

ТЕХНОЛОГИИ ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ

УДК 621.762.002.68

<https://doi.org/10.18503/1995-2732-2019-17-4-25-33>

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ. Часть I. Анализ современного состояния технологий

Троценко И.Г., Герасименко Т.Е., Мешков Е.И.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет), Владикавказ, Россия

Аннотация. Постановка задачи: в статье приведен анализ современного состояния технологий переработки отходов твердых сплавов, а также обозначены сравнительные технические параметры различных способов реализации переработки, включая способ, разработанный на кафедре металлургии цветных металлов и автоматизации металлургических процессов ФГБОУ ВО СКГМИ (ГТУ). Цель работы: выявление наиболее эффективного и экономичного способа переработки отходов твердых сплавов. Новизна: авторами статьи проанализировано значительное количество патентной и научно-технической информации, а также опыт практической реализации технологий переработки отходов твердых сплавов, и с учетом недостатков этих способов, была разработана технология переработки и оборудование для ее реализации, защищенные патентами РФ на изобретение. Результат: разработанная технология позволяет полностью деструктурировать твердый сплав быстрее всех известных аналогов с минимальными затратами электроэнергии. Практическая значимость: использование технологии в нашей стране позволит снизить экономическую и сырьевую зависимости от других государств, а именно от Китая, в результате многократной переработки отходов, а также способствует сохранению природного ландшафта в результате вторичной многократной переработки.

Ключевые слова: твёрдые сплавы, утилизация, деструкция, технологии переработки отходов.

Введение

Спечённые твёрдые сплавы применяют для производства режущего и бурowego инструмента [1], который широко используется в горнодобывающей промышленности. Широкое применение твёрдых сплавов обусловлено их свойствами, а именно высокой твёрдостью, прочностью и износостойкостью и способностью сохранять эти свойства при температуре 900–1150°C. Спечённые твёрдые сплавы представляют собой композиции из высокотвёрдых, мелкозернистых тугоплавких карбидов вольфрама, титана, тантала, сцепментированных пластичным металлом, например кобальтом, имеющим меньшую температуру плавления по сравнению с карбидами. Кобальт является нейтральным элементом по отношению к углероду, не способным образовывать карбиды и не разрушающим карбиды других элементов. Спечённые твёрдые сплавы получают методами порошковой металлургии. Данный способ даёт высокую точность изготовления получаемой продукции и обеспечивает высокие значения различных свойств. Изделия,

произведенные методами порошковой металлургии, требуют минимальной механической обработки, поэтому они обрабатываются шлифованием или физико-химическими методами (лазером, ультразвуком, травлением в кислотах и др.). Наиболее распространенными представителями указанной группы являются сплавы ВК, например ВК8, ВК10 и ВК20, а также ТК и ТТК, изготовленные на основе карбида вольфрама.

При использовании в промышленности продукции из твердых сплавов в качестве режущего инструмента происходит его износ на небольшую величину, порядка 15–20%. Оставшаяся часть (80–85%) является весьма ценным вторичным вольфрамовым сырьем, сбор и переработка которого позволит сократить добычу вольфрамового сырья, сохранить природный ландшафт и снизить негативное воздействие на окружающую среду в связи с уменьшением площади разработки месторождений.

Материалы и методы исследования

Запасы разрабатываемых и осваиваемых месторождений вольфрамовых руд в Российской Федерации, учитываемые Государственным ба-

лансов запасов полезных ископаемых, составляющих более 300 тыс. т (категорий A+B+C₁+C₂) в пересчёте на триоксид вольфрама, что позволяет стране занимать третье место в мире после Китая и Казахстана по размерам сырьевой базы металла [2, 3]. Однако доля производства концентратов в мировом показателе составляет порядка 3,6%. Лидером в вольфрамодобывающей отрасли традиционно является Китай, обеспечивая более 80% мировой добычи.

Согласно прогнозу агентства Argus, мировое потребление цементированного карбида вольфрама ежегодно будет увеличиваться в среднем на 3,5% за счет роста потребления в горнодобывающей и автомобильной промышленностях [4]. Увеличение спроса на вольфрам приводит к сокращению запасов вольфрамового сырья и в нашей стране порядка 3,3 тыс. т в год. Причем по данным источников [2, 3] Россия традиционно является экспортёром вольфрамового сырья. В 2016 году экспорт превысил импорт более чем на 4 тыс. т, а в 2017 году – почти на 500 т.

Возможности увеличения сырьевой базы вольфрама в нашей стране невелики. Прогноз ресурсов по частично разведанным месторождениям и по обнаруженным, но еще не разведенным месторождениям (категории Р), в шесть раз меньше запасов. Почти пятая их часть распределена между мелкими объектами с ресурсами этой категории менее 10 тыс. т триоксида вольфрама. При обеспеченности запасами вольфрама, оцениваемыми более чем в 300 лет, сохранение его добычи на уровне 2017 г. уже через пять лет приведет к истощению запасов крупнейших российских месторождений, содержащих наиболее качественные руды. Это может означать более чем двукратное падение производства вольфрамового сырья в России. Поэтому остро встает вопрос компенсации выбывающих мощностей.

В связи с этим существует необходимость использования отходов, которые образуются как в производстве твёрдых сплавов, так и при эксплуатации изделий из твёрдых сплавов в промышленности. Данные отходы являются вторичным сырьем, позволяющим значительно снизить материальные и энергетические затраты по сравнению с переработкой природного сырья. Относительное количество отходов твёрдых сплавов, возвращаемых после использования в промышленности на переработку, составляет 30–85% [5]. Кроме того, в процессе производства твердосплавной продукции выпускаются изделия, эксплуатационные и режущие свойства которых не соответствуют стандартным образцам. Такие изделия бракуются и направляются на переработку.

Разработками в области утилизации отходов твердых сплавов активно занимались как советские, а затем российские учёные, так и специалисты зарубежных стран [6–11], которые и по сей день продолжают совершенствовать технику и технологию процесса переработки твердосплавных изделий [12–23]. Причем рост цен на вольфрам является весомым аргументом для организации сбора, возврата отходов твердых сплавов и последующей их переработки в качестве вторичного ценного вольфрамово-кобальтового сырья. В настоящее время стоимость 1 кг вольфрама (Китай) на мировом рынке достаточно высока и составляет в 2019 году ~50 дол. США/кг.

Результаты исследования и их обсуждение

Анализ источников информации [6–23] показал, что существующие технологии переработки отходов твердых сплавов имеют повышенные энергетические затраты и продолжительны по времени, что обуславливает их низкую производительность. В связи с этим реализация технологии, позволяющей снизить себестоимость переработки отходов твердосплавных изделий, временные, материальные и энергетические затраты по сравнению с известными аналогами, а также переработкой природного сырья, является актуальной задачей порошковой металлургии.

Известен способ переработки отходов твердых сплавов, который основан на химико-металлургических процессах. В этом способе кусковые отходы сплавляют с селитрой. Полученный спек выщелачивают, промывают и обрабатывают аммонийными соединениями. Образующиеся паравольфраматы аммония подвергаются термическому разложению. Конечным продуктом является окись вольфрама, которая далее восстанавливается в водороде до чистого вольфрама [7, 24]. Недостатками этого способа являются низкие экологические характеристики, связанные с выделением в окружающую среду нитрозных газов. Кроме того, в данном процессе необходима последующая многостадийная переработка образующегося спека, включающая выщелачивание вольфрама.

Еще одним из наиболее распространенных способов переработки отходов твердых сплавов является «цинковый» метод, связанный с экстракцией в цинковый сплав кобальта с последующим испарением цинка. Этот способ основан на утилизации твёрдого сплава при сплавлении с расплавленным цинком [8]. Способ проводят в вакуумной печи. При этом цинк и кусковые отходы твёрдого сплава устанавливают в вакуумную

печь в графитовые лодочки и затем расплавляют цинк. В вакууме происходит диффузия в цинк адгезионной-связки кобальта или никеля. Далее цинк отгоняют и происходит конденсация его в приемнике-конденсаторе с получением на графитовой лодочке спека, состоящего из карбидов вольфрама, титана, tantalа и кобальта, а в водоохлаждающим конденсаторе – слоя конденсированного цинка. Далее производят охлаждение установки и осуществляют выгрузку из нее конденсатора с цинком и поддона, и последующее измельчение содержимого поддона в шаровой мельнице с получением порошковой смеси, пригодной для производства твердого сплава. Затем извлекают цинк для его повторного использования. Недостатками этого способа являются низкая производительность и необходимость тщательной предварительной сортировки перерабатываемого сырья.

Повышение производительности может быть достигнуто реализацией способа электрохимической переработки отходов вольфрамсодержащих твердых сплавов [14], применяя в электролите на основе соляной или серной кислоты анодное растворение. Анодное растворение проводят в режиме несимметричного реверсируемого тока под влиянием прямого электрического тока с периодическим переключением направления тока на обратное. Однако процесс электрохимической переработки отходов вольфрамсодержащих твердых сплавов протекает длительное время – от 24 до 48 ч, что негативно влияет на производительность данного способа, хотя и повышает ее по сравнению с традиционным цинковым методом.

Разработчики зарубежных стран, так же как и России, активно занимаются поиском оптимальных технических решений, позволяющих перерабатывать отходы твердых сплавов наиболее дешевым и наименее энергозатратным способом. Так, корейский институт керамической техники и технологии (KOREA INST CERAMIC ENG&TECH) разработал способ переработки вольфрамсодержащих твердых сплавов с использованием цинкового метода [19] (аналог 1). Способ основан на взаимодействии жидкого цинка с кобальтовой связкой в электрической печи (рис. 1). Предварительно отходы очищают от примесей промывкой поверхности растворителями, такими как этанол, метанол или ацетон, при температуре примерно от 10 до 40°C. Затем отходы твердых сплавов и цинк помещают в полностью герметичный тигель в соотношении от 1:0,5 до 1:6, который устанавливают в камеру печи. В камере создают защитную газовую атмосферу с помощью подачи от 0,1 до 20 л/мин аргона или

азота и нагревают материал до температуры 420–800°C, то есть выше температуры плавления цинка (419,6°C), но ниже температуры кипения цинка (907°C). Цинк, взаимодействуя с кобальтовой связкой, образует расплав Co-Zn. Карбид вольфрама (WC) с температурой плавления 2777°C при температуре 420–800°C представляет собой твердую fazу с большим удельным весом, из-за разницы отделяется от жидкой fazы расплава Co-Zn с относительно меньшим удельным весом и опускается на дно тигля. Когда цинк проникает в цементированный карбид и реагирует с кобальтом, происходит расширение объема и изменение кристаллической структуры перерабатываемого материала и происходит деструкция. В данном способе процесс деструкции протекает в течение 10–12 ч. Затем крышку тигля открывают, тигель наклоняют и сливают Co-Zn расплав. Твердый карбид вольфрама (WC) остается на дне тигля. После этого камеру печи нагревают в течение 1 ч до температуры выше температуры кипения цинка (907°C) и ниже температуры плавления карбода вольфрама (2777°C), например 1000–1200°C. При этом цинк испаряется и удаляется. Испаренный цинк собирают в емкости, соединенные с камерой. Поскольку температура плавления карбода вольфрама больше, чем указанная выше, он остается в тигле без каких-либо изменений.

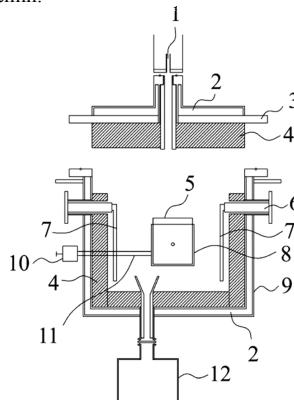


Рис.1. Электрическая печь для переработки отходов твердых сплавов: 1 – газоотводящий патрубок; 2 – охладитель; 3 – крышка камеры; 4 – теплоизоляция; 5 – крышка тигля; 6 – электропитание; 7 – нагреватель; 8 – тигель; 9 – камера; 10 – вращательных механизм; 11 – штанга; 12 – приемник

Полученный материал обрабатывают при температуре 10–30°C раствором фосфорной или соляной кислоты, которые растворяют кобальт, в течение 30–48 ч. После кислотной обработки материал промывают несколько раз, например этанолом, сушат и измельчают. В результате получают готовый порошок карбида вольфрама с размером зерен около 0,3–3 мкм и чистотой более 99%.

По приведенным параметрам процесса видно, что время, затраченное на процесс деструкции, занимает около 48 ч, а температура достигает 1200°C. Такие параметры требуют повышенных энергетических затрат и снижают производительность процесса. Кроме того, после удаления цинка материал требует проведения дополнительных операций: во-первых, гидрометаллургическую обработку полученного карбида вольфрама из-за загрязнения его цинком; а во-вторых, операцию разделения цинка и кобальта. Эти операции способствуют повышению негативного воздействия на окружающую среду.

Китайская компания Ganzhou Huaxin Metal-Mat CoLtd разработала способ извлечения карбида вольфрама и металлического кобальта из отходов твердых сплавов на кобальтовой связке, реализуемый в условиях высокого вакуума в замкнутом пространстве [20] (аналог 2). Предварительно отходы очищают от примесей, сушат и удаляют летучие вещества. Очищают отходы промыванием раствором при температуре 50–70°C. Очистку осуществляют при постоянном перемешивании с помощью ультразвукового генератора, создающего частоту ультразвука 20–30 кГц.

Затем очищенный и высушенный материал помещают в вакуумную термическую электропечь с графитовым тиглем (рис. 2) и начинают откачивать воздух до давления менее 10 Па. После этого печь нагревают со скоростью 2–10°C в минуту до тех пор, пока температура не достигнет 400–450°C, выдерживают при этой температуре 10–40 мин и снова снижают давление до 1 Па. Далее температуру в печи повышают до 1500–1800°C со скоростью нагрева 2–10°C в минуту. При температуре 1500–1800°C материал в печи выдерживают 0,5–5 ч. В результате происходит деструкция твердого сплава. После охлаждения печи до комнатной температуры материал с рыхлой и пористой структурой извлекают из тигля и измельчают до получения порошка с раз-

мером зерен от 2 до 10 мкм. Вместе с тем металлический кобальт с температурой плавления 1495°C при достижении температуры в печи 1500–1800°C переходит в жидкое состояние, а при снижении вакуума до $6,67 \cdot 10^{-2}$ Па интенсивно кипит, улетучивается, концентрируется в верхней части графитового тигля, переходит в кристаллизатор, содержащий от 3 до 10 лотков, и кристаллизуется. При реализации способа помимо вольфрамового порошка отдельно получают порошок кобальта с чистотой 99,8–99,9%.

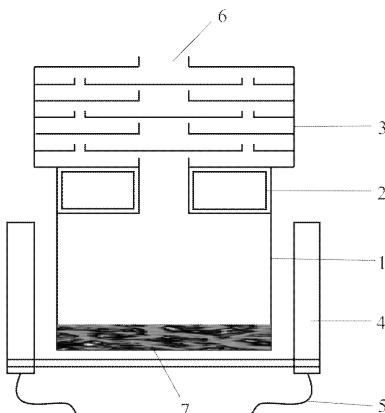


Рис. 2. Вакуумная термическая электропечь:
1 – графитовый тигель; 2 – переходная секция;
3 – кристаллизатор кобальта; 4 – нагревательный элемент; 5 – электропитание; 6 – выход; 7 – отходы

Вышеуказанный способ реализовывали на сплаве ВК3, взятом в количестве 1000 г. При этом в результате промывки были удалены примеси, а в результате сушки – влага. После этих операций масса исходного материала, загружаемого в вакуумную термическую электропечь, составила 987,2 г. С помощью вакуумного насоса в печи создали давление воздуха 5 Па, а затем произвели нагрев со скоростью 5°C в минуту до температуры 400°C и выдержали при ней 25 мин. После этого в печи снова снижали давление до величины менее 1 Па. Далее температуру в печи повышали до 1700°C со скоростью нагрева 5°C в минуту. При температуре 1700°C материал в печи выдерживали 3 ч. В результате была получена пористая структура карбида вольфрама. После измельчения ее в течение 12 ч было получено 957,6 г порошка. В кристалли-

зато был получен порошок металлического кобальта с чистотой 99,9% в количестве 29,3 г.

Данный способ позволяет перерабатывать отходы твердых сплавов с получением отдельно порошка карбида вольфрама и металлического кобальта. Однако нагрев в вакуумной термической электропечи осуществляют до очень высоких температур (1500–1800 °C), что предполагает использование специального оборудования и материалов, способных как создавать такие температуры, так и их выдерживать. Нагрев до высоких температур требует повышенных энергетических затрат, что способствует увеличению себестоимости готовой продукции. Кроме того, продолжительность процесса деструкции в вакуумной термической электропечи занимает порядка 5–8 ч, что снижает производительность процесса переработки в целом и повышает себестоимость порошка.

Еще один цинковый способ был разработан А.Н. Зеликманом с коллегами и реализован в ОАО «Победит» в полупромышленной установке [25]. Аппарат для переработки твердых сплавов выполнен из нержавеющей стали. Тигель аппарата прикрыт графитовой крышкой с отверстиями (предохранение от загрязнения конденсированным цинком). В верхней части аппарата расположен водоохлаждающий змеевик для конденсации паров цинка. Процесс протекает в защитной среде – аргоне. Разрежение в аппарате создается форвакуумным насосом НВР-5Д. В аппарате происходит экстрагирование кобальта в расплаве цинка. Твердый сплав и цинк загружают в аппарат в соотношении 1:1,15. Нагрев камеры осуществляют до температуры 650–750 °C, затем продувают ее аргоном и выдерживают 60–120 мин. Для взаимодействия цинка с кобальтом камеру печи вакуумируют до остаточного разрежения 26,7–13,3 Па. В этих условиях протекает дистилляция цинка за 60–120 мин. Процесс экстрагирования кобальта занимает от 16 до 20 ч.

Известны способ технологии утилизации кусковых отходов твердых сплавов [13] и аппарат для его осуществления [21], основанный на деструкции сплава парами цинка, которые доказали свою эффективность на практике (аналог 3 – ближайший). Данный способ включает загрузку отходов твердого сплава в реактор, взаимодействие их с цинком при нагреве, дистилляцию

цинка, вакуумирование, деструкцию твердого сплава, его охлаждение и последующее измельчение. Однако вышеуказанный способ имеет некоторые недостатки. Например, образование холодных (не активных) паров цинка в вакууме уже при температуре 600 °C. Эти пары при контакте с отходами твердых сплавов быстро конденсируются, незначительно деструктурируя структуру сплава, и переходят в твердое состояние. В результате образуется тонкий слой так называемого «холостого» цинка. При дальнейшем нагреве цинка до температуры 800 °C образуются уже активные пары, которые, попадая в холодную зону реактора, при конденсации первоначально преодолевают слой «холостого» цинка и только потом разрушают структуру перерабатываемого твердого сплава. Эти явления способствуют снижению эффективности и производительности способа, а также увеличению расхода электроэнергии и стоимости переработки.

Все вышеперечисленные технологические решения по переработке отходов твердых сплавов имеют повышенные энергетические затраты и продолжительны по времени (см. таблицу), что обуславливает их низкую производительность. Эти недостатки делают организацию сбора отходов твердосплавной продукции, их транспортировку и переработку нецелесообразными. Поэтому для повышения заинтересованности предприятий в переработке отходов твердосплавной продукции необходимо снижать себестоимость переработки.

На кафедре metallurgии цветных металлов и автоматизации металлургических процессов ФГБОУ ВО СКГМИ (ГТУ) разработан способ переработки кусковых отходов твердых сплавов и реактор для его осуществления. Суть способа описана в источниках [26, 27]. Данный способ включает загрузку отходов твердого сплава в реактор, взаимодействие их с парами цинка при нагреве, дистилляцию цинка, вакуумирование, деструкцию твердого сплава, его охлаждение и последующее измельчение до порошковой смеси, пригодной для производства изделий из твердых сплавов. Способ позволяет полностью деструктурировать твердый сплав (рис. 3) в 4–8 раз быстрее всех известных аналогов, при этом затратив на переработку в разы меньшее количество электроэнергии (порядка 1,8–2 кВт·ч/кг).

Сравнительные данные, показывающие различие в технических параметрах разработанного способа и ближайших аналогов

Технический параметр	Разработанная технология	Аналог 1 KOREA INST CERAMIC ENG&TECH	Аналог 2 Ganzhou Huaxin MetalMat CoLtd	Аналог 3 ближайший [13, 21]
Продолжительность, ч	3–4	30–48	9–11	8–9
Температура, $^{\circ}\text{C}$	850–950	1000–1200	1500–1800	600–650
Давление, Па	$6 \cdot 10^2$	$6 \cdot 10^2$	$6,67 \cdot 10^2$	$6 \cdot 10^2$
Остаточное содержание цинка в порошке, %	0,03	0,03	0,03	0,03
Степень деструкции, %	100	99	99	83
Затраты электроэнергии, кВт·ч, на 1 кг перерабатываемых отходов	1,8	$\approx 3,9$	$\approx 4,9$	3,7
Страна-производитель	Россия	Корея	Китай	Россия



Рис. 3. Твердый сплав: а – отходы, загруженные в реактор деструкции; б – материал, полученный после промежуточной стадии; в – полностью деструктурированный продукт

Заключение

В работе проанализированы российские и зарубежные технологии переработки отходов твердых сплавов и аппарата для их реализации, которые на протяжении полувека совершенствуются в поисках оптимальных условий проведения и получения готового продукта качества, соответствующего ГОСТ. Установлено, что большинство технологий имеет недостатки, они требуют повышенного расхода электроэнергии и продолжительны

по времени. Это негативно влияет на стоимость готового продукта – вторичного твердосплавного порошка. На кафедре металлургии цветных металлов и автоматизации металлургических процессов ФГБОУ ВО СКГМИ (ГТУ) разработан способ переработки кусковых отходов твердых сплавов и реактор для его осуществления, позволяющий полностью деструктурировать твёрдый сплав быстрее всех известных аналогов, при этом, затратив на переработку в разы меньшее количество электроэнергии (порядка 1,8–2 кВт·ч/кг).

Список литературы

1. Технология машиностроения. В 2-х т. Т.2. Производство машин / В.М. Бурцев, А.С. Васильев, О.М. Деев и др.; под ред. Г.Н. Мельникова. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2001. 640 с.
2. Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2016 и 2017 годах. Москва, 2018.
3. Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2015 году». Москва, 2017.
4. Ведущее независимое ценовое агентство Argus [Электронный ресурс]. <https://www.argusmedia.com/ru/metals>. (дата обращения: 24.07.2019).
5. Кофман В.Н. Производство цветных металлов из вторичного сырья в Японии. М.: ЦНИИЦВЕТМЕТ, 1986. Вып. 5. С.15-19.
6. Козин Л.Ф., Трефилов В.И. Редкометалльная промышленность Украины. Проблемы и перспективы. Препринт / НАН Украины, ИПМ НАНУ, ИОНХ НАНУ. Киев, 1997. 74 с.
7. Борд Н.Ю., Королевич С.В., Хоняк К.В. Новая технология переработки отходов твёрдых и тяжёлых сплавов // Инструмент. 1997. № 6. С. 10-12.
8. Зеликман А.Н., Каспарова Т.В., Биндер С.И. Получение твёрдых сплавов из регенерированных смесей WC-Co, полученных из кусковых отходов цинковым методом // Цветные металлы. 1993. № 1. С. 47-49.
9. Патент №2101375 РФ. Способ переработки кусковых отходов твёрдых сплавов / Жарков Д.В., Зыкус М.Ю., Медведев А.С., Фисенков М.В. Опубликовано 10.01.1998.
10. Patent 3595484 US. Reclamation of refractory carbides from carbide materials / Paul G. Barnard, Heine Kenworthy. Publication data 27.07.1971.
11. X. Liu, S. Xu, K. Wang. Recycling of WC-Co alloys [Переработка отходов WC-Co сплавов] // Non-Ferrous Metals. 2003.Vol 55, № 3. – Рр. 59-61
12. Патент №2443507 РФ. Способ переработки отходов твёрдого сплава ВК8 электророзионным диспергированием / Дворник М.И., Ершова Т.Б. Опубликован 27.02.2012.
13. Патент №2276193 РФ. Способ переработки кусковых отходов твёрдых сплавов / Троценко И.Г., Свищунов Н.В. Опубликован 10.05.2006.
14. Патент №2189402 РФ. Способ переработки отходов твёрдых сплавов / Алкацев М.И., Гуриев В.Р. Опубликован 20.09.2002.
15. Агеев Е.В., Семенихин Б.А. Утилизация отходов твёрдого сплава методом электророзионного диспергирования // XV Международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Современные техника и технологии», Томск, 4-8 мая. Томск, 2009.
16. Malyshev V.V., Gab A.I. Resource-saving methods for recycling waste tungsten carbide-cobalt cermet and extraction of tungsten from tungsten concentrates [Ресурсосберегающие способы переработки отходов твёрдых сплавов карбид вольфрама кобальт и экстракции вольфрама из вольфрамовых концентратов] // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2007. Vol. 41. No 4. P. 436-441.
17. Экологически безопасные и ресурсосберегающие способы переработки отходов твёрдых сплавов WC-Co и экстракции вольфрама из вольфрамовых концентратов (Ecologically safe and resource-saving methods of tungsten carbide-cobalt hard alloys waste processing extraction from tungsten concentrates) / Малышев В.В., Соловьев В.В., Лукашенко Т.Ф. и др. // Вестник КрНУ им. М. Остроградского. Вып. 4. 2011 (69). Ч. 1. С. 155-159.
18. Колобов Г.А., Панов В.С. Новые технологии переработки отходов вольфрама и твёрдых сплавов // Запорожская государственная инженерная академия (Запорізька державна інженерна академія) // Металургія (Металургія). 2011. № 1. С. 65-73.
19. Patent 20120028490 KR. Recycling method of tungsten carbide from waste cemented carbide using pressured zinc melt / Pee Jae Hwan, Yun Jin Soo, Cho Woo Seok, Kim Kyung Ja, Seong Nam Eui. Publication data 23.03.2012.
20. Patent 106145114 CN. Method for recycling tungsten carbide and metallic cobalt through waste tungsten-cobalt cemented carbide / Xiaohu Bin. Publication data 23.11.2016.
21. Патент №2341571 РФ. Аппарат для переработки отходов твёрдых сплавов цинковым способом / Троценко И.Г., Свищунов Н.В. Опубликован 20.12.2008.
22. Пивоваров М.Н., Власова А.В. Новый метод переработки кусковых отходов твёрдых сплавов // Новая технология. 2003. №1. С. 89-91.
23. Панов В.С., Чувилин А.М., Фальковский В.А. Технология и свойства спечённых твёрдых сплавов и изделий из них. М.: МИСиС, 2004. 463 с.
24. Борд Н.Ю. Новая технология переработки отходов твёрдых и тяжёлых сплавов // Инструмент. 1996. №6. С. 47-49.
25. Зеликман А.Н., Никитина Л.С. Вольфрам. М.: Металлургия, 1978. 272 с.
26. Патент №2643291 РФ. Способ переработки кусковых отходов твёрдых сплавов / Троценко И.Г., Герасименко Н.П. Опубликован 31.01.2018.
27. Патент №2581690 РФ. Реактор деструкции отходов твёрдых сплавов газообразным цинком. Троценко И.Г. Опубликован 20.04.2016.

Поступила 30.09.19
Принята в печать 28.10.19

IMPROVEMENT OF THE CEMENTED CARBIDE MATERIAL WASTE PROCESSING TECHNOLOGY.

Part I. Analysis of the Current State of Technologies

Igor G. Trotsenko – PhD (Eng.), Associate Professor

of the Department of Non-Ferrous Metallurgy and Automation of Metallurgical Processes
North Caucasian Mining and Metallurgical Institute (State Technological University),
Vladikavkaz, Russia. E-mail: itrocenko@mail.ru.

Tatiana E. Gerasimenko – PhD (Eng.), Associate Professor, Head of the Intellectual Property Department

North Caucasian Mining and Metallurgical Institute (State Technological University),
Vladikavkaz, Russia. E-mail: gerasimenko_74@mail.ru

Evgeniy I. Meshkov – DrSc (Eng.), Professor

of the Department of Non-Ferrous Metallurgy and Automation of Metallurgical Processes
North Caucasian Mining and Metallurgical Institute (State Technological University),
Vladikavkaz, Russia. E-mail: [eiameshkov@mail.ru](mailto:eimeshkov@mail.ru)

Abstract. Problem Statement: The paper presents an analysis of the current state of cemented carbide material processing technologies and the comparative technical parameters of various ways of processing, including the method developed at the Department of Non-Ferrous Metallurgy and Automation of Metallurgical Processes, North Caucasian Mining and Metallurgical Institute (State Technological University). **Objectives:** To identify the most efficient and economical method of processing.

Originality: The authors of the paper analyzed a significant amount of patent, scientific and technical information, as well as practical experience of cemented carbide material waste processing technologies, and, taking into account the shortcomings of these methods, developed the processing technology and equipment protected by Russian patents for invention. **Findings:** The developed technology makes it possible to completely destruct cemented carbide materials faster than all known similar techniques, while consuming minimum electrical energy. **Practical Relevance:** The use of the technology in this country will reduce economic and raw material dependence on other states, namely China, as a result of multiple waste processing, and also contribute to natural landscape preservation because of multiple recycling.

Keywords: cemented carbide materials, recycling, destruction, waste processing technologies.

References

- Burtsev V.M., Vasiliev A.S., Deev O.M. et al. *Tekhnologiya mashinostroeniya. V 2-kh tomakh. T.2. Proizvodstvo mashin* [Mechanical engineering technology. In 2 volumes. Vol.2. Machine building]. Moscow: Bauman MSTU, 2001, 640 p. (In Russ.)
- State report "On the state and use of mineral resources of the Russian Federation in 2016 and 2017". Moscow, 2018. (In Russ.)
- State report "On the state and use of mineral resources of the Russian Federation in 2015". Moscow, 2017. (In Russ.)
- Leading independent price agency Argus [Electronic resource]. Available at: <https://www.argusmedia.com/ru/metals> (Accessed: July 24, 2019).
- Kofman V.N. *Proizvodstvo tsvetnykh metallov iz vtorichnogo syrya v Yaponii* [Non-ferrous metal production from secondary raw materials in Japan]. Moscow: TsNIITsVET-MET, 1986, vol. 5, pp.15–19. (In Russ.)
- Kozin L.F., Trefilov V.I. *Redkometallnaya promyshlennost Ukrayini. Problemy i perspektivy. Preprint* [Rare metal industry of Ukraine. Problems and prospects. Preprint]. National Academy of Sciences of Ukraine, Institute of Materials Science Issues, Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine. Kiev, 1997, 74 p. (In Russ.)
- Bord N.Yu., Korolevich S.V., Khonyak K.V. New technology for processing wastes of cemented carbide materials and heavy alloys. *Instrument* [Tool], 1997, no 6, p. 10. (In Russ.)
- Zelikman A.N., Kasparova T.V., Binder S.I. Preparation of cemented carbide materials from regenerated WC-Co mixtures obtained from lump waste by the zinc method. *Tsvetnye metally* [Non-ferrous metals], 1993, no. 1, pp. 47–49. (In Russ.)
- Zharkov D.V., Zykus M.Yu., Medvedev A.S., Fisenkov M.V. *Sposob pererabotki kuskovykh otkhodov tverdykh splavov* [A method of processing lump waste of cemented carbide materials]. Patent RF, no. 2101375, 1998.
- Paul G. Barnard, Heine Kenworthy. Reclamation of refractory carbides from carbide materials. Patent US, no. 3595484, 1971.
- X. Liu, S. Xu, K. Wang. Recycling of WC-Co alloys. *Non-Ferrous Metals*, 2003, vol. 55, no. 3, pp. 59–61.
- Dvornik M.I., Ersheva T.B. *Sposob pererabotki otkhodov tverdogo splavov VK8 elektroerozionnym dispersirovaniem* [A method of processing wastes of cemented carbide material VK8 by electroerosion dispersion]. Patent RF, no. 2443507, 2012.
- Trotsenko I.G., Svitunov N.V. *Sposob pererabotki kuskovykh otkhodov tverdykh splavov* [A method of processing lump wastes of cemented carbide materials]. Patent RF, no. 2276193, 2006.
- Alkatsev M.I., Guriev V.R. *Sposob pererabotki otkhodov tverdykh splavov* [A method of processing wastes of cemented carbide materials]. Patent RF, no. 2189402, 2002.
- Ageev E.V., Semenikhin B.A. Recycling of cemented carbide materials by the electroerosion dispersion method. *XV Mezhdunarodnaya nauchno-prakticheskaya konferentsiya*

- studentov, aspirantov i molodyykh uchenykh «Sovremennye tekhnika i tekhnologii» [The 15th International Scientific and Practical Conference of Students, PhD Students and Young Scientists "Modern Machines and Technologies"]. Tomsk, 4-8 May 2009. (In Russ.)
16. Malyshov V.V., Gab A.I. Resource-saving methods for recycling waste tungsten carbide-cobalt cermet and extraction of tungsten from tungsten concentrates. Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2007, vol. 41, no. 4, pp. 436-441.
17. Malyshov V.V., Solovyev V.V., Lukashenko T.F. et al. Ecologically-safe and resource-saving methods of processing wastes of tungsten carbide-cobalt alloys and extraction of tungsten from tungsten concentrates. *Vestnik KrNU im. M. Ostrogradskogo* [Vestnik of Kremenchuk Mykhailo Ostrohradskyi National University], no. 4, 2011 (69), part 1, pp. 155-159. (In Russ.)
18. Kolobov G.A., Panov V.S. New technologies for processing wastes of tungsten and cemented carbide materials. Zaporizhia State Engineering Academy. *Metalurgiya* [Metallurgy], 2013, no. 1, pp. 65-73. (In Russ.)
19. Pee Jae Hwan, Yun Jin Soon, Cho Woo Seok, Kim Kyung Ja, Seong Nam Eui. Recycling method of tungsten carbide from waste cemented carbide using pressured zinc melt. Patent KR, no. 20120028490, 2012.
20. Xiahou Bin. Method for recycling tungsten carbide and metallic cobalt through waste tungsten-cobalt cemented carbide. Patent CN, no. 106145114, 2016.
21. Trotsenko I.G., Svitunov N.V. Apparat dlya pererabotki otkhodov tverdykh splavor tsinkovym sposobom [A device for processing wastes of cemented carbide materials by the zinc method]. Patent RF, no. 2341571, 2008.
22. Pivovarov M.N., Vlasova A.V. A new method for processing lump wastes of cemented carbide materials. *Novaya tekhnologiya* [New technology], 2003, no. 1, pp. 89-91. (In Russ.)
23. Panov V.S., Chuvilin A.M., Falkovsky V.A. *Tekhnologiya i svyozystva spechennykh tverdykh splavor i izdeliy iz nich* [Technology and properties of sintered cemented carbide materials and their products]. Moscow: MISIS, 2004, 463 p. (In Russ.)
24. Bord N.Yu. New technology for processing wastes of cemented carbide materials and heavy alloys. *Instrument* [Tool], 1996, no. 6, pp. 47-49. (In Russ.)
25. Zelikman A.N., Nikitina L.S. *Volfram* [Tungsten]. Moscow: Metallurgiya, 1978, 272 p. (In Russ.)
26. Trotsenko I.G., Gerasimenco N.P. Sposob pererabotki kuskovykh otkhodov tverdykh splavor [A method of processing lump wastes of cemented carbide materials]. Patent RF, no. 2643291, 2018.
27. Trotsenko I. G. *Reaktor destruktii otkhodov tverdykh splavor gazoobraznym tsinkom* [Reactor for decomposition of wastes of hard alloys with gaseous zinc]. Patent RF, no. 2581690, 2016.

Received 30/09/19
Accepted 28/10/19

Образец для цитирования

Троценко И.Г., Герасименко Т.Е., Мешков Е.И. Совершенствование технологии переработки отходов твердых сплавов. Часть I. Анализ современного состояния технологий // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2019. Т.17. №4. С. 25-33. <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2019-17-4-25-33>

For citation

Trotsenko I.G., Gerasimenco T.E., Meshkov E.I. Improvement of the Cemented Carbide Material Waste Processing Technology. Part I. Analysis of the Current State of Technologies. *Vestnik Magnitogorskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta im. G.I. Nosova* [Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University]. 2019, vol. 17, no. 4, pp. 25-33. <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2019-17-4-25-33>