

УДК 669.27/28:669.054.8

Г.А. Колобов ⁽¹⁾, зав. кафедрой, к.т.н., профессор
 С.А. Воденников ⁽¹⁾, первый проректор, д.т.н., профессор
 В.В. Павлов ⁽²⁾, гл. инженер, к.т.н.
 А.Г. Кириченко ⁽¹⁾, доцент, к.т.н.
 Ю.В. Мосейко ⁽¹⁾, доцент, к.п.н.
 К.А. Печерица ⁽³⁾, ген. директор
 А.В. Карпенко ⁽¹⁾, ассистент

ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ВОЛЬФРАМ- И МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИХ СТАЛЕЙ И СЛОЖНОЛЕГИРОВАННЫХ СПЛАВОВ

⁽¹⁾ Запорожская государственная инженерная академия,
⁽²⁾ Запорожский металлургический опытно-промышленный завод ГП «ГНИИП институт титана»
⁽³⁾ ООО «Титан Трейд», г. Запорожье

Виконано огляд технологій переробки відходів вольфрам- і молибденвмісних сталей та сплавів як вторинної сировини для витягання з неї вольфраму, молибдену та їх сполучень.

Ключові слова: вольфрам, молибден, відходи сталей і сплавів, переробка, витягання.

Выполнен обзор технологий переработки отходов вольфрам- и молибденсодержащих сталей и сплавов как вторичного сырья для извлечения из него вольфрама, молибдена и их соединений.

Ключевые слова: вольфрам, молибден, отходы сталей и сплавов, переработка, извлечение.

There is given review of technologies for processing of scrap of tungsten- and molybdenum containing steels and alloys as secondary raw materials for extraction from it tungsten, molybdenum and their compounds.

Keywords: tungsten, molybdenum, scrap of steels and alloys, processing, extraction.

Проблема переработки вольфрамсодержащих сталей имеет важное экономическое значение. На машиностроительных заводах стран СНГ только стружки быстрорежущих сталей накапливается тысячи тонн в год. При ее простой переплавке происходит значительная потеря (из-за угара) легирующих элементов. Для переработки отходов быстрорежущих сталей в виде стружки, обрезки, окалины, пыли и шламов от заточки стального инструмента предложены более рациональные технологии переработки, предусматривающие извлечение из отходов всех ценных компонентов. Эти технологии представлены в монографии [1], при написании которой было использовано большое количество оригинальных работ, приведенных в списке литературы книги. В данной статье ссылки на эти работы не повторяются.

Переработка на ферровольфрам. Сплавление отходов сталей с содой, селитрой или обработка горячим раствором $NaOH$ позволяют перевести вольфрам в вольфрамат натрия (Na_2WO_4). Из раствора Na_2WO_4 после очистки его от примесей осаждают искусственный шеелит $CaWO_4$, который используют в производстве ферровольфрама. Возможно и непосредственное использование окалины или стружки бы-

строрежущих сталей в шихте для производства ферросплавов.

Вольфрамсодержащие отходы могут быть переработаны в сталеплавильных агрегатах при подаче отходов непосредственно в реакционную зону. Интенсивное высокотемпературное дутье способствует образованию во всем объеме ванны однородной газошлакометаллической эмульсии. Полученный ферровольфрам, содержащий 12...30 % вольфрама, используют для легирования в статонных ковшах сталей ХВГ, ХВГС, 5ХНБ и ряда других, содержащих 0,4...0,8 % вольфрама.

Отходы стружки быстрорежущей стали, содержащие 24 % неметаллических материалов и 76 % металлов, в том числе 4,5 % W и 3,5 % Mo , подвергают магнитной сепарации. Полученную магнитную фракцию с добавкой известкового молока переплавляют в дуговой печи. Концентрат от магнитной сепарации более пригоден для металлургической переработки с целью извлечения вольфрама и молибдена, чем исходная стружка.

Из окалины, образующейся при термообработке или ковке специальных сталей, предлагается извлекать W , Mo , V , Ni , Co , Cr , Mn по схеме, предполагающей следующие начальные операции: измельчение окалины до фракции – 0,51 мм, смешивание с порошком алюминия (или серы) и нагрев смеси до начала экзотермической

реакции. По завершении реакции металл и шлак разделяют.

Метод *порошковой металлургии* предусматривает несколько операций (рис. 1). Вначале стружку быстрорежущей стали измельчают в шаровой мельнице в среде органической жидкости, которая интенсифицирует измельчение и частично предохраняет от окисления. В полученный порошок добавляют сажу в количестве, эквивалентном содержанию в нем кислорода. Порошки, содержащие до 0,3 % кислорода, восстанавливают в сухом водороде при температуре 600...700 °С. Затем порошки прессуют при давлении 687...981 МПа (7...10 т/см²) и спекают при температуре 1250 °С с удалением остаточного кислорода в виде СО. После спекания заготовка имеет относительную плотность на уровне 95 %, содержание кислорода - 0,001...0,0017 %, углерода - 0,74...0,8 %. Последующая горячая ковка спеченной заготовки ликвидирует остаточную пористость. На последней стадии из заготовки изготавливают инструмент и выполняют его термообработку. Стойкость инструмента, полученного из стружечных отходов этим способом, в 1,7...1,8 раза выше стойкости инструмента, изготовленного из литой стали, что объясняется меньшей величиной зерен сложных карбидов вольфрама и железа.

В присутствии твердых абразивных частиц порошка *TiC* или *NbC* процесс измельчения стружки ускоряется, а после спекания смеси получают композиционный материал промежуточного типа между быстрорежущими сталями и твердыми сплавами. При небольшом количестве добавляемых карбидов (5,0...7,5 об. %) сохраняется возможность горячейковки заготовок.

Подготовку стружки при переработке ее методом порошковой металлургии можно осуществлять различными способами. В одних случаях стружку измельчают в вихревой, шаровой или вибрационной мельнице, в других – из нее сразу прессуют брикеты холодным, а затем горячим динамическим прессованием. После холодного прессования порошка и спекания при температуре 1250...1300 °С заготовки имеют остаточную пористость 8...10 %, а после дополнительного горячего уплотнения при температуре 750 °С ее величина снижается до 2...3 %.

При *химическом способе* переработки стружки вольфрамсодержащей стали состава, %: 74...78 Fe; 12,5...14 W; ~ 1,0 Mo ее спекают с селитрой (*NaNO₃*) и содой (*Na₂CO₃*) в соотношении 1 : 0,6 : 0,2. Спек выщелачивают водой при температуре 80...90 °С и Т : Ж = 1 : 4.

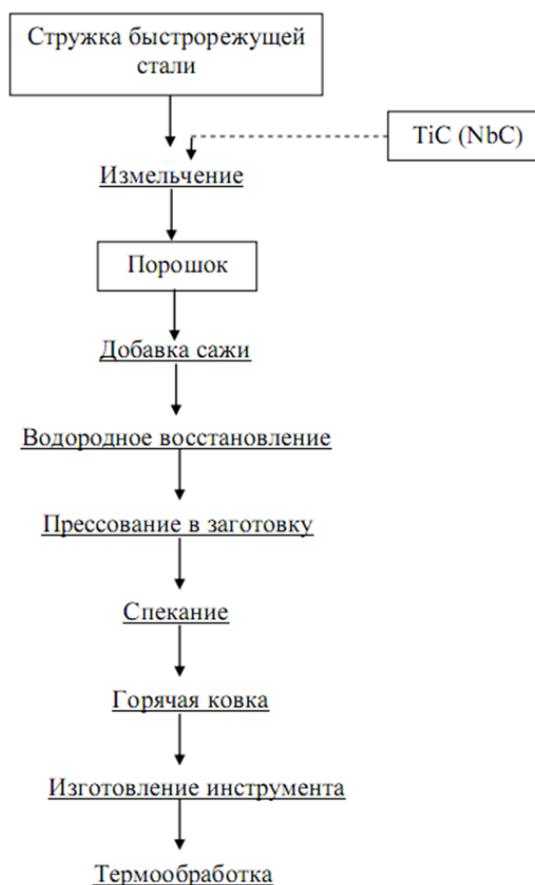


Рисунок 1 – Технологическая схема переработки стружки быстрорежущих сталей методом порошковой металлургии

Концентрация вольфрама в растворе составляет 16...20 г/л, извлечение – более 97 %; содержание вольфрама в кеке – 1...3 %. Полученный раствор упаривают и медленно охлаждают для выделения натриевой соли (потери вольфрама при этом не превышают 1,5 %). Осветленный раствор, содержащий, г/л: 70...80 W, 3...9 Mo, перерабатывают по обычной технологии на *H₂WO₄*. Технологическая схема данного способа представлена на рис. 2.

В основу другого способа переработки стружки вольфрамсодержащей стали положена технология получения *WO₃* из вольфрамовых концентратов. Для получения *Na₂WO₄* составляют шихту, содержащую, %: 55,6 стружки; 33,3 *NaNO₃*; 11,1 *Na₂CO₃*. Далее шихту спекают, полученный спек дробят и выщелачивают при отношении Т : Ж = 1 : 1 в течение 1 ч при температуре 80...90 °С, а полученную пульпу обрабатывают в шаровой мельнице до получения 45 % класса -100 мкм. После фильтрования пульпы раствор упаривают в течение 20 ч до получения концентрации по вольфраму 100 г/л. Извлечение вольфрама составило 93...94 %, а содержание вольфрама в фильтрате ~ 2 %.

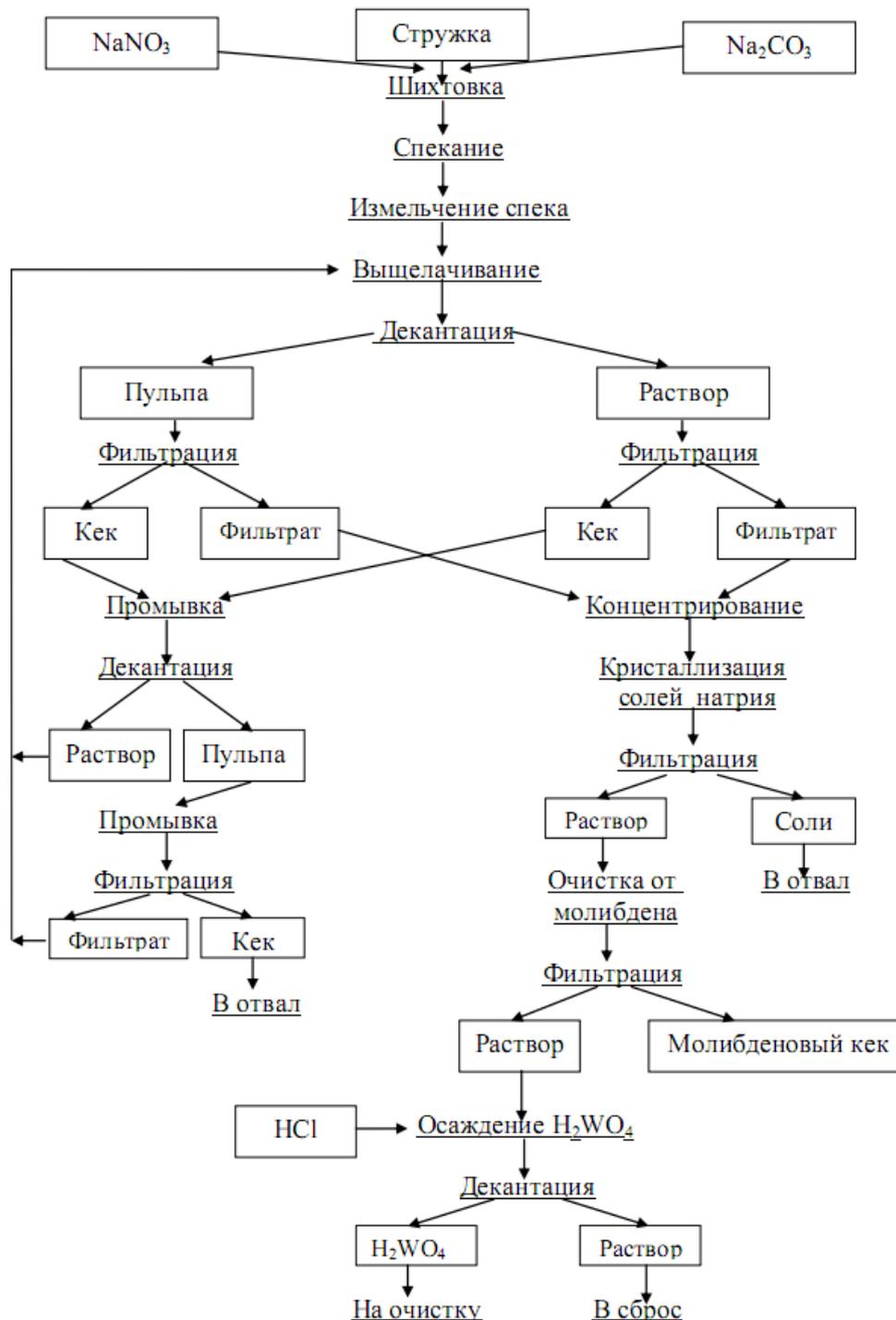


Рисунок 2 – Технологическая схема переработки стружки вольфрам-содержащих сталей химическим способом

Переработка шламов. Шлам, который образуется при шлифовании закаленной быстрорежущей стали марки Р6М5, представляет собой пастообразную массу, содержащую СОЖ, продукты износа абразивного инструмента (электрокорунд с керамической связкой) и частички стали (~30 мас. %). При переработке шлам предварительно обезвоживают в псевдоожиженном

слое в потоке горячего воздуха, а затем подвергают окислительному обжигу при температуре 800 °С в атмосфере кислорода. При этом происходит выгорание углерода из стали, полное окисление железа, вольфрама и молибдена, входящих в состав стали, и возгонка летучих оксидов вольфрама и молибдена. Максимальное извлечение вольфрама в оксиды составило 86 %, мо-

либдена – 98 % при температуре возгонки 1350 °С. При восстановлении возгонов в водороде при температуре 900 °С получают порошки с размером частиц 1...5 мкм, содержащие по ~50 % вольфрама и молибдена и небольшие количества ванадия, железа и хрома. Извлечение молибдена и вольфрама в металлические порошки составило 82...96 % и 65...80 %, соответственно. Такие порошки могут быть использованы при получении лигатур типа (*W,Mo*)C, применяемых в качестве основы твердых сплавов. При регенерации вольфрама из отходов шлифования (шламов) разделение силикатной и металлической фаз может быть осуществлено флотацией или на концентрационном столе.

Из низкосортных шламов, содержащих, %: 12...28 *WO*₃; 4,0 *Mn*; 3,2...4,2 *Ca*; 2,2...3,5 *As*; 1,3 *Fe*; 0,28...0,40 *Mo*, возможно получение гидрометаллургическим способом высокочистого ПВА. Способ включает двухстадийное выщелачивание в щелочной среде в противотоке. На первой стадии около 70 % вольфрама переходит в раствор. После удаления из раствора *Sn*, *Si*, *As*, *P* из него извлекают молибден методом жидкостной экстракции или сорбции. Выход вольфрама составляет 90 %.

Многостадийная технология, предназначенная для переработки шлифовального шлама состава, %: 78,67 *WC*; 10,13 *Co*; 1,68 *SiC*; прочие карбиды 6,8 включает следующие стадии:

- пиролиз при температуре 400 °С в течение 3 ч в атмосфере азота для удаления из шлама органики, масла и влаги;

- азотнокислородное выщелачивание связки (*Co*, *Fe*, *Ni*) при температуре 50 °С с 20 %-ным избытком *HNO*₃, Т : Ж = 1 : 5 (кг/л) в течение 5 ч при перемешивании; остаток содержит, %: 86,35 *W(WC)*; 2,95 *Co*; карбиды – на прежнем уровне;

- окислительный обжиг для перевода карбидов в оксиды при температуре 500 °С и подаче 60 л/ч воздуха в течение 3 ч;

- аммиачное выщелачивание *WO*₃ при температуре 70 °С, концентрации *NH*₄*OH* 6 %, Т:Ж = 1:5 (г/л) в течение 90 мин; полученный раствор паравольфрамата аммония упаривают, получая кристаллы (*NH*₄)₁₀·(*H*₂*W*₁₂*O*₄₂)·4*H*₂*O*, которые при прокалке при температуре 450 °С разлагаются, образуя *WO*₃ с содержанием примесей, млн⁻¹: 235 *Co*; 32 *Cr*; 18 *Nb*; 5 *Ta*. Выход триоксида вольфрама составил 88 %.

Отходы молибденсодержащих сталей и сложнолегированных сплавов являются одним из источников вторичного молибденового сырья. В одном варианте отходы *W-Mo-Ni* сплавов предлагается перерабатывать методом окисли-

тельного обжига с добавкой соды, что позволяет при выщелачивании огарка на 90 % извлечь молибден и вольфрам в водный раствор. Кек от выщелачивания, содержащий 35...40 % никеля, рекомендуется направлять на заводы по производству никеля.

В другом варианте для комплексной переработки отходов сложнолегированных сплавов и сталей применяют твердые окислители, в качестве которых предлагается использовать материалы с высоким содержанием оксидов железа и никеля. Результаты испытаний этой технологии показали высокое извлечение никеля из состава перерабатываемых отходов в ферроникель, а легирующих элементов (вольфрам, молибден, хром) – в шлак.

Как первый этап переработки лома суперсплавов на *Ni-Co-Cr* основе с добавками молибдена, вольфрама и ниобия можно рассматривать обработку его парами цинка. В результате такой обработки при температуре 800...1000 °С и продолжительности 8...12 ч (оптимально 900 °С и 12 ч) лом охрупчивается, что облегчает извлечение из него ценных компонентов после размола материала.

Для переработки стружки и шлифовальной пыли инструментальной стали, содержащей *Fe*, *Cr*, *Ni*, *Co*, *V*, *Mo*, *W* и частицы абразивов, предложена следующая технология. Стружку и пыли нагревают до температуры 200...400 °С для удаления масел, затем добавляют *CaCO*₃ в количестве 10...20 % от массы стружки, нагревают смесь до температуры 950...1100 °С и выдерживают при этой температуре 1...2 ч с последующим быстрым охлаждением в холодной воде. В процессе обжига легирующие металлы образуют оксиды и соли, диффундирующие к поверхности частиц, что облегчает их растворение при выщелачивании. Выщелачивают обожженный продукт 10 %-м раствором *Na*₂*CO*₃ при температуре 90 °С. Для увеличения извлечения металлов при выщелачивании рекомендуется повторно нагреть отделенный фильтрацией твердый остаток до температуры 1050 °С и обработать его раствором *Na*₂*CO*₃.

Более эффективным является автоклавное выщелачивание при температуре 150 °С и давлении 1 МПа (10 бар). Так, в результате двукратного автоклавного выщелачивания шлифовальной пыли в раствор было извлечено, %: 100 *Mo*, 100 *V* и 95 *W*. При последующем выщелачивании остатка 15 %-ной соляной кислотой в раствор было извлечено 93 % никеля и 90 % кобальта.

Для извлечения молибдена из отходов высоколегированной стали, содержащей ≥ 20 % никеля и/или кобальта и молибдена, предлагается метод окисления и абсорбции молибдена в шлак, состоящий из двойного оксида. Сущность метода заключается в том, что в расплав стали добавляют флюс в количестве, обеспечивающем образование шлака, состоящего из основного оксида (щелочного или щелочно-земельного металла) и кислотного оксида (Al_2O_3 или SiO_2). Сталь в присутствии твердого окислителя и/или кислорода (или газа, обогащенного кислородом) нагревают до температуры 1400...1500 °С. Молибден при этом переходит в шлак в составе оксидов, содержащих, %: $< 1,0 Co$; $< 1,0 C$; $< 0,1 P$, Mn , Si каждого и $< 0,02 O_2$.

При переработке смешанных отходов жаропрочных молибденсодержащих сплавов их после обезжиривания обрабатывают разбавленной соляной кислотой с продувкой пульпы кислородом (или хлором) для поддержания окислительного потенциала раствора на высоком уровне. Начальная температура выщелачивания составляет 70...80 °С, в ходе растворения отходов в результате экзотермического эффекта она повышается до 90...105 °С. После выщелачивания осветленный раствор, содержащий 150...350 г/л суммы хлоридов $FeCl_3$, $MoCl_5$, $CoCl_2$, $CrCl_3$ и $NiCl_2$, подвергают жидкостной экстракции рас-

вором четвертичного амина в керосине, извлекаемая в органическую фазу (ОФ) кобальт, железо и молибден. На первой ступени из ОФ при pH = 2 соляной кислотой реэкстрагируют в водный раствор кобальт, который затем извлекают из него электролизом. Затем из ОФ водой реэкстрагируют $FeCl_3$, а на третьей ступени раствором соды – молибден. Из водного раствора при помощи NH_4Cl осаждают MoO_3 , а ОФ обрабатывают концентрированной соляной кислотой, регенерируя реагент для жидкостной экстракции. В водном растворе после экстракции из него кобальта, железа и молибдена добавкой H_2O_2 окисляют ионы Cr^{3+} до Cr^{6+} . Затем из водного раствора осаждают $NiCO_3$ и после осветления кристаллизуют $Na_2Cr_2O_7$.

Заключение. Отходы вольфрамсодержащих и специальных сталей и сплавов могут быть переработаны на ферровольфрам и порошки. При химическом способе переработки стружки и шлифовальных шламов получают вольфрамовую кислоту, ПВА и вольфрамовый ангидрид. Для извлечения вольфрама и молибдена из отходов суперсплавов их подвергают окислительному отжигу или обработке парами цинка. Гидрометаллургический способ переработки отходов сложнолегированных молибденсодержащих сплавов позволяет извлечь из них все ценные компоненты в виде химических соединений.

Бібліографічний список

1. Колобов, Г. А. Вторичные редкие металлы (тугоплавкие, редкоземельные, радиоактивные) [Текст] : монография / Г. А. Колобов. – Запорожье : ЗГИА, 2016. – 244 с. – Библиогр.: с. 215-244. – 300 экз. – ISBN 978-617-685-020-5.

Стаття надійшла до редакції 14.04.2016 р.
Рецензент, проф. А.Г. Мнухін

Текст даної статті знаходиться на сайті ЗДІА в розділі Наука
<http://www.zgia.zp.ua>