

*Іванченко А. В., Ілляш О. Е., к. т. н., доцент,  
Мельник Є. О., студент, Соловійов В. В., д. х. н., професор,  
Національний університет «Полтавська політехніка  
імені Юрія Кондратюка», м. Полтава, Україна*

## **РЕСУРСОЗБЕРІГАЮЧИЙ І ЕКОЛОГІЧНО ЧИСТИЙ ЗАСІБ ПЕРЕРОБКИ ВІДХОДІВ ТВЕРДИХ СПЛАВІВ МЕТОДОМ ЕКСТРАКЦІЇ В УМОВАХ НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЙ 2022 РОКУ**

Потреби України у твердих сплавах сягають 800-1000 тонн на рік, але вона не має власної сировинної бази для виробництва вольфраму. Тому розрахувати в першу чергу доводиться лише на вторинну сировину та, певною мірою, на імпорт вольфрамових концентратів із інших країн. За цих умов актуальною є переробка відходів відпрацьованого бурового, різального та шліфувального інструменту і так званих пускових відходів твердих сплавів і вольфраму (сегменти, зубки, пластини, їх уламки, стержні, дріт та інші), значну кількість яких переробляє ПРАТ «Полтавський гірничо-збагачувальний комбінат». Великий ресурсний потенціал для регенерації вольфраму являють бронебійні боєприпаси та деякі елементи військової спецтехніки.

Тверді сплави карбід вольфраму кобальту були першими металокерамічними твердими сплавами, які отримали промислове застосування [1]. Значення їх не слабне для сучасної техніки. З метою повернення у виробництво цінних компонентів твердих сплавів необхідно вишукувати можливість вторинної переробки відходів, що містять ці компоненти. Для виробництва твердих сплавів можуть бути використані матриці відпрацьованого бурового, ріжучого інструменту, лом та деякі елементи військової спецтехніки. У зв'язку з дефіцитом вольфраму і кобальту останнім часом питання розробки нових методів переробки пускових відходів твердих сплавів дуже актуальні [3-4].

Підприємства і вченими України досягнуто значного прогресу при отриманні твердих сплавів на основі карбіду вольфраму. За період 1991-2010 років товарна продукція твердих сплавів промисловості збільшилася в 40 разів [2]. Вихідні компоненти (приблизно 80%) для цього виду продукції раніше завозили з інших країн, хоча в надрах України зосереджені значні запаси необхідної сировини і є істотні обсяги вторинної сировини і брухту. Можливе розширення виробничої бази твердих сплавів за рахунок їх переробки за новими технологіями і удосконалення існуючих [3]. На недостатню повноту їх використання вказувалося раніше. Карбід вольфраму є одним із найважливіших твердосплавних і каталітично активних з'єднань. Зараз більше 60% переробленого вольфраму йде на отримання карбіду. В промисловості карбід вольфраму отримують двома способами: карбідизацією металу і алюмотермічним відновленням руд і концентратів. Способи включають в себе значну (більше семи) кількість складних і

трудоємних стадій. Отримання порошків карбиду вольфраму високотемпературним електрохімічним синтезом із розплавів [5, 6] знаходиться нарівні напівпромислових випробувань.

Метод розкладання в різних кислотах зазвичай використовують для отримання з'єднань вольфрама із руд і концентратів, екологічна небезпека і нетехнологічність яких не викликає сумнівів. Але в якості альтернативного методу може бути запропонована високотемпературна селективна екстракція (VTSE) в неагресивних сольових розплавах. Останнім часом розробляється спосіб отримання карбиду вольфраму шляхом обробки вольфрамівмісних розплавів відновлювальними газами, вуглецем або карбідом кальцію. Першою стадією цього способу є розкладання руди або концентрату методом високотемпературної селективної екстракції в якості екстрагування компонентів можуть бути рекомендовані розплави хлориду натрію і метасилікату натрію. При їх зплавленні з вольфрамівмісними (вольфраміт або шеєліт) концентратами з'єднання вольфраму переходять в хлоридну фазу, оксиди заліза, марганцю і кальцію – в силікатну. Фази розділяють вибірковою декантацією. Ступінь вилучення вольфраму в хлоридну фазу в багатьох випадках визначає подальшу перспективність способу отримання карбиду вольфраму шляхом обробки розплаву газами. Тому метою роботи було вивчення високотемпературної селективної екстракції вольфраму із відповідним концентратів і отримання найбільш технологічних параметрів умов (температура склад розплаву тривалість екстракції) проведення процесу. Існуючі методи виділення компонентів твердих сплавів відрізняються один від одного не лише режимом обробки, але і природою використання хімічних реагентів. Суттєвим недоліком групи методів розчинення компонентів твердих сплавів різними кислотами та їх сумішами є токсичність використаних реагентів. Частково усуває її спосіб переробки відпрацьованого алмазного і твердосплавного інструменту анодним розчиненням в гідроксидхлоридному розплаві, запропонований В. І. Шаповалом та його колегами. При цьому вольфрам і вуглець переходять у розплав у формі вольфрамату й карбонату відповідно, а матеріали пропитки твердих сплавів матриці накопичуються на катоді у вигляді високо дисперсних металічних порошків. Кінцевим продуктом запропонованого способу являється оксид вольфраму  $WO_3$ , який потребує подальшої переробки для повернення в процес виробництва твердосплавного інструменту.

У роботі [7] представлені результати використання способу високотемпературних екстракції вольфраму із концентратів і вторинної сировини в галогенідносилікатних розплавах. При цьому було вивчено розділення кобальту й карбиду вольфраму анодним розчиненням у розчинах фосфорної кислоти. Використання розчинів фосфорної кислоти в якості електроліту на відміну від розплавлених середовищ дозволяє селективно розділити компоненти твердих сплавів і виділити карбід вольфраму,

придатний для повернення в виробництво. Більша схильність вольфраму і його карбїду до активації в водних розчинах визначає специфіку їх електрохімічної поведінки. Електродні потенціали катоді процеси при електровиділенні газів і процеси окислення з їх участю вивчалися в основному в розчинах соляної і сірчаної кислот. Електрохімічне виділення водню на карбїді вольфраму досліджувалися в роботі [10]. Автори вважають, що виділення водню на WC лімітуються комбінацією адсорбованих атомів водню. Відповідно [8, 9] форма кривих анодної поляризації вольфраму в розчинах сірчаної кислоти відповідає переходу активного розчинення в пасивний стан метала. Особливо слід відмітити, що вольфрамові руди і концентрати при температурі 1050-1100 °С розкладаються в розплавах хлорид натрію-метасилікат натрію, утворюючи дві незмішувані фази: галогенїдну і силікатну. Перша містить 96-99% вольфраму, друга – більше 90% різних складових.

#### **Використані інформаційні джерела:**

1. Киффер Р., Бенезовский Ф. Твердые сплавы / Под. ред. В. И. Третьякова. М. : Металлургия, 1971. 392 с.
2. Соловьев В. В., Габ А. И., Малышев В. В. Ресурсосберегающий способ переработки отходов твердых сплавов карбид-вольфрама-кобальта в растворах фосфорной кислоты // Научный вестник Института экономики та новых технологий ім. Ю. І. Кравченка «Нові технології». 2003. №2(3). С. 92–95.
3. Козин Л. Ф., Трефилов В. И. Редкометалльная промышленность Украины. Проблемы и перспективы / НАН Украины ИПМ НАНУБ ИОНХ НАНУ. К., 1997 74 с.
4. Пивоваров М. Н., Власова А. В. Новый метод переработки кусковых отходов твердых сплавов // Нові технології. 2003. №1. С. 89–93.
5. Шаповал В. И., Малышев В. В. и др. // Неорг. материалы. 2000. Т. 36. №10. С. 12–13.
6. Кушхов Х. Б., Малышев В. В., Шаповал В. И. // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. 2001. №3. С.38.
7. Малышев В. В., Габ А. И. и др. Экологическая и ресурсосберегающая экстракция вольфрама из вольфраматовых концентратов в расплавленных солях // Экологические и ресурсосбережение. 2002. №3. С. 73–75.
8. Васько А. Т. Электрохимия молибдена и вольфрама. К. : Наукова думка, 1977. 172 с.
9. Васько А. Т., Ковач С. К. Электрохимия тугоплавких металлов. К. : Техника, 1983. 160 с.
10. Байбатыров Е. Н., Паланкер В. Ш., Сокольский Д. В. Электрохимическое выделение водорода на карбиде вольфрама // Электрохимия. 1974. Т.10. №1. С.162–164.