

Ўзбекистон

Kompozitsion **M**ateriallar

Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali



Ўзбекский научно-технический и производственный журнал
Композиционные материалы

ОГС и ОГСЛ, подобраны условия реакции (температура, концентрация, время, соотношение компонентов). Кроме того установлено, что полученные препараты являются поверхностно-активными веществами полукolloидного типа, способные к

образованию истинных молекулярных растворов при низкой концентрации и коллоидных термодинамически устойчивых мицеллярных растворов – при высоких концентрациях.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Вадецкий Ю.В. Бурение нефтяных и газовых скважин: учебник для нач. проф. обр-ния. М.: Издательский центр «Академия», 2003. - 352 с.
2. Расулов С. Р., Мамедов А. С., Зейналов Н. Э. Использование поверхностно-активных веществ при бурении скважин в истощенных пластах / Известия вузов. Горный журнал, № 7, 2018. С.21-27.
3. Демьянова Е.А. В кн.: Физико-химические основы применения поверхностно-активных промывочных жидкостей для вскрытия пласта. Госгеолотехиздат. - М., 1963. - 63 с.
4. Дедусенко Е.А., Сененкова В.С. Возможность использования неионогенных ПАВ для улучшения свойств глинистых растворов. Тр.АзНИИбурнефть. -1965. - Вып.5 С.81-85.

Kalit so'zlar: burg'ulash suyuqligi, anion sirt faol moddalar, optimal ishlab chiqarish sharoitlari, konsentratsiya, harorat, sintez vaqti.

Ushbu maqolada alyuminiy ishlab chiqarishning shlaklarini uchlamchi qayta ishlash chiqindilari asosida granullangan sirt faol moddalar olish bo'yicha tajribalar natijalari keltirilgan. Sirt faol moddalar OGS va OGSL olinish jarayoni va sintez laboratoriya qurilmasi tavsifi keltirilgan.

Ключевые слова: буровой раствор, анионные поверхностно-активные вещества, оптимальные условия получения, концентрация, температура, время синтеза.

В данной работе приведены результаты экспериментов по получению гранулированного поверхностно-активного вещества (ПАВ) на основе отхода третичной переработки шлаков алюминиевого производства. Приводится процесс получения и описание работы лабораторной установки синтеза ПАВ ОГС и ОГСЛ.

Key words: drilling fluid, anionic surfactants, optimal conditions for obtaining, concentration, temperature, synthesis time.

This article presents the results of experiments on obtaining a granulated surface-active substance (surfactant) based on waste from the tertiary processing of aluminum production slags. Here is given the process of obtaining and description of a laboratory operation to unit the synthesis of surfactant SGR and SGRL.

Кадиров Абдусамиг Абдувасикович - д.т.н., Ташкентский государственный университет
Шералиева Озода Анваровна - д.ф. (PhD) по т.н., Ташкентский химико-технологический институт
Абдуллаева Садокат Шоназаровна - д.ф. (PhD) по т.н., Ташкентский химико-технологический институт

УДК 544.653.22; 669.27.054.85

ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОТХОДОВ ВОЛЬФРАМА

У.Н. Рузиев, С.Н. Расулова, В.П. Гуро, Х.Т. Шарипов, З.А. Набиева, Х.Ф. Адинаев, З.А. Мирзаев

Введение. Отход производства изделий из металлического вольфрама и его сплавов (высевки, порошки, пластины, штабики, бой и др.), вольфрамовых и быстрорежущих сталей подлежат переработке, с регенерацией вольфрама. Для этого применяют сплавление с нитратами и нитритами щелочных металлов [1], что сопряжено с высокими энергозатратами. Среди экономически альтернативных схем - химические методы: в

автоклаве [2], хлорное растворение в диметилформамиде [3], в растворах пероксида водорода [4], электрохимическое растворение в щелочных [5], нейтральных [6] и кислотных средах [7-8]. Для анодного растворения вольфрама применяют растворы хлорида натрия в водно-органических средах [9], соляной кислоты [10], щелочей [11], аминов [12], аммиака [13]. Из них кислотные и щелочные реагенты, из-за коррозионной

агрессивности, требуют для применения специальную аппаратуру. Эксперименты с азотной кислотой выявили непригодность ее для составления электролита ввиду пассивирования анода пленкой вольфрамовой кислоты. Эффективность щелочных электролитов недостаточна, ввиду затруднения в получении целевого продукта. По-прежнему удобным в эксплуатации представляется электролит на основе аммиака, ввиду упрощенной схемы получения паравольфрамата аммония. Однако из-за его низкой электропроводности целесообразно вводить в состав компонентов, повышающих эффективность процесса получения паравольфрамата аммония.

Цель исследования: разработка технологии электролизной переработки металлических отходов вольфрама и его сплавов в растворах электролитов на основе аммиака.

Объекты и методы исследования. Объект исследования - отход металлического вольфрама - штабики НПО ПРМиТС АО «Алмалыкский ГМК». Электрохимические измерения выполнялись на лабораторном потенциостате ПИ-50-1 и в электролизной установке, состоящей из ванны объемом 6 дм³ с открытым верхом, источника постоянного тока (с током до 50 А, напряжением 24 В). В ванну загружались в пластиковой перфорированной корзине раздробленные до крупности 1 x 1 x 1 см, штабики, массой ~ 3 кг. По мере

выпаривания раствора, объем его доводили водой до метки, контролируя плотность в пределах 1.145-1.150 кг/дм³, и температуру 18-20 °С. Элементный анализ проб ПВА проводили на Agilent 7500 ICP спектральным методом в НПО ПРМиТС.

Результаты и их обсуждение.

Оптимизация состава электролита процесса растворения металлического вольфрама.

В качестве базового компонента раствора выбран 25% раствор аммиака. При меньшей его концентрации наблюдается преждевременная кристаллизация паравольфрамата аммония. Подбор добавок проводился на потенциостате ПИ-50-1 и указанной установке. Испытывались, в качестве добавок, повышающих электропроводность растворов, соли: H₂MoO₄, NH₄Cl, NH₄NO₃. Электролизное анодное растворение вольфрама в корзине заканчивали по достижении плотности раствора электролита 1.15-1.17, что соответствовало достижению концентрации в нем вольфрама 100-110 г/л. Установлена нецелесообразность проведения процесса до более высоких концентраций вольфрама в растворе, так как в этих случаях ухудшалась электропроводимость раствора, с нарастанием напряжения в цепи до максимума, возрастал риск преждевременной кристаллизации паравольфрамата аммония, вследствие обеднения электролита аммиаком. Полученные данные сведены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние компонентов аммиачного электролита на выход по току процесса анодной переработки отхода вольфрама, в условиях: U от 3 до 13 В; I = 20 А; t° 20-25 °С, аммиачная вода: 25% NH₄OH, масса загрузки вольфрама 3 кг, объем электролита 3 дм³

Добавка	Концентрация, г/л	Напряжение, В	Выход по току, %
H ₂ WO ₄	25	13	95-97
NH ₄ Cl	54	3	87-92
	108	5	91-93
NH ₄ NO ₃	80	9	92-95
	160	5	94-97

Балансовые опыты на укрупненно-лабораторной установке.

Добавка вольфрамовой кислоты в аммиачный электролит до 25 г/дм³ не привело к росту выхода по току, вплоть до поднятия рабочего напряжения до 13 В. Увеличивать ее концентрацию выше 25 г/дм³ экономически нецелесообразно, т.к. это приводит к росту обратного вольфрама, и процесс становится низко-производительным. Добавка NH₄Cl экономически более эффективна, но она повышает коррозионную агрессивность

электролита в отношении металлической аппаратуры. Предпочтительна добавка NH₄NO₃, и электролит на ее основе, состава, 25% NH₄OH, NH₄NO₃ 150-160 г/л (табл.1), использован в последующих экспериментах по

разработанной технологической схеме (рис. 1).

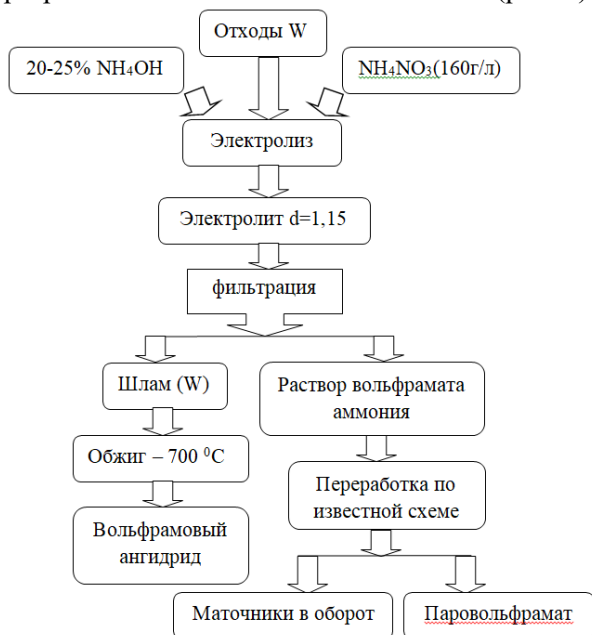


Рис.1. Технологическая схема процесса электрохимической регенерации вольфрама.
В соответствии со схемой рис. 1,

проведены балансовые опыты (табл. 2), с расходом 4 кг отхода вольфрама. Процесс проводили в электролизной установке с насыпным анодом, при силе тока 40 А. Время до появления нерастворимого осадка на дне ванны 2-3 ч. По истечении 12-15 ч электролиза сваренные между собой штабики имели пористую поверхность черного цвета, как и осадок. Напряжение в начале процессе, как и по истечение 12-14 ч, 2,9-3,1 В, затем повышалось до 7,5-8,0 В. Требуемая плотность раствора электролита достигалась за 15 ч.

Отработанный электролит, после фильтрации, представлял собой раствор вольфрамата аммония и перерабатывался по известной схеме [1], до паравольфрамата аммония (ПВА). Шлам прокачивали при 700 °С, получали вольфрамовый ангидрид, загрязненный железом: от 0,8 до 1,2 %. Поскольку количество такого продукта мало (3-5 % от массы планового W), то он может быть использован для шихтовки с кондиционными партиями ПВА.

Таблица 2

Результат балансовых опытов электрохимической регенерации вольфрама

Масса W исходного кг	Количество W в шламе		Количество W в ПВА		Всего, извлечено W, %	Расход электро энергии кВт·ч	Расход аммиачной воды 25% NH ₄ OH, кг	Дебаланс, %
	г	от W исх., %	г	от W исх., %				
0.62	20.13	3.2	587.1	94.7	98.1	3.7	3.8	-1.9
0.62	30.05	4.8	572.9	92.4	97.2	3.5	3.9	-2.8
0.62	25.37	4.1	587.8	94.8	98.9	3.8	3.7	-1.1
0.57	15.74	2.8	543.8	95.4	98.2	3.6	3.5	-1.8
0.55	17.60	3.2	520.3	94.6	97.8	3.7	3.4	-2.2
0.620	29.15	4.7	584.0	94.2	99.9	3.6	3.8	-0.1

Примечание: В балансе учитывалось количество вольфрама в маточниках, в контрольных опытах оно не превышало 0,2-0,3% и учтено в графе «дебаланс». Расход электроэнергии и аммиачной воды дан в пересчете на переработку 1 кг металлических отходов вольфрама

В табл. 3 приведены данные о

загрязненности примесями полученного электролизным путем ПВА из металлических отходов вольфрама. Выявленный в примесях молибден загрязняет представленной на рис. 1 схемой процесса, не отделяется. Однако и в этом случае ПВА годится для производства твердых сплавов (допускается до 0,5 % Мо).

Таблица 3

Чистота выделенного анодным растворением W-отходов ПВА

Примеси, %	Партия 1	Партия 2
Mo	0.02	0.010
Fe ₂ O ₃	0.004	0.002
CaO	0.008	0.002
As	0.003	0.001
SiO ₂	не опред.	0.002
NaCl	не опред.	0.010

При дальнейшей обработке технологии качество получаемого продукта может быть улучшено. Из полученных данных следует, что

в среднем извлечение вольфрама в конечный продукт составляет 98,3%. Расход аммиачной воды 3,4-3,9 кг на 1 кг отходов вольфрама, что

приблизительно в два раза больше теоретического значения. Дополнительный расход аммиака связан с потерями аммиака за счет испарения с зеркала поверхности электролита. Извлечение вольфрама в готовый продукт может быть несколько повышено за счет оборотов маточника.

Заключение. Разработана технологическая схема электрохимического способа регенерации вольфрама из металлических отходов вольфрама.

Установлены оптимальные условия анодного растворения вольфрама в аммиачном электролите с добавками, из которых лучшей признан нитрат аммония. Показана возможность применения для анодного растворения отходов вольфрама электролизёра с насыпным анодом. С применением электролизной установки получены данные, позволившие рассчитать некоторые технико-экономические показатели процесса: они свидетельствуют о его высокой эффективности.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Зеликман А.Н., Никитина А.С. Вольфрам. Москва: Изд-во Металлургия, 1978, 272.
2. Пирматов Э. А. Физико-химические основы и разработка технологии комплексной переработки вольфрамсодержащего сырья. Автореф. дис. д.т.н. Алматы. 2003, 50 с
3. Печенкина Е.Н. Окислительное растворение молибдена, вольфрама и рения при хлорировании в органической среде. Диссер на соис уч ст. к.х.н. М.- 2005. 98 с.
4. Ганиев Ш. У., Артыкбаев Т. Д., Цыганов Г. А. О кинетике и продуктах растворения молибдена и вольфрама в перекиси водорода // Журн. неорганич. химии. 1973. Т.18. N 3. С.709-711.
5. Ким Г.Ч., Гуро В.П., Ганиев Ш.У. Электрохимическая переработка отходов Mo,W в щелочном растворе // Узб. хим. ж. – г. Ташкент, 1997. - № 2. - С.72-76.
6. Ганиев Ш.У., Исмаилов Н.П., Гуро В.П. Анодное растворение металлических отходов молибдена и вольфрама в нейтральных растворах // Химия и химическая технология. – г. Ташкент, 2004. - №1-2. - С. 59-61.
7. V.P. Guro, Molybdenum Dissolution in Mixtures of H₂O₂ and Concentrated HNO₃ and H₂SO₄ in the Presence of Tungsten (2008), Inorganic Materials, Vol. 44, No. 3, pp. 291–295.
8. Палант А.А., Брюквин В.А., Левчук О.М. и др. Патент Ru 2340707. Способ электрохимической переработки металлических отходов вольфрама или рения. Заявл.: 2007-03-20; Оpubл. 10.12.2008.
9. Козлова Н.Б. Электрохимическое растворение молибдена, вольфрама и сплавов на их основе в водных и водно-органических растворах электролитов. Дисс. на соис. уч. ст. к.т.н. г. Иваново. - 2003. 131 с.
10. Коленков В.В., Фунтикова Е.И., Шапиро К.Я., Юркевич Ю.Н. Патент SU 233922 A1. Электрохимический способ растворения металлического вольфрама. Заяв. 1078010/22-1, 1966.05.14. Регистр. 1966.05.14; Оpubл. 1968.12.24
11. Левин А.М., Кузнецова О.Г., Севостьянов М.А. Влияние карбоната натрия на предельный ток растворения вольфрама и молибдена в растворах NaOH. В сб. статей Межд. н.-практ. Конф. «Концепции фундаментальных и прикладных научных исследований» (20 февр. 2017 г., г. Казань). В 4 ч. - Уфа: АЭТЕРНА, 2017. – ч. 4. С.17-19.
12. Павловский В.А., Палант А.А., Резниченко В.А. Патент SU 1794108 A3. Способ переработки отходов металлического вольфрама. Заяв. № 4936980, опубл. 1993-02-07.
13. Палант А.А., Павловский В.А. Физико-химические и технологические основы электрохимической переработки отходов металлического вольфрама. Технология металлов,- 2003.- № 11.- С.3-7.

Калит сўзлар: вольфрам, техноген чиқиндилар, шлам, металл вольфрам чиқиндилари, аммиак, аммоний нитрат, каттик қотишмалар, кек, анодли эритма.

“Олмалиқ КМК” АЖ хом ашё сифатида вольфрам концентратидан фойдаланган ҳолда каттик қотишмалардан тайёрланган маҳсулотларни ишлаб чиқаради, аммо унга алтернатив мавжуд - вольфрам ишлаб чиқариш чиқиндиларида маҳаллийлаштирилган техноген вольфрам, ундан олинган маҳсулотлар ва унинг қотишмалари, вольфрамни регенерацияси. Вольфрам ва унинг қотишмаларининг металл чиқиндиларини аммиак асосидаги электролитлар эритмаларида қайта ишлашнинг маълум усулларида аммиакли селитра қўшилган аммиакли электролитда анодли эритиш усули энг жозибдор ҳисобланади. Бунинг учун куйма анодли электролизатордан фойдаланиш имконияти кўрсатилган. Унинг юқори техник-иктисодий самарадорлигини тасдиқловчи маълумотлар олинди.

Ключевые слова: вольфрам, техногенный отход, шлам, металлический отход вольфрама,

N.Sh. Muzaffarova, F.N. Nurqulov, A.T. Jalilov. Fosfat kislot-pentaeritrit va magniy gidroksid asosida paxta matolari uchun antipiren.....	95
К.У. Ташходжаева, Н.Дж. Тураходжаев. Повышение износостойкости поверхности деталей.....	98
М.Т. Қаршиев, А.И. Холбоева, Ф.Н. Нурқулов. Олигомер антипиренлар билан модификацияланган ёғоч материаллари юзасида олов тарқалиш индексини тадқиқ этиш.....	101
М.К. Худжаев, В.М. Шаков, Б.Б. Хасанов. Статика неосесимметричного композитного клина.....	103
Е.А. Махсетбаев, С.М. Туробжанов, А. Ибадуллаев. Модификация эластомеров вторичным сырьём производства переработки природного газа низкомолекулярным олигомерам.....	105
Б.Д. Юсупов, З.Д. Эрматов, Н.С. Дуняшин, А.С. Саидахматов, М.М. Абдурахмонов. К вопросу разработки состава газообразующей части покрытия электрода для наплавки слоя низкоуглеродистой низколегированной стали.....	108
М.М. Убайдуллаев, Ш.М. Шакиров, Ш.А. Каримов. Маҳаллий хом ашё асосида олинган аморф углеродли материалларни графитлаш технологиясини ишлаб чиқиш.....	112
Б.Н. Хамидуллаев, А.С. Хасанов, Т.О. Камолов, Д.Н. Раупова. Гидрометаллургическая переработка продуктов обогащения.....	115
А.С. Хасанов, О.Н. Усманкулов, И.С. Умаралиев, Б.Т. Бекмуратов. Исследование повышения извлечения благородных металлов из отработанных электролитов.....	118
Н.Х. Мирталипова, Н. Исаходжаева. Особенности проектирования специальной одежды из композиционных материалов, предназначенных для жаркого климата Узбекистана.....	125
Дж.С. Файзуллаев, К.С. Негматова, Р.Х. Пирматов, С.С. Негматов, М.Э. Икрамова, Т.О. Камолов. Исследование влияния технологических факторов на эксплуатационные свойства термоупрочненного металлокомпозитного арматурного проката класса А500С.....	128
А.Х. Хурсанов, С.С. Негматов, К.С. Негматова, М.Э. Икрамова, Ж.Н. Негматов, Х.Ю. Рахимов, А.Н. Бозоров, Д.Н. Раупова. Технология получения композиционных химических флотореагентов-вспенивателей на основе местного сырья и отходов производств, для применения в процессе флотации медно-молибденовых руд.....	131
О.А. Эрматова, О.Т. Пардаев, З.А. Сманова, Ф.А. Лапасова. Атроф мухит объектлари таркибидаги рух ионларини аниқлашнинг сорбцион-спектроскопик усуллари ишлаб чиқиш.....	135
4. Прикладные, экономические и экологические аспекты применения композиционных материалов	
Ш.Б. Ташбулатов, Н.Д. Тураходжаев, Ш.Н. Турахужаева, Ш.М. Чоршанбиев, Ш.Ў. Худойкулов. Технологический анализ извлечения металлических включений из производственных шлаков.....	138
N.B. Xolmirzayev, N.D. Turaxodjayev, N.M. Saidmaxamadov, N.I. Sadikova, O.X. Burxonov. 35XGSL markali po'latdan sifatli quyma mahsulotlar olish texnologiyasining taxlili.....	141
V.A. Raxmanov, F.B. Eshqurbonov, V.B. Ahatov A.P. Hamidov. Xondiza polimetall konidagi olingan ruda maydalanish darajasining ajratiladigan mis konsentrati unumiga ta'siri.....	144
Н.А. Дадамухамедова, М.Х. Ахмаджонова, М.И. Хушвактов, Ж.С. Шукуров, А.С. Тоғашаров. Получение новых комплекснодействующих дефолиантов на основе дикарбамидохлората натрия и нитрат моноэтаноламмония..	147
Г.М. Факеров, А.У. Эрқаев, Х.Т. Шарипова, Б. Мирзоев. Влияние технологических параметров на процесс экстракция гуминовых кислот из окисленных углей Шурабского месторождения.....	150
Ш.Б. Ташбулатов, Н.Д. Тураходжаев, Ш.Н. Турахужаева, Н.Х. Таджиев, Р.С. Зокиров, Ш.М. Чоршанбиев. Технология извлечения меди из медных шлаков.....	155
J.N. Xasanov, N.D. Turaxodjayev, N.M. Saidmaxamadov, F.U. Odilov, V.B. Mutalov. Yupqa devorli kulrang cho'yan quymalarni olishdagi zamonaviy texnologiyalar.....	159
К.У. Ташходжаева, Н.Дж. Тураходжаев. Применение стали в машиностроении как конструкционный материал...	162
Д.Р. Атакузиева, З.С. Алихонова, М.А. Эшмухамедов, У.К. Уринов. Получение газообразных, жидких и твердых углеводородов переработкой сельскохозяйственных отходов на энергосберегающей установке.....	166
Г.А. Хакимова, Н.А. Игамкулова, Ш.Ш. Менглиев. Улучшение эколого-эксплуатационных свойств низкооктанового бензина.....	168
З.К. Бабаев, К.К. Кудрярова, А.М. Содикова. Использование минерального сырья республики Каракалпакстан для получения тарных стекол.....	170
А.А. Кадиров, О.А. Шералиева, С.Ш. Абдуллаева. Получение гранулированного анионного ПАВ при оптимальных условиях.....	173
У.Н. Рузиев, С.Н. Расулова, В.П. Гуро, Х.Т. Шарипов, З.А. Набиева, Х.Ф. Адинаев, З.А. Мирзаев. Технология электрохимической переработки металлических отходов вольфрама.....	175
Б.И. Базаров, Р.Н. Ахматжанов, Ш.И. Алимов. Технология получения композитных автомобильных бензинов с кислородсодержащими топливными добавками.....	179
М.Р. Аскарлова, У.К. Абдурахманова, З.Ў. Абдуазимова, Н.Х. Якубова, М.Б. Гафуров. Атроф-мухит объектларидан симоб (II) ни госсиполнинг азо ҳосилалари билан аниқлаш.....	182
Б.Э. Қаршиев, А. Парпиев. Пахтани қатламда қуритиш технологик жараёнини тадқиқ этиш.....	186
5. Методы исследования, приборов и оборудования композиционных материалов	
М.А. Фоменко, Ш.Ш. Ахмадалиев. Анализ распространённых методов получения порошковых материалов.....	189