

УДК 658.567

Чайка Т.В., Дербасова Н.М. к.т.н., Гавриш В.М. к.т.н. доц.

Севастопольский национальный университет ядерной энергии и промышленности, г. Севастополь, Украина

## ИССЛЕДОВАНИЯ РАЗДЕЛЕНИЯ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА И КОБАЛЬТА В РЕЗУЛЬТАТЕ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ВОЛЬФРАМКОБАЛЬТОВЫХ ОТХОДОВ

Chaika T., Derbasova N., Gavrish V.

Sevastopol National University of Nuclear Energy and Industry, Sevastopol, Ukraine

### RESEARCH DIVISION OF TUNGSTEN CARBIDE AND COBALT AS A RESULT OF MICROBIOLOGICAL WASTE DESTRUCTION OF TUNGSTENCOBALT WASTE

*Предложен метод микробиологической деструкции твердосплавных вольфрамкобальтовых отходов производства, суть которого заключается в селективном растворении металлов в кислой среде бактериальным раствором трехвалентного сульфата железа, выполняющего функции диспергирующей жидкости, растворителя, окислителя, а также являющейся средой обитания автотрофных тионовых бактерий *Thiobacillus ferrooxidans*, с последующим выделением основных компонентов сплава – карбида вольфрама в нерастворимый осадок и переводом кобальта в раствор.*

*Ключевые слова:* микробиологическая деструкция, твердосплавные отходы, кобальт, карбид вольфрама, нанопорошок

#### Введение

Одной из актуальных проблем для многих стран является наличие больших количеств твердосплавных отходов промышленности, которые являются ценным вторичным сырьем, содержащим металлы – вольфрам, титан, тантал, кобальт, никель и др. Украина, как известно, не обладает значительными природными ресурсами, содержащими данные металлы, поэтому важным вопросом частичного покрытия дефицита являются твердосплавные отходы, в частности сплавы на основе карбида вольфрама с кобальтовой или кобальт–никелевой связующей составляющей, переработка которых позволяет решить две проблемы: экологическую – утилизацию отходов, и сырьевую – производство дефицитных металлов.

Проблема переработки твердых сплавов заключается в отсутствии экологически безопасных, ресурсосберегающих способов, так как существующие традиционные методы (гидрометаллургические, пирометаллургические, механические и др.) сопровождаются образованием экологически опасных отходов, высокотемпературных выбросов в окружающую среду и сложной технологической схемой.

Одним из возможных путей решения данной проблемы является использование микробиологического метода переработки твердосплавных отходов, который основан на использовании жизнедеятельности железоокисляющих бактерий *Thiobacillus ferrooxidans* (*T. ferrooxidans*) и реализуется с использованием минимального технологического оборудования, относительно малыми эксплуатационными расходами и обеспечением экологической безопасности.

#### Постановка цели и задач научного исследования

Целью исследования является описание микробиологического метода переработки твердосплавных вольфрамкобальтовых отходов с получением на выходе компонентов сплава – карбида вольфрама и кобальта.

Для достижения поставленной цели необходимо решить ряд задач:

- рассмотреть метод микробиологической деструкции, как способ переработки вольфрамкобальтовых отходов;
- разработать методику проведения эксперимента;
- сравнить методы разделения железа и кобальта водным раствором аммиака и фторидом железа;
- исследовать полученные порошки карбида вольфрама и кобальта.

#### Описание эксперимента

Эксперимент проводили в 3 этапа.

1 этап – подготовительный. На данном этапе осуществлялась наработка бактериального раствора трехвалентного сульфата железа (табл.1), выполняющего функции диспергирующей жидкости, растворителя, окислителя, а также являющейся средой обитания автотрофных тионовых бактерий *T. ferrooxidans*, способных

активизировать окисление железа (II) в кислой среде и использовать освобождающуюся при этом энергию для построения биомассы.

Таблица 1

**Элементный состав исходного рабочего раствора**

Элемент	S	Cr	Fe	Cu	Zn
Содержание, %	24.802	0.311	73.880	0.438	0.569

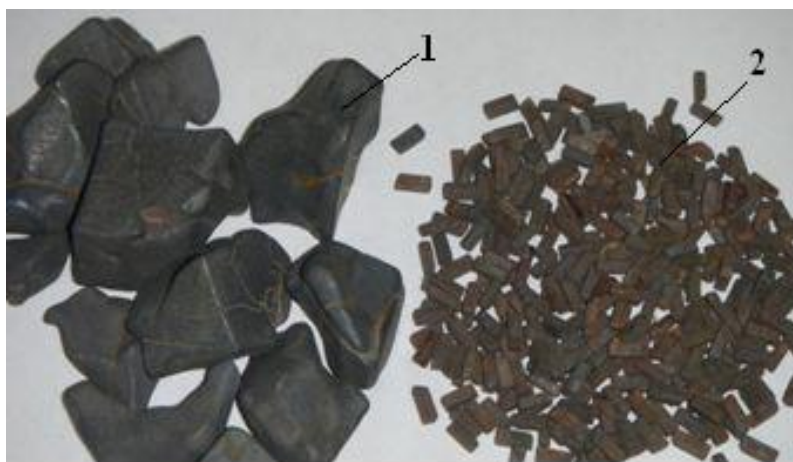
2 этап – бактериальное выщелачивание. В качестве перерабатываемого сырья использовали твердосплавные отходы производства (рис. 1), состоящие из карбида вольфрама и связующего компонента кобальта (напайки резцов) и кобальт-никель (валцы прокатных станов). Раствор для биологического выщелачивания и вольфрамсодержащие изделия разных элементных составов (табл. 2), форм, размеров в объемном соотношении жидкой фазы к твердой 1 : 1 загружали в экспериментальную установку [1], где одновременно происходили следующие процессы:

- бактериальное окисление сплава ассоциацией тионовых бактерий;
- химическое окисление связующего компонента сплава ионами трехвалентного железа;
- электрохимическое растворение металлов;
- измельчение сплава истиранием, за счет непрерывных хаотических соударений при постоянном перемешивании.

Таблица 2

**Элементный состав исходного перерабатываемого сырья**

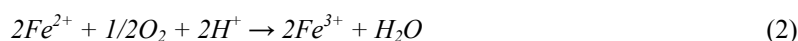
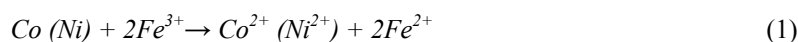
Элемент	Si	S	Ca	Fe	Co	Ni	Cu	W
1. Валцы прокатных станов Содержание, %	4.383	0.237	0.162	0.146	4.477	3.808	0.511	86.276
2. Напайки резцов Содержание, %	0.982	–	–	0.193	16.377	–	–	82.448

**Рис. 1. Фото перерабатываемого сырья**

- 1 – вольфрамсодержащие образцы валцов прокатных станов;  
2 – вольфрамсодержащие образцы напайки резцов токарных и фрезерных станков**

Работоспособность рабочего раствора определяли по концентрации трехвалентного железа  $C_{Fe^{3+}} > 4$  г/л и значении водородного показателя  $pH < 4$ . Поддержание  $pH$  на данном уровне обусловлено необходимым условием развития жизнедеятельности бактерий (оптимум  $pH$  1,8 – 3,5) [2] и активным выпадением в осадок трехвалентного железа при  $pH > 4,0$ . В случае превышения показателей, рабочий раствор с восстановленным в результате окислительно–восстановительных реакций двухвалентным железом, направляли на систему ферментеров, для регенерации  $Fe^{3+}$  железобактериями.

Механизм микробиологической деструкции окончательно не установлен. Предположительно данный способ является двухступенчатым процессом, включающий два сосуществующих механизма (непрямой и контактный), эффективность каждого из них зависит от степени прикрепления клеток и концентрации железобактерий *T. ferrooxidans* в растворе. На первой стадии окисление происходит с помощью микроорганизмов, прикрепившихся к твердой поверхности сплава, посредством контактного механизма. На второй стадии основным фактором растворения сплава является непрямой механизм с помощью  $Fe^{3+}$  (1) регенерируемого микроорганизмами в растворе (2) [7].



3 етап – виділення компонентів сплаву. Осадок, отриманий після вищелачивання, промивали способом декантатії. Висушили при температурі 85 °С. Елементний склад отриманого порошку досліджували рентгено-флуоресцентним методом аналізу на установці Elvax light (табл.3).

Таблиця 3

Елементний склад осаду

Елемент	Si	Zn	S	Cu	Fe	Co	W
Інтенсивність	4699	2933	223	1401	3031	714	388765
Содержание, %	2.245	0.738	0.185	0.252	0.996	0.189	95.395

Представлені дані показали наявність в досліджуваному осадку 95,4 % вольфраму. Отриманий матеріал додатково досліджували на дифрактометрі ДРОН-4-07 в Інституті прикладної фізики НАН України г. Суми. Дослідження фазового аналізу порошку показали наявність переважно гексагонального карбіда вольфраму. Фракційний розмір лежить в межах 7 нм – 1,5 мкм, причому масовий пік 200 – 500 нм [3].

Кобальт (кобальт-нікель), який є зв'язуючим речовиною в сплаві, в результаті експерименту, окисляється, переходить в рідку фазу (табл. 4).

Таблиця 4

Елементний склад отриманого розчину

Елемент	Zn	Ca	W	Ni	Fe	S	Co
Інтенсивність	561	565	2160	11057	14554	15188	61942
Содержание, %	0.589	0.712	2.959	8.093	13.773	22.790	51.084

Наявність в розчині заліза і сірки обумовлено складом вихідного робочого розчину, інші домішки є окисленими компонентами перероблюваного сировини.

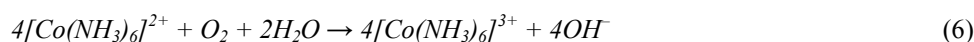
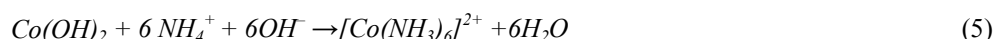
Для виділення кобальту (нікелю) необхідно попередньо очистити розчин від сульфата заліза. Виділення заліза проводили двома методами.

*Метод № 1.* Гідролітичне осаження заліза водним розчином аміаку.

Даний метод є одним з найбільш поширених, доступних і дешевих способів очищення розчину. Виділення заліза (предварительно окисленого) здійснювали додаванням водного розчину аміаку при рН 4,0, 5,0 і надлишку рН 11,0. Значення рН 4,0 і 5,0 були вибрані в тому, що при даних значеннях осаждается тривалентне залізо і виключається соосаження кобальту. В результаті кобальт залишається в розчині, а залізо випадає в осадок у вигляді нерозчинного гідроксида  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (3), який відділяли отстаюванням і фільтрацією.



При додаванні до розчину надлишку розчину аміаку (рН 11), випадає осадок  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (3) і  $\text{Co}(\text{OH})_2$  (4), при цьому утворюється внаслідок гідроксид кобальту розчиняється в надлишковій кількості аміаку, утворюючи комплексний іон гексамінікобальту (II) блідно-жовтого кольору  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  (5), який окисляється повітрям в вишнево-червону розчиняемую соль  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  (6) [4], гідроксид заліза залишається в осадку (табл. 5):



Аналогічні реакції протікають з нікелем, який входить в склад зв'язки кобальт-нікель. В зв'язі з тим, що вміст Ni в розчині значно менше вмісту Co (табл.4), то його розглядали тільки як домішку, супутуючу кобальту.

Таблиця 5

**Элементный состав осадка полученного при осаждении железа избытком водного раствора аммиака**

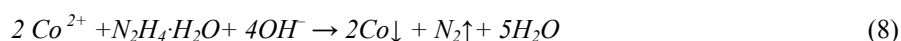
Элемент	Zn	Ca	Ni	S	Fe	Co
Интенсивность	1104	1648	25788	42407	281301	370967
Содержание, %	0.222	0.279	4.512	11.947	38.443	44.597

*Метод № 2* Осаждение фторидом натрия.

Отделение железа (предварительно окисленного) от кобальта фторидом натрия NaF (7) основано на образовании плотного кристаллического осадка  $\text{NaF} \cdot 2\text{FeF}_3$ , занимающего небольшой объем и мало склонного к адсорбции содержащихся в растворе веществ [5]. Осадок отделяли отстаиванием и фильтрацией.



После выделения железа, рассмотренными выше методами, кобальт (никель) восстанавливали гидразин гидратом в щелочной среде [6].



Выбор данного восстановителя обусловлен образованием в ходе реакции в качестве побочных продуктов только газообразного азота, в результате чего снижается содержание примесей в полученных порошках (табл.6).

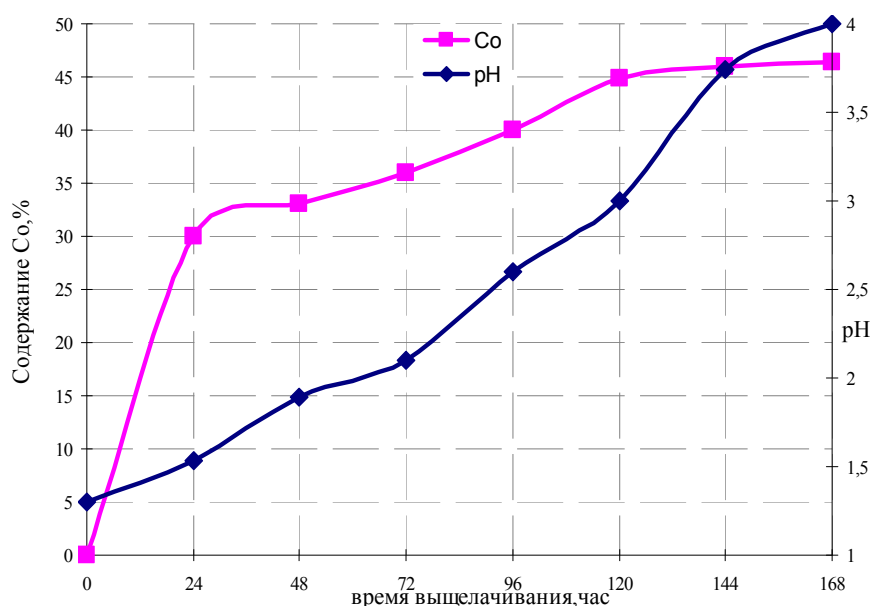
Таблиця 6

**Элементный состав порошков кобальта**

Содержание, %	Метод № 1			Метод № 2
	pH= 4,0	pH= 5,0	pH= 11	
Co	70.089	87.831	89.843	80.098
Ni	7.741	8.555	6.635	3.409
Fe	1.561	0,06	0,02	1.373
S	20.609	3.554	3.502	15.120

**Анализ результатов эксперимента**

Результаты эксперимента (этап 2) за 7 суток непрерывной работы показывают, что максимальное извлечение кобальта при выщелачивании биологическим раствором, происходило в первые 24 часа (рис. 2) при pH 1,5–3,0, далее наблюдается замедление скорости выщелачивания. Это связано с тем, что данный диапазон значений водородного показателя является оптимальным для развития жизнедеятельности бактерий [2].



**Рис. 2.** Динамика изменения выщелачивания кобальта в раствор и водородного показателя от продолжительности бактериального воздействия

Анализ экспериментальных данных (этап 3) приведенных в табл. 6 показывает, что основным недостатком осаждения железа фторидом натрия является относительно высокое содержание в восстановленном порошке примесей Fe (1,27 %) и S (15,1 %), а также данный реагент имеет сравнительно высокую стоимость (цена фторида натрия на порядок выше аммиака), что повышает себестоимость получаемых конечных продуктов.

Представленные на рис. 3 элементные составы восстановленных порошков кобальта предварительно отделенных от железа аммиаком при различных pH осаждения выявил, что при pH 4,0 в порошке содержится 1,5 % железа, что свидетельствует о недостаточно полном осаждении. При pH 4,5 в восстановленном порошке кобальта практически отсутствуют примеси железа, что говорит о полном переходе его осадок.

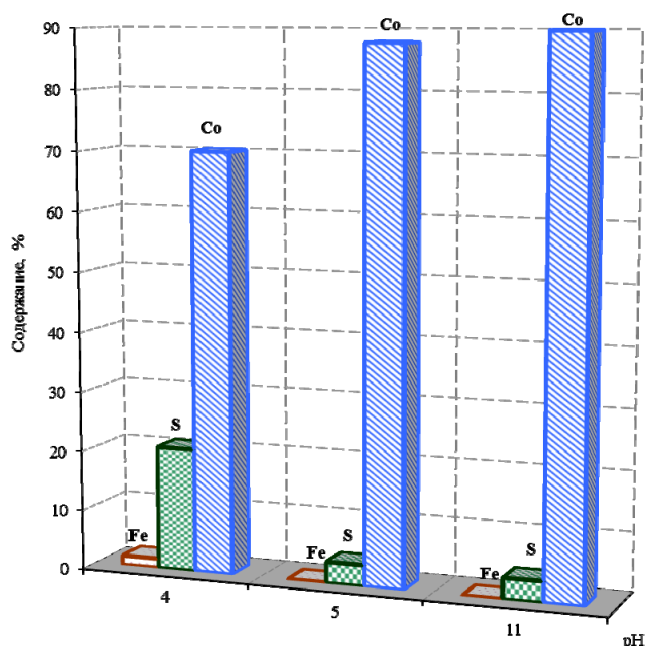


Рис. 3. Элементный состав восстановленных порошков кобальта предварительно отделенных от железа аммиаком в зависимости от pH осаждения

Результаты, представленные на рис. 3 показывают, что при осаждении железа избытком аммиака (pH 11) достигнуто практически полное выделение железа из раствора, но данный метод имеет следующие существенные недостатки: большой расход реагента, что экономически не выгодно, и в осадке с гидроксидом железа (III) преобладает кобальт (табл. 5), что предполагает большие потери металла при внедрении в технологический цикл. Это объясняется тем, что при добавлении избыточного раствора аммиака растворение кобальта происходит не полностью.

Таким образом, оптимальным методом осаждения железа из раствора является его выделение водным раствором аммиака при значении водородного показателя pH 5,0.

### Выводы

Рассмотрен метод микробиологической деструкции как способ переработки вольфрамкобальтовых отходов с получением на выходе компонентов сплава – карбида вольфрама и кобальта, что открывает возможность не только снизить себестоимость переработки твердых сплавов, но и значительно увеличить сырьевые ресурсы за счёт отходов производства.

Разработана методика эксперимента, состоящая из трех этапов: подготовительный, бактериальное выщелачивание и выделение ценных компонентов перерабатываемого сплава. На основании результатов исследования установлено, что наиболее эффективным и экономически выгодным способом отделения железа от кобальта является способ осаждения аммиаком при оптимальном значении водородного показателя pH 5,0. Полученные порошки исследованы рентгено–структурным экспресс анализом на спектрометре Elvax light. Чистота полученных порошков: карбида вольфрама – 95,2 %, кобальта – 89,8 %.

Таким образом, результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод об эффективности применения микробиологического метода для рециклинга твердосплавных отходов и производства наноматериалов

**Анотація.** Запропоновано метод мікробіологічної деструкції твердосплавних вольфрамкобальтових відходів виробництва, суть якого полягає у селективному розчиненні металів в кислому середовищі бактеріальним розчином тривалентного феруму, що виконує функції диспергуючої рідини, розчинника, окислювача, а також є середовищем існування автотрофних тїонових бактерій *Thiobacillus ferrooxidans*, з подальшим виділенням основних компонентів сплаву - карбїду вольфраму в нерозчинний осад і перекладом кобальту в розчин.

**Ключові слова:** мікробіологічна деструкція, твердосплавні відходи, кобальт, карбїд вольфраму, нанопорошок

**Abstract. Purpose.** Description of the method of processing hard alloy tungsten-cobalt waste to produce output alloy components - tungsten carbide and cobalt.

**Design/methodology/approach.** Method for processing of waste solid carbide alloys by a method of microbiological degradation is selective dissolution of metals in the acidic environment at  $pH < 4$  bacterial solution of ferric sulfate performs the functions of the dispersive liquid, solvent, oxidizer, and which is the habitat of autotrophic bacteria *Thiobacillus ferrooxidans* with the transition tungsten carbide within the insoluble precipitate and translation of a binder in a solution. Cobalt restored to metal hydrazine facial hydrate, preliminary having besieged iron water solution of ammonia at  $pH 5.0$ .

**Findings.** Microbiological method of processing tungsten-cobalt waste to produce output tungsten carbide and cobalt opens the possibility not only to reduce the cost of obtaining metals and increase raw material resources at the expense of production wastes. Developed experimental technique, consisting of three stages. The purity of the obtained powder cobalt - 89,8 %, tungsten carbide - 95,2 %, and its fractional dimension is within 7 nm - 1.5  $\mu m$ .

**Originality/value.** The considered method can be widely used for recycling tungsten-cobalt waste and production of nanomaterials.

**Keywords:** microbiological degradation, carbide waste, cobalt, tungsten carbide, nanopowder

#### Библиографический список использованной литературы

1. Чайка Т.В. Переработка твердосплавных изделий методом биологического выщелачивания / Т.В. Чайка, Н.М. Дербасова // 36. наук. пр. СТУЯЕтаП. – Севастополь: СТУЯЭиП, 2012. – Вып. 4 (44). – С.194 – 200.
2. Аркадьева З.А. Промышленная микробиология: учеб пособие / З.А. Аркадьева, А.М. Безбородов, И.Н. Блохина; под ред. Н. С. Егорова – М.: Высшая школа, 1989. – 688 с.
3. Баранов Г.А. Исследование свойств нанопорошков карбида вольфрама, полученных из отходов вольфрамкобальтовой группы ВК путем бактериального выщелачивания / [Г.А. Баранов, М.В. Гавриш, С.Н. Данильченко и др.] // 36. наук. пр. СТУЯЕтаП. – Севастополь: СТУЯЭиП, 2012. – Вып. 2 (42). – С. 88 – 94.
4. Лабораторный практикум по аналитической химии: учебное пособие / Л.В. Касицкая, А.Н.Павлова, Т.В. Лапова. Томск : Изд-во Том. гос. архит.– строит. ун-та, 2006. – 82 с.
5. Пятницкий И.В. Аналитическая химия кобальта Монография. Москва, Наука, 1965. – 261 с.
6. Preparation of mono-disperse Ni powders via the reduction of hydrazine complexes: The effect of source materials and impurities // Kang-Min Kim, Jong-Heun Lee, Seon-Mi Yoon, Hyun-Chul Lee, Yong-Kyun Lee, Jae-Young Choi. Electroceramics, 2006, Volume 17, Issue 2-4, P. 339–343.
7. Кузякина Т.И. Биотехнология извлечения металлов из сульфидных руд / Т.И. Кузякина, Т.С. Хайнасова, О.О. Левенец // Вестник КРАУНЦ. Науки о земле.– Петропавловск–Камчатский, 2008. – Вып. 12. – № 2. – С. 76–86.

#### References

1. Chayka T.V., Derbasova N.M. Processing of hard-alloy products by biological leaching. Collection of scientific works SNUNEI. Sevastopol: SNUNEI, 2012. Vol. 4 (44). P.194 - 200.
2. Arkadiev Z.A., Bezborodov A. M., Blokhin I.N.; Ed. by N. S. Egorova. Industrial Microbiology: teaching aid. Moscow: Vysshaya SHKOLA, 1989. 688 p.
3. Baranov G. A., Gavrish M.V., Danilchenko S.N. Study of the properties of tungsten carbide powders, obtained from wastes of tungsten-cobalt group VK by bacterial leaching. Collection of scientific works SNUNEI. Sevastopol: SNUNEI, 2012. Vol. 2 (42). P.88 - 94.
4. Kasitskya L.V., Pavlova A.H., Lapova T.V. Laboratory of analytical chemistry. Tomsk: Izd. state architect. builds. University, 2006. 82 p.
5. Pyatnitsky I.V. Analytical chemistry of cobalt Monograph. Moscow, Nauka, 1965. 261 p.
6. Kang-Min Kim, Jong-Heun Lee Seon-Mi Yoon, Hyun-Chul Lee, Yong-Kyun Lee, Jae-Young Choi. Preparation of mono-disperse Ni powders via the reduction of hydrazine complexes: The effect of source materials and impurities. Electroceramics, 2006, Volume 17, Issue 2-4, P. 339-343.
7. Kuzyakina T.I., Haynasova I.E., Levenets O. O. Biotechnology of extraction of metals from sulfide ores. Vestnik KRAUNC. Of earth science. Petropavlovsk-Kamchatsky, 2008. Vol. 12. No. 2. P. 76-86.

Подана до редакції 27.09.2013