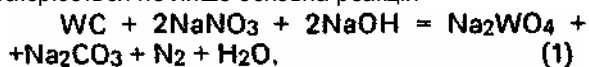


Винахід стосується вторинної металургії вольфраму та інших цінних компонентів твердосплавних композицій (кобальт, титан та ін.).

Основу таких композицій складає карбід вольфраму, що відзначається високою механічною та хімічною стійкістю, а тому в процесі їх переробки найскладнішою є початкова стадія руйнування, зокрема хімічного розкладу. Відомо декілька принципово відмінних методів розкладу спечених композицій WC - Co. Серед них найбільш поширені - це газофазне окиснення [1], цинк-процес [2] та стоплення з сіллю-окисником [3]. Перші два методи характеризуються низькою інтенсивністю і через те застосовуються переважно для переробки дрібних відходів, тоді як основна їх маса - це вироби, розміри яких складають 1-2 см і більше. Для переробки таких відходів придатні лише методи, що ґрунтуються на взаємодії карбіду вольфраму з розтопленими солями, зокрема з нітратом або нітритом натрію. Але слід зазначити, що хімічна взаємодія в таких сумішах, завдяки вивільненню великої кількості тепла, відбувається в неконтрольованому режимі. До того ж, ці процеси супроводжуються викидами оксидів азоту, що пов'язане з екологічною небезпекою.

Найближчим за технічним змістом до пропонованого нами об'єкту є метод переробки матеріалів, що містять вольфрам, на вольфрамат натрію шляхом їх змішування з розтопленим гідроксидом натрію і окиснення нітратом натрію за температур 500-700°C [4], який забезпечує контрольованість процесу завдяки порційному додаванню окисника (NaNO₃) в міру його витрати на хімічну реакцію. Недоліке цього методу полягає в тому, що швидкість процесу неабсолютно стримувати у зв'язку з інтенсивним газоутворенням, яке загрожує викиданням реакційної суміші з реактора. Оскільки за рахунок теплоти реакції, залежно від кількості введених окисника й відновника, в більшій або меншій мірі зростає температура суміші, відповідно прискорюється не лише основна реакція



але й процес термічного розкладу нітрату натрію

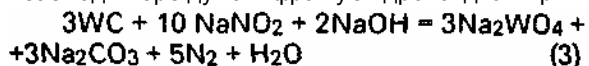


Особливо активно, з інтенсивним піноутворенням, нітрат натрію розкладається за температур вище 300°C. Саме тому цей метод передбачає, наприклад, введення NaNO₃ порціями лише по 1-2 фунт и до 115 фунтів розтопленого NaOH, щоб не допустити значного перегрівання розтопленої суміші. Слід зауважити, що навіть за цих умов після закінчення інтенсивної реакції кожної порції окисника з твердосплавними відходами потрібна тривала пауза перед додаванням наступної порції, щоб дати можливість розтопові дещо охолонути, а це також сповільнює технологічний процес.

Метою винаходу є інтенсифікація процесу переробки твердосплавних відходів.

Вказана мета досягається тим, що в існуючому методі використовують як окисник нітрит натрію замість нітрату натрію, при цьому першу його порцію вводять під час приготування лужного розтопу у співвідношенні NaNO₂: NaOH =1:6-9, а далі здійснюють його порційне введення одночасно з порційним додаванням твердосплавних відходів у сумарній кількості 10-20% до маси розтопу, дотримуючись масового співвідношення порцій нітриту натрію та твердосплавних відходів 1,0-1,2:1. Кожну наступну порцію окисника й твердого сплаву вносять після припинення інтенсивного газовиділення з розтопу і зниження його температури до 700-750°C.

Взаємодія карбіду вольфраму з гідроксидно-нітритним розтопом



так само як і з гідроксидно-нітратним за рівнянням (1), супроводжується вивільненням великої кількості тепла. Через велику питому вагу карбіду вольфраму твердосплавні відходи не розподіляються рівномірно в об'ємі розтопу, а тому відведення тепла відбувається значно повільніше за його виділення, і, залежно від концентрації окисника, температура в зоні реакції може зростати на 200-300° і більше, що в свою чергу стимулює хімічні реакції. У випадку, коли окисником є нітрат натрію, зростання температури вище 700°C спричинює його інтенсивний розклад за рівнянням (2) з утворенням нітриту натрію та елементарного кисню. Внаслідок цього окиснення карбіду вольфраму фактично відбувається здебільшого за участю нітриту відповідно до рівняння (3), але сумарна кількість газу, що виділяється з реакційної суміші, майже вдвічі більша, ніж у випадку, коли саме нітрит натрію вводиться як окисник і не реалізується реакція (2).

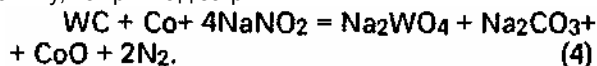
Таким чином, через порівняно невисоку термічну стійкість нітрату натрію значно обмежені можливості інтенсифікації процесу переробки твердосплавних відходів у рамках існуючого методу. Щоб загальмувати неефективну і навіть шкідливу реакцію (2), температура в реакційній зоні не повинна перевищувати 700°C, а це досягається лише завдяки введенню окисника малими порціями (1-2% нітрату натрію відносно маси гідроксиду натрію). Збільшення величини цих порцій призводить до значного перегрівання реакційної суміші, що супроводжується різким посиленням виділення газів, зокрема кисню, з викидом частини розтопу за межі реактора.

Запропонований нами спосіб характеризується значно більшою інтенсивністю. Це зумовлене тим, що нітрит натрію не зазнає помітного термічного розкладу навіть за температур 800-850°C, а отже немає необхідності стримувати розігрівання реакційної суміші шляхом додавання малих порцій окисника, тим паче що з підвищенням температури зменшується в'язкість розтопу, тобто забезпечуються умови для більш інтенсивного газовиділення без значного піноутворення.

Нітрит натрію додається водночас із твердосплавними відходами щоразу в сумарній кількості 10-20% до маси розтопу. Завдяки введенню такої маси холодної речовини температура розтопленої суміші знижується на 100-200°, що є необхідним до подальшого ведення процесу. З іншого боку, експериментально визначено, що одноразове додавання більшої кількості реагентів може спричинити занадто інтенсивне газоутворення.

Співвідношення нітриту натрію і твердосплавних відходів у порціях, що вводяться до розтопу (1,0-1,2:1), залежить від хімічного складу твердого сплаву і має бути найбільшим, якщо сплав містить великий відсоток кобальту (наприклад, BK20). Це зумовлено додатковими витратами нітриту на окиснення металевого

кобальту, наприклад за рівнянням



Швидкість взаємодії спечених твердосплавних композицій з гідроксидно-нітритним розтопом значною мірою залежить від концентрації нітриту. Зокрема, експериментально встановлено, що Інтенсивний розклад сплаву ВК6 за температури 500°C відбувається лише в розтопах, що містять не менш як 10 мас.% NaNO_2 . Отже, концентрація окисника не повинна падати нижче цієї величини протягом усього процесу. З цією метою відповідна кількість нітриту натрію вводиться до складу розтопу під час його приготування. Для руйнування твердих сплавів, що містять більше кобальту, потрібні жорсткіші умови, тому початково нітрит натрію вводиться до складу розтопу при співвідношенні $\text{NaNO}_2:\text{NaOH} = 1:6-9$, залежно від складу твердосплавних відходів. Слід відзначити, що цей метод не виключає й часткового використання нітрату натрію як окисника, якщо з якихось причин відсутня достатня кількість нітриту натрію, але в цьому випадку окисник має вводиться у найменших кількостях, передбачених формулою даного винаходу.

Як відзначалось вище, окиснення матеріалів на основі карбіду вольфраму в гідроксидно-нітритному розтопі - дуже екзотермічний процес, пов'язаний з газоутворенням. Саме за виділенням газу й здійснюється контроль його перебігу, тобто кожна наступна порція окисника й твердосплавних відходів додається лише після припинення інтенсивного газовиділення з розтопу. Ще одним контрольованим параметром є температура реакційної маси. Теплоти, що вивільняється в результаті хімічної взаємодії, вистачає не лише на підтримання температури реактора без зовнішнього нагрівання. Завдяки цій теплоті температура суміші може зрости до 800°C і вище. В такому разі не можна одразу вводити наступні порції реагентів, а лише після охолодження розтопу до 700-750°C. Введення холодних реагентів знижує температуру ще на 100-200°C, і в результаті забезпечуються сприятливі стартові умови для початку реакції і водночас достатній резерв зростання температури.

Сутність винаходу в порівнянні з прототипом ілюструється такими прикладами.

Приклад 1. До сталевого тигля ємністю 1,3 л, розташованого в шахтній електропечі, завантажили 500 г гідроксиду натрію і нагріли протягом 1 години до температури 600°C. В тигель засипали 400 г відходів сплаву ВК6 у вигляді шматків товщиною від 8 до 10 мм, температуру знов підняли протягом 20 хв до 600°C і періодично додавали нітрат натрію порціями по 10 г, слідкуючи, щоб піна, яка утворюється в результаті газовиділення, не виходила за межі тигля. У випадках, коли така загроза виникала, перед додаванням наступної порції нітрату натрію робили паузу, достатню для охолодження розтопу принаймні на 50°. Тому інтервал між операціями додавання порцій NaNO_3 складав від 5 до 15 хв. У такий спосіб до розтопу введено 400 г нітрату натрію, після чого суміш витримано при температурі 650-700°C протягом 1 години до повного припинення газовиділення і перелито в сталеву форму для охолодження і затвердіння. Загальна тривалість процесу переробки твердосплавних відходів склала 460 хвилин.

Приклад 2. До сталевого тигля ємністю 1,3 л, розташованого в шахтній електропечі, завантажили 440 г гідроксиду натрію та 60 г нітриту натрію і нагріли протягом 1 години до температури 600°C. Порції по 40 г відходів сплаву ВК6 у вигляді шматків товщиною від 8 до 10 мм і 42 г нітриту натрію вносили до розтопу разом у сталевій дрютній корзині і витримували до припинення інтенсивного газовиділення, після чого вносили корзину з наступними порціями твердосплавних відходів і нітриту натрію. Якщо температура суміші перевищувала 750°C, перед внесенням наступних порцій реагентів робили паузу, достатню для охолодження розтопу до 700-750°C. Тому інтервал між операціями додавання порцій реагентів складав від 4 до 8 хв. У такий спосіб до розтопу введено 680 г відходів сплаву ВК6 і 714 г нітриту натрію, після чого суміш витримано при температурі 700-750°C протягом 10 хв до повного припинення газовиділення і перелито в сталеву форму для охолодження й затвердіння. Загальна тривалість процесу переробки твердосплавних відходів склала 188 хв.

Основні показники процесу за відомим способом (приклад 1) та згідно з даним винаходом (приклад 2) наводяться в порівняльній таблиці. Там же наведено дані щодо хімічного складу одержаного плаву. Плав, одержаний за обома методами, який містить вольфрамат натрію, є проміжним продуктом для подальшої переробки на вольфрамовий ангідрид з вилученням кобальту, що здійснюється за традиційними технологічними схемами.

Відповідно до одержаних результатів, спосіб, що є предметом винаходу, відрізняється від прототипа не лише значно вищою інтенсивністю, але й суттєво меншими витратами реагентів, оскільки завдяки застосуванню вищих робочих температур вдається досягти більшої концентрації в розтопі продуктів окиснення, зокрема вольфрамату натрію. Це разом з порівняно нижчим вмістом гідроксиду натрію робить одержаний продукт (плав) більш придатним для подальшої гідрометалургійної переробки, оскільки після його розчинення в воді передбачається операція осадження вольфрамату кальцію, яка потребує невеликої лужності розчину й максимальної концентрації вольфрамату натрію.

Таким чином, даний об'єкт винаходу має такі переваги щодо прототипа:

1. Значно вища (в 3-5 разів) інтенсивність процесу переробки твердосплавних відходів.
2. Менші витрати реагентів (на 20-25%).
3. Одержання більш якісного продукту переробки. Цими перевагами й зумовлена його техніко-економічна ефективність.

Спосіб планується до промислового впровадження на Донецькому хіміко-металургійному заводі.

№ п/п	Показники процесу й характеристики продукту	Приклад 1 (за прототипом)	Приклад 2 (даний винахід)
1	Максимальна температура (°C)	700	790
2	Інтенсивність переробки твёрдосплавних відходів (г/хв)	0,87	3,61
3	Витрати реактивів (г) на 1 г твёрдосплавних відходів, в тому числі окисника	2,25 1,00	1,78 1,14
4	Вміст компонентів (мас. %) в одержаному плаві: вольфрамат натрію гідроксид натрію	45,5 24,2	51,4 19,9