

УДК 546.78

Г. М. Резніченко, к. т. н., старший викладач
Національний університет цивільного захисту України
вул. Чернишевська, 94, м. Харків, Україна, 61023

А. М. Бутенко, д. т. н., проф.
Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»
вул. Багалея, 21, м. Харків, Україна, 61002

РОЗРОБКА ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНОЇ Й РЕСУРСОЗБЕРІГАЮЧОЇ ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБКИ ВТОРИННОЇ СИРОВИНИ ЗІ СКЛАДНИМ ВМІСТОМ ПОЛІВАЛЕНТНИХ МЕТАЛІВ

Проаналізовано існуючі методи переробки вольфрамової сировини зі складним вмістом. Визначено, що ефективним, екологічно безпечним та ресурсозберігаючим способом є кислотне розчинення окремих компонентів у вторинній сировині. Запропоновано переводити у розчинний стан нікель та залізо, залишаючи вольфрам у твердій фазі. На підставі отриманих даних з кінетики розчинення з'ясовано, що для найбільшого ефекту доцільно застосовувати розведену азотну кислоту масовою часткою не більше 40 %. Досліджено кінетику розчинення нікелю і заліза, що дозволило встановити області протікання процесу, запропонувати математичні моделі й визначити кінетичні параметри: уявну енергію активації й константу швидкості за різних температур.

Ключові слова: екологічно безпечна технологія, ресурсозберігаюча технологія, вторинна сировина, вольфрамівмісні сплави, кінетика розчинення.

Постановка проблеми. Полівалентні метали застосовують у багатьох галузях промисловості, а саме в хімічній, гумовій, текстильній, фарфоровій, електрохімічних виробництвах, металургії тощо. Внаслідок цього утворюється велика кількість твердих відходів і шламу стічних вод із вмістом компонентів використовуваних полівалентних металів, які являють собою вторинну сировину. Крім того, відбувається виділення в атмосферне повітря аерозолів та легких газоподібних сполук.

Особлива небезпека полягає в тому, що практично всі полівалентні метали та їхні сполуки токсичні, оскільки мають низькі значення гранично допустимих показників. Тому гострою проблемою екологічно-техногенного характеру є запобігання забрудненню атмосферного повітря, водоймищ, ґрунтів і підземних вод внаслідок накопичення на звалищах і шламонакопичувачах твердих відходів зі складним вмістом металів та їхніх сполук. До того ж для більшості металів в Україні відсутні сировинна база й родовища, а отже виникає питання відновлення сировини з відходів.

Розробка методів і технологій переробки, що запобігають накопиченню екологічно небезпечних відходів, є основними важелями у вирішенні вказаних проблем.

Вольфрамівмісна сировина є вторинною сировиною зі складним вмістом полівалентних металів. До основних її видів відносяться відходи виробництва та використання прокату, вольфрамівмісні каталізatori, пиловидні відходи, що утворюються під час заточування інструменту, стружка, проволочка, обріз, лом, шарошечні долота, різальний інструмент, який виробив свій ресурс тощо. Враховуючи той факт, що на сьогодні в Україні відсутні промислові запаси вольфраму, то актуальним і необхідним є проведення теоретичних та експериментальних досліджень, спрямованих на розроблення екологічно безпечного технологічного

процесу отримання вольфраму з потенційної вторинної сировини шляхом кислотного розчинення легуючих металів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Існують технології переробки таких видів вольфрамівмісних відходів: відходи твердих сплавів (кускові й пилоподібні), металічного вольфраму та його сплавів, вольфрамівмісних сталей та відпрацьованих каталізatori. Для переробки окремих видів відходів розроблені різні схеми, які передбачають найбільш раціональне використання усіх складових матеріалу. Для спрощення технології й отримання якісної продукції переробляють окремо різні типи одного виду відходів [1].

Загальноприйнятим способом переробки кускових відходів твердих сплавів є сплавлення їх з натрієвою селітрою, яка являє собою сильний окиснювач. Процес проводять за температури 1073–1173 К впродовж однієї години з утворенням вольфрамату натрію.

Сплав після охолодження розчиняють у воді з наступним виділенням вольфраму за класичною схемою [2].

Недоліками вказаного способу є складність в апаратурному оформленні, висока температура, необхідна для проведення процесу, значні виділення амоніаку, що призводить до необхідності створення системи газоочищення. Результатом проведення цього процесу є отримання вольфраму лише у вигляді сполуки; вилучення металічного вольфраму потребує великої кількості додаткових технологічних операцій, пов'язаних із витратою матеріальних і енергетичних ресурсів [3–5].

Спосіб окиснювального випалення полягає в окисненні відходів твердих сплавів на повітрі за температури 1273 К з подальшою обробкою огарку розчинами соди або лугу в автоклаві. Утворений розчин Na_2WO_4 шляхом фільтрації відділяється від

осаду, який містить оксиди важких металів (Co, Fe та ін.), та переробляється за стандартною технологією [6].

Цинк-процес визнаний в наш час найбільш перспективним методом переробки відходів твердих сплавів. Суть його полягає в тому, що за умов взаємодії твердого сплаву з розплавленим цинком відбувається вибіркоче розчинення кобальту в розплаві цинку. При «вимиванні» кобальтової зв'язки структура твердого сплаву руйнується. Після певної витримки цинк відганяється, збирається в конденсаторі, переплавляється і повертається у процес. Кришка маса карбіду вольфраму, що залишилася, подрібнюється у порошок і використовується для виготовлення твердих сплавів [7, 8].

Електрохімічний метод дозволяє при достатньо простих апаратних рішеннях, з урахуванням існуючих екологічних вимог, здійснювати ефективну переробку вольфрамвмісних відходів. Анодне розчинення твердих сплавів типу ВК в електролітах, що містять HNO_3 , HCl або H_2SO_4 , супроводжується переходом кобальту в розчин з накопиченням вольфраму в анодному шламі у формі H_2WO_4 [9–11].

Переробку вольфрамвмісних відходів можна здійснювати шляхом термічної регенерації, яка містить наступні операції: окиснення за 1173 К, подрібнення впродовж двох годин, відновлення воднем за 1073 К.

Існують також фізичні методи переробки кускових відходів. До них відносять такий процес, як колдстрім [12].

Традиційні методи перероблення вольфрамвмісної сировини ґрунтуються на здатності вольфраму окиснюватись киснем повітря за умов високих температур або під час сплавлення з лугами за наявності окисників. При цьому отримують вольфраматну кислоту або амоній паравольфрамат, з яких одержують вольфрам (VI) оксид, а в подальшому – і вольфрам. Однак громіздкість відомих технологічних схем, їх висока матеріальна затратність та у деяких випадках – екологічна небезпечність зумовлюють необхідність розроблення ефективніших, економічно доцільніших та екологічно безпечних методів одержання вольфраму або його сполук.

Постановка завдання та його вирішення. Проаналізувавши існуючі методи переробки, визначено, що привабливим аспектом технологічного рішення з екологічно безпечної переробки вольфрамвмісної вторинної сировини є її кислотне розчинення.

Тому за мету цього дослідження було взято створення екологічно безпечної й ресурсозберігаючої технології переробки вольфрамвмісної вторинної сировини з отриманням вольфраму у вигляді окремої твердої фази й вилученням полівалентних металів, що дозволить повернути отримані компоненти у виробничий цикл і зменшити забруднення навколишнього середовища.

Об'єкт дослідження – екологічно безпечна технологія вольфрамвмісної вторинної сировини.

Предмет дослідження – фізико-хімічні закономірності процесу відокремлення вольфраму від

інших компонентів вольфрамвмісної вторинної сировини.

Однак якщо для вилучення нікелю й заліза легко підібрати відповідний кислотний розчинник, то для розчинення вольфраму є необхідним використання суміші таких розчинників, а саме суміші нітратної та плавикової кислот. Проте низька розчинність фторидів феруму та нікелю у воді буде перешкоджати вилученню металів з відпрацьованого вольфрамвмісного сплаву. Таким чином, стає очевидним, що використання суміші азотної та плавикової кислот для переведення в розчинений стан всіх трьох металів не є прийнятним. У зв'язку із цим більш раціонально було б використати кислотний розчинник тільки для двох металів – нікелю та заліза, а вольфрам, в такому випадку, отримати у вигляді індивідуальної твердої фази з попередньо подрібненої до необхідного розміру часток вихідної сировини. Тому подальші дослідження з розробки технології вилучення нікелю та заліза зі сплаву вольфраму спрямовані на найбільш раціональний, з точки зору промислового впровадження, вибір однієї із трьох найбільш розповсюджених неорганічних кислот, зокрема нітратної, сульфатної і хлоридної.

Остаточний вибір кислотного реагенту можна одержати тільки на підставі проведення відповідних експериментів. Через це дослідження з одночасного вилучення заліза й нікелю проводили з використанням нітратної, сульфатної і хлоридної кислот за значення їх масової частки в розчині 35 %, що відповідало за допомогою попередніх досліджень максимальній концентрації, наприклад, хлоридної кислоти; а також за температури 318 К через те, що склад хлоридної та нітратної кислот дещо змінюється за більш високих температур.

Для проведення експерименту об'єм розчину кислоти брали у співвідношенні Т : Ж = 1 : 1. При цьому вважали, що залізо й нікель перебувають у сплаві тільки в металевому стані.

У процесі розчинення відбирали проби розчину, що утворився, об'ємом 1 см³ на аналіз вмісту тільки солей нікелю (II), виходячи з того, що нікель є, по відношенню до заліза, менш активним металом і в той же час більш дефіцитним і дорогим. Результати досліджень щодо терміну повного вилучення нікелю, тобто його вміст становить < 0,1 %, наведені в таблиці 1.

Таблиця 1 – Час повного вилучення нікелю із вторинної вольфрамвмісної сировини за умов застосування мінеральних кислот

Параметр	Мінеральна кислота-розчинник		
	HNO_3	HCl	H_2SO_4
Час повного вилучення, хв	53	82	94

Аналіз отриманих даних свідчить, що найкращі результати щодо вилучення нікелю із вольфрамвмісного сплаву досягаються у разі використання нітратної кислоти за вказаних вище умов проведення процесу. Більш тривалий час

вилучення нікелю зі сплаву, обумовлений застосуванням сульфатної кислоти, можна пояснити тим, що у процесі витягнення металевий вольфрам піддається корозії з утворенням на його поверхні WO_3 , що частково екранує доступ кислоти до наступних шарів матеріалу, який обробляється. Більш короткий час вилучення, обумовлений застосуванням хлоридної кислоти, у порівнянні з H_2SO_4 , можна пояснити активною дією хлорид-іона, що має менший радіус, у порівнянні із сульфат-іоном, в частині руйнування оксидної плівки на поверхні сплаву [13].

Отже, як реагент з вилучення нікелю та заліза з відпрацьованого вольфрамвмісного сплаву було обрано нітратну кислоту, застосування якої за зазначених параметрів обробки дає можливість практично повністю витягти невольфрамвмісні компоненти вказаного сплаву, тобто нікель та залізо, менш ніж за одну годину.

Встановлено, що при взаємодії відпрацьованого вольфрамвмісного сплаву з будь-якою із вказаних кислот (HCl , HNO_3 , H_2SO_4) можуть одночасно переходити в розчин у вигляді відповідних сполук і нікель, і залізо. При цьому, залежно від вмісту та природи металу, концентрації кислоти тощо, швидкість їх вилучення може бути різною.

Як ефективний реагент для вилучення невольфрамвмісних компонентів було обрано нітратну кислоту, зокрема розведenu, через те, що як залізо, так і нікель у концентрованій нітратній кислоті пасивуються, тому обробку сплаву проводили HNO_3 , масова частка якої не перевищувала 40 %.

Підготовка сировини до процесу вилучення полягала у попередньому подрібненні її до розмірів 50–70 мкм за допомогою фрикційного пресу та відцентрово-ударного млина. Далі зразки масою 0,1 кг завантажували у реактор і, з метою прискорення взаємодії їх з нітратною кислотою процес, проводили при нагріванні.

Для визначення оптимальної концентрації нітратної кислоти й температури її масову частку варіювали в діапазоні 25–40 %, а температуру – в інтервалі 318–363 К. За більш високих їх значень мало місце сильне термічне розкладання нітратної кислоти, а отже і втрати через утворення нітроген оксидів. Результати проведених досліджень представлені на рисунку 1.

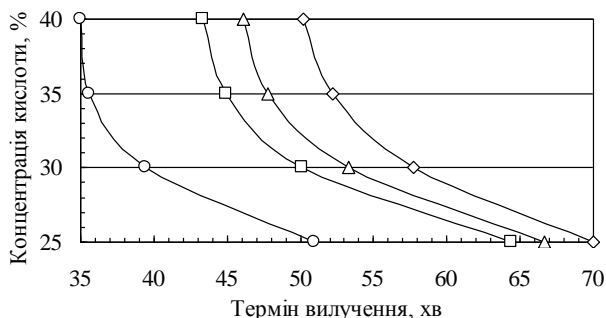
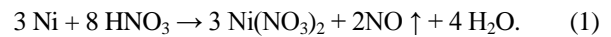


Рисунок 1 – Вплив концентрації й температури розчину нітратної кислоти на термін повного вилучення невольфрамвмісних компонентів сплаву:
 ◇ – 318 К; △ – 333 К; □ – 348 К; ○ – 363 К

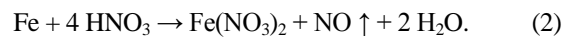
Аналіз одержаних даних свідчить, що у разі застосування як реагенту вилучення нікелю та заліза із вторинних вольфрамвмісних композиційних матеріалів нітратної кислоти з концентрацією 35 %, можна досягти більш короткого терміну повного вилучення вказаних металів у порівнянні із застосуванням менш концентрованих розчинів цієї кислоти. В той же час підвищення концентрації, наприклад, до 40 % мас., істотно не впливає на термін вилучення невольфрамвмісних компонентів сплаву ВНЖ-90 [14].

До невольфрамвмісних компонентів у сплаві ВНЖ-90 відноситься нікель, вміст якого у сплаві становить ≈ 7 % мас., та залізо – більш активний метал, вміст якого знаходиться в межах 3 % мас.

Відомо, що нікель у відпрацьованому вольфрамвмісному сплаві типу ВНЖ знаходиться у металевому стані, тому його взаємодію з мінеральними кислотами, зокрема нітратною, можна представити у вигляді наступної хімічної реакції



Що стосується заліза, яке поряд із нікелем входить до складу нікельзалізної зв'язки псевдосплаву з підвищеними механічними властивостями системи W–Ni–Fe, взаємодія його з нітратною кислотою відбувається відповідно до рівняння реакції



Дослідження вилучення нікелю та заліза з попередньо подрібненого відпрацьованого вольфрамвмісного сплаву до розмірів 50–70 мкм, температуру проведення процесу вилучення підтримували в межах від 318 К до 363 К із кроком у 15 градусів; зразки сплаву завантажували масою 0,1 кг у реактор і проводили його обробку.

Через певні проміжки часу проби зразків виймали з реактора, ретельно промивали дистильом, висушували за температури 393 К і аналізували на вміст нікелю та заліза за допомогою лазерного маспектрометра ЕМАЛ-2, з метою обчислення ступеня їх вилучення.

Обробку експериментальних даних проводили за допомогою математичного пакета Statistica 6.0. Отримана залежність ступеня вилучення нікелю від температури і тривалості обробки зразків відпрацьованого вольфрамвмісного сплаву нітратною кислотою задовільно описується нижченаведеним рівнянням (3), коефіцієнт кореляції (R) якого становить 0,96, а ступінь вилучення заліза задовільно описується аналогічним рівнянням (4), але коефіцієнт кореляції становить 0,97 [15]:

$$\varphi_1 = 4,2 \cdot \tau + 2,62 \cdot T + 0,002 \cdot \tau \cdot T - (0,06 \cdot \tau^2 + 0,03 \cdot T^2 + 493,7) \quad (3)$$

$$\varphi_2 = 8,44 \cdot \tau + 1,59 \cdot T - (0,19 \cdot \tau^2 + 0,002 \cdot T^2 + 0,03) \quad (4)$$

де $\varphi_{1,2}$ – ступінь вилучення нікелю та заліза відповідно, %; τ – термін обробки подрібненого сплаву нітратною кислотою, хв; T – температура обробки, К.

Залежність ступеня вилучення нікелю та заліза від терміну контактування подрібненого вольфрамвмісного сплаву з нітратною кислотою представлена на рисунках 2 та 3 відповідно.

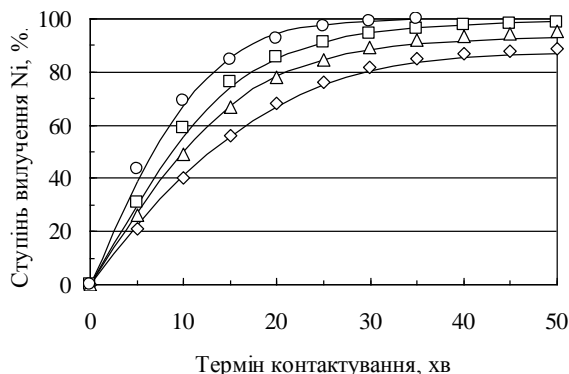


Рисунок 2 – Залежність ступеня вилучення нікелю від терміну контактування відпрацьованого вольфрамвмісного сплаву з нітратною кислотою за: \diamond – 318 К; \triangle – 333 К; \square – 348 К; \circ – 363 К

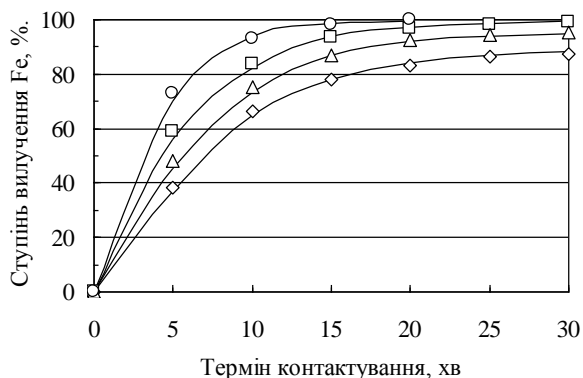


Рисунок 3 – Залежність ступеня вилучення заліза від терміну контактування відпрацьованого вольфрамвмісного сплаву з нітратною кислотою за: \diamond – 318 К; \triangle – 333 К; \square – 348 К; \circ – 363 К

Отримані результати, що стосуються ступеня вилучення нікелю та заліза із вторинної

вольфрамвмісної сировини, були оброблені за рівняннями (5) та (6), які відображають процеси розчинення твердих тіл, що протікають у кінетичній та дифузійній областях відповідно [16]:

$$1 - (1 - \varphi)^{\frac{1}{3}} = k\tau, \quad (5)$$

$$1 - \frac{2}{3}\varphi - (1 - \varphi)^{\frac{2}{3}} = k\tau, \quad (6)$$

де k – константа швидкості реакції, хв^{-1} .

У випадку нікелю зіставлення розрахованих даних приводить до висновку, що процес його вилучення нітратною кислотою досить добре описується рівнянням (6), тобто він протікає в дифузійній області, кінетику якого відображено на рисунку 4.

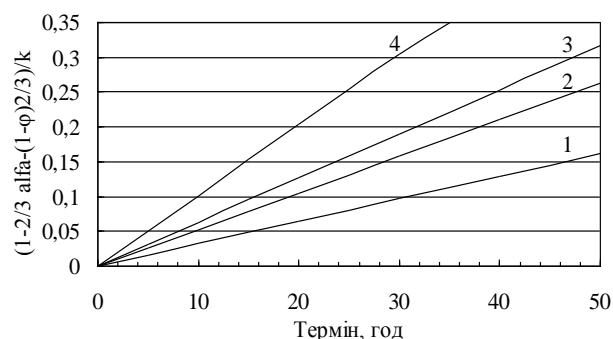


Рисунок 4 – Кінетика вилучення нікелю нітратною кислотою відповідно до рівняння (6) за: 1 – 318 К; 2 – 333 К; 3 – 348 К; 4 – 363 К

Але на початковій стадії процес описується рівнянням (5), що вказує на його протікання у кінетичній області з подальшим переходом у дифузійну. До того ж взаємодія реагентів поступово переміщується із зовнішньої поверхні у глибину пор і процес вилучення нікелю починає поступово лімітуватися також і дифузиею нітратної кислоти у тріщини його частинок.

Аналіз даних у випадку вилучення заліза свідчить, що процес його вилучення нітратною кислотою, на відміну від нікелю, цілком відповідає рівнянню (6), тобто він протікає тільки в дифузійній області [17].

Таблиця 2 – Кінетичні параметри процесу вилучення нікелю та заліза з вольфрамвмісного сплаву

Кінетичні параметри	Температура, К			
	318	333	348	363
Вилучення нікелю:				
Константа швидкості k , хв^{-1}	$3,29 \cdot 10^{-4}$	$3,34 \cdot 10^{-4}$	$3,41 \cdot 10^{-4}$	$3,47 \cdot 10^{-4}$
Уявна енергія активації E_a , кДж/моль	25,1			
Вилучення заліза:				
Константа швидкості k , хв^{-1}	$5,15 \cdot 10^{-3}$	$5,2 \cdot 10^{-3}$	$5,28 \cdot 10^{-3}$	$5,35 \cdot 10^{-3}$
Уявна енергія активації E_a , кДж/моль	17,8			

На рисунку 5 відображено кінетику вилучення заліза з відпрацьованого вольфрамвмісного сплаву.

На підставі отриманих експериментальних та розрахункових даних було обчислено кінетичні параметри процесу вилучення нікелю та заліза з подрібненої до розмірів 50–70 мкм вторинної вольфрамвмісної сировини типу ВНЖ-90 нітратною кислотою, які подані в таблиці 2.

Знайдене значення уявної енергії активації процесів вилучення нікелю і заліза, що розрахована за аналітичним методом [18], складає відповідно 25,1 кДж/моль і 17,8 кДж/моль, що також свідчить про протікання процесу вилучення переважно в дифузійній області [19].

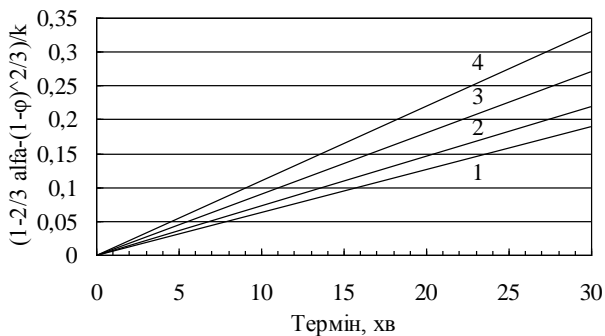


Рисунок 5 – Кінетика вилучення заліза нітратною кислотою відповідно до рівняння (6) за: 1 – 318 К; 2 – 333 К; 3 – 348 К; 4 – 363 К

З метою одержання більш переконливих доказів висловлених вище висновків, поряд із рівняннями (5, 4) використали також рівняння, одне з яких описує протікання процесу витягнення твердих тіл у кінетичній області (7), інше – у дифузійній (8):

$$1 - \varphi_{1,2} = \frac{\tau}{T_s}, \quad (7)$$

$$1 - \varphi_{1,2}^{\frac{2}{3}} = \frac{\tau}{T_s}, \quad (8)$$

де φ_1, φ_2 – ступінь вилучення нікелю та заліза із сплаву відповідно, д.о.; τ – поточний момент часу, хв.; T_s – час повного витягнення, хв.

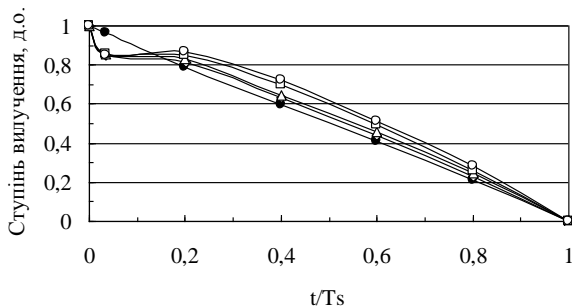


Рисунок 6 – Кінетичні криві вилучення нікелю нітратною кислотою: \diamond – 318 К; \triangle – 333 К; \square – 348 К; \circ – 363 К; \bullet – діагональ

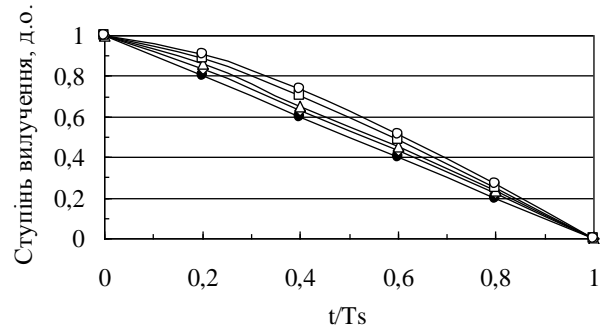


Рисунок 7 – Кінетичні криві вилучення заліза нітратною кислотою: \diamond – 318 К; \triangle – 333 К; \square – 348 К; \circ – 363 К; \bullet – діагональ

Область протікання процесу вилучення нікелю та заліза нітратною кислотою можна визначити також і шляхом зіставлення експериментальних даних із двома різнорідними за конфігураціями кривими (див. рис. 6, 7). Процес, який характеризується кривою, що перебуває в нижній частині розділеного по діагоналі графіка, протікає в кінетичній області, а процес, що характеризується кривою, яка знаходиться у верхній частині, – у дифузійній.

Аналізуючи рисунок 6, можна констатувати, що процес вилучення нікелю з вольфрамвмісного сплаву в основному протікає в дифузійній області, однак на початку проведення процесу вилучення відбувається у кінетичній області. На початковій стадії проведення процесу, у випадку нікелю, спостерігаються певні відхилення від апроксимуючої прямої, на відміну від заліза. Цей факт можна пояснити тим, що на початку процес розчинення нікелю протікає в кінетичній області, оскільки кількість непрореагованої нітратної кислоти ще досить велика й нікель знаходиться на зовнішній поверхні частинок сплаву. Потім фронт взаємодії зміщується із зовнішньої поверхні у глибину і процес розчинення лімітується дифузійною HNO_3 й нітратів невольфрамвмісних компонентів. Крім того, рівняння (7) й (8) складені для випадку, коли частинки, що містять речовину, яка підлягає вилученню, мають ідеальну сферичну форму. У нашому випадку форма частинок є далекою від сферичної: має гострі кути і тріщини, з яких нікель витягається значно швидше [20].

Отриманий розчин нітратів невольфрамвмісних компонентів разом із металічним вольфрамом вилучали з реактора й розділяли на нутч-фільтрі. Твердий залишок відмивали від нітратної кислоти дистильованою до негативної проби на йони NO_3^- , висушували за температури 383 К і аналізували за допомогою лазерного маспектрометра ЕМАЛ-2. Вміст вольфраму в твердій фазі становив 99,9 %, що відповідає вимогам споживача.

Отже, на підставі виконаних технологічних і кінетичних досліджень у рамках технології переробки вторинної вольфрамвмісної сировини визначено особливості вилучення компонентів вольфрамвмісного сплаву, а саме нікелю та заліза із

важких металічних відходів вітчизняної галузі машинобудування.

Висновки. Проаналізовано існуючі методи переробки вольфрамвмісної вторинної сировини із вмістом сполук нікелю та заліза з точки зору екологічної безпеки та ефективності відокремлення рідких металів. Запропоновано проводити селективне вилучення нікелю та заліза розчином мінеральної кислоти.

Найбільш екологічно безпечною виявилась технологія із застосуванням нітратної кислоти як реагенту вилучення нікелю та заліза із відпрацьованого вольфрамвмісного сплаву. Безпечність цієї технології досягається значним скороченням часу негативної дії на навколишнє середовище завдяки більш швидкому відокремленню невольфрамвмісних компонентів досліджуваного сплаву.

У разі застосування нітратної кислоти її раціональна масова концентрація є 35 %, в такому

випадку можна досягти меншого терміну повного вилучення вказаних металів, у порівнянні із застосуванням як менш, так і більш концентрованих розчинів кислот. Підвищення концентрації HNO_3 істотно не впливає на термін вилучення невольфрамвмісних компонентів вольфрамвмісного сплаву.

З'ясовано, що за умов проведення процесу вилучення нікелю на початку розчинення відбувається в кінетичній області, потім фронт хімічної взаємодії зміщується із зовнішньої поверхні у глибину зразка сплаву і процес розчинення лімітується вже дифузійною HNO_3 до зони реакції й десорбції нітратів невольфрамвмісних компонентів з поверхні зразків у розчин, на відміну від заліза, що міститься у вольфрамвмісному сплаві, витягнення якого відбувається відповідно до закономірностей лише дифузійного перебігу процесу.

Література

1. Сердюк Г. Г. Технология порошковой металлургии. Часть I. Порошки / Г. Г. Сердюк, Л. И. Свистун. – Краснодар : Изд. ГО УВПО «Куб ГТУ», 2005. – 240 с.
2. Байрачний Б. І. Рідкісні розсіяні і благородні елементи. Технологія виробництва та використання : підруч. / Б. І. Байрачний, Л. В. Ляшок. – Харків : НТУ «ХП», 2007. – 288 с.
3. Малишев В. В. Равновесные многоэлектронные электрохимические системы с участием металлических, металлоподобных и полупроводниковых электродов в вольфраматно-молибдатных расплавах / В. В. Малишев, В. И. Шаповал, Х. В. Кольский ; семинар по электрохимии редких металлов. – Апатиты : Изд-во КНЦ РАН, 2000. – С. 54.
4. Hairunnishaa S. Studies on the preparation of pure ammonium para tungstate from tungsten alloy scrap / S. Hairunnishaa G. K. Sendila, J. Prabhakar Rethinaraj, G. N. Srinivasana, P. Adaikkalama and S. Kulandaisamy // Hydrometallurgy, In Press, 4 October 2006.
5. Вайнштейн И. А. Очистка водного и воздушного бассейнов на предприятиях черной металлургии / Вайнштейн И. А., Кононенко Л. И., Ильичев Ю. И. – М. : Металлургия. – 1975. – с. 182.
6. Jin Yi Zheng. Simhlt approaches to quality large-scale tungsten oxide nanoeedles / Jin Yi Zheng, Zhu Yan Qiu, Whitby Raymond L. D. // J. Phys. Chem. B. – 2004. – V. 108, № 40. – P. 15572 – 15577.
7. Вольдман Г. М. Разделение молибдена и вольфрама экстракцией в присутвии перекиси водорода / Г. М. Вольдман, А. Н. Зеликман // ДАН СССР. – 1977. – т. 232, вып. 3. – С. 660 – 662.
8. Чистякова В. А. Переработка отходов твердосплавного инструмента «цинковым» методом / В. А. Чистякова, В. А. Попов // Цветные металлы. – 1991. – № 2. – С. 47–49.
9. А.с. № 171856 СССР, МКИ³ В 25 J 14/00. Способ получения паравольфрамата аммония / В. М. Блаватник, Г. А. Цыганов, К. С. Кантеев, В. Н. Бегишев (СССР) – №3328234/23-07 ; заявл. 12.11.63; опубл. 22. 06.65, Бюл. №8.
10. Сатывалдиев А. М. Электрохимическая переработка отходов вольфрамокобальтовых тугоплавких сплавов в растворе серной кислоты / А. Сатывалдиев, Ж. Сагындыков, А. Абдукаримов // Журнал прикладной химии. – 1999. – Т. 72, № 9. – С. 1554.
11. Патент на корисну модель № 28793. Україна. МПК (2006) С 25 В 1/00. Спосіб перероблення вторинної сировини вольфраму / Кунтий О. І., Івашків В. Р., Яворський В. Т., Срібна А. В., Мерцало І. П. ; заявник НУ «Львівська політехніка». – № u 200708193 ; Заявл. 18.07.2007. Опубл. 25.12.2007, Бюл. № 21.
12. Iatsenko G. N. Solvent extraction of molybdenum (VII), tungsten (VI) and rhenium (VII) by diisododecylamine from beach liguors / Iatsenko G. N., Palant A. A., Petrova V. A., Tagirov R. K. // Hydrometallurg. – 2001. – 60, № 1. – С. 1 – 5.
13. Резниченко В. В. Подбор минеральной кислоты для выщелачивания невольфрамсодержащих компонентов из сплава ВНЖ-90 / В. В. Резниченко, А. Н. Бутенко, О. Я. Лобойко : зб. наук. праць за матеріалами III всеукр. наук. конф. Хімічні проблеми сьогодення. – Донецьк : ДонНУ, 2009. – С. 142.
14. Резниченко В. В. Технология выщелачивания железа из вторичного вольфрамсодержащего сырья на примере сплава ВНЖ-90 / В. В. Резниченко, А. Н. Бутенко, О. Я. Лобойко : сб. науч. трудов по материалам междунар. конф. Основные тенденции развития химии в начале XXI века. – Санкт-Петербург : СПбГУ, 2009. – С. 185 – 186.

15. Резніченко В. В. Особливості кінетики вилучення феруму із відпрацьованих вольфрамівмісних сплавів / В. В. Резніченко, А. М. Бутенко, О. Я. Лобойко : зб. наук. праць за матеріалами IV всеукр. наук. конф. Політ-2009. Сучасні проблеми науки. – Київ : КАІ, 2009. – С. 301.

16. Каковський І. А. Кинетика процессов растворения / И. А. Каковський, Ю. М. Поташников. – М. : Высшая школа, 1975. – 224 с.

17. Резніченко В. В. Кінетика вищолочення ніколу із вторинної вольфрамвмісної сировини / В. В. Резніченко, А. М. Бутенко, О. Я. Лобойко : зб. наук. праць за матеріалами конф. Сучасні дослідження кінетики і механізму гетерогенно-каталітичних реакцій. – Київ : Інститут фізичної хімії, 2008. – С. 37 – 38.

18. Стромберг А. Г. Физическая химия : учебник для ВУЗов / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. – М. : Высшая школа, 2006. – 527 с.

19. Резніченко В. В. Кінетика вилучення феруму із сплавів на основі вольфраму / В. В. Резніченко, А. М. Бутенко, О. Я. Лобойко, Н. Б. Маркова // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск : УГХТУ. – 2009. – № 5. – С. 114 – 116.

20. Резніченко В. В. Нікель із вторинної вольфрамвмісної сировини. Особливості здобування / В. В. Резніченко, А. М. Бутенко, О. Я. Лобойко, Н. Б. Маркова // Хімічна промисловість України. – Київ. – 2009. – № 4. – С. 3 – 6

Стаття надійшла до редакції 13.03.2017

А. М. Резніченко, А. Н. Бутенко

РАЗРАБОТКА ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНОЙ И РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ВТОРСЫРЬЯ СЛОЖНОГО СОСТАВА С СОДЕРЖАНИЕМ ПОЛИВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Проанализированы существующие методы переработки вольфрамового сырья сложного состава. Определено, что эффективным, экологически безопасным и ресурсосберегающим способом является кислотное растворение отдельных компонентов вторичного сырья. Предложено переводить в растворимое состояние только никель и железо, оставляя вольфрам в твердой фазе. На основании полученных данных кинетики растворения выяснено, что для достижения наибольшего эффекта целесообразно применять неконцентрированную азотную кислоту массовой долей не более 40 %. Исследована кинетика растворения никеля и железа, что позволило установить области протекания процесса, предложить математические модели и определить кинетические параметры: кажущуюся энергию активации и константу скорости для различных температур.

Ключевые слова: экологически безопасная технология, ресурсосберегающая технология, вторичное сырье, вольфрамсодержащие сплавы, кинетика растворения.

A. Reznichenko, A. Butenko

DEVELOPMENT OF ENVIRONMENTALLY FRIENDLY AND RESOURCE SAVING TECHNOLOGIES RECYCLING COMPOSITION CONTAINING POLYVALENT METAL

Analyzed the existing methods of processing of tungsten raw materials of complex composition. Determined that an effective, environmentally safe and resource acid dissolution method is recycled individual components. Proposed translate only solubilized nickel and iron, leaving tungsten in the solid phase. Based on the dissolution kinetics of the data revealed that in order to achieve the greatest effect it is advisable to use non-concentrated nitric acid mass fraction of 40%. Results of studying the kinetics of dissolution of nickel and iron, which are allowed to set the process flow of the region and propose a mathematical model to determine the kinetic parameters: the apparent activation energy and the rate constant for different temperatures.

Keywords: environmentally sound technologies, resource-saving technology, secondary raw materials, tungsten alloys contain the raw, kinetics of dissolution.