедляющие разряд ионов металла, способствуют получению более крупных и менее дендритных частиц порошка.

Были исследованы серии растворов с добавками сульфосалициловой кислоты (10 г/л), сульфаминовой (10 г/л) и яблочной (10 г/л) кислот в сравнении с электролитом, не содержащим добавок. Все органические реактивы, использованные в работе, имели квалификацию «хч», «чда», «осч».

Используемые в исследованиях органические соединения, отличаются функциональными группами и строением (раздел 2 настоящей диссертации).

Выполненными исследованиями установлено, что добавки в электролитическую ячейку яблочной и сульфаминовой кислоты не приводят к существенному изменению показателей электролиза и не отражаются на структуре и дисперсности выделяемого металла:

- выход металлов по току по сравнению с показателями, полученными при электрохимической переработке жаропрочного сплава ЖС32-ВИ оставался прежним;

- состав электролита, катодного и анодного осадков оставался неизменным;

- структура и дисперсность образующихся катодных осадков оставались такими же.

В данном разделе изложены результаты электрохимической переработки жаропрочного сплава ЖС32-ВИ состава (масс.%): Re-4,0; Co-9,3; W-8,6; Y-0,005; La-0,005; Al-6,0; Cr-5,0; Ta-4,0; Nb-1,6; Mo-1,1; C-0,16; B-0,15; Ce-0,025, Ni-60,05, проводимой в гальваностатическом режиме в кислых электролитах с добавкой сульфосалициловой кислоты [94].

В качестве электролитов были выбраны растворы: азотная кислота HNO_3 (100 г/л); азотная кислота HNO_3 (100 г/л) + 10 г/л сульфосалициловая кислота; серная кислота (100 г/л) + 10 г/л сульфосалициловая кислота. Критерием эффективности электрохимического растворения явился максимальный переход никеля и кобальта в электролит при электрохимическом растворении

ЖС32-ВИ с последующим получением катодного металлического осадка с целью упрощения дальнейшей переработки.

В качестве электролизера применялась трехэлектродная электрохимическая ячейка из фторопласта с катодом, выполненным из титана марки ВТ1-0 (вспомогательный электрод, площадь поверхности – $S = 12 \text{ см}^2$); хлоридсеребряным электродом сравнения и анодом, выполненным из жаропрочного сплава ЖС32-ВИ (рабочий электрод, площадь поверхности составляла $S = 10 \text{ см}^2$). Температура во время электролиза изменялась в пределах 20-32 °С. При проведении электролиза в течение не более 2 часов перемешивание не осуществлялось, в остальных случаях электролит перемешивали с использованием магнитной мешалки ММ-2А. Во время электролиза контролировали силу тока, режим электролиза – гальваностатический.

Показано, что для азотнокислого электролита характерна более высокая скорость растворения сплава ЖС32-ВИ по сравнению с сернокислым: 0,056 и 0,035 г/ч·см² при плотности тока 0,25 А/см² соответственно. Добавка сульфосалициловой кислоты на скорость растворения сплава практически не влияет [94, с. 75].

В соответствии с данными рентгенофазового анализа следует, что полученные катодные осадки представляют механическую смесь индивидуальных порошков никеля и кобальта. Величина зерен катодных осадков, полученных в указанных электролитах практически одинакова: 99 % зерен катодных осадков находится в диапазоне от 0,040 до 0,598 мкм. Основное отличие заключается в незначительном увеличении количества мелкой фракции при добавлении в состав электролита сульфосалициловой кислоты. Причем влияние сульфосалициловой кислоты на дисперсность получаемого осадка отмечено как для азотнокислого, так и сернокислого электролитов.

Выбор азотнокислого электролита для дальнейшей переработки сплава ЖС32-ВИ обусловлен тем, что он обеспечивает максимальную скорость растворения сплава и высокие показатели выхода по току для никеля. В результате исследований при плотности тока 0,15 А/см² получен катодный осадок, представляющий собой металлический никель-кобальтовый концентрат, с суммарным содержанием никеля и кобальта 98,50 %. Размер частиц катодного осадка составляет от 0,040 до 0,598 мкм, причем доля таких частиц – 99,22 %.

Таким образом, применение сульфосалициловой кислоты способствовало определенным изменениям в процессе электролиза, поэтому решено описать подробно в сравнении с азотнокислым электролитом поведение только сульфосалициловой кислоты.

На результаты технологического процесса существенное влияние оказывает сила тока (плотность тока). Для выявления влияния силы тока/плотности тока на скорость электрохимического растворения сплава ЖС32-ВИ провели процесс в течение 2 часов в гальваностатическом режиме

при силе тока 0,5-2,5 А, что соответствует рабочим плотностям тока в диапазоне $i = 0,02-0,1$ А/см².

Для определения областей протекания возможных электрохимических реакций в азотнокислом электролите ($C_{\text{HNO}_3}=100$ г/л) с добавкой сульфосалициловой кислоты ($C_{\text{сул}}=10$ г/л) сняты поляризационная и деполяризационная кривые в начальный период процесса анодного растворения сплава ЖС32-ВИ (рисунок 50) и в заключительный период его электрохимического растворения (рисунок 51).

Точки экстремумов деполяризационной кривой (рисунок 50) проецируем на поляризационную кривую. С помощью кривой производной поляризационная кривая была разбита на следующие области: от 0,3 до 1,18 В; от 1,18 до 1,4 В; от 1,4 до 1,5 В; от 1,5 В и далее.

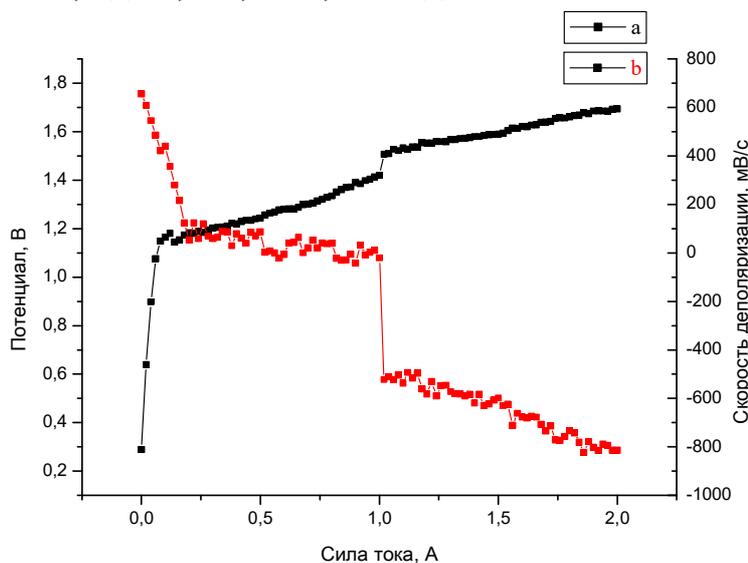


Рисунок 50 – Поляризационная (а) и деполяризационная (b) кривые, полученные в начальный период электрохимической переработки сплава ЖС32-ВИ при использовании азотнокислого электролита ($C_{\text{HNO}_3} = 100$ г/л) с добавкой сульфосалициловой кислоты ($C_{\text{сул}} = 10$ г/л)

Однозначно сказать, каким электрохимическим процессам соответствуют выбранные области нельзя, поэтому, взяв значение потенциала в каждом из промежутков, провели технологический процесс в течение одного часа, по окончании проанализировали раствор электролита, при этом на катоде визуально не наблюдалось выделения осадка (таблица 25).

Как следует из результатов, представленных в таблице 25, полученных в разных областях потенциалов, с ростом потенциала в электролите происходит значительное повышение концентрации никеля (от 0,44 до 8,97 г/л), рения (от 0,78 до 1,88 г/л) и кобальта (от 0,11 до 1,02 г/л), концентрация алюминия практически не зависит от величины потенциала в рассматриваемых пределах (0,15-0,17 г/л), рост концентрации хрома в составе электролита незначительный (0,05-0,11 г/л).

Таблица 25 – Концентрации компонентов сплава в азотнокислом электролите $C_{HNO_3}=100$ г/л с добавкой сульфосалициловой кислоты (10 г/л) после проведения технологических экспериментов в потенциостатическом режиме

Параметры процесса	Концентрация металлов, г/л				
	Ni	Re	Co	Al	Cr
1-область, $E = 1,1971$ В	0,44	0,78	0,11	0,15	0,05
2-область, $E = 1,3921$ В	1,61	1,79	0,53	0,15	0,08
3-область, $E = 1,8189$ В	8,97	1,88	1,02	0,17	0,11

Точки экстремумов деполяризационной кривой (рисунок 51) проецируем на поляризационную кривую.

С помощью кривой производной поляризационная кривая была разбита на следующие области: от 0,79 В до 1,27 В, от 1,27 В до 1,77 В, от 1,77 В до 1,85 В, от 1,85 В и далее.

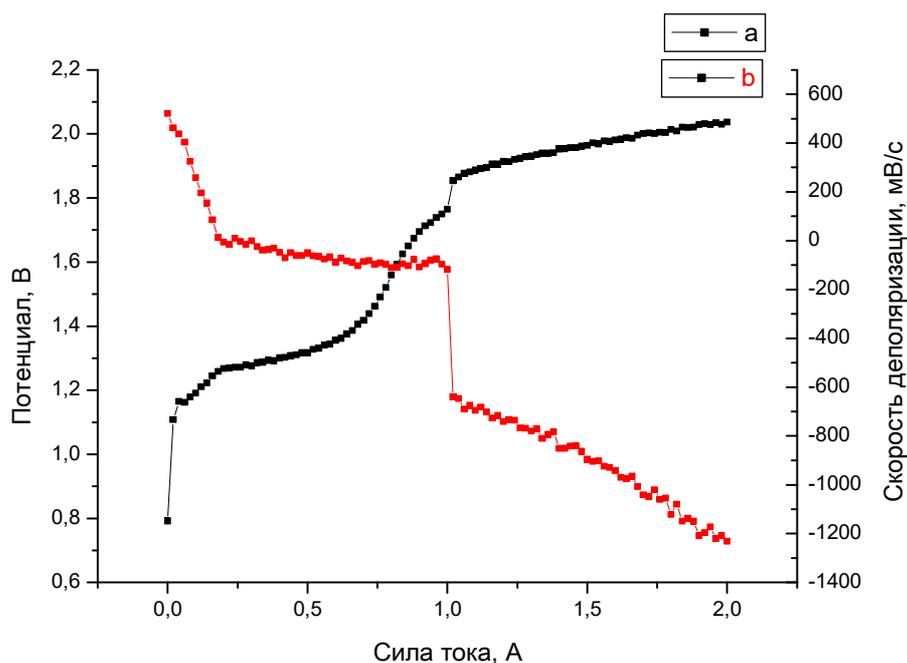


Рисунок 51 – Поляризационная (a) и деполяризационная (b) кривые, полученные в заключительном периоде электрохимической переработки сплава ЖС32-ВИ при использовании азотнокислого электролита ($C_{HNO_3}=100$ г/л) с добавкой сульфосалициловой кислоты ($C_{сул}=10$ г/л)

При сопоставлении полученных зависимостей (рисунок 51) с зависимостями, представленными на рисунке 50 можно сделать вывод о том, что первая область увеличилась на 0,49 В. Вторая область увеличилась на

0,09В, третья область на 0,47В, а четвертая область увеличилась на 0,35В. Деполяризационная кривая более сглаженная.

Основываясь на данных химического анализа, установлено, что на первом участке, в области потенциалов от 0,3 до 1,18, скорость растворения рения ($C_{Re} = 0,78$ г/л) выше скорости растворения никеля ($C_{Ni} = 0,44$ г/л). Это объясняется тем, что сульфосалициловая кислота выступает как комплексообразователь и ускоряет процесс растворения рения.

При переходе во второй участок скорости растворения металлов выравниваются, происходит накопление в водном растворе никеля, третий участок характерен активным растворением никеля с нарастанием скорости растворения рения.

Подобные поляризационные кривые для определения областей протекания возможных электрохимических реакций были сняты для сернокислого электролита состава: серная кислота $C_{H_2SO_4} = 100$ г/л + сульфосалициловая кислота $C_{сул} = 10$ г/л (рисунки 52, 53).

Точки экстремумов деполяризационной кривой (рисунок 52) проецируем на поляризационную кривую. С помощью кривой производной поляризационная кривая была разбита на следующие области: от 0,2 до 1,32 В; от 1,32 до 1,5 В; от 1,5 до 1,6 В; от 1,6 В и далее.

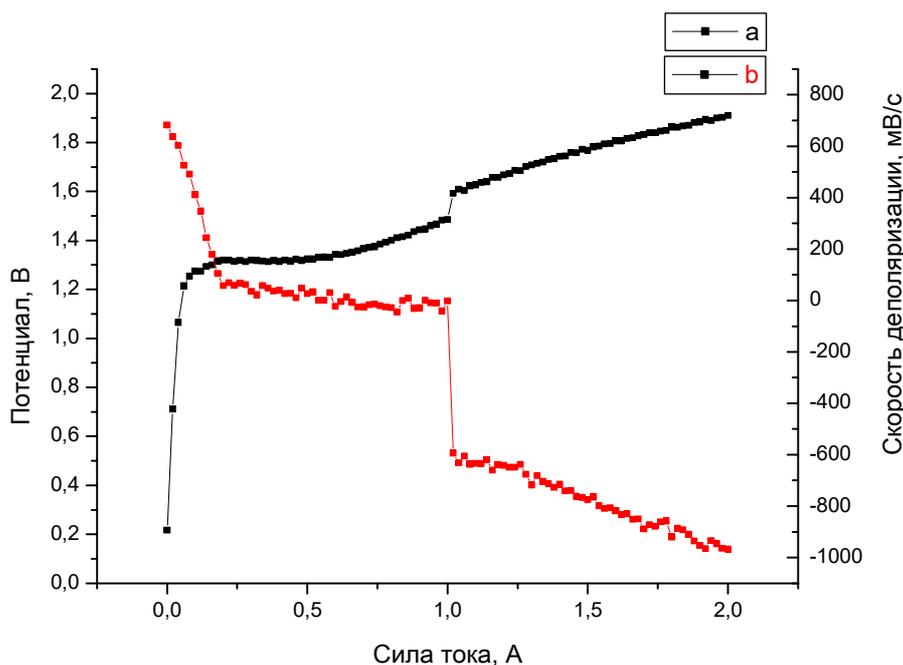


Рисунок 52 – Поляризационная (a) и деполяризационная (b) кривые, полученные в начальный период электрохимической переработки сплава ЖС32-ВИ при использовании сернокислого электролита ($C_{H_2SO_4} = 100$ г/л) с добавкой сульфосалициловой кислоты ($C_{сул} = 10$ г/л)

Однозначно сказать, каким электрохимическим процессам соответствуют выбранные области также нельзя, поэтому, взяв значение потенциала в каждом из промежутков, провели технологический процесс в течение одного часа, по

окончании проанализировали раствор электролита, при этом на катоде визуально также, как для случая с электролитом на основе азотной кислоты, не наблюдалось выделения осадка. Содержание перешедших в состав электролита компонентов сплава ЖС32-ВИ представлено в таблице 26.

Таблица 26 – Содержание компонентов сплава в сернокислом электролите $C_{H_2SO_4} = 100$ г/л с добавкой сульфосалициловой кислоты (10 г/л) после проведения технологических экспериментов в потенциостатическом режиме

Параметры процесса	Концентрация, г/л				
	Ni	Re	Co	Al	Cr
1-область, E= 1,2893 В	0,61	0,67	0,18	0,17	0,03
2-область, E= 1,3620В	2,37	0,83	0,58	0,17	0,05
3-область, E=1,6029 В	3,28	1,03	1,22	0,19	0,10

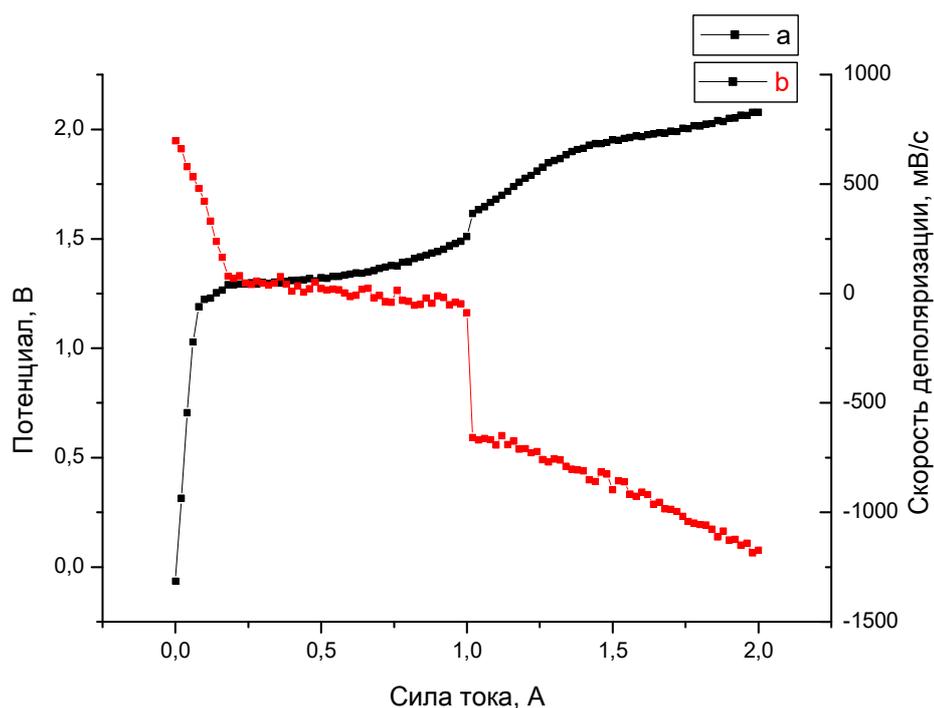


Рисунок 53 – Поляризационная (а) и депполяризационная (б) кривые, полученные в заключительный период электрохимической переработки сплава ЖС32-ВИ при использовании сернокислого электролита ($C_{H_2SO_4}=100$ г/л) с добавкой сульфосалициловой кислоты ($C_{сул}=10$ г/л)

Точки экстремумов депполяризационной кривой (рисунок 53) проецируем на поляризационную кривую. С помощью кривой производной

поляризационная кривая была разбита на следующие области: от 0,0 В до 1,3В, от 1,3 В до 1,5 В, от 1,5 В до 1,6 В, от 1,6 В и далее.

При сопоставлении полученных зависимостей (рисунок 53) с зависимостями, представленными на рисунке можно сделать вывод о том, что первая область уменьшилась на 0,02 В. Вторая, третья и четвертая области не изменились. Деполяризационная кривая более сглаженная.

Таким образом, сравнение полученных данных по электрохимической переработке сплава ЖС32-ВИ в сернокислом и азотнокислом электролитах с добавкой сульфосалициловой кислоты показало, что добавление сульфосалициловой кислоты ($C_{\text{сул}}=10$ г/л) в азотнокислый электролит обеспечивает более высокую скорость растворения рения (0,78 г/л) чем при добавке к сернокислому электролиту (0,67 г/л).

Химический анализ анодного шлама показал, что существенного изменения содержания никеля в анодном шламе не происходит и остается на уровне 25-28%.

Существует два подхода к переработке жаропрочных сплавов. Один из подходов заключается в поэтапном извлечении компонентов сплава в раствор электролита с последующим выделением их из раствора. Другой – предполагает совместное извлечение всех ценных компонентов сплава в раствор и их последующее селективное извлечение в виде металлов или соединений [87, с. 363].

На основании литературных данных и ранее проведенных исследований выявлена целесообразность применения кислых электролитов на основе серной и азотной кислот для переработки жаропрочных сплавов. Известно влияние добавок сульфосалициловой кислоты на качество получаемых осадков.

В качестве электролитов были выбраны растворы: азотная кислота HNO_3 ($C=100$ г/л), азотная кислота HNO_3 (100 г/л) + 10 г/л сульфосалициловая кислота, серная кислота ($C=100$ г/л) + 10 г/л сульфосалициловая кислота. Критерием эффективности явился максимальный переход никеля и кобальта в электролит при электрохимическом растворении ЖС32-ВИ с последующим получением катодного металлического осадка с целью упрощения дальнейшей переработки. Процесс электрохимического растворения жаропрочного сплава проводили в каждом из выбранных электролитов объемом 200 мл, при постоянной силе тока.

Электрохимическую переработку жаропрочного сплава ЖС32-ВИ осуществляли в гальваностатическом режиме, использование которого для электрохимического процесса переработки жаропрочного сплава обусловлено возможностью его реализации на технологическом оборудовании, существующем на большинстве предприятий переработки вторичного и техногенного сырья. Выбор величин силы тока определяется следующим: при силе тока меньшей 0,5 А процесс протекает с низкой скоростью, что отрицательно сказывается на производительности процесса в целом, при значениях силы тока выше 2,5 А возрастает доля нежелательных процессов (например, выделение кислорода).

В таблице 27 представлены экспериментальные данные по влиянию величины силы тока на скорость анодного растворения сплава ЖС32-ВИ в кислых электролитах, которую рассчитывали по потере массы растворяемого сплава (формула (3)).

Таблица 27 – Влияние силы тока на скорость анодного растворения в гальваностатическом режиме при $I = 0,5-2,5$ А [87, с. 363, 364]

Параметры процесса $I, A/i, A/cm^2$	Концентрация, г/л					Скорость растворения, г/ч·см ²	Выход по току для никеля, %
	Ni	Re	Co	Al	Cr		
Электролит азотнокислый HNO ₃ 100 г/л (I)							
0,5/0,05	10,90	1,06	0,46	0,08	0,05	0,030	58,5
1,0/0,10	10,43	1,08	0,35	0,10	0,05	0,045	59,1
1,5/0,15	12,10	1,13	0,39	0,18	0,11	0,055	58,9
2,0/0,20	15,65	1,37	0,56	0,21	0,18	0,056	49,9
2,5/0,25	17,03	1,86	0,61	0,29	0,20	0,055	48,9
Электролит азотнокислый HNO ₃ 100 г/л с добавкой сульфосалициловой кислоты (C _{сул} =10 г/л) (II)							
0,5/0,05	8,54	0,75	0,30	0,05	0,03	0,025	52,5
1,0/0,10	8,95	0,81	0,28	0,05	0,03	0,033	54,0
1,5/0,15	9,56	0,85	0,30	0,05	0,07	0,048	54,5
2,0/0,20	10,02	0,85	0,32	0,07	0,08	0,050	45,3
2,5/0,25	11,20	0,87	0,36	0,07	0,08	0,050	42,5
Электролит сернокислый H ₂ SO ₄ 100 г/л (III)							
0,5/0,05	7,45	0,58	0,32	0,07	0,03	0,024	48,5
1,0/0,10	8,12	0,64	0,38	0,07	0,03	0,030	51,0
1,5/0,15	8,56	0,66	0,40	0,10	0,05	0,030	50,5
2,0/0,20	9,23	0,65	0,44	0,15	0,05	0,035	43,8
2,5/0,25	10,02	0,72	0,46	0,17	0,05	0,035	41,3
Электролит сернокислый H ₂ SO ₄ 100 г/л с добавкой сульфосалициловой кислоты (C _{сул} =10 г/л) (IV)							
0,5/0,05	7,56	0,55	0,41	0,05	0,03	0,024	49,1
1,0/0,10	7,99	0,58	0,45	0,05	0,03	0,031	49,3
1,5/0,15	8,35	0,62	0,42	0,04	0,05	0,030	49,8
2,0/0,20	8,30	0,62	0,44	0,05	0,05	0,031	49,4
2,5/0,25	8,20	0,66	0,44	0,05	0,05	0,032	49,2

Сравнивая представленные в таблице 27 данные, можно говорить о более высокой скорости растворения сплава ЖС32-ВИ в азотнокислом электролите по сравнению с сернокислым: 0,056 и 0,035 г/ч·см² при плотности тока 0,25 А/см² соответственно. Добавка сульфосалициловой кислоты практически не влияет на скорость растворения сплава.

Величина зерен катодных осадков, полученных в электролитах (I)-(IV) практически одинакова: 99 % зерен катодных осадков находится в диапазоне от 0,040 до 0,598 мкм. Основное отличие заключается в незначительном увеличении количества мелкой фракции при добавлении сульфосалициловой кислоты, причем это характерно как для азотнокислого, так и сернокислого электролитов. Результаты гранулометрического анализа катодного осадка, полученного в электролите (I) приведены на рисунке 54 [87, с. 364].

Поскольку азотнокислый электролит (С_{НNO₃} = 100 г/л) обеспечивает максимальную скорость растворения сплава и высокие показатели выхода по току для никеля, дальнейшие исследования по электрохимической переработке жаропрочного сплава проводили с ним.

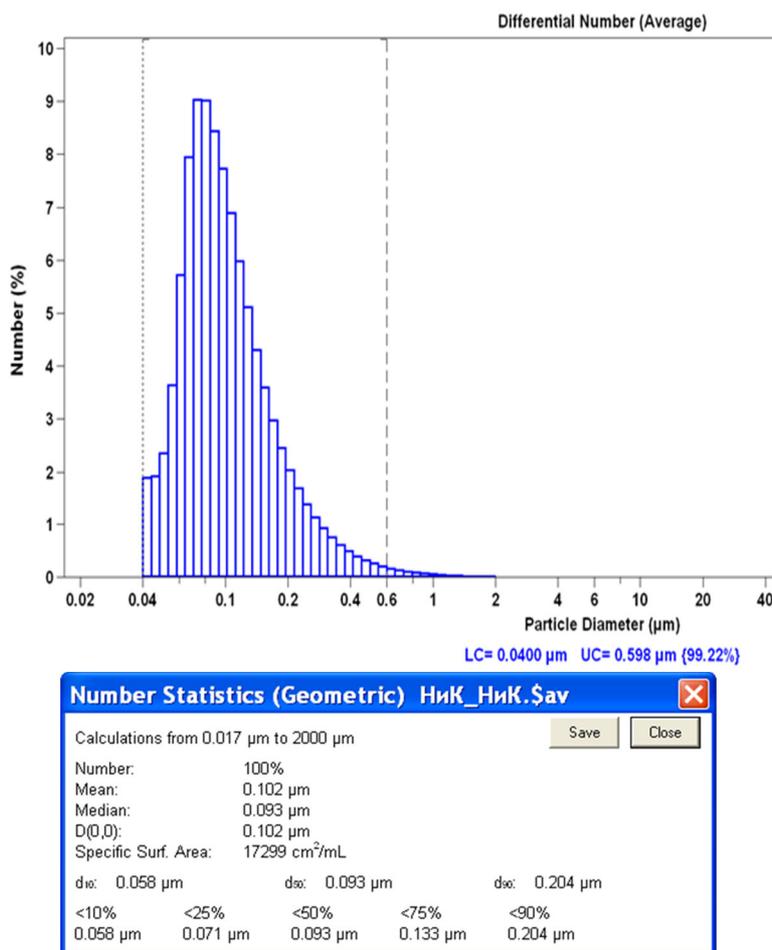


Рисунок 54 – Гранулометрический состав катодного осадка, полученного в электролите (I) (таблица 24) в гальваностатическом режиме при $i = 0,15$ А/см² [87, с. 364]

Суммарно переработано в азотнокислом электролите ($C_{\text{HNO}_3} = 100$ г/л), в гальваностатическом режиме 90,34 г жаропрочного сплава ЖС32 – получено 59,62 г катодного осадка и 28,12 г анодного шлама. Химический состав анодного шлама, полученного при анодном растворении в азотнокислом электролите сплава ЖС32-ВИ в гальваностатическом режиме при $I = 1,5$ А, %, (масс.): Al – 6,98, Cr – 3,95, Co – 5,23, Ni – 25,98, Re – 1,93, Nb – 5,58, Mo – 6,22, Ta – 15,35, W – 28,78.

Из приведенных данных следует, что при растворении сплава ЖС32-ВИ в гальваностатическом режиме при силе тока в диапазоне значений 0,5-2,5 А происходит количественное разделение составляющих его компонентов: в анодном шламе концентрируются тугоплавкие металлы – ниобий, тантал, молибден и вольфрам, в электролит переходит частично кобальт и рений и основное количество алюминия, хрома и никеля. При достижении в растворе концентрации никеля около 5-7 г/л начинается его выделение на катоде в виде плотно сцепленного осадка совместно с кобальтом.

Химический состав катодного осадка, полученного при анодном растворении в азотнокислом электролите сплава ЖС32-ВИ (осадок 2) в гальваностатическом режиме при силе тока $I = 1,5$ А, %, (масс.): Ni – 82,61, Co – 15,89, Cr – 0,35, Re – 1,08, Al – 0,05.

Данные рентгенофазового анализа катодного осадка, полученного при переработке жаропрочного в гальваностатическом режиме при силе тока 1,5 А (осадок 2), приведены в таблице 28 и на рисунке 55 и свидетельствуют о том, что катодный осадок представляет механическую смесь индивидуальных порошков никеля и кобальта [87, с. 365, 366].

Таблица 28 – Идентификация рентгенограмм катодного осадка 2, при анодном растворении сплава ЖС32-ВИ в гальваностатическом режиме при $I = 1,5$ А

Фаза	Катодный осадок 2		Карточка (PDF-2) № 96-901-3032	
	2 Θ	I, %	2 Θ	I, %
Ni	43,78	100	43,71	1000,0
	50,98	89,8	50,92	449,5
	74,94	37,9	74,88	219,3
Фаза	Катодный осадок 2		Карточка (PDF-2) №96-901-2933	
	2 Θ	I, %	2 Θ	I, %
Co	43,82	71,1	43,76	1000,0
	51,02	65,2	50,97	447,4
	75,01	26,5	74,96	216,3

Следует отметить, что в отсутствии органических добавок образуется плотный катодный никельсодержащий осадок при интенсивном выделении водорода на начальной стадии, которое прекращалось с развитием поверхности электрода за счет осаждения металлов.

Добавка сульфосалициловой кислот в целом сопровождается малым

количеством выделяемого водорода; порошок становится мелкозернистым, однородным. Такая структура получаемого электролитического порошка более ярко выражена в присутствии сульфосалициловой кислоты (рисунок 56).

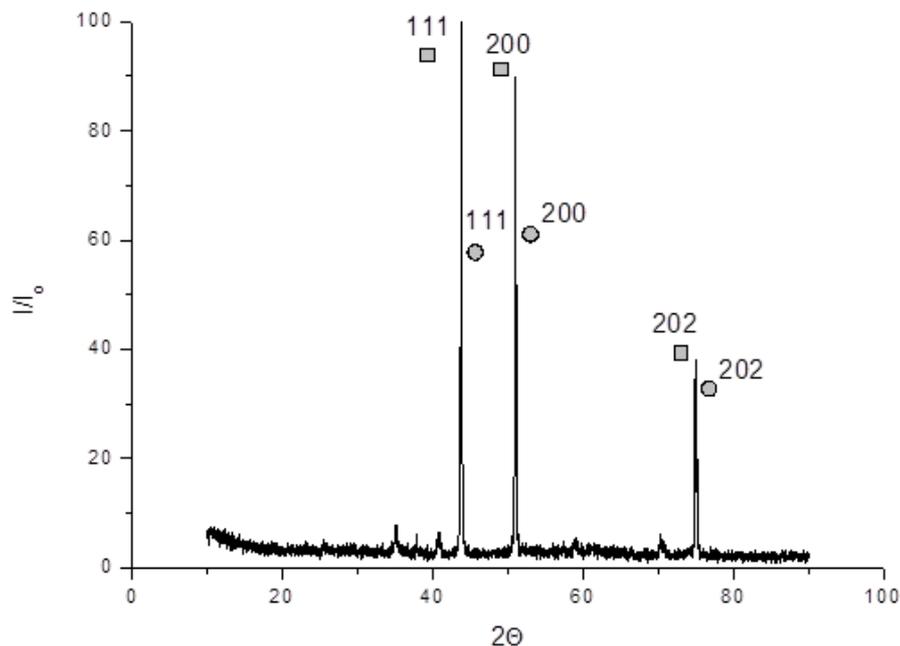


Рисунок 55 – Рентгенограмма катодного осадка 2, полученного при анодном растворении сплава ЖС32-ВИ в гальваностатическом режиме при $I=1,5$ А:
○ – Co, □ – Ni

Это объясняется наличием в сульфосалициловой кислоте $-CH_3$, $-COOH$, $-SO_3H$ -групп и ароматических групп, приводящих к образованию сферических и полусферических форм выделяемого металла и их упорядоченным расположением.

Полученные данные хорошо согласуются с имеющимися литературными сведениями. Образование мелкодисперсных, однородных электролитических никель-кобальтсодержащих порошков в присутствии сульфосалициловой кислоты ($C_6H_3(OH)(COOH)(SO_3H) \cdot 2H_2O$), обусловлено наличием в молекуле органического соединения карбоксильной и сульфогрупп, находящихся в орто-положении. Они образуют координацию с поверхностными атомами металла, а бензольное кольцо ориентируется к граням кристаллов плоско-параллельно, экранируя поверхность осаждаемого металла от катионов металла, диффундирующих из объема электролита к катоду, что способствует уменьшению средних размеров кристаллов и повышению мелкозернистой фракции в осадке (рисунок 56).

Полученные в ходе исследований данные по изучению влияния поляризующих агентов – сульфосалициловой, сульфаминовой и яблочной кислот показали, что их присутствие не отражается на составе катодного осадка, но оказывает влияние на гранулометрический состав получаемого порошка. Результаты исследований гранулометрического состава получаемых порошков показали, что наибольшее влияние оказывает введение

сульфосалициловой кислоты, благодаря которой доля мелкой фракции (менее 0,1 мкм) увеличивалась до 99,5-99,7 % (рисунок 57 – на примере азотнокислого электролита) [88, с. 85].

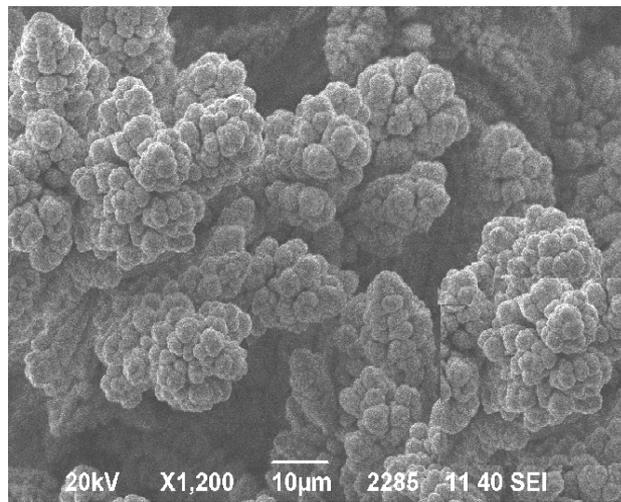


Рисунок 56 – Микрофотографии катодного осадка, выделенного при электрохимической переработке жаропрочного никелевого сплава ЖС32-ВИ в присутствии сульфосалициловой (а) и сульфаминовой (б) кислот

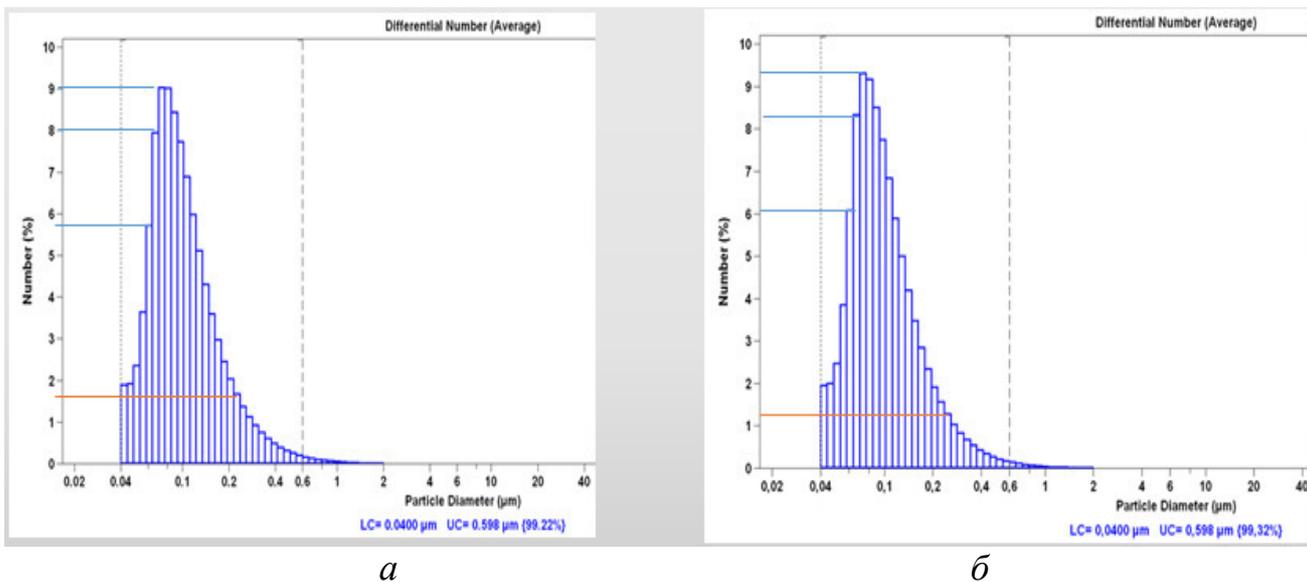


Рисунок 57 – Гранулометрический состав катодного осадка, полученного при анодном растворении жаропрочного никелевого сплава из азотнокислого электролита (а) и азотнокислого электролита с добавкой 10 г/л сульфосалициловой кислоты (б)

На основании результатов, представленных на рисунке 57 следует, что среди органических кислот, используемых в качестве поляризующих агентов, на дисперсность получаемого порошка наибольшее влияние оказывает сульфосалициловая кислота.

Выводы по разделу 5

Таким образом, в ходе исследований по влиянию органических добавок на процесс электрохимической переработки жаропрочного сплава ЖС32-ВИ:

– изучено влияние состава электролита на показатели процесса электролиза. Установлено, что добавка сульфосалициловой кислоты практически не оказывает влияния на протекание процесса;

– показано влияние силы тока/плотности тока на скорость электрохимического растворения сплава ЖС32-ВИ. Установлено, что при силе тока 1,5 А достигается максимальная скорость растворения сплава 0,055 г/ч·см², причем выход по току для никеля составляет 58,9 %;

– при проведении электрохимического растворения сплава ЖС32-ВИ в азотнокислом электролите ($C_{\text{HNO}_3} = 100$ г/л) в гальваностатическом режиме при силе тока 1,5 А получен катодный осадок с содержанием никеля – 83 %, кобальта – 16 %. 99 % зерен катодных осадков находится в диапазоне размеров от 0,040 до 0,598 мкм;

– показано, что для азотнокислого электролита характерна более высокая скорость растворения сплава ЖС32-ВИ по сравнению с сернокислым: 0,056 и 0,035 г/ч·см² при плотности тока 0,25 А/см² соответственно. Добавка сульфосалициловой кислоты на скорость растворения сплава практически не влияет;

– в соответствии с данными рентгенофазового анализа следует, что полученные катодные осадки представляют механическую смесь индивидуальных порошков никеля и кобальта. Величина зерен катодных осадков, полученных в указанных электролитах практически одинакова: 99 % зерен катодных осадков находится в диапазоне от 0,040 до 0,598 мкм. Основное отличие заключается в незначительном увеличении количества мелкой фракции при добавлении в состав электролита сульфосалициловой кислоты. Причем влияние сульфосалициловой кислоты на дисперсность получаемого осадка отмечено как для азотнокислого, так и сернокислого электролитов.

6 БАЛАНСОВЫЕ ОПЫТЫ И ПРИМЕРНАЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПЕРЕРАБОТКИ ОТРАБОТАННОГО СПЛАВА ЖС32-ВИ

При выполнении балансовых опытов в качестве электролизера применялась двухэлектродная электрохимическая ячейка из фторопласта с катодом, выполненным из титана марки ВТ1-0 (вспомогательный электрод, площадь поверхности $S_k = 12 \text{ см}^2$) и анодом, выполненным из жаропрочного сплава ЖС32-ВИ (рабочий электрод, площадь поверхности $S_a = 10 \text{ см}^2$). Температура во время электролиза изменялась в пределах 20-32 °С. При проведении электролиза в течение не более 2 часов перемешивание не осуществлялось, в остальных случаях электролит перемешивали с использованием магнитной мешалки ММ-2А. Во время электролиза контролировали силу тока, режим электролиза – гальваностатический.

Выбор состава электролита определяли по наибольшей скорости перехода никеля(основы ЖС32-ВИ) в электролит при электрохимическом растворении жаропрочного сплава. Процесс электрохимического растворения жаропрочного сплава проводили в каждом из выбранных электролитов объемом 150 мл, в гальваностатическом режиме, который легко реализуется на технологическом оборудовании предприятий, занимающихся переработкой вторичного и техногенного сырья. Выбор величин силы тока (1,0 - 2,5 А) определяется следующим: при силе тока меньшей 1,0А процесс протекает с низкой скоростью, что отрицательно сказывается на производительности процесса в целом, при значениях силы тока выше 2,5 А возрастает доля нежелательных процессов (например, выделение кислорода).

В таблице 29 представлены экспериментальные данные по влиянию величины силы тока на скорость анодного растворения сплава ЖС32-ВИ в кислых электролитах [95, с. 57].

Таблица 29 – Влияние силы тока на скорость анодного растворения в гальваностатическом режиме при $I=1,0-2,5\text{А}$

Параметры процесса $I, \text{А}/i, \text{А}/\text{см}^2$	Концентрация в электролите, г/л					Скорость растворения, г/(см ² ·ч)
	Ni	Re	Co	Al	Cr	
Электролит (I): HCl– 100 г/л, HNO ₃ – 20 г/л						
1,0/0,10	11,48	1,35	0,42	0,10	0,09	0,048
1,5/0,15	13,40	1,59	0,51	0,18	0,14	0,059
2,0/0,20	15,15	1,89	0,65	0,21	0,21	0,061
2,5/0,25	17,23	2,34	0,81	0,29	0,28	0,065
Электролит(II): HNO ₃ – 100 г/л, HCl– 20 г/л						
1,0/0,10	10,95	0,95	0,34	0,08	0,05	0,042
1,5/0,15	11,56	1,24	0,46	0,15	0,10	0,053

Продолжение таблицы 30

Параметры процесса I, A/ i, A/cm ²	Концентрация в электролите, г/л					Скорость растворения, г/(см ² ·ч)
	Ni	Re	Co	Al	Cr	
2,0/0,20	15,22	1,38	0,52	0,28	0,12	0,065
2,5/0,25	19,29	1,87	0,68	0,30	0,18	0,068
Электролит (III): HNO ₃ – 100 г/л, HCl– 100 г/л						
1,0/0,10	15,12	1,24	0,96	0,10	0,08	0,080
1,5/0,15	19,65	1,66	1,18	0,10	0,08	0,085
2,0/0,20	24,48	1,98	1,44	0,15	0,12	0,099
2,5/0,25	32,08	2,62	1,86	0,20	0,15	0,102

Скорость растворения сплава рассчитывали по потере массы растворяемого сплава по формуле (3). При растворении сплава ЖС32-ВИ в указанных электролитах в гальваностатическом режиме при силе тока в диапазоне значений 1,0-2,5 А происходит количественное разделение составляющих его компонентов: в анодном шламе концентрируются тугоплавкие металлы – ниобий, тантал, молибден и вольфрам, в электролит переходит частично кобальт, рений, алюминий, хром и основное количество никеля.

При достижении в растворе концентрации никеля около 10-12 г/л начинается его выделение на катоде в виде плотно сцепленного осадка. Как и следовало ожидать, с ростом величины силы (плотности) тока растет и скорость растворения сплава ЖС32-ВИ, увеличиваясь в 1,3-1,5 раза.

Выбор азотнокислого электролита для дальнейшей переработки сплава ЖС32-ВИ обусловлен тем, что он обеспечивает максимальную скорость растворения сплава и высокие показатели выхода по току для никеля.

В результате исследований при плотности тока 0,15 А/см² получен катодный осадок, представляющий собой металлический никель-кобальтовый концентрат, с суммарным содержанием никеля и кобальта 98,50 %. Размер частиц катодного осадка составляет от 0,040 до 0,598 мкм, причем доля таких частиц – 99,22 %.

ЖС32-ВИ представляет собой многокомпонентный, гетерофазный сплав, главными элементами фазового состава которого являются дисперсные частицы γ^1 -фазы (<0,5 мкм) на основе упорядоченного интерметаллического соединения Ni₃Al (сверхструктура L12) и сложнолегированный никелевый γ -твердый раствор, а также карбидные и боридные фазы различного типа [96].

Анодное растворение таких многокомпонентных сплавов осложняется образованием нерастворимых пленок оксидов, гидроксидов, солей, которые тормозят процесс, причем механизм их образования и фазовый состав

существенно отличается от шламовых фаз, полученных при химическом растворении.

На анодный процесс накладывается влияние попутного процесса цементации с образованием на поверхности анода порошкообразного осадка. Вероятность образования на поверхности анода оксидов увеличивается с ростом плотности тока и является следствием протекания химических реакций и диффузионных ограничений.

Вышесказанное относится и к рассматриваемому жаропрочному сплаву ЖС32-ВИ, основу которого (порядка 60%) составляет никель. В кислых растворах никель способен пассивироваться, причем размеры области пассивации значительны.

Установлено, что активная область при анодной поляризации никеля значительно больше, чем при анодной поляризации многих других металлов, а введение различного вида добавок, в частности хлорид-иона, позволяет снизить пассивацию и, тем самым, увеличить скорость растворения сплава.

Влияние хлорид-иона на растворение ЖС32-ВИ в потенциостатическом режиме (электролит HNO_3 – 100 г/л, NaCl – 100 г/л) при контролируемом анодном потенциале $E_a=1,05$ В рассматривалось в [97], где показано семикратное возрастание скорости перехода рения по отношению к другим компонентам сплава в электролит по сравнению с азотнокислым электролитом при концентрации HNO_3 – 100 г/л.

Проведенные эксперименты по растворению жаропрочного сплава в гальваностатическом режиме при разных плотностях тока представлены в таблице 29.

Исходя из полученных результатов, можно говорить о более высокой скорости растворения сплава ЖС32-ВИ в электролите III – $0,102$ г/ч·см² по сравнению с двумя другими: $0,068$ и $0,065$ г/ч·см² при плотности тока $0,25$ А/см² соответственно, при этом скорость перехода компонентов сплава в электролит возрастает в равной степени [95, с. 59].

Химический состав катодного осадка в большей степени зависит от состава электролита:

– катодный осадок (электролит I), масс. %: Ni – 82,6; Re – 3,5; Co – 12,1; Cr – 1,7; Al – 0,1;

– катодный осадок (электролит II), масс. %: Ni – 83,9; Re – 2,4; Co – 11,5; Cr – 2,1; Al – 0,1;

– катодный осадок (электролит III), масс. %: Ni – 79,9; Re – 2,8; Co – 14,5; Cr – 2,6; Al – 0,2.

Выход катодного осадка уменьшается в ряду электролит I > электролит II > электролит III и составляет 45,3, 40,5 и 34,8 % соответственно.

При растворении образуется значительное количество анодного шлама, образующегося по реакциям:





Конкретизировать фазовый состав анодного шлама, образующегося при растворении сплава ЖС32-ВИ, не удалось – образцы были рентгено-аморфными.

Химический состав анодного шлама для указанных электролитов существенно не меняется, (масс.%): Re – 4,8-3,2; Co – 2,5-4,9; W – 28,4-32,6; Al – 1,6-3,2; Cr – 4,0-5,8; Ta – 13,2-14,5; Nb – 5,8-6,0; Mo – 3,2-4,8; Ni – 18,5-22,4.

Увеличение концентрации хлорид-иона с 20 до 100 г/л практически не влияет на остаточное содержание никеля в анодном шламе 18,5 и 22,4 % (масс.) [95, с. 59].

В электролите (HNO_3 – 100 г/л, HCl – 100 г/л), характеризующемся наибольшей скоростью растворения, переработано 115,5 г сплава ЖС32-ВИ в гальваностатическом режиме при плотности тока 0,25 А/см², балансовое распределение компонентов представлено в таблице 30 [95, с. 59].

Таблица 30 – Балансовое распределение компонентов сплава ЖС32-ВИ при растворении в электролите III (HNO_3 – 100 г/л, HCl – 100 г/л)

Продукты	Содержание металла, масс.% в продуктах электролиза								
	Ni	Re	Co	W	Mo	Ta	Nb	Cr	Al
Катодный осадок	39,1	20,0	46,2	-	-	-	-	0,2	0,01
Электролит	30,5	32,3	19,1	-	-	-	-	76,1	71,3
Анодный шлак	18,5	30,5	20,1	97,5	98,2	99,9	99,0	12,4	9,8
Пром. воды	13,0	16,7	10,6	-	-	-	-	13,9	20,1
Итого	101,1	99,5	96,0	97,5	98,2	99,9	99,0	102,6	101,2
Невязка	+1,1	-0,5	-4,0	-2,5	-1,8	-0,1	-1,0	+2,6	+1,2

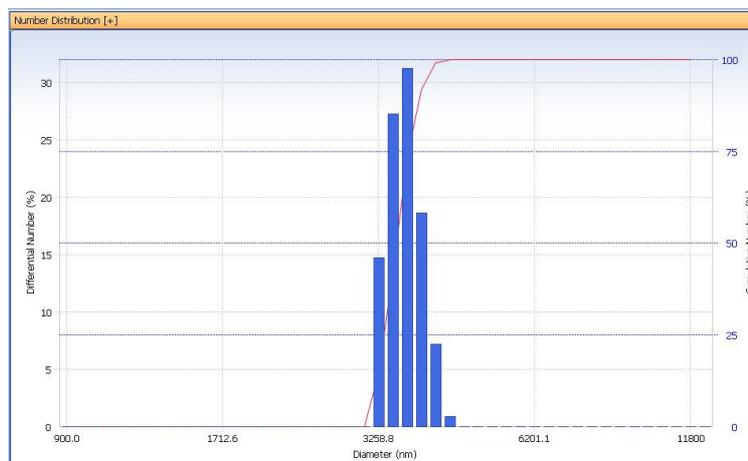
Крупность анодного шлама увеличивается в ряду:

электролит I > электролит II > электролит III (рисунок 58) [95, с. 58].

По итогам балансовых опытов, которые проводились в Лаборатории Инженерного профиля КазНИТУ имени К.И. Сатпаева составлен акт тестовых испытаний стадии электрохимической переработки жаропрочного сплава ЖС32-ВИ в смешанном азотно-солянокислом электролите состава HNO_3 – 100 г/л, HCl – 100 г/л (Приложение Б).

Для оценки перспективности электрохимической технологии переработки жаропрочного сплава ЖС32-ВИ с получением никельсодержащего порошка и анодного шлама, представляющего ценность с точки зрения наличия в нем

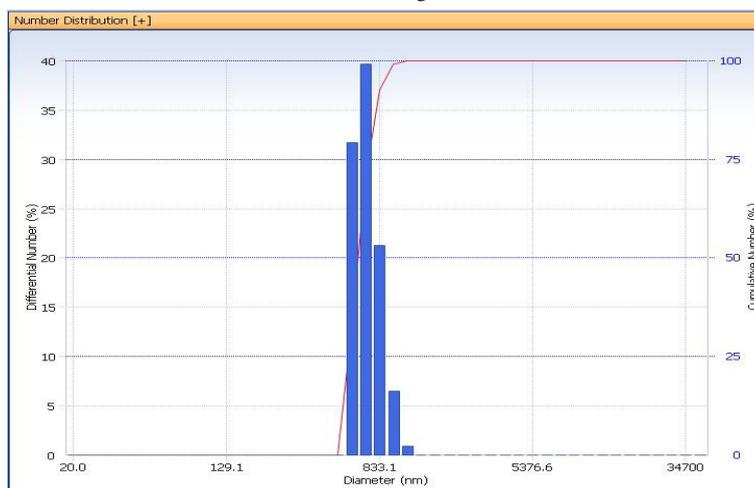
редких элементов, произведен примерный технико-экономический расчет эффективности технологии, представленный в Приложении Г.



a



б



в

a – электролит HCl – 100 г/л, HNO₃ – 20 г/л,
б – электролит HNO₃ – 100 г/л, HCl – 20 г/л ,
в - электролит HNO₃ – 100 г/л, HCl – 100 г/л

Рисунок 58 – Гранулометрический размер анодного шлама

Перспективность технологии очевидна, что показано путем сравнения двух технологий – прямой пирометаллургической переработки и электрохимической переработки указанного сплава. При расчете условно принято, что технологии могут быть реализованы в имеющихся на предприятии производственных зданиях, поэтому в капитальных затратах учтена лишь часть амортизационных отчислений по зданиям и сооружениям с учетом доли производственной площади. Показано, что электрохимическая технология позволяет уменьшить капитальные и энергетические затраты. При рентабельности технологии в 10 % срок окупаемости составит 1,9 лет. В целом, прибыль от реализации электрохимической технологии переработки отработанных жаропрочных никельсодержащих сплавов будет складываться из дохода за счет утилизации вторичного металлосодержащего сырья и получения товарной продукции в виде концентратов цветных и редких металлов (анодный шлам), а также в виде селективных и коллективных никельсодержащих порошков металлов, которые могут быть использованы в качестве исходного материала для создания композитов и улучшения качества резины.

На основании проведенных исследований предложено модернизировать существующую технологическую схему переработки жаропрочного сплава ЖС32-ВИ в части стадии электрохимического растворения в кислом электролите с получением металлического никель-кобальтового концентрата (рисунок 59).

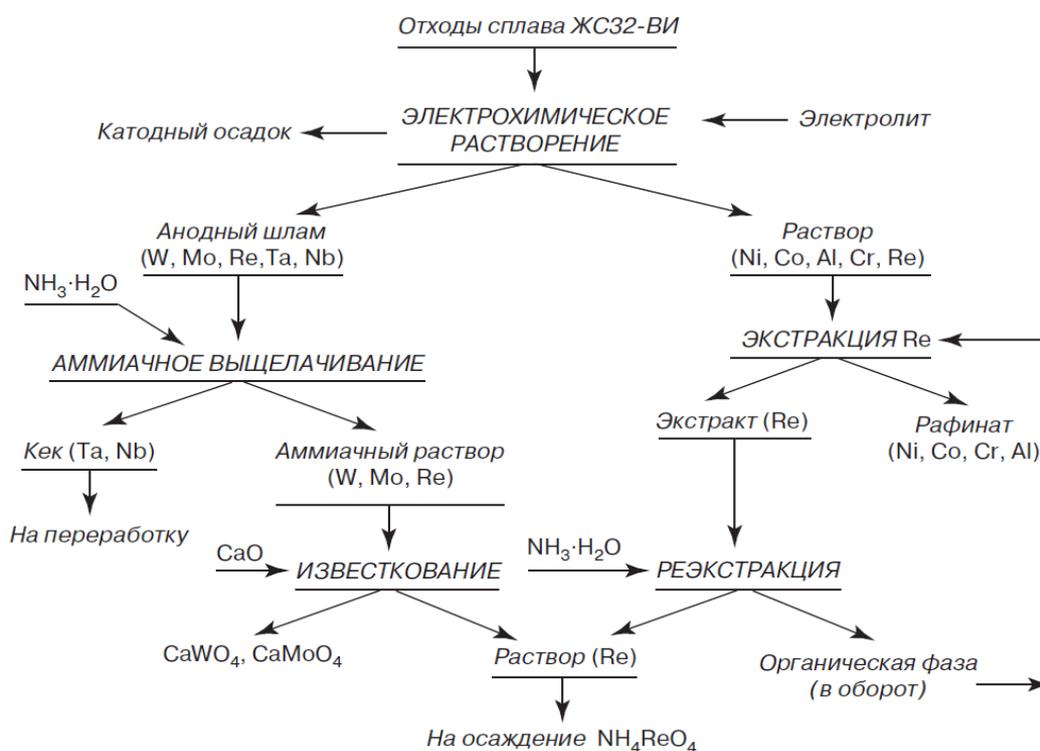


Рисунок 59 – Принципиальная технологическая схема переработки отходов жаропрочного никельсодержащего сплава ЖС32-ВИ [95, с. 59]

Другим вариантом технологии может быть чисто электрохимическая технология, завершающаяся получением никельсодержащего порошка регулируемого состава и анодного шлама, в состав которого входят цветные и редкие элементы в виде нерастворимых исходных компонентов и соединений сплава ЖС32-ВИ (например, карбидов металлов) и твердых продуктов электролиза, представленных окисленными и гидратированными соединениями, аморфными для рентгенофазового анализа. Примерная технологическая схема электрохимической технологии переработки отходов жаропрочного никелевого сплава ЖС32-ВИ представлена на рисунке 60.

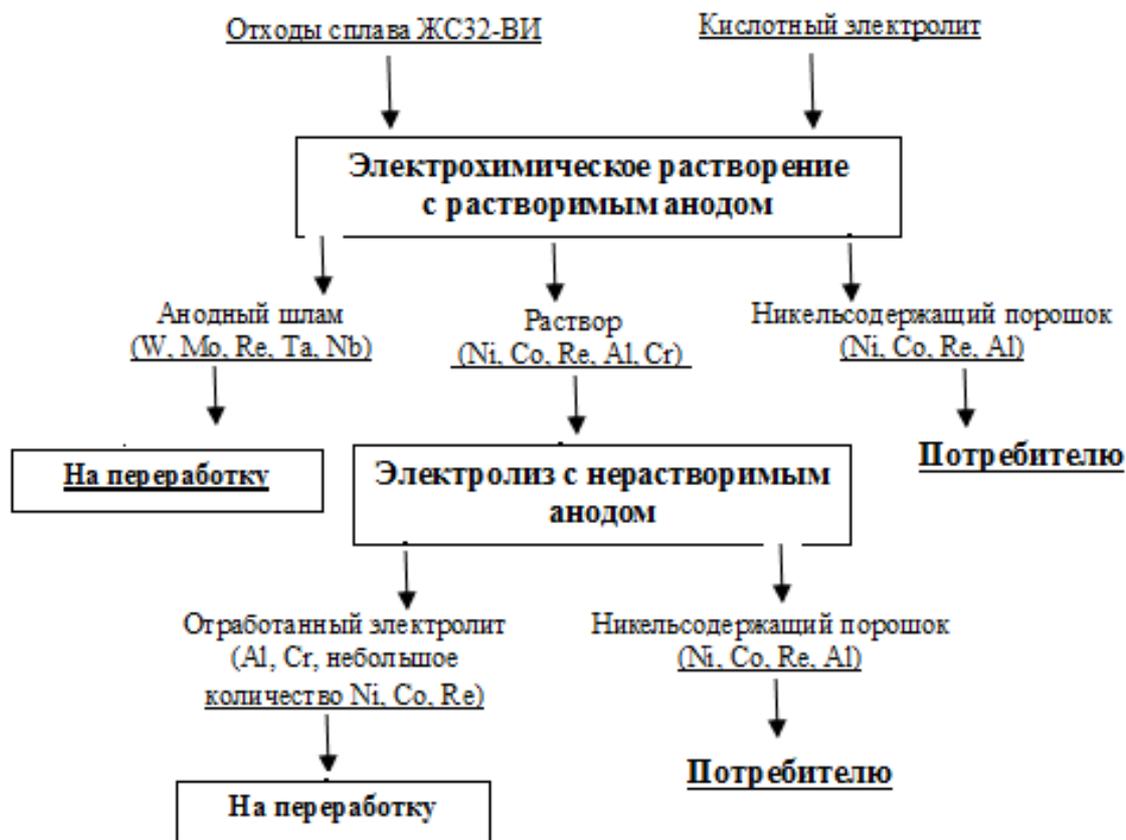


Рисунок 60 – Примерная технологическая схема электрохимической переработки отходов жаропрочного никельсодержащего сплава ЖС32-ВИ

Выводы по разделу 6:

- изучено влияние состава смешанного азотно-солянокислого электролита на показатели процесса электрохимической переработки ренийсодержащего жаропрочного сплава ЖС32-ВИ. Установлено, что скорость растворения сплава возрастает с увеличением кислотности электролита, равно как и с увеличением плотности тока;
- показано влияние хлорид-иона на скорость анодного растворения жаропрочного сплава ЖС32-ВИ и состав получаемых электролитов;
- показана возможность получения никелевого концентрата с содержанием никеля не менее 79,9% (масс.);

– проведены тестовые испытания стадии электрохимической переработки жаропрочного сплава ЖС32-ВИ в смешанных электролитах, которые показали эффективность предложенного способа;

– установлено, что состав смешанного азотно-солянокислого электролита, используемого при электрохимической переработке жаропрочного сплава ЖС32-ВИ, отражается на размере частиц анодного шлама.

– предложено модернизировать существующую технологическую схему переработки жаропрочного сплава ЖС32-ВИ в части стадии электрохимического растворения в кислом электролите с получением катодного осадка – металлического никельсодержащего порошка;

– выполнен технико-экономический расчет эффективности электрохимической технологии переработки жаропрочного сплава ЖС32-ВИ с получением никельсодержащего порошка и анодного шлама, который показал, что при рентабельности технологии в 10 % срок окупаемости составит 1,9 лет.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Краткие выводы по результатам диссертационных исследований

Из приведенных в диссертационной работе результатов исследований следует:

1) при анализе литературных источников установлено, что наиболее перспективной может явиться электрохимическая переработка, причем особое значение может приобрести извлечение редких и рассеянных элементов, таких как рений, тантал, ниобий, молибден;

2) электрохимическую переработку жаропрочных сплавов на никелевой основе в многочисленных литературных источниках чаще всего предлагают производить с использованием водных кислотных электролитов. Вариантами являются их смеси и способы наложения электрического тока;

3) наиболее значимым и представительным из всей группы жаропрочных сплавов на никелевой основе является сплав марки ЖС32-ВИ, который предпочтителен для выбора в качестве объекта для исследований по электрохимической переработке. Тем более, что результаты, полученные с использованием современных методов анализа и проведения исследований по электрохимической переработке жаропрочного никелевого сплава ЖС32-ВИ показали, что основными компонентами указанного сплава являются никель, кобальт, вольфрам, алюминий, хром, рений, ниобий и тантал, основными кристаллическими фазами никельсодержащего сплава ЖС32-ВИ помимо самих металлов (никеля, кобальта, алюминия и хрома) являются соединения $AlNi_3$, $Cr_{0,4}Ni_{0,6}$, $Co_{0,9}W_{0,1}$, $Cr_4Ni_{15}W$, $(Al_{0,7}Cr_{0,3})Ni_3$ и C_5Nb_6 ; помимо кристаллических фаз на поверхности сплава присутствуют аморфные, которые могут быть представлены окисленными и гидратированными соединениями цветных металлов, образующихся в результате длительного хранения в условиях повышенной влажности;

4) термодинамический анализ возможных реакций растворения никельсодержащего сплава ЖС32-ВИ растворами минеральных кислот показал, что в водный раствор будут переходить следующие компоненты: никель, кобальт, алюминий, хром, рений и, возможно, вольфрам. Редкие элементы в основном либо будут образовывать нерастворимые соединения с кислотами, либо оставаться в неизменном виде. Анализ состояния никеля и кобальта в водных растворах показал, что основное количество водорастворимых соединений этих металлов устойчиво в кислой области рН. На основании выполненного термодинамического анализа возможных реакций химического растворения компонентов сплава следует, что часть электролита может расходоваться на образование нерастворимых соединений тантала, ниобия и молибдена, которые могут оказаться в составе анодного шлама. В качестве потенциальных растворителей поэтому выбраны все 3 минеральные кислоты, рассматриваемые в данном разделе, но особое внимание должно быть уделено азотной кислоте, поскольку наиболее вероятны реакции перевода металлов в водный раствор именно с ее участием в качестве электролита;

5) потенциодинамические исследования процесса электрохимической переработки никелевого сплава ЖС32-ВИ из соляно- и сернокислотного электролитов показали, что на поляризуемость электродов влияет как природа, так и концентрация кислот в составе электролита. Рост концентрации кислот способствует более активному анодному растворению компонентов сплава, поляризуемость катода зависит в большей степени от природы кислоты, причем отмечена более активная поляризуемость катода при использовании сернокислого электролита. В качестве начальных условий процесса анодного окисления следует принять потенциал анода не ниже 2 В, а потенциал катода поддерживать не менее минус 0,5 В, соответствующего началу выделения на катоде водорода;

б) показано распределение металлов по продуктам, образующимся в ходе электрохимической переработки с использованием выбранных в качестве электролитов минеральных кислот. Установлен химический состав полученных катодных осадков и выявлена связь состава с используемым электролитом. Показано, что в зависимости от природы электролита и условий проведения электрохимического процесса – параметров процесса и токовой программы – могут быть получены катодные осадки различного качества (массовые отношения):

а) из сернокислого электролита – никельсодержащий порошок с содержанием никеля около 95 %;

б) из азотнокислого электролита – никельсодержащий порошок составов: Ni:Re:Co:Al = 3:1:1:1 и Ni:Re:Co:Al = 10:1:1:1;

в) из солянокислого электролита – никельсодержащий порошок состава Ni:Co:Al = 4:1:1;

7) особое место в работе заняли исследования, посвященные электрохимическому растворению сплава ЖС32-ВИ кислотными электролитами, в состав которых вводились органические кислоты, являющиеся по своей природе поляризующими агентами. Результатом исследований явилась рекомендация применения сульфосалициловой кислоты, присутствие которой в электролите вызывает улучшение технологических показателей и рост дисперсности получаемого никельсодержащего порошка;

8) изучено влияние состава смешанного азотно-солянокислого электролита на показатели процесса электрохимической переработки ренийсодержащего жаропрочного сплава ЖС32-ВИ. Установлено, что скорость растворения сплава возрастает с увеличением кислотности электролита, равно как и с увеличением плотности тока. Показано влияние хлорид-иона на скорость анодного растворения жаропрочного сплава ЖС32-ВИ и состав получаемых электролитов.

По итогам балансовых опытов, которые проводились в Лаборатории Инженерного профиля КазНИТУ имени К.И. Сатпаева составлен акт тестовых испытаний стадии электрохимической переработки жаропрочного сплава ЖС32-ВИ в смешанном азотно-солянокислом электролите состава 100 г/л HNO₃ + 100 г/л HCl.

Оценка полноты решений поставленных задач

Результаты диссертационной работы показали, что все задачи, поставленные в работе выполнены:

- выполнено теоретическое и термодинамическое обоснование возможности и перспектив электрохимической переработки жаропрочных сплавов на никелевой основе;
- произведен выбор методов исследований и анализа получаемых продуктов;
- изучено влияние ряда технологических факторов на процесс электрохимической переработки жаропрочных сплавов при использовании кислотных электролитов различной природы;
- установлено поведение и распределение по продуктам компонентов жаропрочных сплавов при их электрохимической переработке;
- изучены физико-химические свойства продуктов электрохимической переработки: анодного шлама, электролитов и катодного осадка;
- проведены балансовые опыты по электрохимической переработке жаропрочных сплавов на никелевой основе, на основании которых получен акт тестовых испытаний и предложена модернизированная в части электрохимической переработки комбинированная технологическая схема, переработки жаропрочного сплава на никелевой основе ЖС32-ВИ;
- опубликованные по теме диссертации научные работы отражают основное содержание диссертационной работы и соответствуют предъявляемым к ним требованиям. Список опубликованных научных работ по теме диссертации представлен в Приложении А. На все работы имеются ссылки в тексте диссертации.

Рекомендации и исходные данные по конкретному использованию результатов

На основании выполненных исследований:

- 1) рассмотрена возможность получения никельсодержащего порошка прогнозируемого состава и дисперсности при электрохимической переработке вторичного жаропрочного сплава с использованием кислотных электролитов. На состав и дисперсность получаемого порошка влияет выбор природы кислоты, режима анодного растворения и добавка в электролит поляризующего агента;
- 2) рекомендовано использовать гальваностатический режим анодного растворения (плотность тока – 0,1-0,25 А/см²) жаропрочного сплава ЖС32-ВИ с использованием азотнокислого (HNO₃ – 100 г/л) или смешанного азотно-солянокислого электролитов (HNO₃ – 100 г/л, HCl – 100 г/л) с добавкой в состав электролита сульфосалициловой кислоты (10 г/л), как поляризующего агента, вызывающего измельчение получаемого никельсодержащего порошка. Результатом электролиза являются катодные осадки различного качества:
 - никельсодержащий порошок с содержанием никеля около 95 % (сернокислый электролит);

– никельсодержащий порошок составов: Ni:Re:Co:Al = 3:1:1:1 и Ni:Re:Co:Al = 10:1:1:1 (азотнокислый электролит);

– никельсодержащий порошок состава Ni:Co:Al = 4:1:1 (солянокислый электролит);

3) предложено модернизировать существующую технологическую схему переработки жаропрочного сплава ЖС32-ВИ в части стадии электрохимического растворения в кислом электролите с получением металлического никельсодержащего порошка, который на основании литературных данных может быть использован в качестве исходного материала для создания композитов и улучшения качества резины;

4) результаты, полученные в настоящей диссертационной работе, были использованы в лекционных курсах и на практических занятиях курсов "Теория и практика разделения и рафинирования металлов" (специальность 5В070900 – Metallургия), "Электролиз водных и неводных сред", "Ресурсо- и энергосбережение в металлургии" (специальность 6D070900 – Metallургия), что приведено в Акте внедрения результатов исследований в учебный процесс (Приложение В);

5) по итогам балансовых опытов, которые проводились в Лаборатории Инженерного профиля КазНИТУ имени К.И. Сатпаева составлен акт тестовых испытаний стадии электрохимической переработки жаропрочного сплава ЖС32-ВИ в смешанном азотно-солянокислом электролите состава: 100 г/л HNO₃ + 100 г/л HCl, в котором показано распределение компонентов сплава по продуктам электрохимической переработки и представлен конкретный пример возможности применения указанной технологии.

Оценка технико-экономической эффективности внедрения

Выполнен примерный технико-экономический расчет эффективности электрохимической технологии переработки жаропрочного сплава ЖС32-ВИ, который показал, что при рентабельности технологии в 10 % срок окупаемости составит 1,9 лет. Экономический эффект будет складываться из дохода за счет снижения энергетических затрат, утилизации вторичного металлсодержащего сырья и получения товарной продукции в виде концентратов цветных и редких металлов (анодный шлам), а также селективных и коллективных никельсодержащих порошков металлов, которые могут быть использованы в качестве исходного материала для создания композитов и улучшения реологических свойств резины.

Оценка научного уровня выполненной работы в сравнении с лучшими достижениями в данной области

Выполненный анализ литературных источников, результаты теоретических и прикладных исследований, представленных в настоящей диссертационной работе позволяют сделать вывод о том, что диссертационная работа соответствует современному научно-техническому уровню. Все полученные результаты имеют корреляцию с литературными сведениями, дополняют известные данные, представляют собой развитие

электрохимической области исследований с получением материалов, состав которых может быть прогнозируемым и регулируемым.

Научно-методический уровень представленной диссертационной работы отражает комплексность данных исследований, что подтверждается Актом внедрения результатов исследований в учебный процесс КазНИТУ имени К.И. Сатпаева (Приложение В).

Приведенные результаты достоверны и представляют научную ценность ввиду применения современных методов физико-химического анализа и исследований, что подтверждено публикацией соответствующих научных трудов автора и обсуждением результатов на международных конференциях различного уровня.

Оригинальность и новизна исследований выражены в том, что установлена возможность получения никельсодержащих порошков прогнозируемого и регулируемого состава, а применение сульфосалициловой кислоты в качестве поляризующего агента позволяет получать мелкодисперсные никельсодержащие порошки, доля мелкой фракции (менее 0,1 мкм) в которых достигает 99,5-99,7 %, что позволит применять их в качестве исходного материала для композитов и модификатора для улучшения реологических свойств резин.

Автор выражает глубокую благодарность сотрудникам Московского технологического университета, Лаборатории инженерного профиля КазНИТУ имени К.И. Сатпаева за консультации и техническую помощь в выполнении экспериментов и анализов по настоящей диссертационной работе.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Оспенникова О.Г. Стратегия развития жаропрочных сплавов и сталей специального назначения, защитных и теплозащитных покрытий // В кн.: Авиационные материалы и технологии. Юбилейный научно-технический сборник (приложение к журналу «Авиационные материалы и технологии»). – М.: ВИАМ, 2012. – С. 19-35.
- 2 Назаркин Р.М., Петрушин Н.В., Рогалев А.М. Структурно-фазовые характеристики сплава ЖС32-ВИ, полученного методами направленной кристаллизации, гранульной металлургии и селективного лазерного сплавления. // Электронный научный журнал "Труды ВИАМ". – 2017. – №2. – Электронный ресурс. http://viam-works.ru/ru/articles?art_id=1063.
- 3 Сидоров В.В., Ригин В.Е., Горюнов А.В., Мин П.Г. Инновационная технология производства жаропрочного сплава ЖС32-ВИ с учетом переработки всех видов отходов в условиях сертифицированного серийного производства ФГУП "ВИАМ" // Электронный научный журнал "Труды ВИАМ". – 2014. – №6. – Электронный ресурс. http://viam-works.ru/ru/articles?art_id=667.
- 4 Качанов Е.Б. Состояние и перспективы развития работ по жаропрочным сплавам для лопаток турбин // Технология лёгких сплавов. – 2005. – № 1-4. – С. 10-18.
- 5 Пат. № 2302473 РФ. МПК С22В9/20, С22В7. Способ переработки отходов жаропрочных сплавов / Н.С. Ранич, О.А. Пичушкин, В.А. Золотилин, Г.М. Инешин. Заявка: 2005129522/02, 23.09.2005. Оpubл. 10.07.2007. – Электронный ресурс. <http://bd.patent.su/2302000-2302999/pat/servlet/servlet7ec5.html>.
- 6 Истрашкина М.В., Передереева З.А., Фомин С.С. Перспективные технологии извлечения рения из отходов никелевых сплавов // 70 лет в металлургии редких металлов и полупроводников юбилейный сб. тр. ГИРЕДМЕТА. – М.: ЦИНАО, 2001. – С. 111-119.
- 7 Пат. № 2061079 РФ. Способ извлечения оксида рения из отходов / Р.П. Гель, Г.А. Дроботенко, В.Н. Колосов, Н.Е. Нехорошев. Заявка: 93026945/02, 14.05.1993. Оpubл. 27.05.1996. – Электронный ресурс. <http://www.freepatent.ru/patents/2061079>.
- 8 Касиков А.Г., Петрова А.М., Багрова Е.Г. Извлечение рения из шлифотходов жаропрочных сплавов с применением жидкостной экстракции // Цветная металлургия. – 2009. – №1. – С.15-19.
- 9 Пат. № 2437836 РФ. Способ извлечения и очистки рения из растворов от переработки жаропрочных сплавов / В.А. Шипачев. Заявка: 2010116311/05, 23.04.2010. Оpubл. 27.12.2011, Бюл. №36.
- 10 Палант А.А., Брюквин В.А., Левин А.М., Левчук О.М. Комплексная электрохимическая технология переработки отходов жаропрочных никелевых сплавов, содержащих рений, вольфрам, тантал, ниобий и другие ценные металлы // Металлы. – 2014. – №1. – С. 25-27.
- 11 Палант А.А., Брюквин В.А., Левчук О.М. Комплексная

электрохимическая переработка металлических отходов ренийсодержащего жаропрочного никелевого сплава в сернокислых электролитах // Электротехнология. – 2010. – №7. – С. 29-33.

12 Государственная Программа индустриально-инновационного развития Республики Казахстан на 2015-2019 годы // Электронный ресурс. <http://www.aztm.kz/news/GPFIR/GPFIR 2015-2019.pdf>

13 Афонин В. К., Ермаков Б. С., Лебедев Е. Л., Пряхин Е. И., Самойлов Н. С., Солнцев Ю. П., Шипша В. Г. Металлы и сплавы: справочник. – СПб.: Мир и Семья, 2003. – 1066 с.

14 Векслер Ю.Р. Жаропрочные и жаростойкие стали и сплавы. – Свердловск: УПИ, 1980. – 38 с.

15 Химушин Ф.Ф. Жаропрочные стали и сплавы. – М.: Metallurgy, 1969. – 752с.

16 Гецов Л.Б. Материалы и прочность деталей газовых турбин. – М.: Недра, 1996.– 591с.

17 Абраимов Н.В., Елисеев Ю.С. Химико-термическая обработка жаропрочных сталей и сплавов. – М.: Интернет Инжинеринг, 2001. – 622 с.

18 Шапин Р.Е., Светлов И.Л., Качанов Е.Б., Толораия В.Н., Гаврилин О.С. Монокристаллы никелевых жаропрочных сплавов. – М.: Машиностроение, 1997. –333 с.

19 Глезер Г.М., Качанов Е.Б., Кишкин С.Т. и др., Современные литейные жаропрочные сплавы для рабочих лопаток ГТД // В сб.: "Авиационные материалы на рубеже 20-21 веков". – М.: ВИАМ, 1994. – С. 244-252.

20 Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Сидоров В.В., Демонис И.М.. Разработка монокристаллических высокорениевых жаропрочных никелевых сплавов методом компьютерного конструирования // В сб.: "Авиационные материалы и технологии". – М.: ВИАМ, 2004. – С. 22-36.

21 Петрушин Н.В., Бронфин М.Б., Каблов Е.Н., Хацинская И.М., Чабина Е.Б., Рощина И.Н., Тимофеева О.Б. Особенности структурно-фазовых превращений при термической обработке монокристаллов высокорениевых жаропрочных никелевых сплавов // В сб.: "Авиационные материалы и технологии". – М.: ВИАМ, 2004. – С. 57-67.

22 Голубовский Е.Р., Каблов Е.Н., Жаропрочность никелевых сплавов. – М.: Машиностроение, 1998. – 464 с.

23 Голубовский Е.Р., Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Хвацкий К.К., Температуро-временная зависимость прочности ренийсодержащего никелевого сплава для монокристалльных лопаток турбины // В сб.: "Авиационные материалы и технологии". – М.: ВИАМ, 2004. –С. 67-72.

24 Ртищев В.В. Перспективные анизотропные материалы лопаток стационарных ГТУ со столбчатой и монокристалльной структурами // Труды ЦКТИ, 1992. – Вып. 270. – С.104-119.

25 Пат. № 2353691 РФ. МПК С22С 19/05. Состав жаропрочного никелевого сплава (варианты) / Ю.С. Елисеев, В.А. Поклад, О.Г. Оспенникова, В.Н. Ларионов, А.В. Логунов, И.М. Разумовский. Заявка: 2007108479/02,

07.03.2007. Оpubл. 27.04.2009, Бюл. №12.

26 Боголюбова Л.Я., Корнеева Н.Н., Ольшанская Э.Я., Гинзбург С.С. Жаропрочные сплавы для газовых турбин. – М.: Металлургия, 1981. – 480 с.

27 Меркулова Г.А. Металловедение и термическая обработка цветных сплавов. Конспект лекций. – Красноярск: Сиб. Федер. Ун-т, 2007. – 320 с.

28 Каблов Е.Н., Сидоров В.В., Каблов Д.Е., Ригин В.Е., Горюнов А.В. Современные технологии получения прутковых заготовок из литейных жаропрочных сплавов нового поколения // Авиационные материалы и технологии. – 2012. – №5. – С. 97-105.

29 Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Сидоров В.В., Ригин В.Е. Производство литых прутковых (шихтовых) заготовок из современных литейных высокожаропрочных никелевых сплавов // В сб. трудов науч.-технич. конф., посвященной 310-летию уральской металлургии и созданию технико-внедренческого центра металлургии и тяжелого машиностроения. Т. 1. – Екатеринбург: Наука Сервис, 2011. – С. 31-38.

30 Сидоров В.В., Ригин В.Е., Горюнов А.В., Каблов Д.Е. Высокоэффективные технологии и современное оборудование для производства шихтовых заготовок из литейных жаропрочных сплавов // Металлург. – 2012. – №5. – С. 26–30.

31 Сидоров В.В., Ригин В.Е., Каблов Д.Е. Организация производства литых прутковых заготовок из современных литейных высокожаропрочных никелевых сплавов // Литейное производство. – 2011. – №10. – С. 2-5.

32 Сидоров В.В., Ригин В.Е., Тимофеева О.Б., Мин П.Г. Влияние кремния и фосфора на жаропрочные свойства и структурно-фазовые превращения в монокристаллах из высокожаропрочного сплава ВЖМ4-ВИ // Авиационные материалы и технологии. – 2013. – №3. – С. 32.

33 Мин П.Г., Сидоров В.В. Опыт переработки литейных отходов сплава ЖС32-ВИ на научно-производственном комплексе ВИАМ по изготовлению литых прутковых (шихтовых) заготовок // Авиационные материалы и технологии. – 2013. – №4. – С. 20-25.

34 Sidorov V.V., Gorynov A.V., Kolmakova N.A. Effect of lanthanum on the hightemperature strength of single crystals of highly refractory alloy VZhM4-VI containing rhenium and ruthenium // Metal Science and heat treatment. – 2012. – Vol. 54. – №3-4. – P. 126-130.

35 Pang H.T., Edmonds I.M., Jones C.N., Stone H.J., Rae C.M.F. Effects of Y and La additions on the processing and properties of a second generation single crystal nickel-base superalloys CMSX-4 / In: Superalloys-2012 International Symposium on Superalloys, 2012. – P. 301-310.

36 Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Вершков А.В. Редкие металлы и редкоземельные элементы – материалы современных и будущих высоких технологий // Труды ВИАМ. – 2013. – №2. – Ст. 01 (viam-works.ru).

37 Сидоров В.В., Ригин В.Е., Горюнов А.В., Мин П.Г., Каблов Д.Е. Получение Re–Ru-содержащего сплава с использованием некондиционных отходов // Металлургия машиностроения. – 2012. – №3. – С. 15-17.

38 Худяков И.Ф., Тихонов А.И. и др. *Металлургия меди, никеля и кобальта.* – М.: *Металлургия*, 1976. – 230 с.

39 Пат. № 2398905 РФ. Способ получения жаропрочных никелевых сплавов путем переработки металлических отходов / В.В. Сидоров, В.Е. Ригин, Л.А. Подкопаева, А.В. Горюнов. Заявка: 2009139015/02, 22.10.2009. Опубликовано: 10.09.2010, Бюл. № 25.

40 Пат. № 2154119 РФ. Способ переработки вторичных материалов / Г.П. Мироевский, В.Ф. Козырев, И.Г. Ермаков, А.Н. Голов, В.А. Одинцов, О.А. Хомченко, Е.М. Соловьев. Заявка: 99126662/02, 16.12.1999. Опубл. 10.08.2000. – Электронный ресурс. <http://www.freepatent.ru/patents/2154119>.

41 Ляпин С.Б., Штырлов П.Ю., Хайтмитов А.А. и др. Получение аммония ренийевокислого из отходов сплава Fe-Ni-Re // *Горный вестник Узбекистана.* – 2005. – №2(21). – С.105-106.

42 Пат. №2412267 РФ. Способ извлечения рения из металлических отходов никельсодержащих жаропрочных сплавов / А.Г. Касиков, А.М. Петрова, Е.Г. Багрова, Н.В. Сербя, В.Т. Калинин. Заявка: 2009145364/02, 07.12.2009. Опубл. 20.02.2011, Бюл. № 5. – Электронный ресурс. <http://www.freepatent.ru/patents/2412267>.

43 Яковлев М.А. Исследование, моделирование и оптимизация процессов электрохимического извлечения рения из многокомпонентных сплавов. / Дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук. – Владикавказ, 2005. – 143 с.

44 Палант А.А., Брюквин В.А. Электрохимическая переработка металлических отходов вольфрама и молибдена в аммиачных электролитах под действием переменного тока // *Металлы.* – 2004. – №2. – С. 79-82.

45 Агапова Л.Я., Абишева З.С., Килибаева С.К., Яхияева Ж.Е. Электрохимическая переработка техногенных отходов ренийсодержащих жаропрочных никелевых сплавов в серноокислых растворах // *Цветные металлы.* – 2017. – №10. – С. 69-73.

46 Агапова Л. Я., Абишева З. С., Килибаева С. К., Алтенова А. Н., Яхияева Ж. Е., Рузахунова Г. С., Сапуков И. А., Байсакалова П. А. Электрохимическое вскрытие техногенных отходов жаропрочных никелевых суперсплавов // *Матер. XX Междунар. науч.-техн. конф. «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья».* — Екатеринбург, 2015. – С. 280–285.

47 Пат. № 2313589 РФ. Способ выделения ценных металлов из суперсплавов / В. Штоллер, А. Ольбрих, Ю. Меезе-Марктшеффель, В. Мати, М. Ерб, Г. Нитфельд, Г Гилле. Заявка 2002130262/02, 13.11.2002. Опубл. 27.12.2007, Бюл. № 36.

48 Пат. № 2401312 РФ. Способ электрохимической переработки металлических отходов жаропрочных никелевых сплавов, содержащих рений / А.А. Палант, В.А. Брюквин, О.М. Левчук, А.В. Палант, А.М. Левин. Заявка: 2009113255/02, 09.04.2009. Опубл. 10.10.2010, Бюл. №28.

49 Палант А.А., Левин А.М., Левчук О.М., Брюквин В.А. Электрохимическая переработка металлических отходов жаропрочных никелевых сплавов ЖС32 // *Металлы.* – 2013. – №4. – С. 26-30.

50 Шипачев В.А. Некоторые технологические приемы выделения и очистки рения из жаропрочных сплавов// Химия в интересах устойчивого развития. – 2012. – №20. – С. 365-368.

51 Петрова А.М, Касиков А.Г., Громов П.Б. Извлечение рения из отходов сложнолегированных жаропрочных сплавов на основе никеля// Цветные металлы. – 2011. – №11. – С. 39-43.

52 Пат. № 2555317 РФ. Способ получения металлических порошков никеля и рения с различным соотношением компонентов при переработке ренийсодержащих жаропрочных никелевых сплавов / Д.В. Дробот, В.И. Чернышов, О.В. Чернышова. Оpubл. 07.06.2016, Бюл. № 8.

53 Пат. № 2542182 РФ. Способ извлечения никеля при электрохимической переработке жаропрочных никелевых сплавов / М.В. Махонько, Д.В. Дробот, В.И. Чернышов, О.В. Чернышова. Заявка: 2013145573/02, 11.10.2013. Оpubл. 20.02.2015, Бюл. № 5.

54 Пат. № 2484159 РФ. Способ электрохимической переработки отходов жаропрочных никелевых сплавов, содержащих рений, вольфрам, тантал и другие ценные металлы / А.М. Левин, А.А. Палант, В.А. Брюквин, А.Д. Лебедев, Л.А. Палант, О.М. Левчук. Заявка: 2012114252/02, 12.04.2012. Оpubл. 10.06.2013, Бюл. №16. – Электронный ресурс. <http://www.freepatent.ru/patents/2484159>.

55 Касиков А.Г., Петрова А.М. Рециклинг рения из отходов жаропрочных и специальных сплавов. // Технология металлов, 2010. – № 2. – С. 2-12.

56 Pat. 5776329 USA. Method of the decomposition and recovery of metallic constituents from superalloys. / Krynitz U., Olbrich A., Kummer W., Schloh M. ; publ. 07.07.1998.

57 Чернышова О.В., Канагатов Д.К., Дробот Д.В. Получение никель-кобальтового концентрата при переработке ренийсодержащего сплава. // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2016. – №6. – С. 42-48

58 Гидрометаллургия. – Электронный ресурс. <http://moliren.ru/products/gidrometallurgiya/>

59 Lutz L. J. Recycling of Contaminated Superalloy Scrap via Electrochemical Processing. – TMS, 1993.

60 Flow studies for recycling metal commodities in the United States/ Edited by Scott F. Sibley. – US Geological Survey, Reston, Virginia, 2004.

61 Ernst Worrell, Markus A. Reuter. Handbook of Recycling: State-of-the-art for Practitioners, Analysts, and Scientists. – Elsevier, 2014.

62 Pat. 1312686 (EP). Electrochemical dissolution process for disintegrating superalloy scraps. / Stoller Viktor et al. – 2008.

63 Феттер К. Электрохимическая кинетика. – М.: Химия, 1967. – 856 с.

64 Palomar-Pardave Manuel, Gonzalez Ignacio, Batino Nirola. New in sights into evaluation of kinetic parameters for potentiostatic metal deposition with underpotential and overpotential deposition processes// J. Phys. Chem. B. – 2000. – 104, N.15.- P. 3545-3555.

65 Байконурова А.О., Усольцева Г.А., Баймаханова С., Акпанбаев Р.С.,

Оразымбетова С.Д. Изучение крупности и количественного соотношения частиц разных фракций медных порошков // Сб. материалов Международных XIV Байконуровских чтений «Региональные возможности реализации стратегии индустриально-инновационного развития «Казахстан-20150», Жезказган, 2014. – С. 12-15.

66 Яблочная кислота. – Электронный ресурс. https://ru.wikipedia.org/wiki/Яблочная_кислота.

67 Аминосульфоновая кислота. – Электронный ресурс. https://ru.wikipedia.org/wiki/Аминосульфоновая_кислота.

68 Сульфосалициловая кислота. – Электронный ресурс. https://ru.wikipedia.org/wiki/Сульфосалициловая_кислота.

69 Борисова Л.В., Ермаков А.Н. Аналитическая химия рения. – М.: Наука, 1974. – 319 с.

70 Марченко З. Фотометрическое определение элементов. – М.: Мир, 1971. – 502 с.

71 Пешкова В.М., Савостина В.М. Аналитическая химия никеля. – М.: Наука, 1966. – 204 с.

72 Пат. № 2106620 РФ. Способ измерения потенциала рабочего электрода электрохимической ячейки под током / Гайдаренко О.В., Чернышов В.И., Чернышов Ю.И. Номер заявки: 96108732/25. Дата подачи заявки: 26.04.1996. Дата публ. 10.03.1998.

73 Baikonurov E.G., Chernyshova O.V., Usoltceva G.A., Drobot D.V., Akranbayev R.S. Thermodynamic evaluation of probability of dissolution of secondary heat-resistant nickel-containing alloy GS32-VI by mineral acids solutions // News of the national academy of sciences of the Republic of Kazakhstan «Series of geology and technical sciences». – 2017. – № 4(424). – P. 225-232.

74 Резник И.Д., Ермаков, Г.П., Шнеерсон, Я.М. Никель. В 3 томах. – М.: Наука и технологии, 2004.

75 Красицкий В.А. Взаимодействие азотной кислоты с металлами. – Электронный ресурс. <http://studydoc.ru/doc/2195622/vzaimodejstvie-azotnoj-kisloty-s-metallami>.

76 Бусев А.И. Аналитическая химия молибдена. – М.: Академия наук СССР, 1962. – 305 с.

77 Турьян Я.И. Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы в аналитической химии. – М.: Химия, 1989. – 248 с.

78 Байконуров Е.Г., Чернышова О.В., Усольцева Г.А., Дробот Д.В. Поведение компонентов жаропрочного никельсодержащего сплава ЖС32-ВИ при анодном растворении в солянокислом электролите // Труды Международных Сатпаевских чтений «Конкурентоспособность технической науки и образования». – Алматы: КазНИТУ им. К.И. Сатпаева, 2016. – Т.1. – С.678-684.

79 Satya Prasad V.V., Sambasiva Rao A., Prakash U. et al. Recycling of Superalloy Scrap through Electro Slag Remelting. // ISIJ International. – 1996. – 36(12). – P.1459-1464. / DOI: 10.2355/isijinternational.36.1459.

80 Ramachandra Rao S.R. Resource Recovery and Recycling from Metallurgical Wastes. – 7. Elsevier Science, 2006.

81 Srivastava R., Kim M., Lee J. et al. Resource recycling of superalloys and hydrometallurgical challenges // Journal of Materials Science. – 2014. – Vol. 49. – Issue 14. – P.4671.

82 Гаврилова Н.В., Гусев А.Л., Кудряш В.И., Литвинов Ю.В., Харченко Е.Л., Шалимов Ю.Н. Оценка аналитических возможностей методов определения содержания водорода в металлах. – 2012. – Электронный ресурс. <http://www.dis.podelise.ru/text/index-28968.html>

83 Pat. 10155791 DE. Process for electrochemical decomposition of superalloys / Stoller Viktor et al. – 2003.

84 Dikusara A.I., Ivanenkov LA., Sauslikin B.P., Silkin S.A. and Yushchenko S.P. High-Speed Anode Dissolution of Heat-Resistant Chrome-Nickel Alloys Containing Tungsten and Rhenium: I. Chloride Solutions // Surface Engineering and Applied Electrochemistry, 2007, Vol. 43, No. 1, pp. 1-10.

85 Байконуров Е.Г., Усольцева Г.А., Чернышова О.В., Дробот Д.В. Перспективы переработки вторичных никелевых жаропрочных сплавов электрохимическим методом // Сб. материалов «X Конгресса обогатителей стран СНГ». – М.: МИСиС, 2015. – С. 248-251.

86 Baikonurov E.G., Usoltceva G.A., Chernyshova O.V., Akpanbayev R.S. The properties of cathode deposits at electrochemical processing of alloy GS32-VI using acidic electrolytes // News of the national academy of sciences of the Republic of Kazakhstan «Series of geology and technical sciences». – 2018. – № 1(427). – P. 26-33.

87 Байконуров Е.Г., Чернышова О.В., Усольцева Г.А., Дробот Д.В. Влияние состава электролита на характеристики катодного продукта, получаемого при переработки ренийсодержащего жаропрочного сплава // Вестник ЖезУ. – 2015. – №2 (30). – С. 362-366.

88 Baikonurov E.G., Chernyshova O.V., Ussoltceva G.A., Akpanbayev R.S. Receiving electrolytic nickel-containing powders of the predicted structure at anode dissolution of secondary heat resisting alloys // XIV International scientific congress (winter session) «Machines. Technologies. Materials.2017». – Borovets city, Bulgaria, 15-18.03.2017. – Scientific – technical union of mechanical engineering – industry, 2017. – P. 84-86.

89 Махонько М.В. Электрохимическая переработка жаропрочного сплава ЖС32-ВИ. / Магистерская диссертация. – М.: Фонды МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 2013. – 84 с.

90 Байконуров Е., Чернышова О., Дробот Д., Усольцева Г. Поисковые исследования в области электрохимической переработки вторичного жаропрочного сплава на основе никеля при использовании электролита на основе азотной кислоты // Промышленность Казахстана. – 2015. – № 1 (88). – С. 90-93.

91 Кобжанов А.С., Курбатов А.П., Романов Г.А. Влияние состава электролита и температуры на электроосаждение порошков меди //

Промышленность Казахстана.– 2005. –№3(30). – С.80-81.

92 Ваграмян А.Т. Электроосаждение металлов и ингибирующая адсорбция. – М.: Наука, 1969.

93 Кобжанов А.С., Курбатов А.П., Романов Г.А. Влияние ПАВ фенольного ряда на электроосаждение медных порошков // Материалы междунар. конф. «Актуальные проблемы науки и образования в области химии и биологии. – Алматы, 2005. – С. 221-225.

94 Байконуров Е.Г., Чернышова О.В., Усольцева Г.А. Получение ультрадисперсных материалов при электрохимической переработке вторичного металлосодержащего сырья // Тезисы докладов VIII Всероссийской (с международным участием) научной конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». – г. Плес, РФ, 19-23 сентября 2016 г. – Иваново: Ивановский химико-технологический университет, 2016 – С. 75.

95 Байконуров Е.Г., Чернышова О.В., Усольцева Г.А., Дробот Д.В. Влияние технологических параметров на процесс электрохимической переработки ренийсодержащего жаропрочного сплава // Цветные металлы. – 2017. – № 8 (896). – С. 56-61.

96 Каблов Е.Н. Физико-химические и технологические особенности создания жаропрочных сплавов, содержащих рений // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. – 2005. – Т. 46. – №3.– С.155-167.

97 Чернышова О.В., Дробот Д.В. Варианты электрохимической переработки ренийсодержащего жаропрочного сплава // Химическая технология.– 2017. – № 1.– С.36-42.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Список публикаций по теме исследований

1 Байконуров Е.Г., Чернышова О.В., Усольцева Г.А., Дробот Д.В. Влияние технологических параметров на процесс электрохимической переработки ренийсодержащего жаропрочного сплава // Цветные металлы. – 2017. – № 8 (896). – С. 56-61. (Scopus).

2 Baikonurov E.G., Chernyshova O.V., Usoltceva G.A., Drobot D.V., Akpanbayev R.S. Thermodynamic evaluation of probability of dissolution of secondary heat-resistant nickel-containing alloy GS32-VI by mineral acids solutions // News of the national academy of sciences of the Republic of Kazakhstan «Series of geology and technical sciences». – 2017. – № 4(424). – P. 225-232. (Scopus).

3 Baikonurov E.G., Usoltceva G.A., Chernyshova O.V., Akpanbayev R.S. The properties of cathode deposits at electrochemical processing of alloy GS32-VI using acidic electrolytes // News of the national academy of sciences of the Republic of Kazakhstan «Series of geology and technical sciences». – 2018. – № 1(427). – P. 26-33. (Scopus).

4 Байконуров Е., Чернышова О., Дробот Д., Усольцева Г. Поисковые исследования в области электрохимической переработки вторичного жаропрочного сплава на основе никеля при использовании электролита на основе азотной кислоты // Промышленность Казахстана. – 2015. – № 1 (88). – С. 90-93.

5 Байконуров Е.Г., Чернышова О.В., Усольцева Г.А., Дробот Д.В. Влияние состава электролита на характеристики катодного продукта, получаемого при переработки ренийсодержащего жаропрочного сплава // Вестник ЖезУ. – 2015. – №2 (30). – С. 362-366.

6 Baikonurov E.G., Chernyshova O.V., Usoltceva G.A., Akpanbayev R.S. Receiving electrolytic nickel-containing powders of the predicted structure at anode dissolution of secondary heat resisting alloys // XIV International scientific congress (winter session) «Machines. Technologies. Materials.2017». – Borovets city, Bulgaria, 15-18.03.2017. – Scientific – technical union of mechanical engineering – industry, 2017. – P. 84-86.

7 Байконуров Е.Г., Усольцева Г.А., Чернышова О.В., Дробот Д.В. Перспективы переработки вторичных никелевых жаропрочных сплавов электрохимическим методом // Сб. материалов «X Конгресса обогатителей стран СНГ». – М.: МИСиС, 2015. – С. 248-251.

8 Байконуров Е.Г., Чернышова О.В., Усольцева Г.А. Получение ультрадисперсных материалов при электрохимической переработке вторичного металлсодержащего сырья // Тезисы докладов VIII Всероссийской (с международным участием) научной конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». – г. Плес, РФ, 19-23 сентября 2016 г. – Иваново: Ивановский химико-технологический университет, 2016 – С. 75.

9 Байконуров Е.Г., Чернышова О.В., Усольцева Г.А., Дробот Д.В.

Поведение компонентов жаропрочного никельсодержащего сплава ЖС32-ВИ при анодном растворении в солянокислом электролите // Труды Международных Сатпаевских чтений «Конкурентоспособность технической науки и образования». – Алматы: КазННТУ им. К.И. Сатпаева, 2016. – Т.1. – С.678-684. (Scopus).

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Лаборатория инженерного профиля
КазНТУ имени К.И. Сатпаева



«УТВЕРЖДАЮ»
Руководитель ЛИП
С.Е. Кудайбергенов

« 05 » июня 2017 г.

Акт

тестовых испытаний способа переработки жаропрочного сплава ЖС32-ВИ

Мы, нижеподписавшиеся, от Горно-металлургического института им. О.А. Байконурова: кан. техн. наук, ассистент профессора Усольцева Г.А., доктор PhD Акпанбаев Р.С., докторант Байконуров Е.Г. (кафедра МПТиТСМ), от Лаборатории инженерного профиля КазНТУ им. К.И. Сатпаева: главный научный сотрудник, д-р. хим. наук Селенова Б.С., зам. рук. ЛИП, канд. техн. наук Кабдрахманова С.К. составили настоящий акт в том, что на пилотной установке лаборатории инженерного профиля в период с 5 июня по 9 июня 2017 г. были проведены тестовые испытания электрохимической технологии переработки жаропрочного сплава марки ЖС32-ВИ.

В процессе испытаний использовали жаропрочный сплав ЖС32-ВИ следующего состава (масс.%): Re-4,0; Co-9,3; W-8,6; Y-0,005; La-0,005; Al-6,0; Cr-5,0; Ta-4,0; Nb-1,6; Mo-1,1; C-0,16; B-0,15; Ce-0,025, Ni-60,05. Электрохимическую переработку проводили в гальваностатическом режиме в кислых электролитах.

Электрохимическая ячейка представляла собой емкость из фторопласта объемом 300 мл, анодом служил фрагмент лопасти лопатки из жаропрочного сплава ЖС32-ВИ, площадью $S = 10 \text{ см}^2$, катодом – титановая (BT1-0) пластина, площадью $S = 12 \text{ см}^2$.

Убыль массы электрода определяли на аналитических весах ANDGR-300 с классом точности $\pm 0,0001 \text{ г}$. Температура процесса $-20-25^\circ\text{C}$. Элементный анализ проводили с использованием ICP масс-спектрометра для изотопного и элементного анализа ELAN DRC-e (Perkin Elmer, Канада). Рентгеновские исследования порошков – на дифрактометре X'PertMPDPRO (PANalytical).

Процесс электрохимического растворения жаропрочного сплава проводили в смешанном электролите $\text{HNO}_3 - 100 \text{ г/л}$, $\text{HCl} - 100 \text{ г/л}$.

Установлено, что при растворении сплава ЖС32-ВИ в указанном электролите в гальваностатическом режиме при силе тока в диапазоне значений 1,0-2,5А происходит количественное разделение составляющих его компонентов: в анодном шламе концентрируются тугоплавкие металлы – ниобий, тантал, молибден и вольфрам, в электролит переходит частично кобальт, рений, алюминий, хром и основное количество никеля. При достижении в растворе концентрации никеля около 10-12 г/л начинается его выделение на катоде в виде плотно сцепленного осадка; с ростом величины силы тока скорость растворения сплава ЖС32-ВИ увеличивалась в 1,3-1,5 раза. Установлено, что скорость растворения сплава возрастает с увеличением кислотности электролита, равно как и с увеличением плотности тока.

Показана высокая скорость растворения сплава ЖС32-ВИ в электролите состава: $\text{HNO}_3 - 100 \text{ г/л}$, $\text{HCl} - 100 \text{ г/л}$ при плотности тока $0,25 \text{ А/см}^2$. Показана

возможность получения никелевого концентрата с содержанием никеля не менее 79,9 % (масс.).

При растворении образуется значительное количество анодного шлама. Химический состав анодного шлама, масс. %: Re-4,8-3,2; Co -2,5-4,9; W-28,4-32,6; Al-1,6-3,2; Cr-4,0-5,8; Ta-13,2-14,5; Nb-5,8-6,0; Mo-3,2-4,8; Ni-18,5-22,4.

В смешанном азотно- и солянокислом электролите, характеризующемся наибольшей скоростью растворения, переработано 115,5 г сплава ЖС32-ВИ в гальваностатическом режиме при плотности тока 0,25 А/см², балансовое распределение компонентов представлено в таблице 1.

Таблица 1 – Балансовое распределение компонентов сплава ЖС32-ВИ при растворении в электролите состава: HNO₃ – 100 г/л, HCl – 100 г/л

Продукты	Содержание металла, масс. % в продуктах электролиза								
	Ni	Re	Co	W	Mo	Ta	Nb	Cr	Al
Катодный осадок	39,1	20,0	46,2	-	-	-	-	0,2	0,01
Электролит	30,5	32,3	19,1	-	-	-	-	76,1	71,3
Анодный шлам	18,5	30,5	20,1	97,5	98,2	99,9	99,0	12,4	9,8
Промывные воды	13,0	16,7	10,6	-	-	-	-	13,9	20,1
Итого:	101,1	99,5	96,0	97,5	98,2	99,9	99,0	102,6	101,2
Невязка:	+1,1	-0,5	-4,0	-2,5	-1,8	-0,1	-1,0	+2,6	+1,2

На основе проведенных испытаний показана эффективность предлагаемого способа переработки отработанных жаропрочных сплавов, содержащих ряд ценных цветных и редких металлов, извлечение которых создаст возможность привлечения в переработку новых источников металлов, но и решить вопросы охраны окружающей среды.

Таким образом, предлагаемый электрохимический способ переработки отработанных жаропрочных сплавов может быть рекомендован для дальнейших укрупненных и промышленных испытаний.

От лаборатории инженерного профиля
КазНИТУ имени К.И. Сатпаева:

д-р хим. наук



Селенова Б.С.

кан. техн. наук



Кабдрахманова С.К.

От кафедры МПТиТСМ КазНИТУ
имени К.И. Сатпаева:

канд. техн. наук



Усольцева Г.А.

д-р PhD



Акпанбаев Р.С.

докторант



Байконуров Е.Г.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Қ.И. СӘТБАЕВ АТЫНДАҒЫ
ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ ТЕХНИКАЛЫҚ
ЗЕРТТЕУ УНИВЕРСИТЕТІ

Ө.А.Байқоңыров атындағы
Тау-кен-металлургия
институты



КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ К.И. САТПАЕВА

Горно-металлургический
институт
имени О.А.Байконурова

Алматы қ. Сәтбаев, 22
тел. 2577045, 257-7135
факс 8-7272 2926437

г. Алматы, ул. Сатпаева, 22
тел. 2577045, 257-7135
факс 8-7272 2926437

№ _____

« 29 » сентября 2017

УТВЕРЖДАЮ:
Директор Горно-металлургического
института имени О.А. Байконурова,
д-р техн. наук, профессор

Абишева З.С.

АКТ

об использовании результатов диссертационной работы
докторанта Ph.D **Байконурова Е.Г.**

«Поведение компонентов жаропрочных сплавов при электрохимической
переработке вторичного металлосодержащего сырья»
в учебном процессе

Мы, нижеподписавшиеся заведующий кафедрой металлургических процессов, теплотехники и технологии специальных материалов (МПТиТСМ), доктор Ph.D. Чепуштанова Т.А., ассистент профессора, канд. техн. наук Баймаханова С., ассистент профессора, канд. техн. наук Усольцева Г.А., сениор-лектор, канд. техн. наук Коныратбекова С.С. составили настоящий акт в том, что в учебный процесс кафедры МПТиТСМ внедрены следующие результаты диссертационной работы Байконурова Е.Г.:

- результаты термодинамического анализа возможных реакций при анодном растворении отработанного жаропрочного сплава ЖС32-ВИ включены в виде практического занятия в специальные курсы «Теория и практика рафинирования и разделения металлов» для специальности 5В070900 – Металлургия; «Электролиз водных и неводных сред» для специальности 6D070900 – Металлургия;

• результаты электрохимической переработки отработанного жаропрочного сплава ЖС32-ВИ включены в лекционный курсы по дисциплинам «Ресурсо- и энергосбережение в металлургии» и «Электролиз водных и неводных сред» для специальности 6D070900 – Металлургия.

Заведующий кафедрой МПТиТСМ,
доктор Ph.D.



Чепуштанова Т.А.

ассистент профессора,
канд. техн. наук



Баймаханова С.Б.

ассистент профессора,
канд. техн. наук



Усольцева Г.А.

сениор-лектор,
канд. техн. наук



Коныратбекова С.С.

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Примерный технико-экономический расчет эффективности электрохимической технологии переработки отработанного жаропрочного никельсодержащего сплава ЖС32-ВИ

В Республике Казахстан нет собственного производства никеля, никелевых сплавов и никельсодержащего порошка, поэтому выполнен лишь примерный технико-экономический расчет эффективности электрохимической технологии переработки отработанного жаропрочного никельсодержащего сплава ЖС32-ВИ путем сравнения с затратами по его прямой пирометаллургической переработке (переплавке) с использованием индукционной печи ИСВ-0,16ПИ.

Для качественного сравнения двух технологий расчет произведен по затратам на переработку 1 тонны отработанного жаропрочного никелевого сплава ЖС32-ВИ. Произвести оценку эффективности технологий с учетом объемов переработки оказалось невозможным, поскольку не имеется соответствующих статистических данных по Республике Казахстан.

Расчеты условно произведены без учета НДС, поскольку величина НДС разная в Российской Федерации и Республике Казахстан.

Рассмотрены следующие статьи расходов (таблицы Г.1, Г.2):

- на сырье и материалы;
- амортизационные отчисления на основное оборудование, здания и сооружения;
- на заработную плату и социальные отчисления;
- внутрицеховые и транспортные расходы (10 % от суммы расходов на здания, сооружения и оборудование).

Временной интервал для переработки 1 т указанного сплава при переработке сравниваемыми технологиями взят в объеме 2 суток, что учтено при расчетах.

Интервал цен на отработанный никельсодержащий сплав состава, подобного составу ЖС32-ВИ, достаточно широкий – 1320-3000 тенге/кг, в настоящем расчете принята средняя цена – 2160 тенге/кг.

Для простоты сравнения экономической эффективности технологий не учтены возможные колебания цен на оборудование, сырье, материалы и готовую продукцию и не учтен уровень инфляции. Ресурс рабочего времени оборудования с учетом минимальной его рентабельности и остановок на ремонты должен составлять не менее 60 % от максимального времени его использования, откуда следует, что общее количество получаемого сплава не может быть менее 60 % от теоретически возможного. В противном случае переработка отработанного сплава будет убыточным процессом.

Примерный технико-экономический расчет прямого переплава отработанного жаропрочного никельсодержащего сплава ЖС32-ВИ

Основное оборудование – индукционная печь ИСВ-0,16ПИ, принятая к в качестве примера, имеет следующие технические характеристики,

используемые в расчете:

- расход электроэнергии – 2170 кВт·ч/т;
- производительность – 100-107 кг/ч;
- расход воды на охлаждение – 25000 л/ч;
- минимальная стоимость печи без налога на добавочную стоимость (НДС) – 6,5 млн. тенге;
- гарантийный срок работы печи – 5 лет (следовательно амортизационные отчисления составят 20 % от ее начальной стоимости).

Таблица Г.1 – Расходы при прямом пирометаллургическом переплаве 1 тонны отработанного жаропрочного никельсодержащего сплава ЖС32-ВИ

Статья расхода	Количество или доля	Цена или тариф за единицу, тенге	Сумма расхода, тенге
<i>1. Сырье и материалы</i>			
– отработанный жаропрочный сплав ЖС32-ВИ, кг	1000	2160	2160000
– флюс, кг	10	1200	12000
– вода для охлаждения печи, л (с учетом циркуляции и потерями 0,5 %)	125	35	4375
– электроэнергия, кВт·ч/т	2170	50,3	109151
Итого:			2285526
<i>2. Заработная плата и социальные отчисления</i>			
– заработная плата: плавильщика;	1/15	150000	10000
начальника участка	1/15	210000	14000
– социальный налог и отчисления	11 %		2620
Итого:			26620
<i>3. Амортизационные отчисления на оборудование, здания и сооружения</i>			
– индукционная печь ИСВ-0,16ПИ (норма амортизации – 20 %);	2/365	6500000	7124
– цех (с учетом занимаемой площади в цехе 1 % и нормой амортизации 5 %)	2/365	30000000	83
Итого:			7207
<i>4. Внутрицеховые и транспортные расходы</i>			
Внутрицеховые и транспортные расходы (10 % от статьи 3)			721
Всего расходов:			2320074

К капитальным затратам следует отнести только приобретаемую печь, поскольку принимаем, что она будет расположена в имеющемся на момент ее приобретения здании функционирующего цеха и будут составлять 6500000 тенге.

В качестве приходной статьи для определения возможной прибыли принята реализация получаемого никельсодержащего сплава с оценкой его стоимости по содержанию в нем основного компонента – никеля. Цена на никель на 21.12.2017 г. составляла по данным Лондонской биржи 12005 долларов США за тонну ($335,68 \cdot 12005 = 4029838$ тенге). С учетом содержания никеля в сплаве ЖС32-ВИ (60,05 %) цена на указанный сплав будет составлять 2340530 тенге. Прибыль от реализации готовой продукции при переплавке 1 т отработанного сплава ЖС32-ВИ может составить:

$$2340530 - 2320074 = 20456 \text{ тенге.}$$

Теоретически возможное количество перерабатываемого сплава в год составит:

$$365/2 = 182,5 \text{ т.}$$

Минимальное количество сплава для оценки рентабельности технологии – 60 % от теоретически возможного количества – 109,5 т. Возможная прибыль за год при прямой переплавке в этих условиях будет равна 2239932 тенге.

Тогда срок окупаемости прямой переплавки отработанного сплава в индукционной печи с получением нового никельсодержащего сплава, в состав которого входит не менее 60 % никеля составит:

$$6500000 / 2239932 = 2,9 \text{ года.}$$

Примерный технико-экономический расчет электрохимической переработки отработанного жаропрочного никельсодержащего сплава ЖС32-ВИ

Основным оборудованием, используемым в случае реализации электрохимической технологии является электролитическая ванна со следующими техническими характеристиками, и учитываемыми при расчете:

- максимальный объем электролита в ванне – 4 м³;
- расход электроэнергии на 1 т перерабатываемого сплава – 800 кВт·ч;
- производительность по катодному осадку – 300 кг за 2 суток;
- производительность по анодному шламу – 300 кг за 2 суток.
- гарантийный срок работы электролитической ванны – 10 лет (следовательно амортизационные отчисления составят 10 % от ее начальной стоимости);
- количество циклов работы электролита без вывода на очистку и доукрепления по кислоте – 8.

Таблица Г.2 – Расходы при электрохимической переработке 1 тонны отработанного жаропрочного никельсодержащего сплава ЖС32-ВИ

Статья расхода	Количество или доля	Цена или тариф за единицу, тенге	Сумма расхода, тенге
<i>1. Сырье и материалы</i>			
– отработанный жаропрочный сплав ЖС32-ВИ, кг	1000	2160	2160000
– электролит (HNO ₃ – 100 г/л, HCl – 100 г/л), л	500	550	275000
– электроэнергия, кВт·ч/т	800	50,3	40240
Итого:			2475240
<i>2. Заработная плата и социальные отчисления</i>			
– заработная плата: аппаратчика;	1/15	150000	10000
начальника участка	1/15	210000	14000
– социальный налог и отчисления	11 %		2620
Итого:			26620
<i>3. Амортизационные отчисления на оборудование, здания и сооружения</i>			
– электролитическая ванна;	2/365	2500000	1370
– цех (с учетом занимаемой площади в цехе 1 % и нормой амортизации 5 %)	2/365	30000000	83
Итого:			1453
<i>4. Внутрицеховые и транспортные расходы</i>			
Внутрицеховые и транспортные расходы (10 % от статьи 3)			145
Всего расходов:			2503458

Технические характеристики взяты на основании промышленных значений, относящихся к электролитическим ваннам для получения никелевого порошка, и с учетом балансовых опытов (таблица 30, Приложение В) и доизвлечения никеля из электролита по схеме, представленной на рисунке 60.

К капитальным затратам следует отнести только приобретаемую электролитическую ванну в полном комплекте, поскольку принимаем, что она будет расположена в имеющемся на момент ее приобретения здании функционирующего цеха и будут составлять 2500000 тенге.

В качестве приходной статьи для определения возможной прибыли принята реализация получаемого никельсодержащего порошка и анодного шлама с оценкой их стоимости по содержанию основного компонента – никеля для порошка и ниобия. Цена на электролитический никелевый порошок на

21.12.2017 г. составляет по г. Алматы 5000 тенге/кг. Стоимость анодного шлама исходя из его состава, может быть принята на уровне стоимости тантал-кобальтового порошка и с учетом их содержания в анодном шламе составит 3500 тенге/кг.

Количество никелевого порошка, получаемого из 1 т сплава при электрохимической переработке без доизвлечения из электролита составит за 1 цикл 298 кг, количество анодного шлама – 293 кг. Следовательно общая сумма дохода при электрохимической переработке 1 тонны отработанного сплава ЖС32-ВИ может составить:

$$298 \cdot 5000 + 293 \cdot 3500 = 2515500 \text{ тенге.}$$

Прибыль от реализации готовой продукции при электрохимической переработке 1т отработанного сплава ЖС32-ВИ может составить:

$$2515500 - 2503458 = 12042 \text{ тенге.}$$

Теоретически возможное количество перерабатываемого сплава в год составит:

$$365/2 = 182,5 \text{ т.}$$

Минимальное количество сплава для оценки рентабельности технологии – 60 % от теоретически возможного количества – 109,5 т.

Возможная прибыль за год при электрохимической переработке в этих условиях будет равна 1318599 тенге.

Тогда срок окупаемости электрохимической переработки отработанного сплава с получением никельсодержащего порошка и анодного шлама составит:

$$25000000 / 1318599 = 1,9 \text{ лет.}$$

Таким образом, исходя из полученных сроков окупаемости технологий, можно сделать вывод, что электрохимическая технология будет являться более выгодной, так как уже через 2 года начнет приносить чистый доход предприятию.