

**KARAKTERIZACIJA SMEŠE PRAHOVA OKSIDA
W, Co, Ti, Ta I Nb DOBLJENIH POSTUPKOM RECIKLIRANJA
SEKUNDARNIH SIROVINA NA BAZI TVRDOG METALA**

**CHARACTERIZATION OF MIXTURE OF OXIDE POWDERS W,
Co, Ti, Ta, Nb, OBTAINED IN RECYCLING PROCESS OF ROW
MATERIALS BASED ON HARD METALS**

DUŠICA ŽIVKOVIĆ, MILAN SEKULIĆ,
GORDANA TRNIĆ, VIOLETA MARINKOVIĆ

Naučnoistraživački centar, Užice

Primljeno: 10. 03. 2003.

IZVOD

U radu je opisana prva faza tehnološkog postupka recikliranja otpadaka tvrdog metala. Eksperimentalni deo je obuhvatio prevođenje konstituenata tvrdog metala u oksidni oblik pirometalurškim putem, a zatim je ispitana i mogućnost oksidacionog tretmana otpadaka tvrdog metala i njihovog prevođenja u rastvor, hidrometalurškim postupkom. Dobijeni produkti su podvrgnuti mlevenju u mlinu sa kuglama od tvrdog metala, a zatim je urađena karakterizacija dobijenog praha skanirajućom elektronskom mikroskopijom.

Ključne reči: recikliranje, volfram, kobalt, hidrometalurgija, karakterizacija praha

ABSTRACT

In this paper we described the first stage of recycling treatment hard metal's scrap. The experimental part included transfer hard metal's constituents in oxid form by pyrometallurgy treatment. Also, we tested possibility hard metal's oxidation by hydrometallurgy treatment. Obtained products were exposed milling in a jar mill filled with balls which made of hard metal. Powder characterization was done by scanning electron microscope.

Key words: recycling, W, Co, hydrometallurgy, characterization powder

UVOD

Postupcima metalurgije praha uz prognozu fizičko-hemijskih svojstava dobijaju se materijali superiornih osobina u pogledu čvrstoće, tvrdoće, otpornosti na habanje, koroziju, dejstvo visokih temperatura, koji su u praksi poznati kao tvrdi metali [1].

Izvanredne osobine tvrdog metala nastale kombinovanjem veoma tvrdih čestica karbida: volfram-karbid, titan-karbid, tantal-karbid, niobijum-karbid i vezivnog metala- kobalt, našle su široku primenu u raznim područjima industrije (alati za obradu rezanjem, alati za preradu metala plastičnom deformacijom, alati za rudarstvo, visoko-naponski kontakti...).

Prema svetskim procenama, troškovi proizvodnje volfram-karbida iz primarnog volframa četiri puta su veći u odnosu na troškove pri recikliranju volfram-karbida iz otpadaka na bazi tvrdog metala. Statistički podaci u 2000. godini pokazuju da je 25% do 30% svetskog snabdevanja volframom dobijeno recikliranjem materijala [2].

S obzirom na strateški značaj i visoku cenu konstitutivnih elemenata koji ulaze u sastav tvrdog metala nameće se neophodnost reciklaže sekundarnih sirovina na bazi ovih metalnih materijala.

EKSPERIMENTALNI DEO

Prva faza eksperimentalnog dela obuhvatila je pirometalurški postupak prevođenja konstituenata tvrdog metala u oksidni oblik, a zatim je u okviru druge faze ispitana mogućnost oksidacionog tretiranja otpadaka tvrdog metala i njihovog prevođenja u rastvor hidrometalurškim putem.

Za izvođenje eksperimenta korišćene su škart pločice presovanog i sinterovanog tvrdog metala, kao i islužene rezne pločice.

Proces oksidacionog prženja komada otpadnog tvrdog metala, ravnomerno raspoređenih u vatrostalnoj lađici u jednom redu, vršen je u elektrootpornoj komornoj peći, na temperaturi od 1273K, u trajanju od 8 sati. Kao gasna atmosfera za oksidaciono prženje korišćen je vazduh.

Pri oksidaciji pojedinih komponenata tvrdog metala na povišenim temperaturama, vrši se potpuno razaranje njegove fizičke strukture, pri čemu se zapremina materijala povećala za 8-12 puta. Iz tih razloga u jednoj šarži za oksidaciono prženje ne sme se unositi više otpadaka nego što iznosi jedan red.

U cilju dalje prerade produkata oksidacije, izvršeno je usitnjavanje dobijenih oksida. Mlevenje je vršeno u mlinu sa kuglama od tvrdog metala, tzv. "tramelji". Bubanj mlina je napravljen od prohroma, otporan je na koroziju i habanje, tvrd je i nemagnetičan. Broj obrtaja mlina je 58 o/min. Kugle su od tvrdog metala, prečnika 2, 8 ili 18 mm. U cilju intenziviranja procesa mlevenja upotrebljena je tečna sredina, koja treba da bude inertna kako u odnosu na materijal koji se melje, tako i u odnosu na materijal od koga su izrađene kugle i zidovi bubnja. Da bi se smanjilo zagrevanje usled kontakta između čestica i kugli, kao tečan fluid u procesu mlevenja, korišćen je etanol.

U našem slučaju, šarža za mlevenje je bila sastavljena od 1.560 kg oksidisanog materijala, 10 kg kugli prečnika 8 mm i 2l alkohola. U toku procesa mlevenja, uzimali smo uzorke nakon 1, 8 i 12 sati mlevenja.

Nakon završenog mlevenja (posle 12 sati) produkti su podvrgnuti sušenju u vodenom kupatilu u toku 3 sata na 358K. Prosejavanje produkata mlevenja izvedeno je na situ sa veličinom otvora 44 m, pri čemu su kugle i komadići neoksidisanog tvrdog metala ostali na situ.

Mikrostrukturna analiza uzoraka izvršena je skanirajućom elektronskom mikroskopijom tipa JEOL T-20.

Nasipna gustina praha je urađena metodom slobodnog nasipanja prahova.

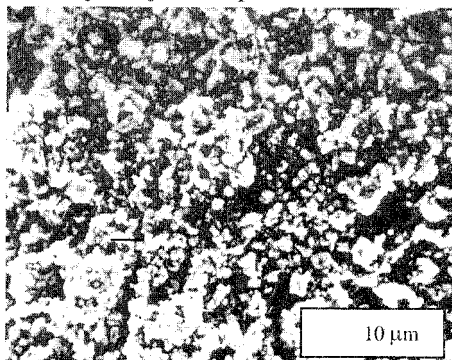
Kao jedna od potencijalnih varijanti prevođenja konstituenata tvrdog metala u oksidni oblik, ispitan je hidrometalurški proces luženja sa vodonik-peroksidom u prisustvu azotne kiseline, na temperaturi od 303-343K.

Komadići tvrdog metala su uneti u staklenu čašu zapremine 800 ml, u koju je dodata HNO_3 ili H_2SO_4 , zavisno od toga šta želimo da dobijemo kao krajnji produkt. Mešanje je izvođeno pomoću mehaničke mešalice sa 100 o/min. Tokom mešanja u sud se unosi 50% H_2O_2 . Pošto je reakcija luženja egzotermna, da bi se obezbedila efikasnost korišćenja H_2O_2 , napravljeno je ledeno kupatilo, kako bi se održala temperatura ispod 305 K. Na kraju svake faze rastvor luženja je odliven od čvrstog ostatka u sudu i filtriran da bi se uklonio sadržani ugljenik.

REZULTATI I DISKUSIJA

Merenjem mase uzorka nakon oksidacionog prženja, kao i merenjem mase samlevenih produkata koji su prosejani na situ sa veličinom otvora od 44 m zaključili smo da je rastur, t.j. količina neoksidisanog tvrdog metala jako mala, što nas direktno navodi na zaključak da su primenjena temperatura (1273K) i vreme trajanja oksidacionog prženja (8 sati) optimalni.

Postupak usitnjavanja oksidisanih komadića tvrdog metala uspešno je izveden mlevenjem u mlinu sa kuglama od tvrdog metala, u prisustvu etanola, kao inertne atmosfere. Tek nakon 12 sati mlevenja nisu bili prisutni neusitnjeni komadići (izuzev onih koji nisu ni oksidisani, pa se samim tim ne mogu ni samleti), što direktno ukazuje da je to i optimalno vreme mlevenja.

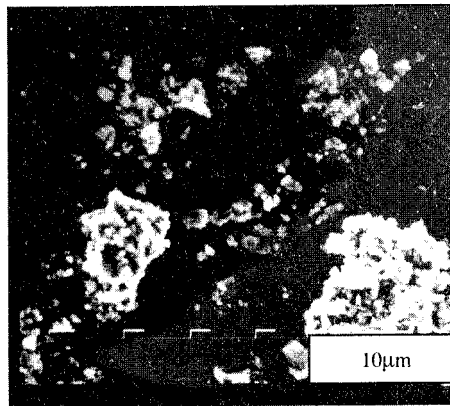


Slika 1 - SEM: Prah smeše oksida W, Ti, Ta, Nb i Co dobijen nakon osam sati mlevenja

Figure 1 - SEM: The powder mixture of W, Ti, Ta, Nb i Co oxides, obtained after eight hours milling

Analizom pojedinačne čestice, na osnovu mikrofotografija dobijenih skanirajućom elektronskom mikroskopijom, zapažamo da čestice imaju nepravilan oblik, koji je karakterističan za prahove dobijene mehaničkim postupcima (slika 1).

Posto je veličina čestica jako mala, dolazi do njihove aglomeracije usled velike površine praha i dejstva privlačnih sila između samih čestica (Van der Valsove, elektrostatičke, hemijske, kapilarne ili magnetne) (slika 2). Ona se može desiti ili za vreme mešanja (hladnim zavarivanjem pri kontaktu čestica) ili za vreme zagrevanja u procesu sinterovanja. Prisustvo vode jako pospešuje aglomeraciju [3].



Slika 2 - SEM: Aglomerati praha smeše oksida nastali nakon jednog sata mlevenja

Figure 2 - SEM: The agglomerates powder of oxides mixture originated after one hour milling

Rezultati merenja nasipne gustine praha dati su tabeli 1.

Tabela 1 - Nasipna gustina praha smeše oksida W, Co, Ti, Ta, Nb dobijena nakon različitog vremena mlevenja

| Vreme mlevenja, h | Nasipna gustina praha, g/cm ³ |
|-------------------|--|
| 1 | 1,19 |
| 8 | 1.43 |
| 12 | 1,66 |

Rezultati merenja nasipne gustine, ukazuju na činjenicu da sa dužim vremenom mlevenja, dolazi do porasta vrednosti nasipne gustine, t.j. dobija se prah manje poroznosti. Posledica toga je smanjenje efikasnosti pakovanja sa

porastom nasipne gustine, s obzirom da u tom slučaju postoji veći broj kontakata između čestica i manje slobodnog prostora za njihovo kretanje.

Korišćenjem peroksidnog postupka izluženje korisnih komponenata W i Co, odvija se dosta brzo, pri čemu je za svaku fazu u proseku potrebno oko 6 sati. Otpaci tvrdog metala sa sadržajem kobalta do 20%, zahtevaju mnogo veću potrošnju kiseline za rastvaranje kobaltne veze, nego materijal sa sadržajem kobalta do 10%.

H_2O_2 oksidiše W u njegovo heksavalentno stanje i zadržava ga u rastvoru kao peroksi-kompleks, $[WO_3(O_2)]^{2-}$, dok se Co prevodi u rastvor u vidu $Co(NO_3)_2$.

WO_3 je zatim istaložen razaranjem volframovog peroksi kompleksa t.j. zagrevanjem rastvora na 353K, a zatim filtriran i ispran sa razblaženom kiselinom kako bi smo uklonili ulazni Co. Dodatkom oksalne kiseline i amonijaka iz preostalog rastvora, Co je istaložen u vidu Co-oksalata.

ZAKLJUČAK

Na osnovu izvedenih eksperimenata došlo se do zaključka da prilikom tretiranja otpadaka tvrdog metala optimalni rezultati se postižu primenom sledećih uslova:

- Izvođenjem oksidacionog prženja na temperaturi od 1273K u trajanju od 8 časova;
- Mlevenjem produkata oksidacije u mlinu sa kuglama od tvrdog metala i u prisustvu tečnog fluida (etanol), u trajanju od 12 časova

Kao rezultat dobijaju se vrlo sitne čestice praha koje su sklone aglomerisanju.

Poređenjem nasipne gustine dobijenog praha, sa istom fizičkom karakteristikom praha volfram-oksida, koji služi za dobijanje volframovog praha za proizvodnju kompaktnog kovnog metala, kao i za proizvodnju tvrdog metala po standardima GOST-a, primećujemo da je dobijeni rezultat u skladu sa standardom, što nas takođe navodi na zaključak, da je tehnologija postupka recikliranja otpadaka tvrdog metala, u okviru ove prve faze ispravno vođena i primenjeno laboratorijsko postrojenje efikasno [4].

Ispitana mogućnost luženja volframa i kobalta peroksidom u prisustvu azotne kiseline iz sekundarnih sirovina tvrdog metala, pokazala je niz prednosti:

- Niska temperatura procesa, 303-343K, a samim tim i manji utrošak električne energije i veća ekonomičnost postupka;
- Proces izluženja se odvija prilično velikom brzinom;
- Jednostavno aparativno rešenje;
- Selektivno izdvajanje odgovarajućeg metala;

- Manje zagađenje atmosfere štetnim materijama u odnosu na piro-metalurški proces [5].

Imajući u vidu sve napred navedene prednosti peroksidnog postupka u cilju oksidacije komponenata tvrdog metala, možemo sa sigurnošću istaći da će buduća istraživanja ići u pravcu značajnije primene hidrometalurgije u postupcima recikliranja tvrdog metala.

LITERATURA

- [1] V. K. Sarin, "Cutting Tools", The Institute of Materials, London, 1993.
- [2] http://wgc.chem.pu.ru/činorg_mat/WCrecycl.html
- [3] M. Mitkov, D. Božić, Z. Vujović, "Metalurgija praha", 131.
- [4] B. Đurković, I. Ilić, D. Sinadinović, D. Vučurović, R. Vračar, "Dobijanje volframovog praha iz sekundarnih volframovih sirovina", Izveštaj za drugu fazu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1985.god, 18.
- [5] B. Đurković, I. Ilić, D. Sinadinović, R. Vračar, D. Vučurović, Teorija metalurških procesa, Praktikum za vežbe, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1986. god, 175.