

## Очистка и переработка отходов

УДК 54.053:661.8.878.27

**Тульський Г.Г.**, докт. техн. наук, проф.,  
**Ляшок Л.В.**, канд. техн. наук, проф., **Османова М.П.**, аспірант  
Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,  
Харків  
вул. Куртичова, 2, 61002 Харків, Україна, e-mail: osmnowamaki@gmail.com

### Перероблення техногенних відходів псевдосплаву WC–Co

Розглянуто можливість хімічного та електрохімічного розчинення вторинної сировини на основі карбідів вольфраму в електролітах із розчинів кислот  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Досліджено вплив природи та концентрації електроліту на процес анодного розчинення сплаву WC–Co. Встановлено, що кінцевим продуктом розчинення сплаву WC–Co у розчинах кислот є вищий оксид вольфраму  $\text{WO}_3$ . Показано зменшення ефективності електрохімічного процесу в ряду  $\text{HNO}_3 + \text{HF} > \text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4$ . Для одержання карбіду вольфраму або порошку вольфраму під час електрохімічної обробки сплаву WC–Co запропоновано введення домішки-відновника у розчин сульфатної кислоти для одержання порошку вольфраму. На основі проведених досліджень обрано робочий електроліт, який дає можливість одержати цільовий продукт WC або W в одну стадію. *Бібл. 10, рис. 6.*

**Ключові слова:** вольфрам (IV) карбід, сплав WC–Co, анодне розчинення, відновник.

Кількість вторинних металів у світі з кожним роком зростає у зв'язку з безперервним збільшенням загального металофонду чорних та кольорових металів, який перевищив 8 млрд т. Пропорційно збільшенню металофонду зростає кількість амортизаційного брухту та відходів виробництва. На машинобудівних та обробних підприємствах України утворюються десятки тонн вольфрамвмістних відходів у зв'язку з тим, що для виробництва ріжучих інструментів, прокатних валків, функціональних матеріалів широко використовуються тверді сплави.

Вони складаються з карбіду вольфраму, зцементованого невеликою кількістю кобальту. Карбід вольфраму має високу твердість та зно-

состійкість. Недоліком таких сплавів є їх підвищена крихкість, яка зростає зі зменшенням вмісту кобальту в сплаві.

Виникає питання утилізації зношених та не придатних до подальшого використання твердих сплавів. Переробка брухту та відходів дає можливість повернути метал у виробництво. Використання вторинної сировини вирішує такі найважливіші проблеми: збереження невідновних природних ресурсів, поліпшення екологічного стану, підвищення виробництва рідкісних металів та створення маловідходних технологій [1–3].

Відомими є технології фторування [1] та хлорування [2] вторинної сировини вольфраму

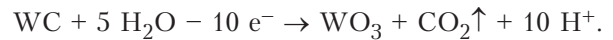
та молібдену. У патенті [3] перероблення матеріалів з низьким вмістом вольфраму та молібдену пропонується здійснювати хлоруванням газоподібним хлором при кімнатній температурі у присутності диметилформаміду при масовому співвідношенні диметилформаміду та хлору (20–25) : (25–30). Основою методу є виключно висока розчинність хлору в диметилформаміді, що дає можливість створювати насичене їм рідке середовище, яке забезпечує протікання процесу гідрохлорування [4]. За такою технологією досягається ступень вилучення вольфраму до 70 %, при цьому процес йде в одну стадію та не вимагає підведення теплоти ззовні. Однак зазначені хімічні методи забезпечують не достатньо повне вилучення цільової сировини – вольфраму, тому більш цікавими є електрохімічні способи перероблення.

Електрохімічні дослідження анодної поведінки псевдосплавів WC–Co здійснювали за методами лінійної вольтамперометрії. Полярizaційні вимірювання виконували на потенціостаті Р–45Х. Як анод використовували сплав WC–Co, як катод – пластинку з титану. Електродом порівняння був насичений аргентум – хлоридний електрод. Значення потенціалів перераховували відповідно до нормальної водневої шкали. Рентгеноструктурний аналіз осадів проводили за допомогою приладу ДРОН-2. Для приготування електролітів використовували хімічні реактиви марок ХЧ та ЧДА.

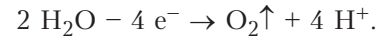
Важливою складовою для електрохімічного методу переробки сировини є вибір електроліту. Відомо, що характер поведінки вольфраму та його оксидів дуже залежить від рН середовища, тому електрохімічні процеси у кислому та лужному середовищі розглядаються окремо. Для того, щоб обрати певне середовище, необхідно знати вимоги до кінцевого продукту. Так, при рН > 7 вольфрам переходить у розчин у вигляді  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , а при рН < 7 у вигляді нерозчинних сполук WC,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{WO}_4$  [5].

Добре досліджена поведінка твердих сплавів у розчині нітратної кислоти у роботі [6]. Показано, що при здійсненні переробки відходів твердих сплавів марок ВК та ТТК під впливом змінного синусоїдального струму вихід за струмом у розрахунку на  $\text{WO}_3$  не перевищує 19–22 %, що нижче за відповідний показник (67 %) у порівнянні з електролізом у звичайному режимі при постійному електричному струмі. За думкою авторів робіт [6, 7], це може бути пов'язано з механізмом протікання електрохімічних перетворень зазначених відходів. Згідно з результатами цих робіт, електроліз карбіду вольфраму в розчині нітратної кислоти

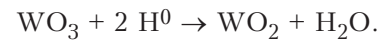
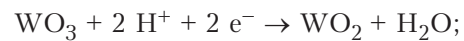
при накладанні синусоїдального струму протікає через його анодне окиснення:



При цьому в умовах високих значень густини струму значна частка його витрачається на виділення кисню:



Більш того, тут не виключена також можливість часткового протікання побічних конкуруючих реакцій електрохімічного та хімічного відновлення продуктів анодного окиснення  $\text{WO}_3$  у присутності іонів  $\text{H}^+$  та атомарним воднем за реакціями:



Не зважаючи на те, що застосування нітратної кислоти дає можливість досягти достатньо високих показників процесу, вагомим недоліком такої технології є виділення  $\text{NO}_x$  та CO, а оскільки передбачається використання високих концентрацій нітратної кислоти, отриманий продукт та навколишнє середовище потребують додаткового очищення від шкідливих домішок.

Відомо про застосування хлоридних та сульфатних розчинів для перероблення вторинної вольфрамвмісної сировини [8]. Використання розчинів  $\text{H}_2\text{SO}_4$  як електроліту для перероблення псевдосплавів карбідного типу, на нашу думку, є доцільним, оскільки дає можливість усунути екологічно шкідливі показники процесу та застосовувати невеликі концентрації, що має суттєве значення для економічних показників.

Мета даної роботи – переробка псевдосплаву ВК-6 з розчиненням металу-зв'язки (Co – 6 %) та одержанням W або WC у вигляді порошку.

Як вихідний матеріал для проведення досліджень була взята вторинна вольфрамова сировина, а саме: двокомпонентний сплав WC–Co такого складу: WC – 94 %, Co – 6 %.

Як відомо з роботи [8], електрохімічне перероблення сплавів на основі вольфраму (IV) карбіду в кислих електролітах ( $\text{HNO}_3$ , HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) можна здійснювати декількома способами: окисненням вольфраму (IV) карбіду з одночасним розчиненням цементуючого металу; забезпеченням іонізації кобальту з утворенням розчинних сполук та накопиченням вольфраму у вигляді карбіду WC чи W у нерозчинному анодному шламі, що і є метою даної роботи.

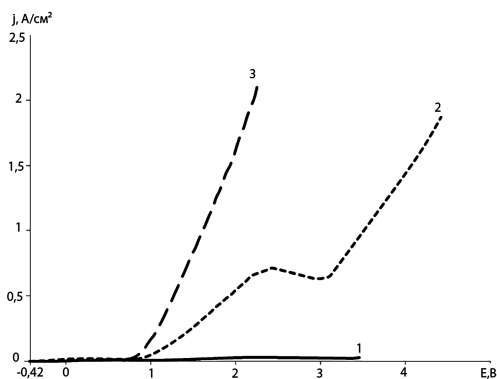


Рис.1. Поляризаційна залежність розчинення сплаву WC-Co у розчинах кислот, моль/дм<sup>3</sup>: 1 – 7 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 2 – 5 HCl; 3 – 11 HNO<sub>3</sub> + 2 HF.

Для досягнення зазначеної мети було досліджено електрохімічну поведінку WC-Co у розчинах сульфатної, хлоридної та суміші HF та HNO<sub>3</sub> кислот (рис.1).

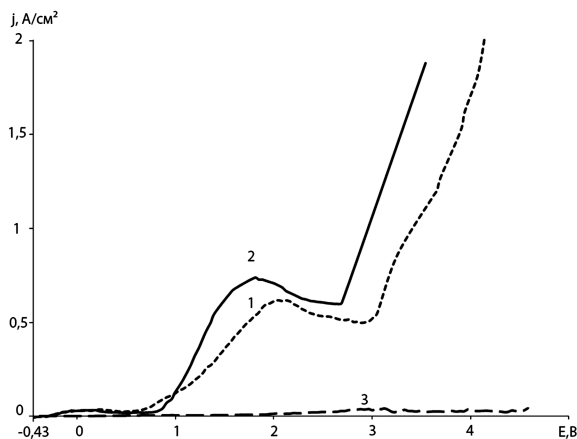


Рис.2. Поляризаційна залежність розчинення сплаву WC-Co у розчинах кислот, моль/дм<sup>3</sup>: 1 – 5 HNO<sub>3</sub> + HF; 2 – 3 HCl; 3 – 4 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Методами лінійної вольтамперометрії встановлено, що найбільша швидкість окиснення сплаву спостерігається у концентрованій суміші HF та HNO<sub>3</sub> (2 та 11 моль/дм<sup>3</sup> відповідно), ефективність електрохімічного процесу зменшується у ряду HNO<sub>3</sub> + HF > HCl > H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

У хлоридній кислоті (крива 2) спостерігаються три ділянки: активна взаємодія псевдосплаву з електролітом у діапазоні потенціалів (0,8–2,5) В; граничний анодний струм (2,5–3,2) В; область транспасивного процесу 3,2 В та вище. Для системи WC-Co ділянка активного розчинення відповідає розчиненню кобальту та утворенню оксидів нижчої валентності, які окиснюються до вищих та є напівпровідниками, що обмежують перебіг струму.

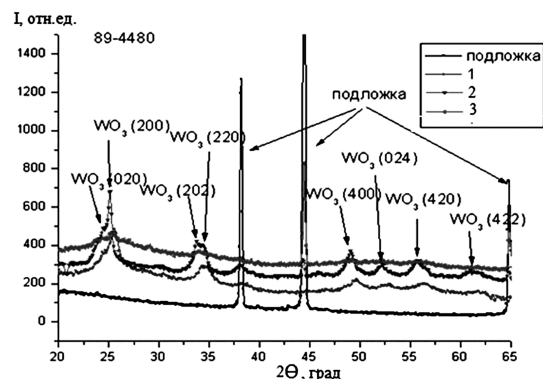


Рис.3. Дані рентгеноструктурного аналізу зразків, отриманих у розчинах кислот: 1 – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 2 – HCl; 3 – HNO<sub>3</sub> + HF.

В області граничного анодного струму суттєвих змін на поверхні електроду не спостерігається. Транспасивна область відповідає окисненню вольфраму (IV) карбиду з одночасним розчиненням кобальту та виділенням кисню. Змінення концентрацій кислот HNO<sub>3</sub> + HF до 5 моль/дм<sup>3</sup> та хлоридної до 3 моль/дм<sup>3</sup> призводять до практично однакової анодної поведінки псевдосплаву (рис.2).

Кінцевим продуктом при розчиненні сплаву WC-Co у досліджуваних кислотах є вищий оксид вольфраму WO<sub>3</sub>, що було підтверджено за допомогою рентгеноструктурного аналізу (рис.3).

У розчинах мінеральних кислот відбувається розчинення компоненту-сполуки, зокрема кобальту. На рис.4 видно різницю між поверхнею до електролізу та після нього.

Відсутність кобальту на поверхні зразка після електролізу підтверджена результатами рентгенівського мікроаналізу у роботі [9].

Як зазначено вище, сплав WC-Co у розчині сульфатної кислоти пасивується. Це підтверджують результати поляризаційних досліджень (див. рис.2).

Однак при зниженні концентрації сульфатної кислоти до 1 моль/дм<sup>3</sup> (рис.5) поляри-

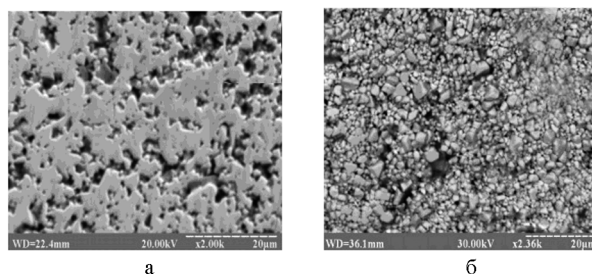


Рис.4. РЕМ поверхні псевдосплаву WC-Co до (а) та після (б) селективного розчинення кобальту в 1 моль/дм<sup>3</sup> HCl за потенціалу 0,2 В та температури 293 К [9].

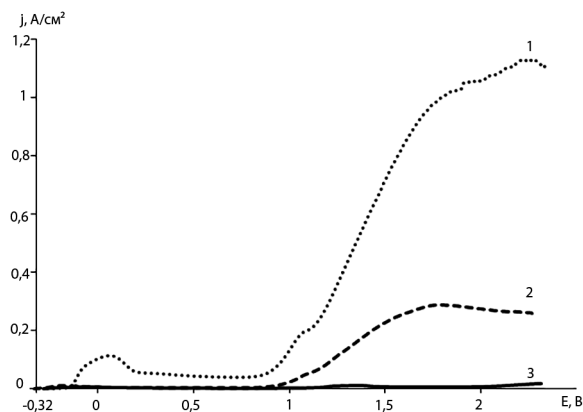


Рис.5. Поляризаційна залежність розчинення сплаву WC-Co у розчинах  $H_2SO_4$ , моль/дм<sup>3</sup>: 1 – 1; 2 – 4; 3 – 7.

залежність демонструє найбільшу швидкість процесу розчинення (крива 1), а збільшення концентрації кислоти призводить до пасивації зразка та сповільнення процесу.

Розчинення сплаву відбувається згідно твердофазного поліповерхневого механізму [10], що продемонстровано на рис.6 (крива 1). У діапазоні потенціалів від  $E_{ст}$  до +0,2 В відбувається процес розчинення кобальту, наступна ділянка пасивації обумовлена утворенням на поверхні електроду напівпровідних оксидів вольфраму та при досягненні потенціалу 0,8 В відбувається одночасне розчинення кобальтової фази та окиснення вольфраму до вищого оксиду з одночасним виділенням кисню (+1,24 В).

Для запобігання реакцій на псевдосплав WC в електроліт додавали відновник. При введенні у розчин 1 моль/дм<sup>3</sup>  $H_2SO_4$  відновника – гексаміну, спостерігається зменшення швидкості анодного розчинення кобальту у діапазоні потенціалів від  $E_{ст}$  до +0,2 В (див. рис.6).

Така поведінка спричинена взаємодією металу-сполуки з гексаміном та утворенням розчинних солей кобальту  $CoSO_4 \cdot (CH_2)_6N_4 \cdot 8H_2O$ . У водному розчині іони кобальту (II) існують у вигляді комплексів гексааквакобальту (II)  $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ .

Область потенціалів від -0,2 до +0,2 В відповідає селективному розчиненню компонента сплаву – кобальту, а фаза карбіду вольфраму при цьому залишається в осаді. Адсорбція гексаміну на поверхні обмежує можливість протікання анодних процесів на поверхні карбіду вольфраму. Лімітуючою стадією процесу є підведення до поверхні електрода молекул гексаміну, які проявляють відновлювальні властивості та перешкоджають окисненню вольфраму до вольфрамової кислоти та оксиду вольфраму.

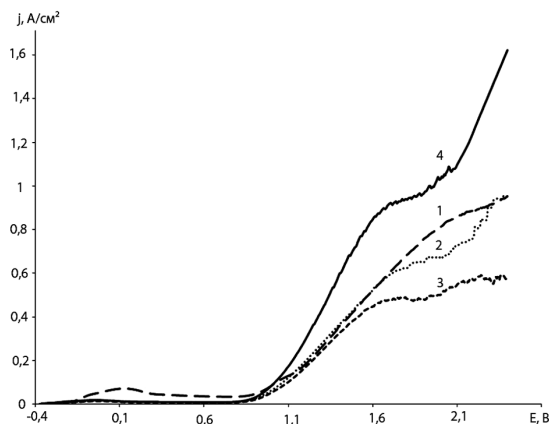


Рис.6. Поляризаційна залежність розчинення сплаву WC-Co у 1 моль/дм<sup>3</sup>  $H_2SO_4$  (1) при додаванні гексаміну, моль/дм<sup>3</sup>: 2 – 0,3; 3 – 0,6; 4 – 0,9.

Таким чином, розчинення протікає за реакцією  $Co \rightarrow Co^{2+} + 2e^-$ , що призводить до руйнування структури псевдосплаву з утворенням шламу карбіду вольфраму та іонів кобальту в електроліті, який доцільно електрохімічно виділяти на катоді.

## Висновки

Розчинення вторинної вольфрамвмісної сировини карбідного типу можливе в електролітах з  $pH < 7$ . Продуктами такого процесу є нерозчинний осад WC,  $WO_3$ ,  $H_2WO_4$ .

Для уникнення процесу окиснення вольфраму до його оксидів доцільно вводити у кислотний електроліт відновник.

Запропоновано електроліт для одержання нерозчинного карбіду вольфраму такого складу: 1 М  $H_2SO_4$  + 0,9 М домішка.

## Список літератури

1. Гузеева Т.И., Левшанов А.С., Макаров Ф.В., Красильников В.А., Сосновский С.А. Термодинамика фторирования твердых сплавов на основе карбида вольфрама фтором. *Известия Томского политехнического университета*. 2005. Т. 308, № 5. С. 90–92.
2. Колобов Г.А., Панов В.С., Еретнов К.И. Хлоридная переработка вторичного сырья вольфрама. *Металлургия*. 2013. Вып. 2. С. 111–121.
3. Пат. 2002839 РФ, МКИ<sup>5</sup> С 22 В 34/34. Способ переработки материалов с низким содержанием молибдена и вольфрама. Б.М.Тараканов, В.А.Кренин, А.В.Сергеев. Опубл.15.11.93. Бюл. № 41–42.
4. Носкова О.А., Дробот Н.Ф., Кренин В.А. Научные основы метода переработки вторичного сырья тугоплавких металлов путем хлорирования в среде диметилформамида. *Металлургия цветных и редких металлов : Российско-индийский симпозиум*. М., 2002. С. 282–289.

5. Османова М.П., Тульський Г.Г., Ляшок Л.В., Соболева А.Е., Жук А.М. Дослідження процесу окиснення псевдосплавів вольфраму карбідного типу у водних розчинах. *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я*. 2018. Ч. II. С. 278.
6. Палант А.А., Левин А.М., Брюквин В.А. Электрохимическая переработка вольфрамсодержащих карбидных отходов твердых сплавов. *Цветные металлы*. 1999. № 8. С. 42–45.
7. Селиверстов П.В., Гречко Л.Я., Рязанов А.И. Химия, реактивы и препараты. *Труды ИРЕА*. 1971. Вып. 33. С. 317–321.
8. Куркчи Э.У., Якубов Ф.Я., Куркчи У.М., Валиев Э.В. К вопросу анодного окисления отходов металлического вольфрама в растворах азотной кислоты. В кн.: *Високі технології в машинобудуванні*. Харьков : НТУ «ХПИ», 2003. С. 65–68.
9. Паршутин В.В. Коррозионное и электрохимическое поведение псевдосплавов на основе вольфрама и их компонентов. *Электронная обработка материалов*. 2008. № 6. С. 27–45.
10. Ивашків В.Р. Теоретичні основи і технологічні заходи електрохімічного перероблення псевдосплаву WC–Ni : Автореф. дис. ... канд. техн. наук. 2016. 20 с.

Надійшла до редакції 12.09.18

**Тульський Г.Г.**, докт. техн. наук, проф.,  
**Ляшок Л.В.**, канд. техн. наук, проф., **Османова М.П.**, аспірант  
**Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків**  
ул. Кирпичова, 2, 61002 Харків, Україна, e-mail:osmnovataki@gmail.com

## Переработка техногенных отходов псевдосплавов WC–Co

Рассмотрена возможность химического и электрохимического растворения вторичного сырья на основе карбидов вольфрама в электролитах из растворов кислот  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Исследовано влияние природы и концентрации электролита на процесс анодного растворения сплава WC–Co. Установлено, что конечным продуктом растворения сплава WC–Co в растворах кислот есть высший оксид вольфрама  $\text{WO}_3$ . Показано уменьшение эффективности электрохимического процесса в ряду  $\text{HNO}_3 + \text{HF} > \text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4$ . Для получения карбида вольфрама или порошка вольфрама при электрохимической обработки сплава WC–Co предложено введение примеси-восстановителя в раствор серной кислоты для получения порошка вольфрама. На основе проведенных исследований выбран рабочий электролит, который позволяет получить целевой продукт WC или W в одну стадию. *Библ. 10, рис. 6.*

**Ключевые слова:** карбид вольфрама (IV), сплав WC–Co, анодное растворение, восстановитель.

**Tulsky G.G.**, Doctor of Technical Sciences, Professor, **Lyashok L.V.**, Candidate of Technical Sciences, Professor, **Osmanova M.P.**, PhD Student  
**National Technical University «Kharkov Polytechnic Institute»**, Kharkov  
 2, Kirpichova Str., 61002 Kharkov, Ukraine, e-mail: osmnozamaki@gmail.com

## Processing of Technogenic Wastes of Pseudoalloys WC–Co

The possibility of chemical and electrochemical dissolution of secondary raw materials on the basis of tungsten carbides electrolytes from solutions of acids  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  has been considered. The influence of nature and concentration of electrolyte on the process of anodic dissolution of the alloy WC–Co has been studied. It has been established that the final product of the dissolution of the WC–Co alloy in acid solutions is the higher tungsten oxide  $\text{WO}_3$ . The reduction of the electrochemical process efficiency in the series  $\text{HNO}_3 + \text{HF} > \text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4$  has been shown. In order to obtain tungsten carbide or tungsten powder, during the electrochemical treatment of the WC–Co alloy, the introduction of an admixture-reductant in a solution of sulfate acid has been proposed for the preparation of tungsten powder. On the basis of the conducted studies, a working electrolyte has been selected which allows to obtain the target product WC or W. *Bibl.* 10, Fig. 6.

**Key words:** tungsten (IV) carbide, WC-Co alloy, sulfate acid, anode dissolution, reducing.

### References

1. Guzeeva T.I., Levshanov A.S., Makarov F.V., Krasil'nikov V.A., Sosnovskij S.A. [Thermodynamics of fluorination of hard alloys based on tungsten carbide by fluorine]. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta*. 2005. 308 (5). pp. 90–92. (Rus.)
2. Kolobov G.A., Panov V.S., Eretnov K.I. [Chloride processing of secondary raw materials of tungsten]. *Metallurgiya*. 2013. Iss. 2. pp. 111–121. (Rus.)
3. Pat. 2002839 RF, MKI<sup>5</sup> C 22 B 34/34. [Method for processing materials with a low content of molybdenum and tungsten]. B.M.Tarakanov, V.A.Krenev, A.V.Sergeev. Zayavl. 13.07.92; opubl.15.11.93. Bull. 41–42. (Rus.)
4. Noskova O.A., Drobot N.F., Krenev V.A. [Scientific foundations of the method for processing secondary raw materials of refractory metals by chlorination in a medium of dimethylformamide]. *Metallurgiya cvetnyh i redkih metallov : Rossijsko-indijskij simposium*. Moscow, 2002. pp. 282–289. (Rus.)
5. Osmanova M.P., Tul's'kij G.G., Lyashok L.V., Soboleva A.E., Zhuk A.M. [Investigation of oxidation process of carbide tungsten pseudoalloys in aqueous solutions]. *Informacijni tekhnologii: nauka, tekhnika, tekhnologiya, osvita, zdorov'ya*. 2018. Pt 2. P. 278. (Ukr.)
6. Palant A.A., Levin A.M., Bryukvin V.A. [Electrochemical processing of tungsten-containing carbide wastes of hard alloys]. *Tsvetnye metally*. 1999. No. 8. pp. 42–45. (Rus.)
7. Seliverstov P.V., Grechko L.Ya., Ryazanov A.I. [Chemistry, Reagents and Preparations]. *Trudy IREA*. 1971. Iss. 33. pp. 317–321. (Rus.)
8. Kurkchi E.U., Yakubov F.Ya., Kurkchi U.M., Valiev E.V. [To the problem of anodic oxidation of metallic tungsten waste in nitric acid solutions]. In: *Visoki tekhnologii v mashinobuduvanni*. Kharkov : NTU «KhPI», 2003. pp. 65–68. (Rus.)
9. Parshutin V.V. [Corrosion and electrochemical behavior of pseudoalloys based on tungsten and their components]. *Ehlektronnaya obrabotka materialov*. 2008. No. 6. pp. 27–45. (Rus.)
10. Ivashkiv V.R. [Theoretical basis of technologic ambush of electrochemical crushing of the pseudo-alloy WC–Ni] : Avtoreferat dySSERTatsiyi kandydata tekhnichnykh nauk. 2016. P. 140. (Ukr.)

Received September 12, 2018