

УДК 621.35:621.762.2:669.054.8

ЗАЙЧЕНКО В. Н., ФОМАНЮК С. С., КРАСНОВ Ю.С., КОЛБАСОВ Г. Я.

### **ИЗВЛЕЧЕНИЕ ВОЛЬФРАМА И КОБАЛЬТА ИЗ ОТХОДОВ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ**

*Исследован электрохимический процесс и разработан способ извлечения вольфрама и кобальта из отходов широко используемых в металлообрабатывающей промышленности твёрдых сплавов содержащих карбид вольфрама и кобальт. Способ прост в использовании позволяет извлекать вольфрам и кобальт в одну стадию является безотходным и не загрязняет окружающую среду тяжелыми металлами. Получаемые продукты: вольфрамовая кислота, порошки вольфрама и кобальт обладают повышенной чистотой и могут быть использованы вторично при производстве твердых сплавов.*

**Ключевые слова:** вольфрам, кобальт, твердые сплавы, электролиз.

*Досліджено електрохімічний процес і розроблений спосіб вилучення вольфраму і кобальту з відходів широко використовуваних у металообробній промисловості твердих сплавів на основі карбіду вольфраму і кобальту. Спосіб простий у використанні дозволяє вилучати вольфрам і кобальт в одну стадію являється безвідходним і не забруднює навколишнє середовище важкими металами. Одержувані продукти: вольфрамова кислота, порошки вольфраму та кобальту мають підвищену чистоту і можуть бути використані вдруге при виробництві твердих сплавів.*

**Ключові слова:** вольфрам, кобальт, тверді сплави, електроліз

*The electrochemical process has been investigated, and a method for the recovery of tungsten and cobalt from wastes of hard alloys, which are widely used in metal-working industry, containing tungsten carbide and cobalt, has been developed. The method is simple, enables the recovery of tungsten and cobalt in one stage, is wasteless and does not pollute the environment with heavy metals. Product that are obtain: tungstic acid, tungsten and cobalt powders, which have high purity and can be used repeatedly in the fabrication of hard alloys.*

**Key words:** tungsten, cobalt, hard alloys, electrolysis.

#### **Введение**

Из всех известных технологических процессов по переработке вторичного вольфрамо-кобальтового сырья [1-4] наиболее рациональными являются электрохимические [5-9], поскольку они наиболее просты в исполнении, легко управляемы путём изменения входных параметров и позволяют получать полупродукты и продукты высокой степени чистоты с широким спектром физико-химических и технологических свойств.

Использование растворов серной и соляной кислот и их смеси в качестве электролитов позволяет получать в одну стадию в осадке вольфрамовую кислоту и соответствующие соли кобальта в растворе или металлический кобальт на катоде [6-9]. Однако, в настоящее время предъявляются повышенные требования к чистоте порошков вольфрама и кобальта по натрию, хлору и сере и другим примесям и поэтому присутствие этих элементов в растворе нежелательно, так как они трудно отмываются от дисперсных осадков и в итоге их загрязняют, снижая качество, а следовательно, и стоимость порошков. В связи с этим представляет научный и практический интерес изучение процесса электрохимического растворения сплавов марок ВК в растворе азотной кислоты. Выбор такой рабочей среды оправдан тем, что эффективность процесса анодного

растворения твердых сплавов увеличивается в ряду  $H_2SO_4 - HCl - HNO_3$  [6], благодаря окислительной способности азотной кислоты.

Кроме того ионы  $NO_3^-$  легче отмываются от дисперсных осадков, чем  $Cl^-$  и  $SO_4^{2-}$ , а при термическом отжиге удаляются в виде оксидов азота. Поэтому, как мы полагаем, получаемые по этой технологии порошки W и Co будут обладать повышенной степенью чистоты.

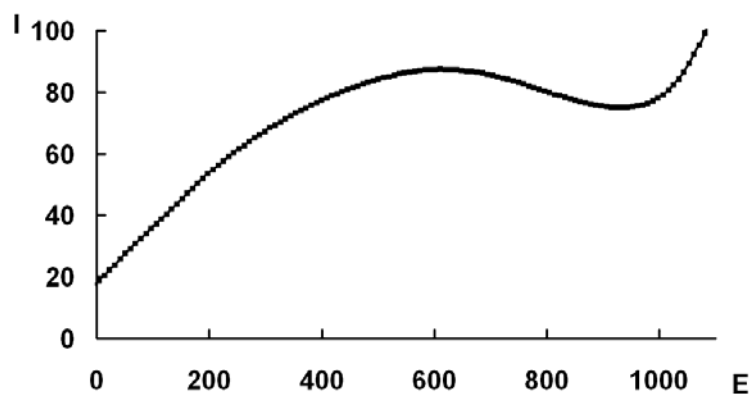
Целью настоящей работы является изучение и разработка простого безотходного и экологически безопасного электрохимического способа регенерации вольфрама и кобальта из вторичных твердых сплавов с получением порошков вольфрама и кобальта повышенной степени чистоты.

### **Методика экспериментов**

Для изучения процесса анодного растворения твердых сплавов марок ВК содержащих карбид вольфрама WC и кобальт, использовали электролизёр из винипласта высотой 100 и сечением 60 на 70 мм и стандартную электрохимическую ячейку. Запись поляризационных кривых осуществляли с помощью потенциостата типа EP-21 в комбинации с персональным компьютером. Электролитом служил (10 – 12)%-ный раствор азотной кислоты квалификации ч.д.а., обладающий достаточно высокой электропроводимостью, равной (49 – 57)  $Om^{-1}m^{-1}$  при 25 °С. Использование более концентрированных растворов нецелесообразно в силу её агрессивности. Анодом являлся вторичный твердый сплав марок ВК; в случае кусковых отходов их помещали в перфорированный карман из титана. В качестве катодов изучили такие материалы как титан, вольфрам и нержавеющую сталь марки 1X18H10T, с целью определения их стойкости в среде 10%-ной  $HNO_3$  при катодной поляризации и возможности стимулирования или ингибирования электродных реакций разряда кобальта и водорода. Температурный режим поддерживали с помощью циркуляционного ультратермостата типа U 4. Электродом сравнения являлся насыщенный хлоридсеребряный электрод. Для химического анализа продуктов электродных реакций использовали спектральный и атомно-абсорбционный анализ на спектрофотометре SP-9 фирмы Pye Unicam Ltd.

### **Результаты исследований и их обсуждение.**

Вначале были выполнены качественные опыты в упомянутом электролизёре. В качестве перерабатываемого материала использовали твердые сплавы марок ВК-6 и ВК-15 как индивидуально, так и в контакте с титаном. Последний выбран в качестве токоподвода с учётом его химической стойкости. Известно, что титан при анодной поляризации в кислой среде, являясь вентильным металлом “запирается” и не пропускает ток. Однако, в контакте с другими металлами под зеркалом электролита этого не наблюдается и электродная система ведёт себя как обычная. При пропускании тока через электролизёр силой (1-5) А, что соответствует плотности тока на аноде (3,5 – 17,7)  $A/dm^2$ , напряжение на ячейке при температуре (20 ± 0,2) °С составляло (2,5 – 4,5)В. При этом на аноде визуально наблюдается образование порошка жёлтого цвета, оседающего на дно электролизёра и газовыделение, на катоде – обильное газовыделение. На аноде из твердого сплава по мере протекания электролиза образуется желтый слой, состоящий из мелкодисперсного  $WO_3$ , осыпающийся на дно электролизёра, чему способствует газовыделение. Кобальт, выполняющий роль связки в твердом сплаве, при анодной поляризации растворяется и накапливается в растворе, о чём свидетельствует изменение цвета от розового до бордового. На катоде в условиях проведения электролиза он практически не осаждается. Для выявления механизма электродных процессов далее были сняты анодная и катодные поляризационные кривые в потенциостатическом режиме при скорости развертки 10 мВ/с. Анодом служил твердый сплав марки ВК-15, катодами – вольфрам, титан и нержавеющая сталь марки 1X18H10T.

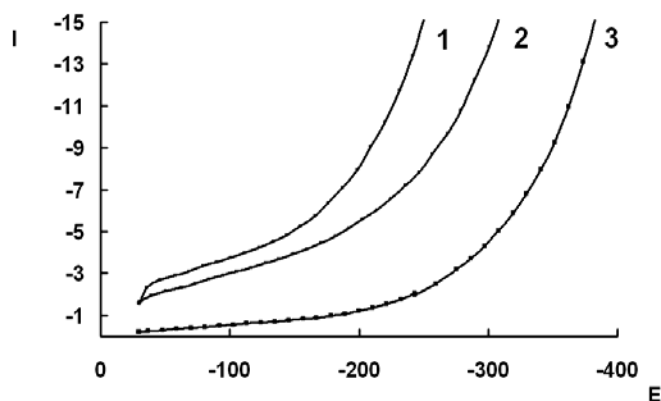


**Рис. 1.** Зависимость анодного тока  $I$  (мА) от потенциала  $E$  (мВ) отн. Ag/AgCl электрода из твёрдого сплава BK-15 в 10%-ном растворе  $HNO_3$ .

На рис. 1 представлена типичная хорошо воспроизводимая анодная кривая. Анодный процесс растворения карбида вольфрама с кобальтом протекает с ограничением, о чём свидетельствует наличие предельного тока. Это ограничение связано с образованием на поверхности анода слоя  $WO_3$  и экранированием части поверхности, т.е. с затруднением удаления продукта анодного окисления вольфрама из зоны реакции. Спад тока в области потенциалов (800-1000) мВ объясняется ростом толщины этого слоя. При потенциалах выше 1000 мВ начинает интенсивно выделяться кислород, пузырьки которого способствуют удалению  $WO_3$  с поверхности анода.

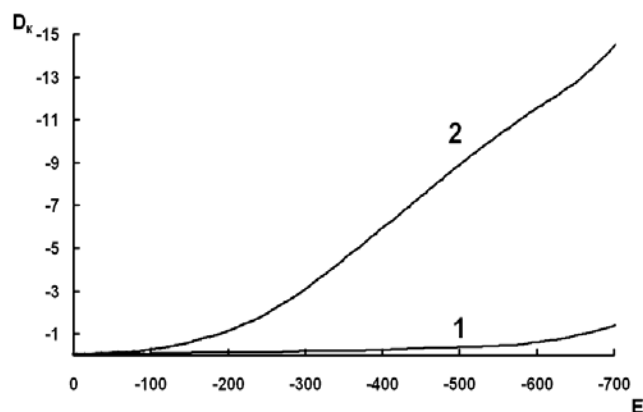
Из рис.1 видно, что анодное растворение твердого сплава целесообразно проводить в интервале потенциалов (500-800) мВ, когда следует ожидать максимального выхода по току полезных продуктов.

Для исследования катодного процесса использовали в качестве электродов вольфрам, титан и нержавеющую сталь марки 1X18H10T. Потенциостатические поляризационные кривые представлены на рис. 2.



**Рис. 2.** Зависимость катодного тока  $I$  (мА) от потенциала  $E$  (мВ) отн. Ag/AgCl на вольфраме (1), титане (2), нержавеющей стали (3) в 10%-ной  $HNO_3$ .

Восходящие ветви кривых отвечают процессу выделения водорода. Как видно из рис. 2 наименьшим перенапряжением выделения водорода обладает вольфрам, что согласуется с данными других исследователей. Следует также отметить снижение перенапряжения выделения водорода на титановом катоде с образовавшейся на нём электрохромной плёнкой  $WO_{3-x}$  (рис. 3).

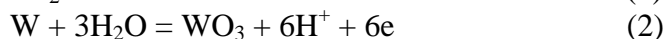


**Рис. 3.** Зависимость катодной плотности тока  $D_k$  ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) от потенциала  $E$  (мВ) отн. н.в.э. при выделении водорода на титане (1), и титане с содержащей кобальт электрохромной плёнкой  $\text{WO}_{3-x}$  (2) в 10%-ной  $\text{HNO}_3$ .

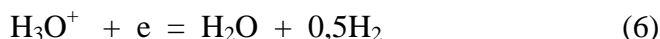
Такое стимулирующее действие плёнки  $\text{WO}_{3-x}$  отмечено ещё в [10], на электродной системе, не содержащей металлической фазы и только после циклирования (смены полярности) более  $1\cdot 10^3$  раз. Уменьшение перенапряжения выделения водорода на оксидах имеет важное прикладное значение и требует дальнейшего изучения.

Качественно электродные процессы в исследованной системе можно описать следующими реакциями:

На аноде



На катоде



По завершении электролиза вольфрамовая кислота отделяется от раствора фильтрацией на нутч-филт্রে, промывается водой, сушится и отжигается на воздухе при температуре  $(750 - 850)^\circ\text{C}$ . При этом образуется оксид вольфрама  $\text{WO}_3$  чистотой не менее 99,9%, что отвечает требованиям при производстве твёрдых сплавов. Основной примесью, не превышающей 0,1%, в  $\text{WO}_3$  является кобальт, сорбируемый оксидом из раствора. Кобальт извлекается из подогретого маточного раствора и промывной воды с помощью оксалата аммония. Для полноты осаждения необходимо взять примерно 10%-ный избыток осадителя; при таких условиях извлечение кобальта из раствора составило 97,7%. Осадок оксалата кобальта также отделяется от раствора на нутч-филт্রে, промывается, сушится и термически восстанавливается, в среде водорода при  $(750\pm 20)^\circ\text{C}$ . По результатам спектрального анализа в порошке кобальта имеются следы титана; вольфрам и железо не обнаружены. Это позволяет отнести его к особо чистому продукту.

Разработанный на основе проведенных исследований способ позволяет извлекать вольфрам и кобальт из отходов твердых сплавов, содержащих карбид вольфрама и кобальт. Способ позволяет извлекать W и Co в одну стадию, прост в использовании является безотходным и не загрязняет окружающую среду тяжелыми металлами. Получаемая вольфрамовая кислота и порошки W и Co обладают повышенной чистотой и могут быть использованы вторично при производстве твердых сплавов.

## **ЛИТЕРАТУРА**

1. **Никитина Л. С.** Переработка отходов тугоплавких металлов (вольфрама, молибдена, рения). 1977, 53с. Бюлл ЦНИИНЦМ,
2. **Хазан А.З., Резниченко В.А., Липиха М.С.** Переработка вольфрамскокобальтовых твердых сплавов окислительно-восстановительным способом // Цветные металлы. 1989. №7. С. 95 – 98.
3. **Никитина Л. С.** Производство вольфрама из вторичного сырья // Цветные металлы. 1989. №9. С. 84 – 89.
4. **Л. И. Клячко, Лейтман М. С.** Лом вольфрама: технология вторичной переработки и российский рынок // *Цветные металлы*. - 2005. - N 3. - С. . 101-104
5. Pat.4140597 US, USCl. 204/112. Method of recovering the component metals from sintered metal carbides.
6. **Палант А.А., Брюквин В.А., Левин А.М.** Электрохимическая переработка вольфрамсодержащих карбидных отходов твёрдых сплавов / Цветные металлы, 1999, № 8, С. 42-45
7. Пат. Украины 41461, МКИ<sup>7</sup> C22B 34/36,7/00:C25C1/08. Способ переработки отходов металлокерамических композиций, которые содержат вольфрам.
8. **Зайченко В.Н., Давидян К.Г., Черногоренко В.Б.** Анодная поляризация кобальта в серной кислоте в присутствии хлорид- иона // Вопросы химии и химической технологии. 1999. №1. С. 124-125.
9. **Черногоренко В.Б., Давидян К.Г., Зайченко В.Н.** Электрохимическая переработка отходов вольфрамкобальтовых тугоплавких сплавов в растворе серной кислоты // Журнал прикладной химии. 1999. Т.72, №6. С.958-960.
10. **Сыч О.А., Краснов Ю.С., Васько А.Т. и др.** Предельное перенапряжение реакции выделения водорода на электрохромных пленках аморфного триоксида вольфрама // Украинский химический журнал. 1991. Т.57, №6. С.628-632

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. НАН України, м. Київ.*

*Надійшло до редакції  
12.12.2013*