

УДК 669.018.25.002.8

**В. П. Бондаренко**, член-кор. НАН Украины; **Л. М. Мартынова**, канд. хим. наук;  
**А. В. Галков**, инж.

*Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев, Украина*

### **ПЕРЕРАБОТКА СКРАПА ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ ГРУППЫ ВК (ОБЗОР)**

*The review of publications on WC–Co cemented carbide scrap recycling methods is presented. The advantages and disadvantages of different recycling methods, the requirements to scrap and the quality of the resulting products are analyzed.*

Переработка твердосплавного скрапа является альтернативой импорту готовых смесей и других полупродуктов производства твердых сплавов для таких стран, как Украина, которые не имеют собственной первичной сырьевой базы [1]. Но и в странах, имеющих крупнейшие в мире месторождения вольфрамовых и кобальтовых руд, таких, как Китай, все больше осознается актуальность переработки скрапа в плане экономии природных ресурсов и снижения техногенной нагрузки на окружающую среду [2]. В развитых индустриальных странах рынок использования вторичного сырья уже достиг высокого уровня – так, в 2000 г. в США 46 % произведенного вольфрама было получено из вольфрамсодержащего скрапа [3]. Экономическая целесообразность переработки скрапа связана с тем, что в различных его видах содержится от 15 до  $\geq 99$  % W, тогда как в вольфрамовых рудах обычно содержится  $< 1$  %  $WO_3$ , а, кроме того, скрап содержит и другие ценные компоненты, в частности, более дорогой кобальт [4].

К настоящему времени в мире разработано и применяется множество разнообразных методов переработки вольфрамсодержащего скрапа и их вариантов, в связи с чем представляет большой практический интерес анализ достоинств и недостатков этих методов, ограничений по видам перерабатываемого скрапа и качеству получаемых регенерированных продуктов, а также распространенности методов переработки и возможности их дальнейшего совершенствования. Перечисленные аспекты составляют предмет настоящего обзора применительно к переработке скрапа твердых сплавов группы ВК.

Различные виды скрапа, образующиеся при изготовлении и эксплуатации вольфрамсодержащей продукции, за рубежом принято делить на две группы:

- 1) рыхлый (*англ. soft*) скрап, к которому относят порошки, стружку, шлифовальный шлам, пылевидные отходы;
- 2) плотный (*англ. hard*) скрап, к которому относят цельные детали и их куски.

Организация и эффективное функционирование системы сбора скрапа, его сортировки и очистки от примесей является важнейшей предпосылкой высокого качества регенерации твердых сплавов и выбора оптимального метода переработки скрапа.

Согласно Ласснеру и Шуберту [4], все методы переработки вольфрамсодержащего скрапа можно разделить на четыре группы: металлургия расплавов, гидрометаллургия, полупрямая и прямая переработки.

Скрап, переработанный методами металлургии расплавов, служит источником вольфрама при производстве литого карбида вольфрама, ферровольфрама, плавяного вольфрама, а также суперсплавов, стеллитов и инструментальных сталей, причем полученный таким образом вольфрам в дальнейшем не может быть регенерирован никакими иными методами, кроме переплава [4]. Методы металлургии расплавов непригодны для регенерации спеченных твердых сплавов, в т.ч. сплавов группы ВК.

Гидрометаллургические методы позволяют преобразовывать содержащийся в скрапе вольфрам в «первичный» паравольфрамат аммония, служащий исходным сырьем для получения любых продуктов на основе вольфрама. При этих методах переработки скрап сначала подвергают окислению с помощью нагрева на воздухе или в присутствии химикатов для перевода вольфрама в шестивалентное состояние, в котором он хорошо растворяется в щелочной среде. Все последующие технологические операции совпадают с операциями переработки рудных концентратов [4].

Методы гидрометаллургии весьма универсальны – сырьем для них может служить как рыхлый, так и твердый скрап, к тому же содержащий примеси и неоднородный по химическому составу. Существенным ограничением является высокая стоимость переработки, большой расход электроэнергии и химических реагентов, образование химических отходов, сложность оборудования и технологии. Тем не менее, гидрометаллургическая переработка скрапа обладает высокой конкурентоспособностью, о чем говорят статистические данные Международной ассоциации вольфрамовой промышленности (ИТИА). Согласно данным, полученным от компаний в США, Японии и Европе, в 2001 г. 70 % паравольфрамата аммония (англ. АРТ) было получено из вольфрамсодержащего скрапа и только 30 % – из рудных концентратов [3].

Методы гидрометаллургии пригодны для регенерации любых спеченных твердых сплавов, но с учетом экономических соображений предпочтительно подвергать такой переработке скрап многокомпонентных сплавов: группы ВК с легирующими добавками, групп ТК и ТТК, а также скрап, не рассортированный по маркам сплавов. В процессе выщелачивания вольфрам переходит в раствор, а другие компоненты, в т.ч. и такие ценные, как кобальт, никель, тантал, образуют нерастворимые оксиды. Важно отметить, что вольфрам и его соединения, получаемые методами гидрометаллургии из скрапа и из рудных концентратов, практически неотличимы друг от друга [3], а побочные продукты переработки скрапа такие, как оксиды, сами являются ценным сырьем для получения содержащихся в них металлов. Продуктами гидрометаллургической переработки скрапа твердых сплавов ВК являются паравольфрамат аммония и оксид кобальта.

Наряду с классическим и модернизированным химическими процессами [4], применяющимися в гидрометаллургии для получения паравольфрамата аммония, предложено множество химических методов регенерации твердых сплавов, наиболее известные из них – хлорирование, нитратный, метод фирмы «Metek Metal Technology Ltd.» (Израиль) и др. [3]. Общим достоинством химических методов является то, что они могут применяться для обработки различных видов скрапа и существенно снижать содержание примесей, а общим недостатком – высокие капитальные и эксплуатационные затраты, экологические проблемы.

Полупрямой переработке обычно подвергают скрап двух- и трехфазных твердых сплавов и тяжелых сплавов (типа ВНЖ). В результате химического растворения одного из компонентов сплава резко снижается целостность и, соответственно, прочность сплава, после чего измельчение скрапа в порошок не представляет затруднений. Избирательное извлечение в раствор связки может осуществляться либо воздействием кислотой (фосфорной, серной, азотной, соляной и пр.), либо одновременным воздействием химического (кислота) и механического (мокрый размол) факторов, либо электролизом.

Недавно [5] был предложен усовершенствованный метод растворения кобальтовой связки твердосплавного скрапа в подогретом водном растворе уксусной кислоты с одновременным введением кислорода под давлением. По мнению авторов, метод является экологически и экономически выгодным, поскольку: 1) реагенты – кислород и органическая уксусная кислота – являются приемлемыми с экологической точки зрения в отличие от применяющихся с той же целью неорганических кислот; 2) скрап размером в несколько см может обрабатываться без предварительного дробления, что исключает загрязнение Fe; 3) карбиды W, Ti, Ta, Nb и их твердые растворы, такие, как (W, Ti, Ta, Nb)C, сохраняются в своем пер-

вичном составе, что обеспечивает высокое качество регенерированного порошка (остаточное содержание Со составляет ~ 0,63 %); 4) кобальт и уксусная кислота регенерируются одновременно в процессе осаждения из раствора ацетата кобальта нанокристаллического  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , восстанавливаемого водородом (при этом следует учитывать, что если в кобальтовой фазе содержатся W, Cr, V, Fe, то они переходят в раствор). Скорость экстракции кобальта зависит от состава сплава – чем более мелкозернистый сплав, тем более затрудненным является проникновение растворителя и кислорода внутрь скрапа и тем длительней процесс. Для полного извлечения Со обычно требуется несколько суток.

Прямая переработка, как следует из самого названия, обеспечивает преобразование скрапа в порошок такого же химического состава, как у исходного скрапа, причем это может достигаться как химическим, так и физическим воздействием или комбинацией того и другого. Методы прямой переработки предназначены, главным образом, для регенерации спеченных твердых сплавов и тяжелых сплавов на основе вольфрама. Основным условием получения качественных регенерированных сплавов является высокая чистота исходного скрапа, как в отношении примесей, так и состава (не допускается смешивание различных марок сплавов или сплавов одной марки, но с различным размерным диапазоном зерен WC), а также отсутствие дополнительного загрязнения в ходе самого процесса переработки. По сравнению со всеми другими (непрямыми) методами прямая переработка выгодно отличается низким потреблением энергии и химических реагентов, минимальными потерями продукта и отходами, наименьшей стоимостью переработки скрапа [4].

Наибольшее распространение получили такие методы прямой переработки, как цинковый, холоднотруйный, виброразмол, окисление–восстановление.

Цинковый метод впервые описан в патенте США [6], авторы которого идею «разрушения» твердого сплава расплавленным цинком вследствие его реакции с кобальтом, предложенную в Британском патенте [7], дополнили идеей последующей отгонки цинка при повышенной температуре и пониженном давлении. Остающийся после отгонки цинка хрупкий спек карбидных зерен и кобальта легко измельчается в мельнице, а сконденсированный цинк может повторно использоваться. Таким образом, данный процесс переработки является безотходным. В США цинковым методом перерабатывается до 25 % скрапа твердых сплавов [3].

В [4] отмечается, что состав конечного продукта, полученного цинковым методом, почти идентичен составу исходного материала и отличается лишь тем, что в нем дополнительно содержится не более 50 ppm Zn и примерно 0,1 % Fe (натирается при размоле), а, кроме того, уменьшается количество углерода на 0,12–0,15 %. Технологическое оборудование завода «Победит» (г. Владикавказ, Россия) обеспечивает содержание остаточного цинка ~ 0,02 % [8]. Сравнение образцов, изготовленных по технологическим режимам принятым для сплава BK8, показало, что регенерированный сплав обладает по сравнению с исходным несколько пониженной прочностью  $\sigma_b$  (1800 МПа против 1810 МПа) и повышенной твердостью HRA (89,5 против 89,0), большей однородностью и мелкозернистостью и, как следствие, закономерно возросшей износостойкостью [9].

В [10] перечисляется целый ряд ограничений, присущих цинковому методу, а именно:

- 1) крупные куски твердосплавного скрапа должны обрабатываться более чем один раз;
- 2) надлежащее удаление цинка достигается лишь при двух дистилляциях;
- 3) процесс не обладает рафинирующей способностью;
- 4) цинк должен быть химически чистым и не содержать нелетучих примесей, которые остаются в регенерированном порошке;
- 5) при повторных циклах переработки происходит прогрессирующее накопление примесей;
- 6) проблемной является регенерация твердых сплавов с модифицированными связками и покрытиями, такими, как оксид алюминия.

В [9] также указывается, что цинковый метод наиболее подходит для регенерации WC–Co сплавов.

Холоднотруйный метод представляет собой механическое измельчение частиц скрапа (–6 меш) при помощи сильной струи воздуха, которая разгоняет частицы до скорости, равной почти  $2M$  ( $M$  – число Маха, равное скорости звука), при которой энергия удара частиц о твердосплавную неподвижную преграду оказывается достаточной для разрушения частиц на мелкие осколки размером вплоть до  $1,5\text{--}2,0$  мкм [11]. При ударе имеющаяся окисная пленка слущивается и уносится с отработанным воздухом, при этом струя воздуха, сильно охладившаяся на выходе из диффузора вследствие расширения, защищает измельченный скрап от окисления. После просева полученного порошка остатки на сите возвращаются на повторную переработку. Выход продукта составляет  $90\text{--}92\%$ . Как отмечается в [10], основным ограничением для данного процесса является невозможность измельчения твердых сплавов с высоким содержанием кобальта вследствие их повышенной вязкости, а также наличие в регенерированном порошке некоторого количества кислорода и элементов (в основном Fe), из которых изготовлена помольная камера. Метод «холодной струи» (*англ.* coldstream process) может сочетаться с цинковым методом, при этом после инфильтрации цинка в твердый сплав производится измельчение скрапа при помощи воздушной струи с последующей дистилляцией цинка [4]. На наш взгляд, этот метод имеет следующие недостатки: весьма сложное аппаратное оформление; полученный порошок будет содержать крупные частицы ( $\approx 40$  мкм) твердого сплава, т.к. применять сита с размером ячеек  $< 40$  мкм нет возможности; увеличенный унос с потоком воздуха мелких частиц порошка.

Более простым в исполнении является метод механического истирания и дробления кусков скрапа в вибрационных мельницах [12]. Процесс виброразмола характеризуется достаточно высокой энергонасыщенностью и скоростью, а получаемые регенерированные сплавы группы ВК имеют показатели близкие к стандартным – более высокие по твердости и несколько меньшие по прочности. При увеличении времени размола сверх оптимального, определяемого экспериментально, в структуре появляются дефекты в виде повышенной пористости и фазы  $\eta_1$  (последнее свидетельствует о некоторой потере углерода) и, как следствие, физико-механические свойства регенерированных сплавов снижаются. Недостатком метода является накопление промежуточной фракции, которую следует отсеивать от более крупных для поддержания необходимой интенсивности дробления, но которая не может быть использована как стандартная смесь.

Метод окисления–восстановления применяется для регенерации тяжелых сплавов. Будучи дополнен операцией карбидизации, метод может успешно применяться для регенерации и твердых сплавов. Такой многостадийный процесс, описанный в патенте США [13], был реализован в различных вариантах в лабораторном и в промышленном масштабах, а также получил дальнейшее развитие, в частности, в Украине (см. далее). Для переработки скрапа по этому методу дополнительно требуется только печь для окисления, при этом остальное оборудование может быть тем же, что и для обычного производства твердых сплавов. По мнению авторов патента, регенерированные этим методом сплавы соответствуют тем же техническим требованиям, что и исходные сплавы, но цена их изготовления ниже более чем наполовину.

В Институте сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины (г. Киев) был предложен термохимический способ регенерации твердых сплавов, в основу которого положен совмещенный процесс восстановления–карбидизации окисленных продуктов в одной печи в метано-водородной среде строго контролируемого состава [14–17]. В качестве сырья для переработки этим методом может использоваться скрап как с припоем, так и без него. Скрап сначала проходит обязательный этап очистки растворами солей, которые при гидролизе образуют щелочь, например, водным раствором кальцинированной соды, подогретым до  $40\text{--}50$  °С, после чего он подвергается окислению, в процессе которого происходит выгорание углерода и превращение кускового материала в легкоизмельчаемую пористую смесь продуктов окисления: триоксида вольфрама ( $WO_3$ ) и вольфрамата кобальта ( $CoWO_4$ ). Процесс восстановления

совмещают с процессом карбидизации, проводя их в метано-водородной среде, в которой содержание метана превышает его равновесную концентрацию над WC, но не превышает его равновесную концентрацию над графитом, поскольку только при таких условиях науглероживание W и W<sub>2</sub>C до WC происходит без угрозы выделения свободного углерода [17]. Регенерированные таким образом порошки содержат только две фазы (WC и Co) и имеют стехиометрическое содержание углерода. Данный метод является экологически чистым, простым, не требующим больших затрат. Производственные испытания деталей АД, резцов, штампов и др., изготовленных из регенерированных по данной технологии твердых сплавов BK6, BK8, BK15, показали, что их эксплуатационная стойкость составляет 85–100 % от стойкости аналогичных деталей, изготовленных из стандартных сплавов.

Данный метод хорошо дополняется высокопроизводительным методом электрофизического диспергирования лома твердых сплавов в жидкой среде [18], также разработанным в Украине в НИК «Микропорошковые технологии» (г. Киев). Производительность небольшого реактора составляет сотни кг порошка в сутки с размерами частиц 1–5 мкм. Проблемой является значительное окисление мелких частиц, выделение свободного углерода и продуктов гидролиза спирта вследствие высоких температур, возникающих при проскакивании искр между кусками лома. Применение процесса восстановления–карбидизации в газовой среде обеспечивает доводку полученных в реакторе порошков до нужной кондиции.

Оба метода внедрены на ГНПП «АЛКОН-ТВЕРДОСПЛАВ» концерна АЛКОН НАН Украины. Здесь же освоен способ компактирования пылевидных твердосплавных отходов в крупные куски для последующей их переработки. В настоящее время в Украине переработка скрапа твердых сплавов производится преимущественно прямыми методами. Цинковый метод применяют фирма «Карма» (г. Светловодск), ООО «Технокор» (г. Харьков); метод механического дробления лома применяет ООО «Инструмент» (г. Светловодск); окислительно-восстановительный метод применяет СКТС и ТМ (г. Светловодск). Методы химической переработки скрапа пока не нашли широкого применения в Украине. Разработанный ГИЦТС «Светкермет» проект создания мощного перерабатывающего производства гидрометаллургическим методом до сих пор не реализован из-за отсутствия необходимых крупных инвестиций. В ограниченных объемах химический метод применяют фирмы «Горизонт» (г. Днепропетровск) и «Синтез» (г. Днепродзержинск), выпускающие триоксид вольфрама. Вместе с тем потенциальные возможности украинских предприятий позволяют полностью обеспечить потребности Украины в твердосплавном сырье при условии надлежащим образом организованного сбора вольфрамсодержащего скрапа и переработки импортных паравольфрамата аммония, оксидов вольфрама и кобальта.

### **Выводы**

1. С течением времени значение переработки скрапа твердых сплавов будет все более возрастать, и в будущем регенерированные сплавы станут доминирующими на мировом рынке, что вытекает из экономических, экологических и ресурсосберегающих соображений.
2. Необходимым условием достижения высокого качества регенерированных продуктов, в особенности для методов прямой регенерации, является организация системы тщательного предварительного сбора, сортировки по маркам и очистки скрапа от посторонних примесей.
3. Наиболее универсальным, но и наименее экономичным является гидрометаллургический метод.
4. Методы прямой регенерации твердых сплавов являются самыми экономичными и экологически чистыми. Они могут осуществляться даже в условиях мелкосерийного производства, тогда как гидрометаллургический метод рационален в условиях крупносерийного производства.
5. Полупрямые методы смогут найти широкое применение только после разработки высокопроизводительного и экологически чистого способа извлечения связки из твердого сплава и химически стойкой аппаратуры для размола.

## Литература

1. Коломоець В. Т., Шаповал О. М., Ситник О. О., Золотарьов Г.Р., Федотьев М. О. Сировинна база твердосплавної промисловості України // Інструментальний світ. – 1998. – № 3. – С. 49–50.
2. Liu Sha, Liu Gang, Yang Gui-bin, Huang Ze-lan. A new environmental-acceptable process for regeneration of cemented carbide scraps // Rare Metals and Cemented Carbides. – 2004. – Vol. 32 – N. 2. – P. 21–23, 32 (in Chinese).
3. Kim B. Shedd. Tungsten recycling in the United States in 2000, Open-file report 2005-1028, published 2005 online only, assessed at // URL: <http://pubs.usgs.gov/of/2005/1028/index.html>.
4. Lassner E., Schubert W.-D. Tungsten: properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds. – New York: Kluwer Academic / Plenum Publishers, 1999. – 422 p.
5. Edtmaier C., Schiesser R., Meissi C., Shubert W. D., Bock A., Schoen A., Zeiler B. Selective removal of the cobalt binder in WC/Co based hardmetal scraps by acetic acid leaching // Hydrometallurgy. – 2005. – 76 – N. 1–2. – P. 63–71.
6. Patent 3595484 USA, IPC B 02 C 19/12. Reclamation of refractory carbides from carbide materials / P. G. Barnard, A. G. Starliper, H. Kenworthy. – Publ. July 27, 1971.
7. Patent 582921 Great Britain, IPC C 22 C 3/00. Process for separation and recovery of hard constituents from sintered hard metals / E. M. Trent. – Publ. Dec. 2, 1946.
8. Панов В. С., Чувилин А. М., Фальковский В. А. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. – М.: МИСИС, 2004. – 464 с.
9. Биндер С. И., Каспарова Т. В., Зеликман А. Н. Регенерация твердых сплавов из кусковых отходов и неперетачиваемых пластин термоэкстракционным способом // Цветные металлы. – 1982. – № 3. – С. 92–94.
10. Upadhyaya G. S. Cemented tungsten carbide: production, properties, and testing. – Westwood, New Jersey: Noyes Publications, 1998. – 403 p.
11. Walraedt J. The cold stream process: a new powder production equipment // Powder Metall. Int. – 1970. – Vol. 2 – N. 3. – P. 24–27.
12. Федотьев А. М. Працездатність різальних пластин із порошків твердого сплаву, регенованих методом вібророзмелу: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Кіровоград, 2003. – 18 с.
13. Patent 3953194 USA, IPC B 22 F 1/00. Process for reclaiming cemented metal carbide / A. G. Hartline, III; J. A. Campbell; T. T. Magel. – Publ. Apr. 27, 1976.
14. Термохимический способ регенерации отходов твердых сплавов с применением метано-водородной газовой среды прецизионного состава / В. П. Бондаренко, Э. Г. Павлоцкая, Л. М. Мартынова, В. Ф. Мошкун // Прогрессивные методы и средства обеспечения качества изготовления деталей машин: Сб. тез. докл. науч.-техн. конф. – Н. Новгород, 1992. – С. 108 – 109.
15. Патент 2624 Україна, МПК<sup>5</sup> В 22 F 9/16, С 22 В 7/00. Спосіб переробки відходів вольфрамо-кобальтових твердих сплавів / В. П. Бондаренко, Е. Г. Павлоцька, Л. М. Мартинова та ін. – Опубл. 26.12.94, Бюл. № 5-І. – С. 3.85.
16. Бондаренко В. П., Павлоцкая Э. Г. Спекание вольфрамовых твердых сплавов в прецизионно контролируемой газовой среде. – К.: Наук. думка, 1995. – 204 с.
17. Бондаренко В. П., Мартынова Л. М., Павлоцкая Э. Г. Переработка сортированных кусковых отходов вольфрамовых твердых сплавов и изготовление элементов аппаратов высокого давления из переработанных отходов // Інструментальний світ. – 1998. – № 3. – С. 52–56.
18. Патент 70117А Україна, МПК<sup>7</sup> В 22 F 9/00, С 22 В 7/00. Спосіб переробки відходів металокерамічних твердих сплавів, що містять карбіди тугоплавких металів / В. Г. Каплуненко, О. В. Мірошніченко, М. К. Монастирьов, В. П. Бондаренко. – Опубл. 15.09.2004, Бюл. № 9. – С. 4.71.

Поступила 11.07.07.