

废硬质合金再循环回收技术优化实践

金明晓 罗全 孙璐 姚瑶 张华 范佳祥
蓬莱市超硬复合材料有限公司 山东烟台 265607

摘要：在硬质合金产业高速发展与“双碳”目标双重驱动下，废硬质合金作为富含WC、Co等战略金属的二次资源，高效回收利用既能降低原料进口依赖，又能减少固废污染。当前传统回收技术存在金属回收率低、能耗高、二次污染严重等问题，如火法回收Co回收率不足85%，湿法回收产生大量酸性废液。本文以废硬质合金再循环回收技术优化实践为核心，剖析现有技术瓶颈，从“预处理-选择性浸出-碳化再生”全流程构建优化体系，通过正交试验与工业试验迭代优化工艺参数。实践表明，优化后的回收技术实现WC回收率96.5%、Co回收率98.2%，较传统技术分别提升12%和10%；能耗降低30%，酸性废液排放量减少90%。再生硬质合金硬度达HRC68-70，抗弯强度超3200MPa，性能接近原生产品，为废硬质合金高值化回收提供技术支持，对推动硬质合金产业绿色循环发展具有重要意义。

关键词：废硬质合金；再循环回收；选择性浸出；碳化再生；绿色工艺

引言

硬质合金因高硬度、高耐磨性广泛应用于切削工具、矿山机械等领域，我国年消费量超8万吨，随之产生的废硬质合金达3万吨以上，含WC约2.4万吨、Co约0.3万吨，随意丢弃将造成资源浪费与环境污染^[1]。《“十四五”循环经济发展规划》明确提出“推动硬质合金等废旧战略材料高效回收利用，提升资源循环利用率”。当前我国废硬质合金回收以传统火法（氧化焙烧-还原熔炼）和湿法（强酸浸出）为主，存在三大核心问题：一是金属回收率低，火法回收WC易氧化损失，Co回收率仅80%-85%；湿法回收需消耗大量浓盐酸，产生的Cl₂和酸性废液处理成本高^[2]；二是再生产品质量差，回收过程中杂质（Fe、Ni）含量超0.5%，导致再生硬质合金强度下降20%以上；三是能耗与环保成本高，火法每吨回收能耗达8000kWh，湿法每吨废液处理成本超2000元^[3]。某回收企业2023年因技术落后，年亏损超500万元，且因环保不达标被责令整改^[4]。在此背景下，开展废硬质合金再循环回收技术优化实践，对提升资源利用率、降低环保成本具有重要现实意义。

基金项目：山东省高性能硬质合金及精密工具重点实验室，2024年度山东省重点研发计划（竞争性创新平台）项目（编号：2024CXPT106）

一、废硬质合金回收技术瓶颈分析

（一）传统回收技术固有缺陷

火法回收通过“氧化焙烧脱碳-还原熔炼提Co”实现资源回收，但存在结构性缺陷：焙烧时WC氧化生成WO₃，回收率仅85%-90%，且高温焙烧（1000-1200℃）能耗极高，每吨回收需消耗3吨标准煤^[5]；还原熔炼加入的造渣剂产生大量炉渣，含WO₃约2%-3%，造成二次资源浪费。湿法回收采用“浓盐酸浸出Co-氨浸出WC”工艺，虽能将Co回收率提升至90%，但存在三大问题：一是浓盐酸消耗量极大（每吨废合金需8吨），产生的Cl₂气体需配套吸收装置，环保投入占总成本的30%；二是浸出时间长达8-10小时，生产效率低；三是浸出液中Fe、Mn等杂质离子难以分离，再生Co粉纯度仅98.5%^[6]。此外，两种技术均存在“重提取轻再生”问题，回收的WC和Co粉粒度不均、杂质含量高，难以直接用于高端硬质合金生产。

（二）杂质分离与纯度控制瓶颈

废硬质合金来源复杂（切削刀具、轧辊、模具等），含Fe、Ni、Cr、Si等多种杂质，分离难度大：火法熔炼中Fe易与Co形成合金相，导致Co粉纯度下降，杂质Fe含量超0.3%时，再生硬质合金抗弯强度从3200MPa降至2800MPa^[7]；湿法浸出中Ni与Co的分离系数仅1.2，常规萃取剂难以深度分离，Ni含量超0.2%会导致再生WC晶粒粗化。同时，回收过程中引入的新杂质加剧质量问题，

如湿法回收中盐酸带入的Cl⁻残留超0.1%，会导致烧结时出现气孔；火法还原中焦炭带入的C含量波动超0.2%，影响WC生成质量。

（三）再生工艺与性能匹配瓶颈

回收原料与再生工艺适配性不足，导致再生产品性能偏低：一是回收WC粉粒度分布宽（0.5–2.0 μm），较原生粉（0.8–1.2 μm）均匀性差，直接烧结后致密度仅98.5%；二是再生Co粉氧含量高（0.15%–0.20%），较原生粉（≤0.08%）高1倍以上，烧结时易形成Co₃O₄脆性相；三是再生工艺参数沿用原生工艺，未针对回收原料特性调整，如烧结温度过高导致WC晶粒粗化，过低则致密化不足^[8]。此外，再生产品附加值低，传统技术生产的再生硬质合金仅用于低端刀具，售价不足原生产品的60%，制约回收产业经济效益。

二、回收技术优化核心路径

（一）预处理工艺优化与杂质预去除

采用“分级破碎–磁选–浮选”复合预处理工艺提升原料纯度：废硬质合金经颚式破碎（粒径≤10mm）后，用振动磨细至200目以防止WC氧化；通过高梯度磁选机（磁场强度1.2T）磁选去除Fe、Ni等磁性杂质，使Fe含量降至0.2%以下^[9]；以煤油为捕收剂、水玻璃为抑制剂，在pH=8时浮选分离Si、Al等脉石杂质，杂质总含量降至0.3%以下。针对含油、脂的废合金，增加超声清洗（频率40kHz，时间30min）去除油污，避免焙烧产生有害气体。预处理后原料纯度从85%提升至99.5%，为后续回收奠定基础。

（二）选择性浸出工艺创新

开发“低酸协同浸出–萃取分离”工艺，实现提效减污：采用“盐酸–硫酸”（体积比3:1，浓度10%–15%）混合酸浸出，酸用量较传统工艺降低60%。添加0.5%双氧水作氧化剂，80℃下浸出3小时，Co浸出率从90%提升至98.5%。利用P204萃取剂分离Co与Ni，O/A=1:2经3级萃取，Co–Ni分离系数达5.8，Co纯度达99.8%。配套酸碱中和–膜过滤系统处理浸出废液，pH调至7，COD≤100mg/L可循环，废水排放量减少90%，浸出渣得WO₃含量≤0.5%的WC粗粉。

（三）WC再生与提纯工艺优化

通过“碳热还原–气流分级”优化WC再生：浸出渣与石墨粉按C/WO₃=3.2混合，1500℃真空还原碳化2小时，WC生成率99%；经15m/s风速气流分级，制得0.8–1.2 μm、粒度均匀性90%的超细WC粉。增设900℃氢气

还原工序，将WC氧含量降至0.06%以下。采用“草酸沉淀–氢气还原”提纯Co粉：浸出液加草酸铵沉淀，800℃氢气还原2小时，获纯度99.8%、氧含量0.07%的超细Co粉，再生粉性能接近原生品，适用于高端硬质合金生产。

（四）再生硬质合金制备工艺协同

构建“回收原料特性–成型–烧结”协同体系：冷等静压成型（200MPa）致密度比模压成型高5%；1350℃、30MPa真空热压烧结1.5小时，依再生粉粒度控5℃/min降温速率防裂；–196℃深冷处理2小时细化组织。优化后再生硬质合金致密度99.6%，硬度HRC69–70，抗弯强度3300MPa，性能较传统提升20%，达原生品95%以上。

三、优化技术工业实践与成效

（一）中试与工业化调试

中试阶段（月处理50吨）应用优化技术，WC回收率达96.5%、Co回收率98.2%，较传统技术分别提升12%和10%；能耗降至5600kWh/吨（降幅30%），酸性废液排放量从8吨/吨减至0.8吨/吨，处理成本降低75%。工业化调试中，通过自动监测浸出液pH值与Co浓度，动态调控酸液添加量，将Co浸出率波动控制在±0.5%内；新增气流打散工序，使再生粉粒度合格率从85%提升至98%。

（二）实践成效与效益分析

某企业采用优化技术后，年处理废硬质合金600吨，生产再生WC粉480吨、Co粉60吨（详见表1）。再生产品应用于切削刀具，经客户验证，使用寿命达原生产品90%，售价为原生品85%，市场竞争力显著提升。

表1 优化后技术和传统技术对比一览表

指标	优化后技术	传统技术	提升/降低幅度
WC回收率	96.5%	84.5%	+12.0%
Co回收率	98.2%	88.0%	+10.2%
吨回收能耗（kWh）	5600	8000	–30.0%
吨废液排放量（吨）	0.8	8.0	–90.0%
再生合金硬度（HRC）	69	62	+7.0HRC
吨处理利润（万元）	3.2	1.5	+113.3%

环境效益方面，年减少WC资源浪费72吨、Co资源浪费6.1吨，相当于减少原生矿开采2000吨；年减少酸性废液排放4320吨，降低SO₂、Cl₂等有害气体排放80%，通过环保验收并获得“绿色工厂”称号。经济效益方面，企业年销售收入增加1920万元，利润提升1020万元，投资回收期从传统技术的3年缩短至1.5年。

结论

废硬质合金再循环回收技术优化的核心在于突破传统技术回收率低、污染严重、再生质量差的瓶颈，通过“预处理除杂-低酸浸出-再生提纯-协同烧结”的全流程优化路径，实现资源高效回收与绿色生产的统一。实践表明，优化技术使WC、Co回收率分别达96.5%和98.2%，再生硬质合金性能接近原生产品，能耗降低30%，废液排放量减少90%，显著提升回收产业的经济效益与环境效益，为废硬质合金高值化回收提供可行方案。

参考文献

- [1] 黄伯云, 范景莲. 硬质合金资源循环利用技术 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2021.
- [2] 中国有色金属工业协会. 2024年中国硬质合金再生利用产业报告 [R]. 北京: 冶金工业出版社, 2024.
- [3] 李刚, 王芳. 废硬质合金传统回收技术瓶颈及改进方向 [J]. 粉末冶金工业, 2023, 33 (3): 67-73.
- [4] 张伟, 刘静. 废硬质合金回收企业环保治理与效益提升研究 [J]. 环境工程, 2022, 40 (5): 123-128.
- [5] 王强, 赵伟. 火法回收废硬质合金能耗与回收率优化 [J]. 有色金属, 2023, 75 (2): 89-96.
- [6] 陈静, 孙浩. 湿法浸出废硬质合金的酸液消耗与废液处理技术 [J]. 环境科学与技术, 2022, 45 (10): 145-151.
- [7] 黄海波, 周丽. 废硬质合金中杂质Fe对再生性能的影响 [J]. 材料科学与工程学报, 2023, 41 (2): 289-295.
- [8] 刘辉, 陈明. 再生WC-Co粉末烧结工艺优化及性能研究 [J]. 粉末冶金技术, 2023, 41 (4): 301-307.
- [9] 赵刚, 孙俪. 废硬质合金预处理除杂工艺优化 [J]. 中国有色金属学报, 2023, 33 (4): 1089-1097.
- [10] 陈晓峰, 王宇. 低酸协同浸出废硬质合金提Co工艺研发 [J]. 稀有金属与硬质合金, 2022, 50 (4): 45-51.
- [11] 李娜, 王健. 再生WC粉碳热还原与分级工艺优化 [J]. 硬质合金, 2023, 40 (3): 215-221.
- [12] 张磊, 赵敏. 再生硬质合金真空热压烧结工艺协同调控 [J]. 材料热处理学报, 2022, 43 (8): 135-141.
- [13] 王芳, 李刚. 废硬质合金优化回收技术中试研究 [J]. 有色金属加工, 2023, 52 (2): 34-39.