

电溶解法回收废残 WC-Co 硬质合金^①

张齐勋

(中南工业大学粉末冶金研究所, 长沙 410083)

摘 要 报导了用电溶解法回收废残 WC-Co 硬质合金的工艺和实践, 分析了电溶解 WC-Co 硬质合金时反应过程的机理, 指出: 只要适当控制电解条件, 就可以将 WC-Co 合金进行分离和再生。

关键词 电溶解 回收 硬质合金

七十多年来, 随着工业的发展, 硬质合金已从小规模生产发展成为一个完整的工具工业部门, 目前, 全世界硬质合金的产量已达 30 000 吨, 中国作为世界上五个主要生产国家之一, 年产量已达到了 5 000 多吨的规模^[1]。特别是进入八十年代后期以来, 随着沿海地区 and 外贸部门在装饰用石材、石油钻探等方面的迅速发展, 对合成金刚石—金属工具的需求量猛增, 其中仅金刚石钻头、金刚石锯片和金刚石修正笔三项每年就消耗金刚石 2 000 多万克拉, 并以年增长 37% 的速度迅猛发展, 现已有 200 多个厂家拥有近千台金刚石压机进行高温高压合成金刚石, 年生产能力达 5 000 万克拉^[2]。以每台金刚石压机年消耗硬质合金顶锤 300~400 kg 计算, 仅此一项, 每年的废残硬质合金顶锤即达 300~400 t, 再加上废残硬质合金模具、钻头等均可以进行再生处理, 因此, 如果能使回收量达到世界先进水平(硬质合金总年产量的 30% 左右), 则每年可回收废残硬质合金 1 500 t, 但是, 我国对回收废残硬质合金的工作开展较迟, 83 年的回收量约 300 t, 约占当年产量的 8%, 85 年的回收量达 400 余吨, 仅占合金总产量的 10%, 近几年来, 虽然某些地区对废残硬质合金的回收工作有些发展, 但大多数仍局限于小规模甚至是个体户手工作坊的水平上。

我国是一个产钨大国, 储量占全世界一半

以上, 资源虽然十分丰富, 但是, 钨必竟是一种稀有金属, 充分提高材料利用率, 争取更好的经济效益, 进一步节约能源是我们的奋斗目标, 因此, 开展回收废残硬质合金的工作具有重大的技术和经济意义。

美国、日本和原苏联等国有专门的回收钨的部门(WR 委员会)或再生金属研究机构, 我国物质部门也设有金属再生研究所。

回收废残硬质合金工艺主要有硝石熔融法、锌熔法、磷酸浸出法、硫酸分离法、高温氧化法和电溶解法等。由于电溶解法的工艺流程短、效率高、能耗低、污染较少, 并且所回收的 WC 粉和 Co 粉质量好, 可以直接再制成硬质合金产品, 有很好的经济效益, 因此, 近年来, 这种方法得到了迅速的推广和发展^[3-5]。

1 电溶解法的工艺流程及装置

回收废残硬质合金的工艺流程如图 1 所示。

由图可知, 废残硬质合金的回收是通过电溶解将 WC-Co 合金中的 Co 溶成氯化钴水溶液, 再用草酸铵进行沉淀生成草酸钴, 将其煅烧制成氧化钴粉, 经还原得钴粉。而失去粘结金属钴的 WC 则以粉状形态粘附在合金块上,

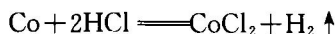
^① 收稿日期: 1994-11-16; 修回日期: 1994-12-15

通过球磨粉碎使它剥离成 WC 粉。如此反复循环处理,即可将整体废残 WC-Co 合金再生成 WC 粉和 Co 粉。

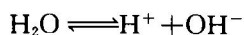
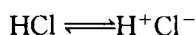
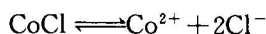
WC-Co 合金的电溶解装置如图 2 所示。

2 电溶解 WC-Co 合金基本过程

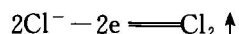
钴可溶于盐酸,生成氯化钴溶液,其反应为:



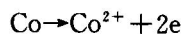
当不考虑电解液中的杂质时,电解液中只有纯净的 CoCl_2 、 HCl 和 H_2O 存在,它们按下述反应发生电离:



(1) 阳极反应 溶液中带负电荷的 Cl^- 、 OH^- 离子有可能在阳极上放电,发生氧化反应:



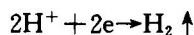
钴变成钴离子进入溶液



阳极上主要是放出氯气,这是因为氧在石墨阳极析出时的超电压比氯在石墨阳极上析出的超电压大得多。

只要适当控制电解时的槽电压使其不达到析出 Cl_2 的标准还原电极电位 ($\epsilon^\circ + 1.3595 \text{ V}$),并且考虑到 Cl^- 在阳极上放电还需要有一定的超电压,所以,都将电溶解时的槽电压控制在 $1.5 \sim 2 \text{ V}$ 之内,此时,由于阳极材料(钛合金或者石墨)本身不发生反应,只有 WC-Co 合金中 Co 的不断溶解。

(2) 阴极反应



钴的析出电位如表 1 所示^[4]。

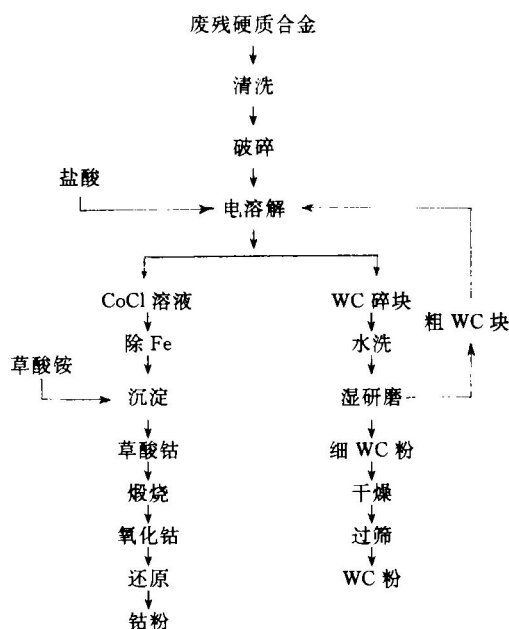


图 1 电溶解法回收废残硬质合金工艺流程

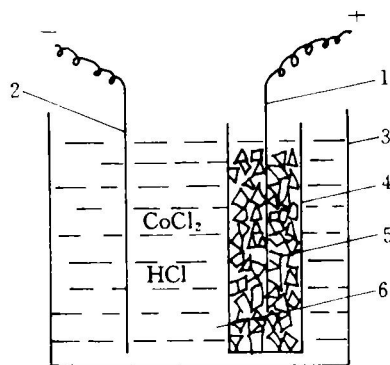


图 2 WC-Co 合金电溶解装置示意图

1—不溶性阳极; 2—阴极; 3—电解槽;
4—料盒; 5—WC-Co 合金;
6—($\text{HCl} + \text{CoCl}_2$) 电解液

表 1 钴的析出电位

25 °C 时的标准电位 /V	析出电位/V		
	95 °C	15 °C	55 °C
-0.28	-0.56	-0.46	-0.36

注: 氢的析出电位与酸浓度的关系如表 2 所示^[4]。

由表可知,氢的析出电位比钴的析出电位正,所以,在阴极上首先析出的是氢,而钴以 CoCl_2 形态存留在电解液中,因此,只要适当控制电解工艺条件,钴可以不在阴极上析出或极少量析出。

表 2 氢的析出电位与浓度的关系

氢离子 /g·L ⁻¹	摩尔浓度 /mol·L ⁻¹	计算的 pH 值	氢析出电位 /V(25℃时)
1	1	0	-0.00
0.1	0.1	1	-0.06
0.01	0.01	2	-0.12
0.001	0.001	3	-0.18
0.0001	0.0001	4	-0.24
0.00001	0.00001	5	-0.30
0.000001	0.000001	6	-0.36

3 电溶解法回收废残 WC-Co 硬质合金的工艺实践

利用电溶解法将废残 WC-Co 硬质合金块解体并分离有几种不同的工艺，如表 3 所示。

表 3 几种电溶解法工艺的比较^[3]

序号	电解液组成	槽电压 /V	温度 /℃	溶液含钴量 (g/L·h)	电流效率 /%	相对电 能消耗
1	1.2 mol/L HCl	1.5~2	室温	0.307	90.74	100
2	10% H ₃ PO ₄ +2% HCl	2~3	室温	0.139	78.90	240.2
3	10% H ₂ SO ₄ +2% HCl	2~3	室温	0.072	21.40	427

由表可知，在三种电溶解工艺中，采用 HCl 溶液的溶解效果最佳，它在单位时间内溶解钴的数量是(H₃PO₄+HCl)溶液的 2.2 倍，是(H₂SO₄+HCl)溶液的 4.2 倍，并且，电流效率最高，电能消耗也最少。

实践表明，电溶解法再生 WC-Co 硬质合金时，WC 的回收率可达 95%~96%，Co 的回收率可达 92%~95%，处理每吨废合金的电耗量为 300~400 kW·h。

利用电溶解法回收的 WC 粉和 Co 粉再制成硬质合金时，可以获得优良性能的产品，其产品的性能指标如表 4 所示。

表 4 各种不同的 WC-10%Co 硬质合金的性能比较

WC 粉种类	硬度 (HRA)	抗弯强度 /MPa	矫顽磁力 A/m	孔隙率 /%
电溶解法 WC I ⁽³⁾	88.7	2 778	8 849	0.06
电溶解法 WC II ⁽³⁾	87.6	2 370	7 369	0.02
常规工艺 WC(YG10C)	87.0	2 000	4 000~ 5 600	<0.2
常规工艺 WC(YG10H)	91.5	2 200	7 300	<0.2

由表可知，用电溶解法 WC 粉制成的硬质合金性能已达到甚至超过了常规工艺合金的性能。

某工厂所制造的电深解法 WC 粉的 YG 合金经矿山凿岩试验，其质量比常规的合金性能好，使用效果令人十分满意。

当前，电溶解法再生的 WC 粉已大批量用于 WC-Co 硬质合金工具和金刚石—金属工具材料生产中，并取得了明显的经济效益。

参考文献

1 李沐山. 见：黄伯云编，1994 年全国粉末冶金学术会议论文集. 北京：地震出版社，1994：40—46.

2 林增栋. 粉末冶金技术，1992，(10)增刊，65—81.

3 王九如. 稀有金属与硬质合金，1986，(1)：10—14.

4 乐颂光等. 钴冶金. 北京：冶金出版社，1987：333—381.

5 特公昭. JP 54—1202. 1979.