



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104018190 B

(45) 授权公告日 2016.06.08

(21) 申请号 201410269955.7

(22) 申请日 2014.06.17

(73) 专利权人 北京工业大学

地址 100124 北京市朝阳区平乐园 100 号

(72) 发明人 聂祚仁 席晓丽 王娜 张力文  
司冠豪 马立文

(74) 专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司 11002

代理人 王文君

(51) Int. Cl.

C25C 5/04(2006.01)

(56) 对比文件

CN 103436904 A, 2013.12.11, 说明书实施例

4.

SU 1650781 A1, 1991.05.23, 全文 .

JP 特开 2009-235552 A, 2009.10.15, 全文 .

CN 101974767 A, 2011.02.16, 全文 .

CN 101985763 A, 2011.03.16, 全文 .

CN 103773959 A, 2014.05.07, 全文 .

张齐勋 . 电溶解法回收废残 WC-Co 硬质合金 . 《中国有色金属学报》. 1995, 第 5 卷 (第 2 期), 第 69-71 页 .

LIU Yanhong et al.. Electro-deposition tungsten coating on low activation steel substrates from Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-ZnO-WO<sub>3</sub> melt salt. 《RARE METALS》. 2012, 第 31 卷 (第 4 期), 第 350-354 页 .

陈颢 . 硬质合金回收研究进展及发展趋势 . 《有色金属科学与工程》. 2012, 第 3 卷 (第 5 期), 第 18-22 页 .

审查员 张芳

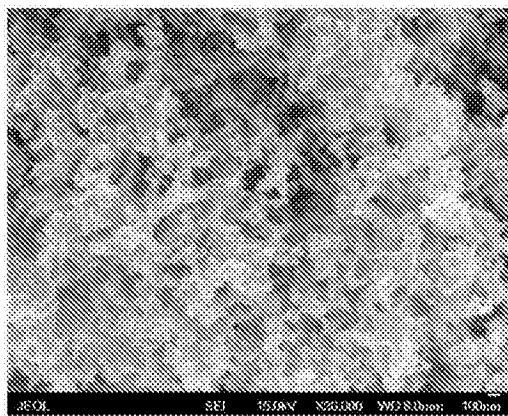
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54) 发明名称

一种回收废硬质合金的方法

(57) 摘要

本发明提供一种回收废硬质合金的方法，直接以废硬质合金作为阳极在熔盐中电解，具体包括以下步骤：1) 熔盐电介质真空脱水；2) 将废硬质合金作为阳极，惰性电极为阴极，在熔融的熔盐电介质中电解，电解温度为 350 ~ 1000 °C；3) 电解所得金属粉末与熔盐介质的分离与收集。采用本发明的技术方案，钨、钴离子可以直接从阳极材料 - 废硬质合金中溶解进入熔盐介质中，在电解电压的驱动下沉积到阴极板上，获得金属粉体颗粒。CN 104018190 B 电解所得钨、钴等产品材料可作为硬质合金材料、高温结构材料、武器材料、光催化材料等，应用到生产加工、航空航天、军事工业、环境能源等领域。此法工艺流程短、没有固 / 液 / 气废弃物的排放，环境友好。



1. 一种回收废硬质合金的方法,其特征在于,直接以废硬质合金作为阳极在熔盐中电解,具体包括以下步骤:

1) 熔盐电介质真空脱水;其中所述熔盐电介质组成为(x)A-(y)B-(z)NaCl,其中x为A的摩尔百分比含量,y为B的摩尔百分比含量,z为NaCl的摩尔百分比含量;x的取值范围为5~70mol%,y的取值范围为0~60mol%,z的取值范围为0~50mol%;所述A为CaCl<sub>2</sub>、KCl、LiCl中的一种或多种,B为WC<sub>16</sub>、WC<sub>14</sub>、WC<sub>12</sub>、Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>、CaWO<sub>4</sub>中的一种或多种;

2) 将废硬质合金作为阳极,惰性电极为阴极,在熔融的熔盐电介质中电解,电解温度为350~1000℃;采用控制电流的方式或采用控制电压的方式进行电解;

其中,针对W、W-Co产品粉末,电解时采用气体保护,所述气体为氧气、空气、氮气、氩气中的一种以上的混合气体,且混合气体中氧气的体积含量为10~20%,使用控制电压的方式进行电解,槽电压控制在2.8~3.2V;或,针对W、W-Co产品粉末使用含有氧气的混合气体,混合气体中氧气的体积比例为10~20%,混合气体中其他气体为氮气或氩气,使用控制电流的方式进行电解,通过控制电流的大小使电解过程中槽电压恒定在1.0~3.0V;

针对WC产品粉末使用非氧化性气体保护,所述非氧化性气体为氮气或氩气,使用控制电流的方式进行电解,通过控制电流的大小使电解过程中槽电压恒定在1.0~3.0V;

3) 电解所得金属粉末与熔盐介质的分离与收集。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述步骤2)中以钛板、不锈钢板、碳棒、石墨棒或板中的一种作为阴极。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述步骤3)中,采用酸洗、水洗、过滤及真空烘干的方法进行熔盐电介质与产品粉末的分离。

## 一种回收废硬质合金的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于冶金领域,具体涉及一种从废硬质合金后个回收金属的方法。

### 背景技术

[0002] 硬质合金是以碳化钨粉为主要成分,以钴或镍为粘结剂,在真空炉或氢气还原炉中烧结而成的粉末冶金制品。

[0003] 我国钴资源短缺,每年需大量进口,钨资源虽较丰富,但随着近年来的产量大增,储藏量和可采量日益减少。而废旧硬质合金的含钨量可达40%~95%,远高于硬质合金生产用原料APT的含钨量,具有非常高的利用价值。因此,回收废硬质合金对合理利用和保护现有资源,提高资源的利用率有着十分重要的意义。目前回收废旧硬质合金的技术主要包括:酸浸法<sup>[1]</sup>,锌熔法<sup>[2]</sup>,机械破碎法<sup>[3]</sup>和选择性电化学溶解法<sup>[4]</sup>。

[0004] 酸浸法回收处理工艺较简单,但反应过程中排放出的NO、SO<sub>2</sub>气体对环境造成严重危害,且设备需要防腐处理,操作要特别注意安全。锌溶法虽应用较广,但存在锌残余,能耗高,设备复杂等问题。机械破碎法在实际操作中由于硬质合金废料不易破碎,因此需要强有力的破碎和磨料设备,而且在破碎球磨过程中物料的氧化易造成混合料成分的变化,难以回收制造出高质量的合金。选择性电化学溶解法是将废硬质合金做阳极,放进以酸为电解质的电解槽中通电电解,合金中的钴变成钴离子进入溶液,失去粘结金属钴的碳化钨变成疏松的合金,含钴的溶液经草酸氨沉淀,煅烧还原后制得钴粉,碳化钨经球磨破碎适当处理后可用于硬质合金的生产。电化学溶解法回收废硬质合金虽工艺简单,但阳极会出现钝化现象,使电流效率大大降低,且电解过程中产生的废液的后续处理增加了回收成本。

[0005] 熔盐电解法是在熔融盐的电解质中通过电化学方法,在工作电极上还原出纯金属钨或获得合金产品。在冶金工业发展要求短流程、低成本、环境友好的大趋势下,熔盐电解法在制备金属及其合金方面由于具有设备资源占用少,工艺操作简单,同时对环境的副作用小等独特优势而备受关注。

[0006] LIU Yanhong<sup>[5]</sup>采用Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-ZnO-WO<sub>3</sub>体系,以钨板为阳极熔盐电解制备钨涂层,所得产物粒度在3μm左右,且在钨沉积的同时锌也较容易沉积下来,造成产物不纯。ERDOĞAN M<sup>[6]</sup>以石墨棒为阳极,CaWO<sub>4</sub>为阴极,在CaCl<sub>2</sub>-NaCl熔盐体系氩气气氛中电解还原制备钨粉,颗粒尺寸接近100nm。而Tao Wang<sup>[7]</sup>以石墨棒为阳极,以WS<sub>2</sub>块为阴极,在NaCl-KCl熔盐体系氩气气氛中电解制备纳米钨粉,产物颗粒尺寸为50-100nm,电流效率达到94%。王旭等采用CaCl<sub>2</sub>-NaCl-Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>体系,以石墨棒为阳极直接熔融电解制备钨粉,虽缩短了传统的制钨流程,但是所得钨粉颗粒较大,平均粒度在2μm左右,未达到纳米级别,且在阴极产物中出现有C、WC和W<sub>2</sub>C等杂质,采用后续工艺很难将它们分离。

[0007] 就以上的研究成果来看,利用熔盐电解法来制备纳米钨粉的研究多集中在对含钨活性物的电解。相比于以含钨活性物来制备钨粉,利用熔盐电解废旧硬质合金制备纳米钨粉,一方面原料成本更低,另一方面其技术关键在于阳极硬质合金中钨的溶解,以及电解过程中钨与活性碳原子的有效隔离。

[0008] 目前回收废旧硬质合金的技术,多存在着生产工艺流程长、能耗大、环境不友好、产品存在缺陷等缺点。因此,探寻一种短流程、高效、优质回收废硬质合金的工艺十分必要。而直接以废旧硬质合金为阳极,采用熔盐电解在阴极回收获得纳米钨粉的方法目前还未见报道。该方法大大缩短了现有的废旧硬质合金回收工艺,不产生废液废气,对环境友好,且能耗较低,回收制备的钨粉颗粒尺寸可以达到纳米级别。

[0009] 参考文献

[0010] [1] KOJIMA T, SHIMIZU T, SASAI R, et al. Recycling process of WC-Co cermets by hydrothermal treatment[J]. Journal of materials science, 2005, 40(19):5167-5172.

[0011] [2] GURMEN S, FRIEDRICH B. Recovery of cobalt powder and tungsten carbide from cemented carbide scrap-Part I:Kinetics of cobalt acid leaching[J]. Erzmetall, 2004, 57(143-147).

[0012] [3] EDTMAIER C, SCHIESSER R, MEISSL C, et al. Selective removal of the cobalt binder in WC/Co based hardmetal scraps by acetic acid leaching[J]. Hydrometallurgy, 2005, 76(1):63-71.

[0013] [4] LIN J-C, LIN J-Y, JOU S-P. Selective dissolution of the cobalt binder from scraps of cemented tungsten carbide in acids containing additives[J]. Hydrometallurgy, 1996, 43(1):47-61.

[0014] [5] LIU Y, ZHANG Y, LIU Q, et al. Electro-deposition tungsten coating on low activation steel substrates from Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-ZnO-WO<sub>3</sub>melt salt[J]. Rare Metals, 2012, 31(4):350-354.

[0015] [6] ERDOĞAN M, KARAKAYA İ. Electrochemical reduction of tungsten compounds to produce tungsten powder[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2010, 41(4):798-804.

[0016] [7] WANG T, GAO H, JIN X, et al. Electrolysis of solid metal sulfide to metal and sulfur in molten NaCl-KCl[J]. Electrochemistry Communications, 2011, 13(12):1492-1495.

## 发明内容

[0017] 针对本技术领域现状,本发明的目的是提出一种回收废硬质合金的方法。

[0018] 实现本发明上述目的技术方案为:

[0019] 一种回收废硬质合金的方法,直接以废硬质合金作为阳极在熔盐中电解,所述硬质合金可以是钨钴类硬质合金,例如YG3、YG6、YG8、YG10、YG16、YG20。钨钛钴类硬质合金,例如YT15。钨钛钽(铌)类硬质合金。

[0020] 所述的方法具体包括以下步骤:

[0021] 1)熔盐电介质真空脱水;其中所述熔盐电介质组成为(x)A-(y)B-(z)NaCl,其中x为A的摩尔百分比含量,y为B的摩尔百分比含量,z为NaCl的摩尔百分比含量;x的取值范围为5~70mol%,y的取值范围为0~60mol%,z的取值范围为0~50mol%;所述A为CaCl<sub>2</sub>、KCl、LiCl中的一种或多种,B为WC<sub>16</sub>、WC<sub>14</sub>、WC<sub>12</sub>、Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>、CaWO<sub>4</sub>中的一种或多种;

[0022] 2)将废硬质合金作为阳极,惰性电极为阴极,在熔融的熔盐电介质中电解,电解温度为350~1000℃;

[0023] 3)电解所得金属粉末与熔盐介质的分离与收集。

[0024] 其中,所述步骤2)中以钛板、不锈钢板、碳板、或石墨碳作为阴极。阳极与阴极的间距为5~350mm。

[0025] 其中,所述步骤2)中采用控制电流的方式进行电解,电流密度控制在0.02~1.0A/cm<sup>2</sup>;或采用控制电压的方式进行电解,槽电压控制在1.0~10V。

[0026] 优选电解的温度为500~780℃。

[0027] 进一步地,通过控制电解时的电压、保护气体,可相应控制产物的种类。

[0028] 具体地,所述步骤2)中,电解时使用气体保护,针对W、W-Co产品粉末,所述保护气体为氧气、空气、氮气、氩气中的一种以上的混合气体,且混合气体中氧气的体积含量为10~20%,使用控制电压的方式进行电解,槽电压控制在2.8~3.2V。

[0029] 或者,所述步骤2)中,电解时针对WC产品粉末,使用非氧化性气体保护,所述非氧化性气体为氮气或氩气,使用控制电流的方式进行电解,通过控制电流的大小使电解过程中槽电压恒定在1.0~3.0V。

[0030] 或者,所述步骤2)中,针对W、W-Co产品粉末使用含有氧气的混合气体,混合气体中氧气的体积比例为10~20%,混合气体中其他气体为氮气或氩气,使用控制电流的方式进行电解,通过控制电流的大小使电解过程中槽电压恒定在1.0~3.0V。

[0031] 其中,所述步骤3)中,采用、酸洗、水洗、过滤及真空烘干进行熔盐介质与产品粉末的分离。进一步地,真空的条件可设定为真空中度0.1~2.0MPa。真空烘干时,烘干的温度为20~50℃。

[0032] 本发明的有益效果在于:

[0033] 采用本发明的技术方案,钨、钴离子可以直接从阳极材料-废硬质合金中溶解进入熔盐介质中,在电解电压的驱动下沉积到阴极板上,获得金属粉体颗粒,此法可以实现连续电解处理废硬质合金材料,通过控制电解条件可以直接制备获得钨、钴等单质或复合纳米粉体材料。电解所得钨、钴等产品可作为硬质合金材料、高温结构材料、武器材料、光催化材料等方面的原材料使用,应用到生产加工、航空航天、军事工业、环境能源等领域。此法工艺流程短、没有固/液/气废弃物的排放,环境友好。

[0034] 本发明提出的采用熔盐电解法回收废硬质合金制备纳米钨粉末的方法,电解所获得的钨金属粉末可为纳米级及微米级粉末,其粉末粒径尺寸范围为20nm~500μm。也可采用该方法对其他难熔金属合金(超比重合金等)进行回收处理,直接制备单质金属材料、高温结构材料、硬质合金材料以及高比重合金材料等。

## 附图说明

[0035] 图1为本发明的电解槽结构示意图;

[0036] 图2为实施例1电解YG6型的废硬质合金阳极材料获得产品粉末的XRD曲线图。

[0037] 图3为实施例1电解YG6型的废硬质合金阳极材料获得产品粉末表面形貌的FESEM照片。

[0038] 图4为实施例2电解WC废硬质合金阳极材料获得产品粉末的XRD曲线图。

- [0039] 图5为实施例2电解WC废硬质合金阳极材料获得产品粉末表面形貌的FESEM照片。
- [0040] 图6为实施例3电解YG16型的废硬质合金阳极材料获得产品粉末的XRD曲线图。
- [0041] 图7为实施例3电解YG16型的废硬质合金阳极材料获得产品粉末表面形貌的FESEM照片。
- [0042] 图中:1.密闭容器,2.排气口,3.电解池,4.阳极,5.阴极,6.进气口。

## 具体实施方式

[0043] 下面通过最佳实施例来说明本发明。本领域技术人员所应知的是,实施例只用来说明本发明而不是用来限制本发明的范围。

[0044] 实施例中,如无特别说明,所用手段均为本领域常规的手段。

[0045] 本发明可以采用本领域常规的装置进行电解。以下实施例中,使用图1所示的装置:电解池3置于一个密闭容器1中,该密闭容器提供气体保护和电加热。密闭容器1上设置有压力检测装置、温度检测装置、进气口6、排气口2。阳极4和阴极5伸入电解槽中。

[0046] 实施例1:

[0047] 采用熔盐电解法回收废硬质合金制备纳米钨粉末的方法:电解槽采用10%氧气+氩气(体积比)气体保护。熔盐体系组成为 $\text{NaCl}-52\text{mol}\% \text{CaCl}_2$ ,电解温度为750℃,以金属钛板为阴极,YG6型的废硬质合金为阳极材料,极距为3cm,控制电压电解,槽电压控制为3.2V,电解过程中槽电流平稳在1.3A,随着阳极材料的消耗,槽电流有所增加。电解8个小时。电解所得金属粉末与熔盐介质采用酸洗、水洗、过滤及真空烘干的方法进行熔盐介质与产品粉末的分离与收集。真空度0.5MPa,烘干的温度为50℃。

[0048] 电解得到的钨金属粉末纯度达到98.2wt%,金属钨粉末的形貌为团聚球形颗粒,团聚颗粒粒径在40~400nm范围内分布。电解获得钨金属粉体的XRD和FESEM照片如图1和图2所示。其图1是获得产品粉末的XRD曲线;图2是获得产品粉末放大倍数为30000倍的FESEM照片。

[0049] 实施例2:

[0050] 一种采用熔盐电解处理废WC硬质合金直接回收WC粉末粉末的方法:电解槽采用氩气气体保护。熔盐体系组成为 $\text{NaCl}-50\text{mol}\% \text{KCl}$ ,电解温度为750℃,以石墨碳为阴极,WC为阳极材料,极距为3cm,控制电流电解,电解电流密度控制在 $0.3\text{A}/\text{cm}^2$ ,电解过程中槽电压平稳在2.2V。电解所得金属粉末与熔盐介质采用酸洗、水洗、过滤及真空烘干方法进行熔盐介质与产品粉末的分离与收集。真空度0.5MPa,烘干的温度为50℃。

[0051] 电解获得WC粉末颗粒,其纯度达到99.1wt%。产品的XRD图谱和FESEM照片见图4、图5。

[0052] 实施例3

[0053] 一种采用熔盐电解废硬质合金直接制备钨钴合金粉末的方法:电解槽采用20%氧气+氩气混合气体保护。熔盐体系组成为 $\text{NaCl}-50\text{mol}\% \text{Na}_2\text{WO}_4-26\text{mol}\% \text{CaCl}_2$ ,电解温度为750℃,以金属钛板为阴极,YG16型废硬质合金为阳极材料,极距为3cm,控制电流电解,电解电流密度控制在 $0.5\text{A}/\text{cm}^2$ ,电解过程中槽电压平稳在2.9V。电解获得W-Co复合粉末颗粒。电解所得金属粉末与熔盐介质采用酸洗、水洗、过滤及真空烘干方法进行熔盐介质与产品粉末的分离与收集。真空度0.5MPa,烘干的温度为40℃。

[0054] 产品的XRD图谱和FESEM照片见图6、图7。

[0055] 实施例4

[0056] 一种采用熔盐电解废硬质合金直接制备钨粉末的方法：电解槽采用20%氧气+氩气混合气体保护。熔盐体系组成为LiCl-5mol%NaCl-10mol%Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-36mol%CaCl<sub>2</sub>，电解温度为500℃，以不锈钢板为阴极，YG3型废硬质合金为阳极材料，极距为3cm，控制电流电解，电解电流密度控制在0.05A/cm<sup>2</sup>，电解过程中槽电压平稳在1.2V。电解所得金属粉末与熔盐介质采用酸洗、水洗、过滤及真空烘干的方法进行熔盐介质与产品粉末的分离与收集。真空度0.5MPa，烘干的温度为40℃。

[0057] 电解获得钨金属纳米颗粒，其纯度达到99.3wt%。

[0058] 实施例5

[0059] 采用熔盐电解处理废YG10硬质合金直接回收WC纳米粉末的方法：电解槽采用氮气气体保护。熔盐体系组成为NaCl-4mol%WC1<sub>2</sub>-40mol%KCl，电解温度为780℃，以碳板为阴极，WC为阳极材料，极距为3cm，电解电流密度控制在0.3A/cm<sup>2</sup>，电解过程中槽电压平稳在2.2V。电解所得金属粉末与熔盐介质采用酸洗、水洗、过滤及真空烘干方法进行熔盐介质与产品粉末的分离与收集。真空度0.5MPa，烘干的温度为50℃。

[0060] 电解获得WC粉末颗粒，其纯度达到98.1wt%。

[0061] 实施例6

[0062] 采用熔盐电解废硬质合金直接制备钨粉末的方法：电解槽采用10%氧气+氩气混合气体保护。熔盐体系组成为LiCl-10mol%NaCl-5mol%Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-36mol%CaCl<sub>2</sub>，电解温度为500℃，以不锈钢板为阴极，YG3型废硬质合金为阳极材料，极距为3cm，电解电流密度控制在0.1A/cm<sup>2</sup>，电解过程中槽电压平稳在1.6V。电解所得金属粉末与熔盐介质采用酸洗、水洗、过滤及真空烘干方法进行熔盐介质与产品粉末的分离与收集。真空度0.5MPa，烘干的温度为50℃。

[0063] 电解获得钨金属纳米颗粒，其纯度达到99.3wt%。

[0064] 实施例7

[0065] 采用熔盐电解废硬质合金直接制备钨粉末的方法：电解槽采用10%氧气+氩气混合气体保护。熔盐体系组成为LiCl-26mol%KCl-5mol%Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-10mol%CaCl<sub>2</sub>，电解温度为500℃，以不锈钢板为阴极，YG3型废硬质合金为阳极材料，极距为3cm，电解电流密度控制在0.08A/cm<sup>2</sup>，电解过程中槽电压平稳在1.4V。电解所得金属粉末与熔盐介质采用酸洗、水洗、过滤及真空烘干方法进行熔盐介质与产品粉末的分离与收集。真空度0.5MPa，烘干的温度为50℃。

[0066] 电解获得钨金属纳米颗粒，其纯度达到98.7wt%。

[0067] 以上的实施例仅仅是对本发明的优选实施方式进行描述，并非对本发明的范围进行限定，在不脱离本发明设计精神的前提下，本领域普通工程技术人员对本发明的技术方案做出的各种变型和改进，均应落入本发明的权利要求书确定的保护范围内。

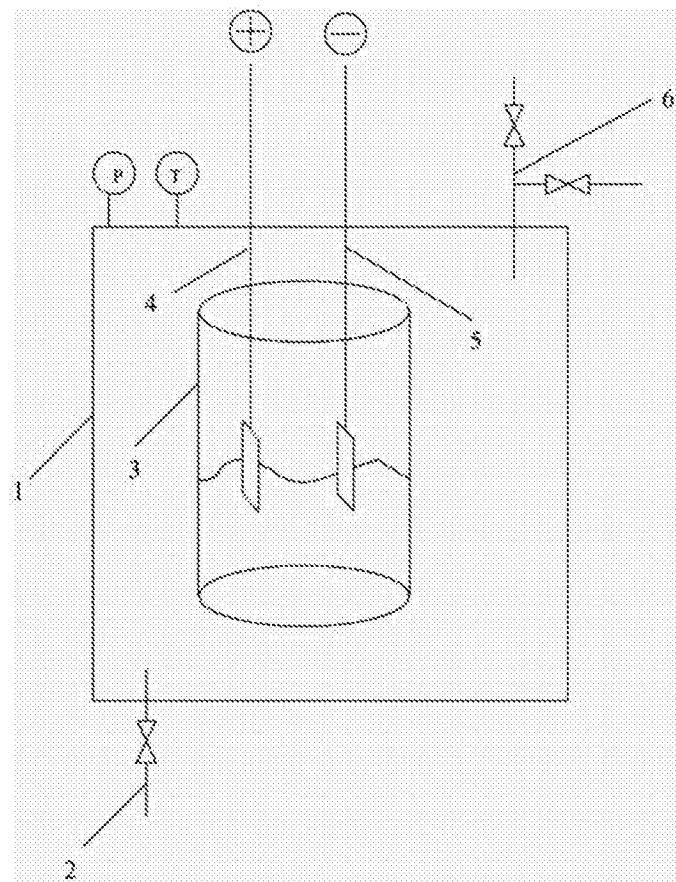


图1

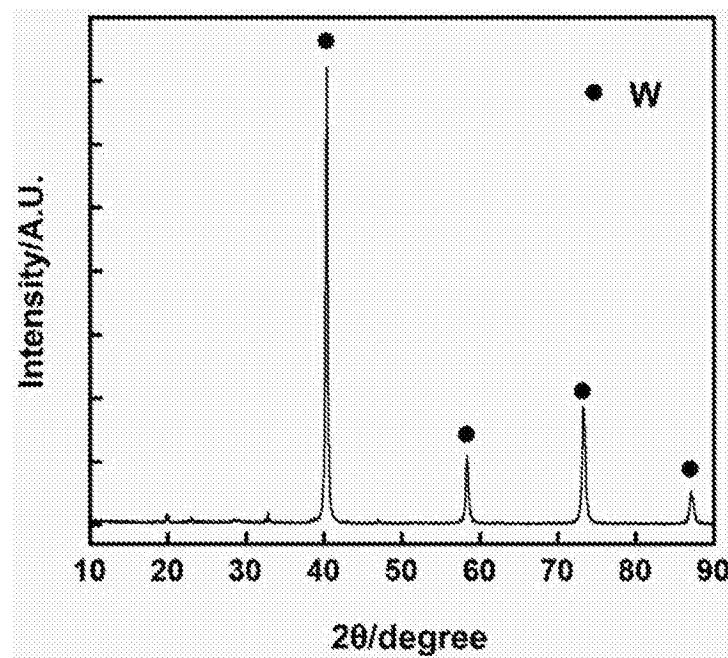


图2

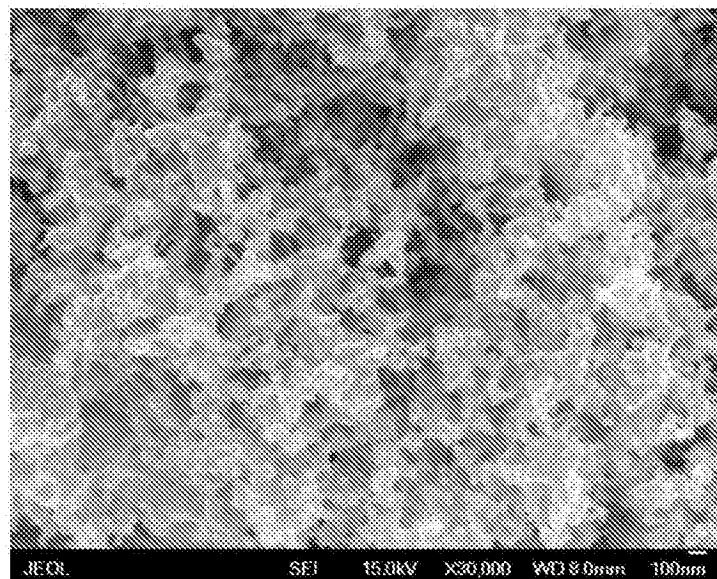


图3

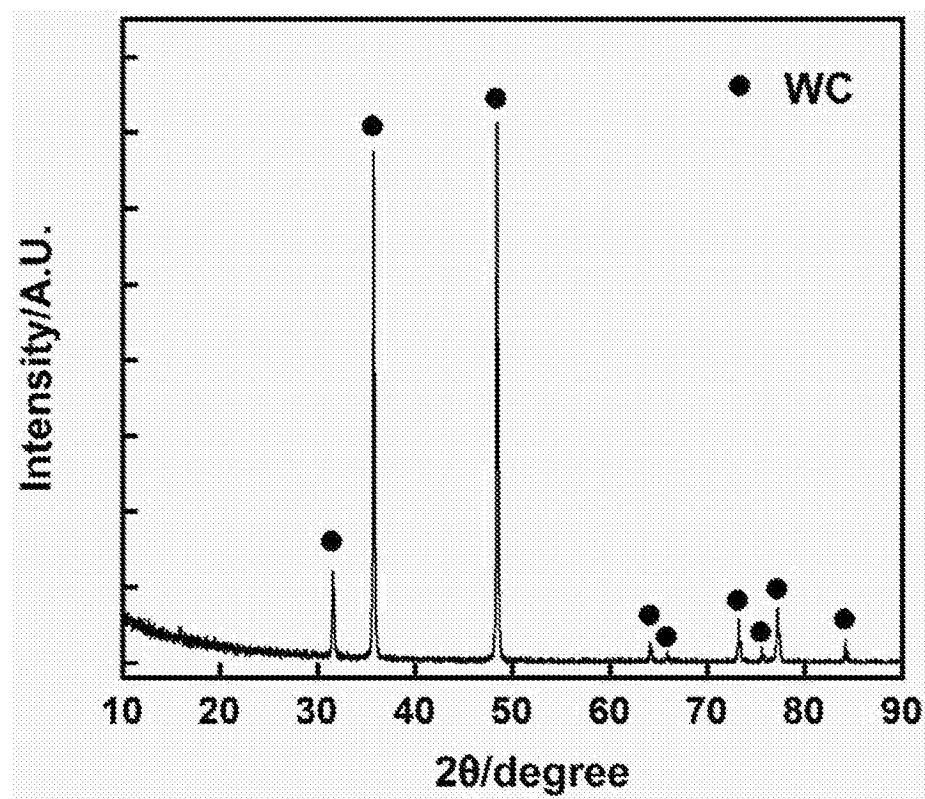


图4

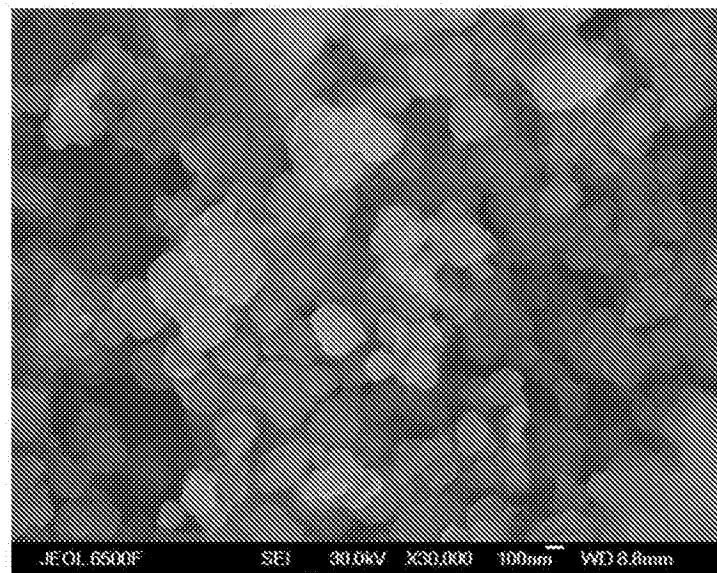


图5

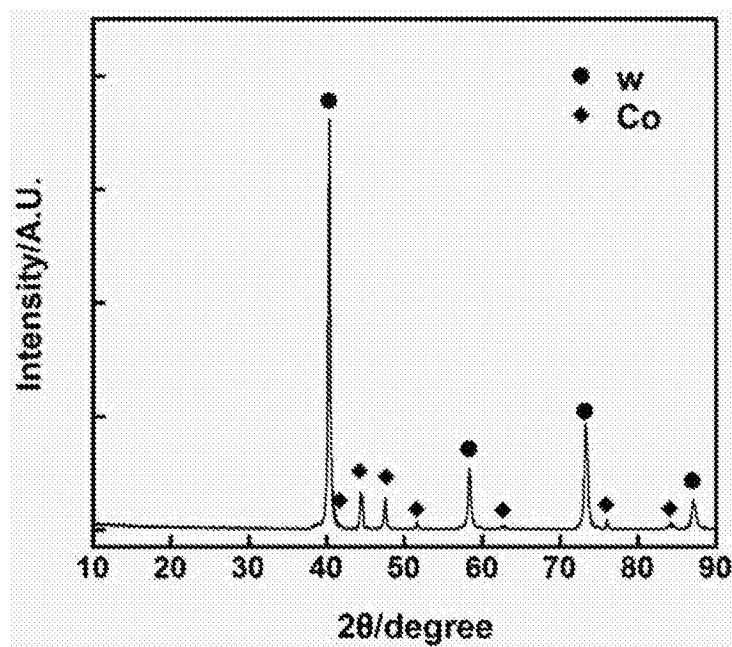


图6

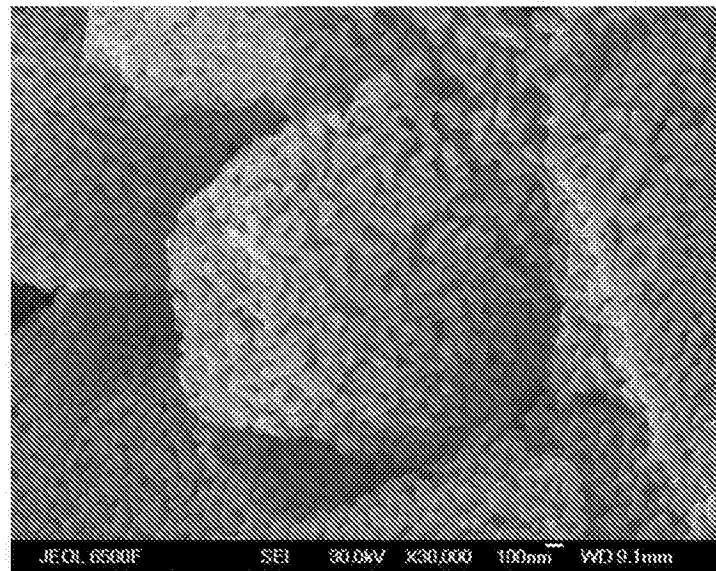


图7