

**ФГБОУ ВО «Северо-Кавказский горно-металлургический институт
(государственный технологический университет)**

**III Международный конкурс
исследовательских работ молодых ученых
High-level research
2020/2021**

**ВТОРИЧНАЯ ПЕРЕРАБОТКА КУСКОВЫХ ОТХОДОВ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ С
ПОЛУЧЕНИЕМ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ПОРОШКА**

Автор:

Ядровская Ярослава Павловна, студентка направления подготовки 11.04.04. Электроника и наноэлектроника, группы ЭНм-20 ФГБОУ ВО «СКГМИ (ГТУ)»

Руководитель проекта:

Герасименко Татьяна Евгеньевна, канд. техн. наук, доцент кафедры Технологические машины и оборудование ФГБОУ ВО «СКГМИ (ГТУ)»

Владикавказ 2020

Содержание

Введение	3
1. Обоснование актуальности	3
2. Цели и задачи проекта	5
3. Обзор современного состояния вопроса	6
4. Описание исследования	11
5. Результаты	16
6. Пути внедрения в практическую деятельность, потенциалы развития проекта, долгосрочный эффект	18
Заключение	19
Список использованной литературы	20

Введение

Спечённые твёрдые сплавы широко применяются для производства инструмента, который в процессе эксплуатации ломается и выходит из строя, превращаясь в отходы, пригодные для вторичного использования после их переработки. Однако существующие технологии переработки имеют повышенные энергетические затраты и продолжительны по времени (около 52 часов). Значительная продолжительность процесса переработки существенно снижает производительность. В связи с чем 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. Кроме того, в процессе производства твердосплавных изделий образуется брак. Переработку брака и отходов твердых сплавов с получением порошка целесообразно осуществлять газообразным цинком с помощью заявленной технологии в реакторе деструкции. Продолжительность одного цикла переработки по заявленной технологии составляет 50 минут, что более чем в 60 раз меньше существующих аналогов. Кроме того, заявленная технология является безопасной для окружающей среды региона, в котором она реализуется, так как при ее осуществлении отсутствуют жидкие и твёрдые отходы, а также газообразные выбросы. Вместе с тем заявленная технология позволяет многократно перерабатывать твердосплавные отходы, что способствует сохранению природного ландшафта в связи с отсутствием необходимости разработки месторождений полезных ископаемых, содержащих тугоплавкие металлы, например, вольфрам.

Спечённые твёрдые сплавы получают методами порошковой металлургии [1]. Данный способ даёт высокую точность изготовления получаемой продукции и обеспечивает высокие значения различных свойств.

1. Обоснование актуальности

Разработкой технологии получения порошков из отходов твердых сплавов занимаются ученые многих стран и нашей в том числе. Это свидетельствует об актуальности данного направления.

В части реализации Послания Президента Российской Федерации Федеральному Собранию Российской Федерации 2020 г актуальность проекта заключается в следующем:

Запасы вольфрама в Российской Федерации, учитываемые Государственным балансом запасов полезных ископаемых, значительны и составляют около 1,34 млн. тонн в пересчёте на триоксид вольфрама. Эти показатели позволяют Российской Федерации занимать третье место в мире после Китайской народной республики и Казахстана по размерам сырьевой базы металла [2]. Среди мировых производителей вольфрамового

сырья Россия также занимает третье место, обеспечивая около 3% его мировой добычи, уступая Китаю и Вьетнаму. При этом на долю Китая приходится порядка 80% производства вольфрама в концентратах.

Возможности увеличения сырьевой базы вольфрама в нашей стране невелики. Прогноз ресурсов по частично разведанным месторождениям и по обнаруженным, но еще не разведанным месторождениям (категории Р) в шесть раз меньше запасов. Почти пятая их часть распределена между мелкими объектами с ресурсами этой категории менее 10 тыс. тонн триоксида вольфрама. При обеспеченности запасами вольфрама, оцениваемыми более чем в 300 лет, сохранение его добычи на уровне 2018 г. уже через три года 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 со сложившейся ситуацией существует необходимость использования отходов, которые образуются как при производстве твердосплавных изделий, так и при эксплуатации этих изделий в промышленности. Данные отходы являются вторичным сырьем, способные значительно снизить энергетические и материальные затраты в сравнении с переработкой природного сырья. В связи с этим, как ранее [3-7], так и в последнее время [8-27] разработка техники и технологии утилизации отходов твердых сплавов является весьма актуальной задачей.

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 1кг вольфрама (Китай) на мировом рынке достаточно высока и составляет по данным на 01.03.2020 года 51,6 дол. США/кг.

Относительное количество отходов твердых сплавов, возвращаемых после использования в промышленности на переработку, составляет 30-85% [22]. 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.

При использовании в промышленности продукции из твердых сплавов в качестве режущего инструмента, происходит его износ на небольшую величину, порядка 15-20%. Оставшиеся 80-85% от массы использованных твердосплавных изделий является весьма ценным вторичным вольфрамовым сырьем, сбор и переработка которого оправдывается экономическими, а также способствует снижению вредного воздействия на окружающую

среду, так как уменьшает площадь разработки месторождений и способствует сохранению природного ландшафта.

Разработками в области техники и технологии переработки отходов твердых сплавов активно занимались как советские, а затем российские ученые, так и специалисты зарубежных стран, которые и по сей день продолжают совершенствовать технику и технологию процесса утилизации твердосплавных изделий. Авторами работы разработана техника и технология переработки изделий из твердого сплава, изготовлен реактор деструкции кусковых отходов газообразным цинком, в котором реализована заявленная технология, получены и исследованы опытные образцы твердосплавных порошков и организована работа по реализации полученных порошков производителям твердосплавной продукции.

В связи с вышеизложенным, заявленное направление исследования имеет перспективы практической реализации на территории нашей страны, во избежание экономической и сырьевой зависимости от других государств, а именно, от Китая. По словам В.В. Путина, высказанных в Послании Президента Российской Федерации Федеральному Собранию Российской Федерации: «Это вопрос национальной безопасности и технологической независимости России, в полном смысле этого слова – нашего будущего».

Кроме того, заявленный проект подпадает под п. 3.3.2 «Комплекс отраслей промышленности» Стратегии социально-экономического развития Республики Северная Осетия-Алания до 2030 года, в котором стратегической целью социально-экономического развития региона является получение конкурентоспособной продукции ведущих отраслей промышленности, пользующейся спросом на глобальных и региональных рынках за счет внедрения инноваций и передовых технологий. Полученная в результате реализации проекта продукция обладает повышенными эксплуатационными свойствами, что позволяет ей конкурировать на внутреннем и внешнем рынке твердых сплавов. Студенты, задействованные в реализации проекта, получают дополнительные профессиональные компетенции, позволяющие получить высококвалифицированные кадры в сфере промышленного производства.

2. Цели и задачи проекта

Целью проекта является создание технологии, обеспечивающей безотходную (полную) переработку отходов твёрдых сплавов с получением конкурентоспособной продукции с повышенными эксплуатационными свойствами.

Задачами проекта являются:

1. Снижение негативного воздействия на окружающую среду.

2. Сохранение природного ландшафта.
3. Снижение расхода электроэнергии на переработку твёрдых сплавов и стоимости их переработки.
4. Снижение зависимости нашей страны от импорта сырья и продукции из твердых сплавов.

3. Обзор современного состояния вопроса

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 [4, 25]. 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 расплав кобальта с последующим испарением цинка. Этот способ основан на утилизации твёрдого сплава при сплавлении с расплавленным цинком [5]. Способ проводят в вакуумной печи. При этом цинк и кусковые отходы твердого 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, тантала и кобальта, а в водоохлаждающем 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 [11], 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 вольфрама содержащих твердых сплавов протекает длительное время от 24 до 48 часов, что негативно влияет на производительность данного способа, хотя и повышает ее по сравнению с традиционным цинковым методом.

Разработчики зарубежных стран, также как и Россия, 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 [16] (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 °С. 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 °С, то есть выше, температуры плавления цинка (419,6 °С), но ниже температуры кипения цинка (907 °С). Цинк, взаимодействуя с кобальтовой связкой, образует расплав Co-Zn. Карбид вольфрама (WC) с температурой плавления 2777 °С при температуре 420-800 °С представляет собой твердую фазу с большим удельным весом, из-за разницы отделяется от жидкой фазы 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 часов. 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 часа до температуры выше температуры кипения цинка (907 °С) и ниже температуры плавления карбида вольфрама (2777 °С), например 1000-1200 °С. При этом цинк испаряется и удаляется. Испаренный цинк собирают в емкости, соединенной с камерой. Поскольку температура плавления карбида вольфрама выше, чем указанная выше температура, он остается в тигле без каких-либо изменений.

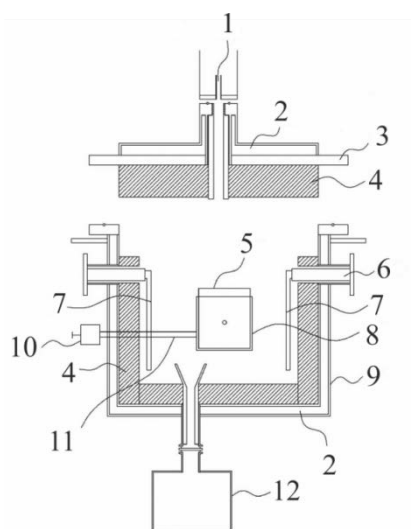


Рис.1. Электрическая печь для переработки отходов твердых сплавов: 1–газоотводящий патрубок, 2 – охладитель, 3 – крышка камеры, 4 –теплоизоляция, 5 – крышка тигля, 6 – электропитание, 7 – нагреватель; 8 –тигель; 9 – камера; 10 – вращательных механизм; 11 – штанга; 12 – приемник

Полученный материал обрабатывают при температуре 10-30 °С раствором фосфорной или соляной кислоты, которые растворяют кобальт, в течение 30-48 часов. 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 часов, а температура достигает 1200 °С. 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 MetalMat CoLtd разработала способ извлечения карбида вольфрама и металлического кобальта из отходов твердых сплавов на кобальтовой связке реализуемый в условиях высокого вакуума в замкнутом пространстве [17] (аналог 2). Предварительно отходы очищают от примесей, сушат и удаляют летучие вещества. Очищают отходы промыванием растворами при температуре 50–70 °С. 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 °С в минуту до тех пор, пока температура не достигнет 400-450 °С, выдерживают при этой температуре 10-40 мин и снова снижают давление до 1 Па. Далее температуру в печи повышают до 1500-1800 °С со скоростью нагрева 2-10 °С в минуту. При температуре 1500-1800 °С 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 размером зерен от 2 до 10 мкм. Вместе с тем металлический кобальт с температурой плавления 1495 °С при достижении температуры в печи 1500-1800 °С 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%.

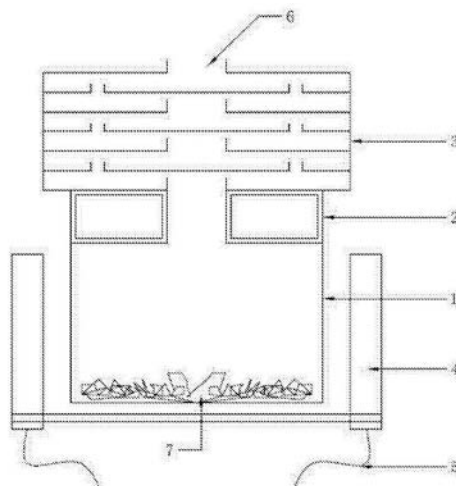


Рис.2. Вакуумная термическая электропечь: 1 – графитовый тигель, 2 –переходная секция, 3 – кристаллизатор кобальта, 4 – сопротивление нагревательного элемента, 5 – электропитание, 6 – выход, 7 – отходы

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 °С в минуту до температуры 400 °С и выдержали при ней 25 минут. После этого в печи снова снижали давление до величины менее 1 Па. Далее температуру в печи повышали до 1700 °С со

скоростью нагрева 5°C в минуту. При температуре 1700°C материал в печи выдерживали 3 часа. В результате была получена пористая структура карбида вольфрама. После измельчения ее в течение 12 часов было получено 957,6 г порошка. В кристаллизаторе 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 ($1500\text{--}1800^{\circ}\text{C}$), 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 часов, что снижает производительность процесса переработки в целом и повышает себестоимость порошка.

Еще один цинковый способ был разработан А.Н. Зеликманом с коллегами и реализован на ОАО «Победит» в полупромышленной установке [20]. Аппарат для переработки твердых сплавов выполнен из нержавеющей стали. Тигель аппарата прикрыт графитовой крышкой с отверстиями (предохранение от загрязнения конденсированного цинка). 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 $650\text{--}750^{\circ}\text{C}$, затем продувают ее аргоном и выдерживают 60 – 120 мин. Для взаимодействия цинка с кобальтом, камеру печи вакуумируют, до остаточного разрежения $26,7\text{...}13,3$ Па. В этих условиях протекает дистилляция цинка за 60 – 120 мин. Процесс экстрагирования кобальта, занимает от 16 до 20 часов.

Известны способ технологии утилизации кусковых отходов твердых сплавов [10] и аппарат для его осуществления [18], основанные на деструкции сплава парами цинка, которые доказали свою эффективность на практике. 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 твёрдого сплава. Эти явления способствуют снижению эффективности и производительности способа, а также увеличению расхода электроэнергии и стоимости переработки.

Таблица 1

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

Технический параметр	Создаваемый продукт по «заявленной» технологии	Аналог 1 KOREA INST CERAMIC ENG&TECH	Аналог 2 Ganzhou Huaxin MetalMat CoLtd
Продолжительность, ч.	3-4	30-48	9-11
Температура, °С	900-1100	1000-1200	1500-1800
Давление, Па	$6 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-2}$	$6,67 \cdot 10^{-2}$
Химический состав (порошка) Co WC	99,9 99	нет данных 99	99,9 нет данных
Страна-производитель	Россия	Корея	Китай

4. Описание исследования

Для устранения недостатков, присущих аналогам, авторы работы разработали комбинированный способ переработки кусковых отходов твёрдых сплавов на кобальтовой связке [28], газообразным цинком, который реализуют в реакторе деструкции (рис.3) [21].

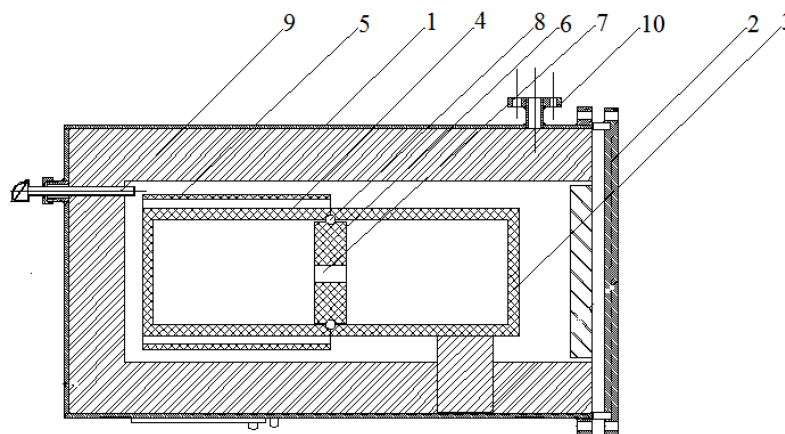


Рис. 3. Реактор деструкции отходов твёрдых сплавов. 1 – корпус, 2 – загрузочный люк, 3, 4 – холодная и горячая зоны графитового пенала соответственно, 5 – нагревательный элемент, 6 – перегородка, 7 – отверстие, 8 – прокладка, 9 – термопара, 10 – патрубок для создания вакуума

Данный способ включает два этапа. На первом этапе осуществляют нагрев цинка в горячей зоне реактора до температуры 850-950 °С в атмосфере инертного газа при давлении 0,5-1,0 атмосферы. Затем создают в реакционной зоне вакуум 4-5 Па и выдерживают в нём цинк в течение 5-10 минут. Снижение давления в реакционной зоне приводит к образованию достаточно активных паров цинка, которые диффундируют в холодную зону, в которой размещены кусковые отходы твёрдых сплавов со структурой, изображённой на рис.4. При этом пары цинка, в процессе конденсации, взаимодействуют с кобальтовой или никелевой связкой, образуя расплавы, которые приводят к устранению адгезии между карбидом вольфрама и связкой, то есть происходит первичная деструкция. После охлаждения реактора продукт деструкции твёрдого сплава, представляющий собой хрупкий пористый материал, который перемещают из холодной зоны в горячую зону и проводят второй этап. Одновременно в холодную зону помещают очередную порцию кусковых отходов твёрдых сплавов.



Рис. 4. Микроструктура исходного сплава BK10, загружаемого в холодную зону реактора

На втором этапе нагрев цинксодержащего сплава, полученного после первичной деструкции, осуществляют также в среде инертного газа при тех же режимных параметрах. При достижении оптимальной температуры в горячей зоне, реакционную зону вакуумируют. Резкое падение давления в реакционной зоне заставляет сплав, находящийся в горячей зоне, кипеть и процесс концентрационно-капиллярной конвекции, активизируется. Конвекционные потоки при кипении цинка приводят к бурному перемешиванию расплава, что способствует полной деструкции отходов твёрдых сплавов (рис. 5), то есть происходит вторичная и окончательная деструкция. После отгонки цинка остаются хрупкий карбид вольфрама и кобальт, которые легко измельчаются в порошок, пригодный для производства твёрдосплавных изделий. Одновременно осуществляется процесс дистилляции цинка, пары которого диффундируют в холодную зону и при конденсации приводят к деструкции следующей порции отходов твёрдых сплавов.

Анализ температурных режимов процесса после проведения экспериментальных исследований показал, что оптимальная температура вакуумной дистилляции цинка лежит в интервале 850-960 °С. При температуре дистилляции ниже 850 °С в горячей зоне происходит возгонка «холостых» (с низкой активностью) паров цинка. Это приводит к

образованию цинковых плёнок на поверхности перерабатываемого сплава в холодной зоне и цинк быстро переходит из газообразного в твёрдое состояние, то есть протекает процесс десублимации. Условия протекания процесса деструкции резко ухудшаются и эффективность способа утилизации отходов твёрдых сплавов в целом снижается. При увеличении температуры от 850 до 960 °С интенсивность деструкции отходов твёрдых сплавов резко увеличивается за счёт повышения активности цинка и, производительность, а также эффективность процесса утилизации существенно возрастают. При этом после осуществления способа утилизации в целом снижается ещё и остаточное содержание цинка в готовом продукте до 0,01%, что удовлетворяет требованиям производителей твёрдых сплавов. Повышение температуры выше 960 °С не эффективно, в связи с тем, что отсутствует улучшение показателей качества готового продукта, а расход электрической энергии на утилизацию отходов твёрдых сплавов увеличивается.

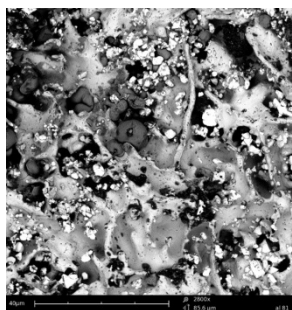


Рис. 5. Микроструктура сплава BK10 после второго этапа деструкции

Проведенные экспериментальные исследования также показали, что нагрев цинка в атмосфере инертного газа до достижения оптимальной температуры должен осуществляться именно в интервале от 0,5 до 1 атмосферы. Такое давление обеспечивает предотвращение парообразования «холостого» цинка. Процессы дистилляции цинка и деструкция отходов твёрдых сплавов должны протекать при вакууме 4-5 Па. Такие параметры давления вакуума обеспечивают защитную от окисления среду и требуемую степень отгонки цинка. Снижение или повышение вакуума нецелесообразно, так как сопряжено с увеличением расхода электроэнергии и продолжительности процесса.

Оптимальная продолжительность процесса деструкции твёрдого сплава 5-10 минут, в связи с тем, что именно в этом временном интервале процесс протекает полностью без лишних затрат энергии. Проведение процесса дольше 10 минут нецелесообразно, так как не приводит к повышению степени деструкции отходов твёрдого сплава, а производительность при этом снижается.

При проведении экспериментальных исследований использовались образцы толщиной 20 мм и массой 93 грамма сплавов марки BK-20 (W – 74,49%, Co – 19,8%, C_{общ} – 5,53%, C_{св} - 0,15%, Fe – 0,03%) и BK-10 (W – 84,49%, Co – 9,8%, C_{общ} - 5,53%, C_{св} - 0,15%, Fe – 0,03%), которые помещали на графитовой лодочке в холодную зону реактора

(25 °С), а затем осуществляли их деструкцию по разработанному способу. Для сравнения показателей такие же образцы были деструктурированы известным способом [10]. Результаты эксперимента представлены в таблице 2.

Таблица 2

Сравнительные результаты экспериментальных данных

Экспериментальные данные	Известный способ переработки [10]		Разработанный способ	
	ВК10	ВК20	ВК10	ВК20
Температура деструкции, °С	25-600	25-600	25-960	25-960
Продолжительность деструкции, мин	40	40	10	10
Масса деструктурированного сплава, г	53	77	93	93
Степень деструкции, %	57	83	100	100
Затраты электроэнергии, кВт·ч на 1 кг перерабатываемых отходов	3,7	3,7	1,8	1,8

Данные таблицы показывают, что степень деструкции твёрдого сплава, переработанного комбинированным способом, превышает этот показатель по отношению к известному способу в 1,2-1,7 раза. Кроме того, процесс деструкции протекает в 4-8 раз быстрее, следовательно, повышается производительность, снижается расход электроэнергии примерно в 2 раза и уменьшается стоимость утилизации отходов твёрдых сплавов.

Анализ показал, что на продолжительность деструкции твёрдого сплава существенно влияют процессы как молекулярной, так и конвективной диффузии, механизм действия которых подробно описан в литературе [22, 23]. Значительное ускорение деструкции возможно благодаря активизации концентрационно-капиллярной конвекции за счет исключения возгонки «холостых» паров цинка. Следует отметить, что «холостые» пары (с температурой 600-850 °С), попадая на твёрдый сплав, находящийся в холодной зоне, десублимируют. При этом лишь малая часть цинка участвует в деструкции, а остальная часть оседает на поверхности сплава, образуя цинковые плёнки. В этом случае дальнейшая деструкция протекает уже в горячей зоне, после перемещения в неё твёрдого сплава. Данные таблицы показывают, что в этом случае полной деструктуризации не происходит.

При осуществлении же разработанного комбинированного способа «холостые» пары цинка не образуются и, уже в холодной зоне, активно протекает концентрационно-капиллярная конвекция. В результате «активные» пары цинка проникают вглубь сплава по капиллярам, где происходит экстрагирование кобальта на межзёрнных границах в

расплав цинка (рис.6). Диффузия цинка сопровождается растворением кобальта и образованием раствора Zn-Co, что приводит к разрушению сплава. Разрушению сплава способствует действие кристаллизационного давления из-за структурных перестроек сплава в присутствии цинка (образуется интерметаллид Co_5Zn_{21}).

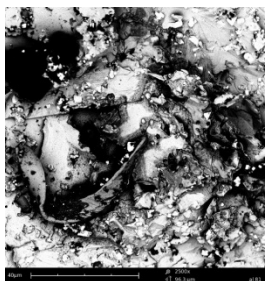


Рис. 6. Микроструктура сплава BK10 после деструкции в холодной зоне

В результате в холодной зоне получают уже частично деструктурированный сплав, который подвергают вторичной деструкции в горячей зоне реактора. В этой зоне при нагреве в вакууме выше $850^{\circ}C$ цинк на поверхности сплава и в капиллярах начинает кипеть. Постепенно молекулярная диффузия переходит в конвективную, скорость которой в 10-12 раз выше. При этом снижается диффузионное сопротивление, препятствующее взаимодействию компонентов. Процессы концентрационно-капиллярной конвекции на поверхности раздела фаз интенсифицируются и происходит окончательное разрушение твёрдого сплава.



Рис. 7. Изделия из сплавов BK10 и BK20, загруженные в холодную зону реактора



Рис. 8. Частично деструктурированный сплав после проведения первого этапа переработки



Рис. 9. Полностью деструктурированный сплав после проведения второго этапа переработки

Разработанный способ апробирован в промышленном реакторе [21], масса загрузки в который составила 60 кг (рис. 7). Проведённые эксперименты доказали применимость способа к реальным твёрдосплавным изделиям из сплавов BK10 и BK20.

Установлено, что разработанный способ позволяет провести полную деструкцию за более короткое время с минимальными затратами энергии, по сравнению с существующим способом [10]. Результаты эксперимента представлены на рис. 8, 9. Видно, что уже после первого этапа произошло разрушение твёрдого сплава с высокой степенью деструкции, а после второго этапа процесс деструкции полностью завершился.

5. Результаты

Разработана и реализована технологии переработки кусковых отходов твердых сплавов газообразным цинком в реакторе деструкции с получением наноструктурированного порошка, а также получены и исследованы опытные образцы твердосплавных порошков, доказаны их повышенные эксплуатационные свойства и организована работа по реализации полученных порошков производителям твердосплавной продукции.

Разработанная технология и реактор деструкции, которые, по сравнению с известными аналогами, позволяют увеличить производительность, сократить расход электроэнергии на осуществление технологии и снизить себестоимость переработки твердосплавных отходов.

С использованием предлагаемой технологии и реактора деструкции твердого сплава реализуется замкнутый цикл от производителя твёрдых сплавов к потребителю и через реактор деструкции обратно к производителю. Твердый сплав, поступающий на деструкцию, 100% переводится в порошок, так как метод деструкции осуществляется в замкнутой капсуле.

Техника и технология деструкции твердого сплава экологически безопасна. Отсутствуют жидкие и твёрдые отходы, а вторичная многократная переработка способствует сохранению природного ландшафта.

В процессе разработки технологии были получены результаты интеллектуальной деятельности, подтверждающие новизну разработки и защищенные патентами РФ на изобретение:

1. Патент РФ №2643291 «Способ переработки кусковых отходов твердых сплавов», Троценко И. Г.; Герасименко Н. П., опубликован 31 января 2018 г., Бюл. № 4.

2. Патент РФ №2581690 «Реактор деструкции отходов твердых сплавов газообразным цинком», Троценко И. Г., опубликован 20 апреля 2016 г., Бюл. № 11.

В настоящее время стоимость 1кг вольфрама (Китай) на мировом рынке достаточно высока и составляет по данным на 01.03.2020 года 51,6 дол. США/кг.

Основные потребители твердосплавного порошка это заводы производители металлокерамических изделий: ОАО «ТВЕРДОСПЛАВ», ОАО «Победит», ООО

Московский завод твердых сплавов, Завод по производству твердого сплава немецкой компании ВЕТЕК, ЗАО «Полад», ОАО "Опытный завод тугоплавких металлов и твёрдых сплавов", ООО «НОВЫЕ АБРАЗИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ», ЗАО «Завод «Композит», ОАО Опытный завод тугоплавких металлов и твёрдых сплавов АО «Терекалмаз», ЗАО «Высокие Оптические Технологии», и т.д. Полученные из отходов твердых сплавов порошки, могут быть использованы и в качестве отдельных продуктов – порошка кобальта и порошка карбида вольфрама.

Полученный порошок кобальта может быть использован в виде порошка в качестве добавки к сталям. Добавление кобальта повышает жаропрочность стали, улучшает ее механические свойства (твердость и износостойчивость при повышенных температурах). Заводы потребители порошка кобальта – это Северсталь, Мечел, ЕВРАЗ и т.д. ЧТПЗ, Владимирский завод прецизионных сплавов и многие другие заводы производители стали. Магнитные сплавы на основе кобальта применяют при производстве сердечников электромоторов, трансформаторов и в других электротехнических устройствах. Кобальт также нашел применение в авиационной и космической промышленности.

Карбид вольфрама применяется при получении твердых сплавов, которые затем направляются на производство металлорежущего и бурового инструмента, используемого в горно-буровой промышленности, деревообрабатывающей, металлообрабатывающей, а также при производстве искусственных алмазов, метизов, канатов, проволоки и т.д. Потребителями карбида вольфрама являются все вышеперечисленные заводы по производству твердых сплавов. Карбид вольфрама очень важный материал, без которого в некоторых отраслях промышленности вообще нельзя обойтись.

Производительность в месяц одного реактора составляет 10 тонн. Можно подсчитать экономический эффект от практической реализации технологии на одном реакторе:

- Переработка отходов твердых сплавов в месяц - 10 000 кг.
- Стоимость необходимого комплекта оборудования - 12 422 141 руб.
- Исходный материал «отходы», цена за 1кг - 850-950 руб.
- Затраты на переработку 1кг материала - 135 руб.
- Предполагаемая продажная цена (оптовая), 1 кг порошка - 1 800 руб.
- Чистая прибыль от продажи 1 кг порошка - 765 руб.
- Объем годового оборота от продажи готовой продукции - 216000000 руб.
- Чистая прибыль от продажи готовой продукции за один год - 91800000 руб.
- Срок окупаемости – 2 месяца.

6. Пути внедрения в практическую деятельность, потенциалы развития проекта, долгосрочный эффект

В долгосрочной перспективе произведенный по разработанной технологии порошок может быть реализован на основе долгосрочных договоров основным потребителям твердосплавного порошка: ОАО «ТВЕРДОСПЛАВ», ОАО «Победит», ООО Московский завод твердых сплавов, Завод по производству твердого сплава немецкой компании ВЕТЕК, ЗАО «Полад», ОАО "Опытный завод тугоплавких металлов и твёрдых сплавов", ООО «НОВЫЕ АБРАЗИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ», ЗАО «Завод «Композит», ОАО Опытный завод тугоплавких металлов и твёрдых сплавов АО «Терекалмаз», ЗАО «Высокие Оптические Технологии», Северсталь, Мечел, ЕВРАЗ и т.д.

Заключение

В связи с тем, что широко применяемые для производства инструмента спечённые твёрдые сплавы, в процессе эксплуатации выходят из строя, превращаясь в отходы, требуется их вторичная переработка. Однако существующие технологии переработки имеют повышенные временные и энергетические затраты, что существенно снижает их производительность. В связи с этим коллективом авторов была разработана технология, позволяющая снизить себестоимость переработки отходов твердосплавных изделий, временные, материальные и энергетические затраты по сравнению с известными аналогами. Данная технология является безопасной для окружающей среды региона, в котором она реализуется, так как при ее осуществлении отсутствуют жидкие и твёрдые отходы, а также газообразные выбросы. Вместе с тем она позволяет многократно перерабатывать твердосплавные отходы, что способствует сохранению природного ландшафта в связи с отсутствием необходимости разработки месторождений полезных ископаемых.

Разработанная технология и устройство для ее осуществления защищены патентами РФ №2643291 «Способ переработки кусковых отходов твердых сплавов» и №2581690 «Реактор деструкции отходов твердых сплавов газообразным цинком».

Данная технология позволяет ускорить процесс переработки в 4-8 раз. Разработанный способ апробирован в промышленных условиях на реальных отходах твёрдосплавных изделий. Выявлено, что на переработку 1 кг отходов по разработанному способу затрачивается 1,8 кВт·ч электроэнергии, что почти в 2 раза ниже, чем в известных аналогах.

Разработанная технология была реализована коллективом авторов при оказании услуг по переработке отходов твердых сплавов от имени ФГБОУ ВО СКГМИ (ГТУ), и от ООО «Сплав», директором которого является руководитель работы – Троценко Игорь

Герасимович. Причем ООО «Сплав» было создано при поддержке Фонда содействия инновациям по программе «Старт».

Список использованной литературы

1. Кипарисов С.С., Либенсон Г.А. Порошковая металлургия. М.: Металлургия, 1980 г. 496 с.
2. Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2015 году», Москва, 2016.
3. Козин Л.Ф., Трефилов В.И. Редкометаллургическая промышленность Украины. Проблемы и перспективы. Препринт, НАН Украины, ИПМ НАНУ, ИОНХ НАНУ, Киев, 1997. 74 с.
4. Борд Н.Ю., Королевич С.В., Хоняк К.В. Новая технология переработки отходов твёрдых и тяжелых сплавов // Инструмент. 1997. No 6. С. 10-13.
5. 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. No 1. С. 47-49.
6. Патент РФ на изобретение №2101375. Способ переработки кусковых отходов твёрдых сплавов. Жарков Д.В., Зыкус М.Ю., Медведев А.С., Фисенков М.В. Опубликовано 10.01.1998.
7. Patent US3595484. Reclamation of refractory carbides from carbide materials. Paul G. Barnard, Heine Kenworthy. Publication data 27.07.1971.
8. X. Liu, S. Xu, K. Wang. Recycling of WC-Co alloys [Переработка отходов WC-Co сплавов] // Non-Ferrous Metals. 2003. Vol 55, No 3. – Pp. 59-61
9. Патент РФ на изобретение №2443507. Способ переработки отходов твёрдого сплава BK8 электроэрозионным диспергированием. Дворник М.И., Ершова Т.Б. Опубликован 27.02.2012.
10. Патент РФ на изобретение №2276193. Способ переработки кусковых отходов твёрдых сплавов. Троценко И.Г., Свистунов Н.В. Опубликован 10.05.2006.
11. Патент РФ на изобретение №2189402. Способ переработки отходов твёрдых сплавов. Алкацев М.И., Гуриев В.Р. Опубликован 20.09.2002.
12. Агеев Е.В., Семенихин Б.А. Утилизация отходов твёрдого сплава методом электроэрозионного диспергирования. XV Международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Современные техника и технологии», Томск, 4-8 мая 2009 г.
13. 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. С. 436-441.

14. Малышев В.В., Соловьев В.В., Лукашенко Т.Ф. и др. 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). Вестник КрНУ им. М. Остроградского. Выпуск 4. 2011 (69). Ч.1. С. 155-159.

15. Колобов Г.А., Панов В.С. Новые технологии переработки отходов вольфрама и твёрдых сплавов // Запорожская государственная инженерная академия (Запорізька державна інженерна академія), Металлургия (Металургія). 2013. №1. С. 65-73.

16. Patent KR101226614. Recycling method of tungsten carbide from waste cemented carbide using pressured zinc melt. Pee Jae Hwan, Yun Jin Soon, Cho Woo Seok, Kim Kyung Ja, Seong Nam Eui. Publication data 23.03.2012.

17. Patent CN106145114. Method for recycling tungsten carbide and metallic cobalt through waste tungsten-cobalt cemented carbide. Xiahou Bin. Publication data 23.11.2016.

18. Патент РФ на изобретение №2341571. Аппарат для переработки отходов твёрдых сплавов цинковым способом. Троценко И.Г., Свистунов Н.В. Опубликовано 20.12.2008.

19. Пивоваров М.Н., Власова А.В. Новый метод переработки кусковых отходов твердых сплавов // Новая технология. 2003. № 1. С. 89-91.

20. Панов В.С., Чувилин А.М., Фальковский В.А. Технология и свойства спечённых твёрдых сплавов и изделий из них. М.: МИСиС. 2004. 463 с.

21. Патент РФ на изобретение №2581690. Реактор деструкции отходов твёрдых сплавов газообразным цинком. Троценко И.Г. Опубликовано 20.04.2016.

22. Кофман В.Н. Производство цветных металлов из вторичного сырья в Японии. М.: ЦНИИЦВЕТМЕТ. 1986. Вып 5, с.15-19.

23. Зеликман А.Н., Никитина Л.С. Вольфрам. М.: Metallurgy. 1978. 272 с.

24. Палант А.А., Резниченко В.А., Петрова В.А., Степанов А.В. Переработка вольфрамовых отходов твердосплавной промышленности с извлечением тантала // Цветные металлы. 1989. №7. С. 99-101.

25. Борд Н.Ю. Новая технология переработки отходов твердых и тяжелых сплавов // Инструмент. – 1996. No 6. – С. 47–49.

26. Кирсанов С. В. Регенерация отходов твердых сплавов // Справочник. Инженерный журнал. – 2014. No 5. – С. 22-24.

27. Троценко И.Г. Порошковая металлургия. Научно - исследовательская практика I. / Методические указания. – Владикавказ: Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет). Изд-во «Терек». – 2015. – 64 с.

28. Патент РФ на изобретение №2643291. Способ переработки кусковых отходов твердых сплавов. Троценко И. Г., Герасименко Н. П. Опубликовано 31.01.2018.