

ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНІ ТА РЕСУРСОЗБЕРІГАЮЧІ СПОСОБИ ПЕРЕРОБЛЕННЯ ВІДХОДІВ ТВЕРДИХ СПЛАВІВ КАРБІДУ ВОЛЬФРАМУ І КОБАЛЬТУ ТА ЕКСТРАКЦІЇ ВОЛЬФРАМУ З ВОЛЬФРАМОВИХ КОНЦЕНТРАТІВ

Лукашенко Т.Ф., Малишев В.В., Безлюда І.О., Фуртат В.В.
Відкритий міжнародний університет розвитку людини «Україна»
вул. Львівська, 23, 03115, м. Київ
taniainst@gmail.com

Визначено інтервал потенціалів, в якому фаза сплаву кобальт-вольфрам селективно розчиняється у розчинах фосфорної кислоти, а фаза карбіду вольфраму залишається в осаді. Встановлено, що вольфрамові руди і концентрати розкладаються за температури 1 050–1 100°C у розплавах хлориду натрію – метасилікату натрію, утворюючи дві фази, які не змішуються: галогенідно-вольфраматну та силікатну. Перша фаза містить 96–99% вольфраму, а друга – більше 90% рудних складників. Одержані дані можуть бути використані під час перероблення лому твердих сплавів. *Ключові слова:* екологія, ресурсозбереження, відходи, руди, концентрати, електроліз, екстракція.

Экологически безопасные и ресурсосберегающие способы переработки отходов твердых сплавов карбида вольфрама и кобальта и экстракции вольфрама из вольфрамовых концентратов. Лукашенко Т.Ф., Малишев В.В., Безлюда И.А., Фуртат В.В. Определен интервал потенциалов, в котором фаза сплава кобальт-вольфрам селективно растворяется в растворах фосфорной кислоты, а фаза карбида вольфрама остается в осадке. Установлено, что вольфрамовые руды и концентраты разлагаются при температуре 1 050–1 100°C в расплавах хлорида натрия – метасиликата натрия, образуя две несмешивающиеся фазы: галогенидно-вольфраматную и силикатную. Первая фаза содержит 96–99% вольфрама, а вторая – свыше 90% рудных составляющих. Полученные результаты могут быть использованы при переработке лома твердых сплавов. *Ключевые слова:* экология, ресурсосбережение, отходы, руды, концентраты, электролиз, экстракция.

Environment friendly and resource saving methods of tungsten and tungsten carbide production. Lukashenko T., Malyshev V., Bezliuda I., Furtat V. A potential region in which the phase of cobalt-tungsten alloy is selective dissolved in solutions of phosphoric acid with the forming of soluble compounds of these metals and tungsten carbide phase remains in deposit is determined. Obtained results can be used for scrap of hard alloys reworking. It was shown that tungsten ores and concentrates at 1 050–1 100°C decompose in sodium chloride–sodium metasilicate with forming two unmixing phases: halide-tungstate and silicate. The first phase contains 96–99% of tungsten, the second – more than 90% of different composites. *Key words:* ecology, resource saving, wastes, ores, concentrates, electrolysis, extraction.

Постановка проблеми і актуальність дослідження. Тверді сплави карбіду вольфраму та кобальту були першими металокерамічними твердими сплавами (далі – ТС), які мали промислове застосування. Вагомість їх збільшується під час використання в сучасній техніці. З метою повернення у виробництво дорогих компонентів ТС необхідно було розробити методи вторинного перероблення відходів, які містять ці компоненти. Як відходи можуть бути використані матриці відпрацьованого бурового і різального інструменту, брукт. Останнім часом питання розроблення нових методів перероблення кускових відходів твердих сплавів залишаються актуальними [1–3].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Наявні методи виділення компонентів ТС відрізняються не лише режимом оброблення, але і природою використаних хімічних реагентів. Істотним недоліком групи методів розчинення компонентів ТС різними кислотами та їх сумішами є токсичність застосовуваних реагентів. Частково це можна усунути

переробленням відпрацьованого алмазного і ТС інструменту анодним розчиненням у гідроксид-хлоридному розплаві [4]. Водночас вольфрам і вуглець переходять у розплав у формі вольфрамату і карбонату відповідно, а матеріали просочення ТС матриці накопичуються біля катода у вигляді нанодисперсних металевих порошоків. Кінцевим продуктом запропонованого способу є оксид вольфраму, що потребує його подальшого перероблення в карбід вольфраму для повернення в процес виробництва ТС інструменту. У роботі [5] наведено результати застосування способу високотемпературної селективної екстракції вольфраму з концентратів і вторинної сировини у галогені.

У даній роботі проведено розділення кобальту і карбіду вольфраму анодним розчиненням у розчинах фосфорної кислоти. Застосування розчинів фосфорної кислоти як електроліту, на відміну від розплавлених середовищ, дозволяє селективно розділити компоненти ТС і виділити карбід вольфраму, придатний

для повернення у виробництво. Властивість вольфраму і його карбіду до пасивації у водних розчинах визначає специфіку електрохімічної поведінки цих сполук. Електродні потенціали, катодні процеси під час електровиділення газів і процеси окиснення з їх участю досліджено в основному в розчинах соляної і сірчаної кислот. Дослідження електрохімічного виділення водню на електроді з карбіду вольфраму показало, що виділення водню на карбіді вольфраму лімітується рекомбінацією адсорбованих атомів водню. Форма кривих анодної поляризації вольфраму в розчинах сірчаної кислоти відповідає переходу металу від активного розчинення до пасивного стану [6; 7].

Карбід вольфраму – одна з найважливіших твердосплавних і каталітично активних сполук. Сьогодні більше 60% вольфраму, який переробляється, витрачається для одержання карбіду. У промисловості карбід вольфраму одержують двома способами: карбідизацією металу й алюмотермічним відновленням руд і концентратів. Обидва способи передбачають значну кількість (більше семи) складних і трудомістких стадій. Спосіб одержання порошків карбіду вольфраму високотемпературним електрохімічним синтезом із розплавів перебуває в стані напівпромислових випробувань [8; 9].

Для виділення сполук вольфраму з руд і концентратів застосовують спосіб розчинення в різних кислотах, екологічна небезпека і нетехнологічність якого безсумнівна. Як альтернативний спосіб може бути запропонована високотемпературна селективна екстракція (далі – ВТСЕ) у неагресивних сольових розплавах. Останнім часом розробляється спосіб одержання карбіду вольфраму шляхом оброблення вольфрамівмісних розплавів газами-відновниками, вуглецем, карбідом кальцію тощо. Першою стадією цього способу є розклад руди або концентратів методом ВТСЕ. Як екстрагуючі компоненти використовують розплави хлориду натрію та метасилікату натрію. Під час їх сплавлення з вольфрамівмісними (вольфраміт або шееліт) концентратами сполуки вольфраму переходять у хлоридну фазу, а оксиди заліза, марганцю і кальцію – у силікатну. Фази розділяють вибірковою декантацією. Ступінь вилучення вольфраму в хлоридну фазу визначає подальшу перспективність способу одержання карбіду вольфраму обробленням розплавів газами. Метою роботи було проведення ВТСЕ вольфраму з відповідних концентратів і визначення технологічних параметрів процесу (температура, склад розплаву, тривалість екстракції).

Методика експерименту

Для вивчення анодного розчинення електродів зі сплаву WC-Co, металевого кобальту і карбіду воль-

фраму використовували триелектродну електрохімічну комірку. Робочим електролітом був 1,25 М розчин фосфорної кислоти H_3PO_4 . Електродами твердого сплаву були штабики WC-6%Co (далі – ВК-6). Карбід-вольфрамові електроди виготовляли гарячим пресуванням порошків вольфраму і вуглецю а 2 200°C і тиску 1 000 кГ/мм². Кобальтові електроди виготовлено з металеві фольги високого ступеня чистоти. Площа поверхні досліджуваних електродів становила 1–2 см². Перед вимірюваннями робочі електроди ретельно шліфували та полірували. Поліровану поверхню обробляли спиртом і дистильованою водою безпосередньо перед вимірюваннями. Як допоміжний електрод застосовували платинову пластинку площею 1,0–1,5 см². Електродні потенціали вимірювали щодо насиченого каломельного електрода (далі – НКЕ), розташованого поза електрохімічною коміркою і сполученого з нею через сольовий місток. Усі вимірювання проведено в атмосфері азоту за температури 18°C. Стаціонарні потенціостатичні криві одержано з використанням потенціостата ПІ-50–1 і реєстратора ПДП-4 для вимірювання сили струму в часі. Металографічні дослідження проводили на електронному мікроскопі “Neophot-21”. Фазовий склад твердих зразків ідентифікували на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-4.0, газів – на хроматографі «Селміхром-1». Як газ-носії застосовували аргон або гелій. Оброблення інформації здійснено за допомогою комп’ютера IBM-486. Концентраційні криві розподілу кобальту і вольфраму в шліфах поперечного перерізу одержано на рентгенівському мікроаналізаторі “MS-46 Cameca”. Парціальні струми під час розчинення металів визначено порівнянням струму, який реєструється, з отриманими результатами аналізу розчинів.

У табл. 1 наведено хімічний склад використаних для досліджень вольфрамівмісних концентратів. На стадії ВТСЕ використано хлорид і метасилікат натрію марок «хч». Процес екстракції здійснено в тиглях із карбіду кремнію. Внутрішній діаметр тиглів становив 50 мм, висота – 150 мм. Шихта для ВТСЕ містила в мас. %: NaCl – 45; Na₂SiO₃ – 20; вольфраміт – 35. Температура процесу – 1 000–1 100°C, тривалість – до 2 годин. Рідку галогенідно-вольфраматну фазу декантували в окремий тигель для подальшого оброблення. Більш густу силікатну фазу заливали водою. Незначну кількість вольфрамату, якій містився в силікатній фазі, розчинено у воді і вилучено з вилужувального розчину у вигляді вольфрамату кальцію.

Таблиця 1

Хімічний склад вольфрамівмісних концентратів, % мас.

WO ₃	FeO	MnO	Sb ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂
65–71	8,5–9,2	13,5–20,5	0,5–1,5	0,5–1,2	0,4–1,1

Виклад основного матеріалу. Перероблення відходів твердих сплавів карбіду вольфраму та кобальту в розчинах фосфорної кислоти. Типові стаціонарні потенціостатичні поляризаційні криві для анодного розчинення ВК-6, кобальту і карбіду вольфраму та відновлення іонів водню на карбід-вольфрамовому електроді наведено на рис. 1. Поляризаційні криві відтворюються під час циклування потенціалу практично без гістерезису. Перемішування також практично не впливає на хід кривих. Значення стаціонарного потенціалу електрода із ВК-6 становить $-0,32$ – $-0,34$ В і перебуває між значеннями стаціонарних потенціалів компонентів: кобальту $-0,55$ – $-0,57$ В і карбіду вольфраму $-0,09$ – $-0,11$ В. На поляризаційних кривих електрода із ВК-6 (рис. 1, кр. 1) чітко спостерігається три ділянки. На першій $-0,30$ – $-0,05$ В значення логарифма густини струму збільшується лінійно з ростом потенціалу. За значень потенціалу $-0,02$ В струм різко падає і залишається практично ста-

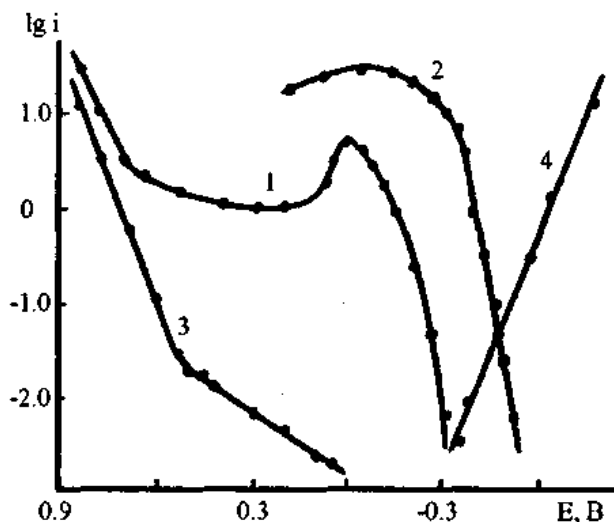


Рис. 1. Стаціонарні потенціостатичні поляризаційні криві для анодного розчинення твердого сплаву ВК-6 (1), кобальту (2), карбіду вольфраму WC (3) і відновлення іонів водню на карбід-вольфрамовому електроді (4) у розчині $1,25 \text{ H}_3\text{PO}_4$, $T=18^\circ\text{C}$

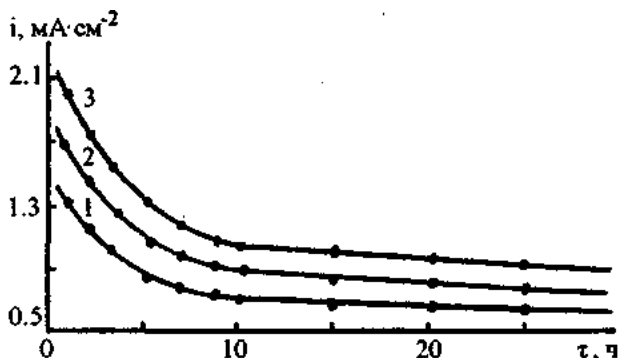


Рис. 2. Зміна швидкості розчинення фази Co-W сплаву із твердого сплаву ВК-6 із часом. Потенціал електрода (В): 1 – $(-0,15)$, 2 – $(-0,20)$, 3 – $(-0,25)$. $T=18^\circ\text{C}$

лим, поки потенціал не зросте до $0,70$ В (ділянка II). Під час подальшого підвищення потенціалу струм знову експоненціально зростає (ділянка III).

Анодне розчинення штабиків ВК-6 проведено в потенціостатичному режимі за значень потенціалу $-0,25$ – $-0,05$ В, які відповідають першій ділянці потенціостатичної кривої. Струм повільно зменшується із часом (протягом 10–12 годин), а потім практично не змінюється (рис. 2).

На шліфі поперечного перерізу штабика ВК-6, який піддано анодному розчиненню (рис. 3), візуально можна виділити дві зони. Межа, що спостерігається, розділяє основу, яка не піддається розчиненню, від зони часткового розчинення. Відповідно до результатів рентгенофазового аналізу, зона, яка піддалася розчиненню, складається з фази WC. Кобальту і вольфраму в ній не виявлено. Ці дані під-

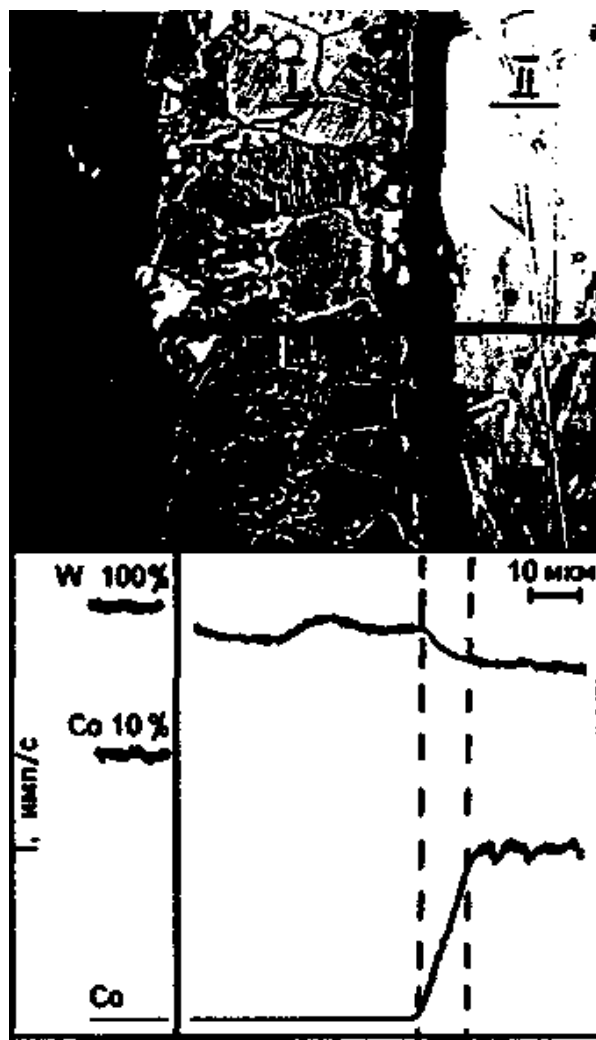
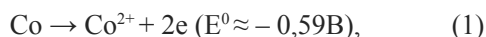


Рис. 3. Мікрофотографія шліфа поперечного перерізу зразка сплаву ВК-6 після анодного розчинення в $1,25 \text{ M}$ розчині H_3PO_4 і концентраційні криві розподілу кобальту і вольфраму між частиною, підданою розчиненню, і основою. I – частина електрода, піддана розчиненню; II – основа електрода. Потенціал електрода $-0,10$ В. Тривалість випробування – 10 год. Збільшення $\times 600$

тверджено також результатами мікрорентгеноспектрального аналізу. Вміст вольфраму в розчиненій зоні менший, ніж в еталонному вольфрамовому зразку і становить 93,1–93,8%, що відповідає його масовому вмісту в карбіді.

Для підтвердження такого механізму розчинення штабіки ВК-6 анодно розчиняли за різних значень потенціалу, які відповідають ділянкам I і II поляризаційної кривої та тривалості розчинення. Результати аналізу отриманих розчинів наведено в табл. 2. Видно, що зі збільшенням потенціалу зростає швидкість розчинення кобальту і вольфраму та масове співвідношення Co|W у загальному вмісті розчинених металів. За потенціалів вищих 0,70 В на анодній поверхні спостерігається виділення газу. За результатами хроматографічного аналізу – газ вуглекислий.

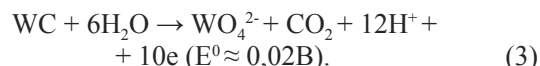
Аналіз розчинів після анодного розчинення сплавів (табл. 2) і результати металографічного, рентгенофазового і мікрорентгеноспектрального аналізів показують, що на ділянці I поляризаційної кривої селективно розчиняється фаза Co-W, залишаючи в штабіку зерна WC. Процес розчинення представлено так:



Згідно з даними табл. 2, вміст вольфраму в спільній масі розчинених металів становить 11,3–14,2%, що відповідає даним його розчинності в металевому кобальті [10; 11]. Варто також зазначити, що основна частина анодного струму відповідає розчиненню кобальту. Тому поляризаційні криві на електродах із ВК-6 і кобальту як за зовнішнім виглядом, так і за кількісно практично подібні (рис. 1, кр. 1 і 3).

Спільне розчинення кобальту і вольфраму значно прискорюється з ростом потенціалу. За досягнення його значення – 0,02 В струм різко падає і становить 15–20% від максимального значення. Пасиваційна плівка, згідно з даними рентгенофазового аналізу, складається з оксида вольфраму і фосфата кобальту. За подальшого підвищення потенціалу струм повільно зростає, а в разі досягнення значення

0,7 В – різко зростає. Це можна пояснити перебігом реакції в анодному процесі при потенціалах позитивніших її зворотного потенціалу:



У такому разі практично весь розчинний вольфрам, за винятком його незначної кількості, отриманої за реакції (2) і розрахованої даними розчинення кобальту, накопичується внаслідок перебігу реакції (3). Це підтверджено даними щодо частки окремих парціальних реакцій у загальному анодному процесі.

За відсутності в розчині кисню катодному струму відповідає відновлення іонів водню (рис. 1, кр. 4). Екстраполяція відповідної поляризаційної кривої на вісь потенціалів ($E_{\text{кор}}$) відповідає струмам такого ж порядку, як і вимірним під час розчинення кобальту без поляризації. Можна припустити, що швидкість розчинення фази Co-W із твердих сплавів залежить від товщини зразка, вмісту кобальту в сплаві, розмірів зерен кобальту і карбиду вольфраму. Встановлено, що заміна часток розміру 1–2 мкм сплаву WC-6%Co на 0,5–1 мкм сплаву WC-5%Co приводить до збільшення швидкості розчинення в 1,1–1,3 рази.

Селективне розчинення фази Co-W може бути застосовано для перероблення брухту твердих сплавів. Бажає, щоб відділення кобальту від карбиду відбувалося за менших витрат енергії. Після розчинення фази Co-W залишок карбиду вольфраму після подрібнення повторно придатний до використання у виробництві твердосплавних інструментів.

Екстракція вольфраму з вольфрамових концентратів в іонних розплавах. Експериментально встановлено оптимальний склад розплаву з максимальною ефективністю вилучення вольфраму (у вигляді WO_3) з галогенідно-вольфраматної фази та його відділення від оксидів заліза і марганцю. Концентрації NaCl, Na_2SiO_3 і $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ для розділення двох рідин, які не змішуються, вибрано відповідно до даних [12]. На рис. 4 і рис. 5 наведено результати дослідження впливу концентрацій хлориду натрію в інтервалі 35–60 мас. % і метасилікату

Таблиця 2

Швидкість розчинення кобальту і вольфраму залежно від потенціалу електрода із ВК-6.
Концентрація H_3PO_4 1,25М, Т 18°C

Потенціал електрода, В	Тривалість випробування, год.	Швидкість розчинення кобальту, г/м ² год.	Швидкість розчинення вольфраму, г/м ² год.	Вміст вольфраму, мас. %
– 0,33	30	0,095	*)	–
– 0,25	20	3,419	*)	–
– 0,20	20	10,652	1,391	11,3
– 0,15	20	18,006	2,876	12,6
– 0,10	10	25,556	4,571	14,1
– 0,05	10	28,373	5,319	14,2
0,80	5	16,625	48,315	87,9

* – менше межі чутливості атомно-абсорбційної спектроскопії за аналізу вольфраму.

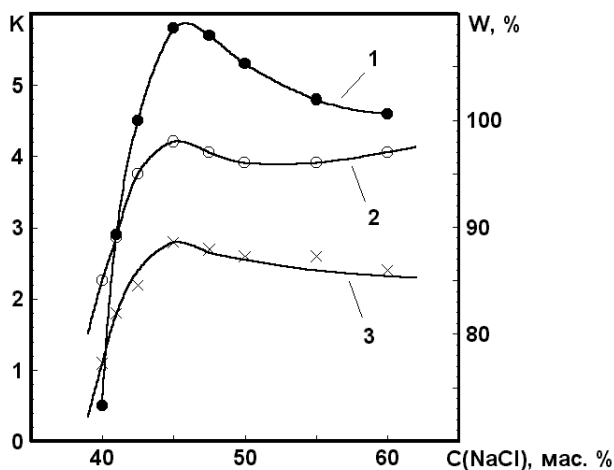


Рис. 4. Вплив концентрації NaCl на коефіцієнт розділення K (1,2) і ступінь екстракції WO_3 (W) (3) у галогенідну фазу

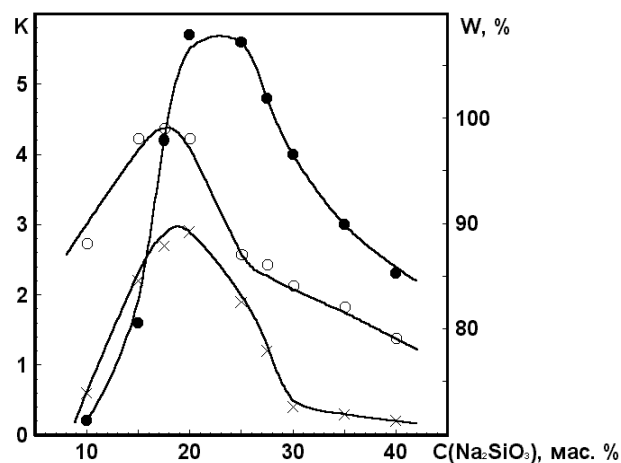


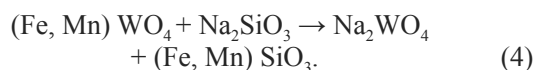
Рис. 5. Вплив концентрації Na_2SiO_3 на коефіцієнт розділення K (1,2) і ступінь екстракції WO_3 (W) (3) у галогенідну фазу

Таблиця 3

Хімічний склад фаз і розподіл основних компонентів між ними

Найменування фази	Компоненти, мас. %		
	WO_3	Fe	Mn
Хімічний склад:			
Галогенідна фаза	31,20	0,21	0,33
Силікатна фаза	0,35	10,31	27,70
Розподіл:			
Галогенідна фаза	99,61	7,32	3,65
Силікатна фаза	0,39	92,68	96,35

натрію в інтервалі 10–40 мас. %. Ступінь екстракції WO_3 до 99% і найвищі коефіцієнти розділення отримано в розплаві, який містить 45 мас. % NaCl, 20 мас. % Na_2SiO_3 і 35 мас. % (Fe, Mn) WO_4 . Хімічний склад фаз і розподіл основних компонентів між ними після ВТСЕ наведено в табл. 3. Враховуючи молярне співвідношення компонентів у шихті, реакцію під час ВТСЕ можна записати так:



Висока технологічність ВТСЕ зумовлена, зокрема, такими даними:

- здатністю вольфраму натрію змішуватися із хлоридом натрію в будь-яких співвідношеннях;
- незмішуваністю силікатної фази, яка має температуру плавлення нижче 1 000°C, з галогенідно-вольфрамотною.

Найбільш ефективний спосіб перероблення шеелітових концентратів полягає у ВТСЕ його суміші з вольфрамітом у співвідношеннях від 1:4 до 2:1. Застосування цих сумішей дозволяє здійснювати процес ВТСЕ без додавання флюсів у вигляді фторидів лужноземельних металів і оксиду алюмінію відповідно до даних [19], необхідних під час оброблення шееліту.

Використання сумішей у вищевказаних пропорціях дозволяє вилучати більше 96% WO_3 у галогенідно-вольфрамотну фазу. Вміст оксидів кальцію, заліза і марганцю в цій фазі становить менше 2,5 мас. %. Галогенідно-вольфрамотна фаза за комбінованих концентратів містила 29–32 мас. % WO_3 , 0,03–0,12 мас. % CaO, 0,02–0,05 мас. % Fe_2O_3 і 0,01–0,04 мас. % MnO_2 .

Висновки та перспективи дослідження.

1. Встановлено інтервали потенціалів розчинення сплаву карбіду вольфраму та кобальту, які відповідають селективному розчиненню вольфраму і кобальту та відділенню твердої фази карбіду вольфраму.

2. Показано, що вольфрамові руди і концентрати за температури 1 050–1 100°C розкладаються в розплавах хлориду натрію та метасилікату натрію, утворюючи дві фази, які не змішуються: галогенідно-вольфрамотну та силікатну. Перша фаза містить 96–99% вольфраму, друга – понад 90% різних складників.

3. Запропоновані способи перероблення вольфрамової сировини та відходів надалі можна використати в розробленні нового екологічно безпечного способу одержання карбіду вольфраму обробленням відновними газами іонних розплавів.

Література

1. Курська Т.М., Чорнобай Г.О., Єрмоєнко С.Б. Матеріалознавство та технологія матеріалів. Харків: УЦЗУ, 2008. 136 с.
2. Гарнець В.М. Матеріалознавство. К.: Кондор, 2009. 351 с.
3. Хільчевський В.В., Кондратюк С.Є., Степаненко В.О. Матеріалознавство і технологія конструкційних матеріалів. К.: Техніка, 2010. 465 с.
4. Шаповал В.И., Малышев В.В., Сушинский Н.М. Извлечение алмазов и вольфрама из отработанного режущего и бурового инструмента. Экотехнологии и ресурсосбережение. 1999. № 6. С. 46–50.
5. Малышев В.В., Габ А.И., Шевченко В.М., Глушаков В.Г. Экотехнологическая и ресурсосберегающая экстракция вольфрама из вольфрамитовых концентратов в расплавленных солях. Экотехнологии и ресурсосбережение. 2002. № 3. С. 73–75.
6. Wassershoid P., Welton T. Ionic Liquids in Synthesis. Willey VCH Verlag GmbH, 2008. 721 p.
7. Seddon K.R. Liquids for Clean Technology. Chemical Technology and Biotechnology. 1997. V. 68. № 4. P. 351–356.
8. Малишев В.В. Високотемпературна електрохімія та електроосадження металів IV–VІА груп та їх сполук в іонних розплавах. К.: Університет «Україна», 2004. 323 с.
9. Chapter 3. Tungsten Carbide: High Temperature Electrochemical Synthesis from Ionic Melts, Technologies of Obtaining and Regeneration / V.V. Malyshev, I.A. Novoselova, A.I. Gab, D.B. Shakhnin, I.M. Astrelin, M. Gaune-Escard. Advances in Chemistry Research / James C. Taylor, Ed. 2016. Vol. 33. P. 71–123.
10. Диаграммы состояния двойных металлических систем / под ред. В.В. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. 996 с.
11. Science of Hard Materials / R. Viswanadham. Springer, US, 2012 (Repr.). 2012 p.
12. Фазы внедрения в технологии полупроводниковых приборов и СБИС / О.А. Агеев, А.Е. Беляев, Н.С. Болтовец и др. Харьков: НТК «Институт монокристаллов», 2008. 392 с.