

Ирина Пидручная
Вениамин Соловьев
Татьяна Кузнецова

Полтавский национальный технический университет им. Ю. Кондратюка
г. Полтава, Украина.

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЙ СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ КАРБИД ВОЛЬФРАМА-КОБАЛЬТА

Ежегодная потребность Украины в твердых сплавах порядка 10^4 т, однако, она не имеет собственной сырьевой базы. В таких условиях на современном уровне развития, как промышленности, так и наукоемких технологических решений переработки вольфраматсодержащих отходов металлокерамических твердых сплавов, получившим техническое применение, на первое место выходит экстракция вольфрама из вторичного сырья. Практически 50% использованных на Украине твердых сплавов можно вернуть на регенерацию. Для производства таковых можно использовать матрицы отработанного бурового и режущего инструмента, лом. Особо необходимо отметить огромный ресурсный потенциал переработки вольфрама, молибдена, кобальта из боеприпасов подлежащих утилизации, а также элементов военной техники.

Предприятиями и учеными Украины достигнут значительный прогресс при получении твердосплавных материалов. В связи с этим возможно расширение производственной базы твердосплавных материалов как за счет их переработки по новым технологиям, так и совершенствования существующих.

Вышеуказанные методы выделения компонентов сплава отличаются друг от друга не только режимом обработки, но и природой применяемых химических реагентов. Используемые в промышленности методы переработки отходов твердых сплавов (обработка кислотным раствором с анодной поляризацией, кислотным раствором в присутствии окислителя, в расплавленном цинке и аналогичные) имеют узкие области применения и в основном ориентированы на определенную группу марок твердого сплава.

Существенным недостатком группы методов растворения компонентов твердых сплавов различными кислотами и их смесями является токсичность применяемых реагентов. Частично ее устраняет способ переработки отработанного алмазного и твердосплавного инструмента анодным растворением в гидроксидхлоридном расплаве, предложенном в работах [1,2]. При этом вольфрам и углерод переходят в расплав в форме вольфрамата и карбоната соответственно, а материалы пропитки твердосплавной матрицы накапливаются у катода в виде высокодисперсных металлических порошков. Конечным продуктом предложенного способа является оксид вольфрама WO_3 , требующий дальнейшей переработки для возвращения в процесс производства твердосплавного инструмента. В работе [3] представлены результаты применения высокотемпературной селективной экстракции вольфрама из концентратов и вторичного сырья в галогенидно-силикатных расплавах. В настоящей работе изучено разделение кобальта и карбида вольфрама анодным растворением в растворах фосфорной кислоты. Полученные данные [4] показывают, что селективное растворение фазы Co-W может быть применено для переработки лома твердых сплавов. При этом желательно, чтобы отделение кобальта от карбида осуществлялось при как можно меньшем расходе энергии. После растворения фазы Co-W остаток карбида вольфрама после измельчения пригоден к использованию в производстве твердосплавного инструмента.

Для выделения соединений вольфрама из руд и концентратов обычно применяют метод разложения в различных кислотах, экологическая опасность и нетехнологичность которого не вызывает сомнений. В качестве альтернативного метода может быть предложена высокотемпературная селективная экстракция в неагрессивных солевых

расплавах. В последнее время разрабатывается способ получения карбида вольфрама путем обработки вольфрамсодержащих расплавов восстановительными газами, углеродом или карбидом: кальция. Первой стадией этого способа обычно является разложение руды или концентрата методом высокотемпературной селективной экстракции. В качестве экстрагирующих компонентов могут быть рекомендованы расплавы хлорида натрия и метасиликата натрия. При их сплавлении с вольфрамовыми концентратами (вольфрамит или шеелит) соединения вольфрама переходят в хлоридную фазу, а оксиды железа, марганца и кальция в силикатную. Фазы определяются выборочной декантацией. Степень извлечения вольфрама в хлоридную фазу во многом определяет дальнейшую перспективу способа получения карбида вольфрама путем обработки расплавов газами. Поэтому предложенный способ состоит в высокотемпературной экстракции вольфрама из соответствующих концентратов и определение наиболее технологичных параметров условий (температура, состав расплава, продолжительность экстракции) проведения процесса.

Наиболее эффективный способ переработки шеелитовых концентратов заключается в высокотемпературной селективной экстракции его смеси с вольфрамитом в соотношениях от 1:4 до 2:1 [5]. Применение этих смесей позволяет осуществлять процесс без введения флюсов (обычно фторидов щелочноземельных металлов и оксида алюминия), что, согласно исследованию J.M. Gomes [6], необходимо при обработке шеелита. Использование смесей в вышеуказанных пропорциях позволяет извлекать более 96% WO_3 в галогенидно-вольфраматную фазу. Содержание оксидов кальция, железа и марганца в последней составляло менее 2,5 мас. %.

Таким образом, показано, что вольфрамовые руды и концентраты при температуре 1050-1100°C разлагаются в расплавах хлорид натрия-метасиликат натрия, образуя две несмешивающиеся фазы: галогенидно-вольфраматную и силикатную. Первая содержит 96-99% вольфрама, вторая - свыше 90% различных составляющих. Данный способ не только является экологически чистым, позволяя выделять дорогостоящие металлы вольфрам, молибден, кобальт (ориентировочная цена на мировом рынке 25 дол. за 1 кг W, но одновременно позволяет очистить огромные территории от промышленных отходов действующих производств (к примеру горно-обогатительного комбината г. Комсомольск).

Литература:

1. Шаповал В.И., Малылюп В.В., Сушинский Н.М. Извлечение алмазов и вольфрама из отработанного режущего бурового инструмента // Экологические технологии и ресурсосбережение.- 1999.- №6.- С. 46-50.
2. Solovjev V. V. Ecologically methods for recycling waste tungsten carbide-cobalt // Фізичні процеси та поля технічних і біологічних об'єктів: матеріали XVI Міжнародної науково-технічної конференції, 3-5 листопада 2017р., м. Кременчук. – Кременчук: КрНУ ім. Михайла Остроградського. – С.65-67.
3. В.В.Малышев, А.И.Габ и др. Экологическая и ресурсосберегающая экстракция вольфрама из зольфрамитовых концентратов в расплавленных солях // Экологические технологии и ресурсосбережение.- 2002.-3 - С.73-75.
4. В.В, Соловьев, А.И. Габ, В.В-. Малышев Ресурсосберегающий способ переработки отходов твердых сплавов карбид вольфрама-кобальта в растворах фосфорной кислоты // Новые технологии.-2003.- № 2 (3).- С.92-95.
5. В.В.Соловьев, А.И. Габ, В.В. Малышев Ресурсосберегающий способ экстракции вольфрама из вольфрамовых руд и концентратов // Новые технологии.-2003.- № 2 (3).- С.96-98.
6. Gomes J.M. et al. Electrolytic Preparation of Tungsten Metal and Tungsten Carbide. USBureau of Mines Rep. Invest. 7344, 1970.