

УДК 546.78

В.В. Резніченко, канд. техн. наук,
Г.М. Резніченко, канд. техн. наук,
А.М. Бутенко, д-р техн. наук, проф.,
Нац. техн. ун-т “ХПІ”

ТЕХНОЛОГІЧНІ СТАДІЇ КОМПЛЕКСНОЇ ПЕРЕРОБКИ ВТОРИННОЇ ВОЛЬФРАМВІСНОЇ СИРОВИНИ

В.В. Резніченко, Г.М. Резніченко, А.М. Бутенко. **Технологічні стадії комплексної переробки вторинної вольфрамвмісної сировини.** Описані результати досліджень одержання товарних продуктів із вторинної вольфрамвмісної сировини шляхом хімічного вилучення невольфрамвмісних компонентів. Представлено послідовність технологічних рішень отримання вольфраму, нікелю та ферум (III) оксиду із відпрацьованих вольфрамвмісних сплавів.

Ключові слова: переробка твердих відходів, вольфрам, вилучення, нікель, ферум (III) оксид, технологія.

В.В. Резниченко, А.М. Резниченко, А.Н. Бутенко. **Технологические стадии комплексной переработки вторичного вольфрамсодержащего сырья.** Описаны результаты исследований получения товарных продуктов из вторичного вольфрамсодержащего сырья путем химического извлечения невольфрамсодержащих компонентов. Представлена последовательность технологических решений для получения вольфрама, никеля и оксида железа из отработанных вольфрамсодержащих сплавов.

Ключевые слова: переработка твердых отходов, вольфрам, извлечение, никель, оксид железа, технология.

V.V. Reznichenko, G.M. Reznichenko, A.M. Butenko. **Technological stage of complex processing of tungsten secondary raw materials.** The results of the research of obtaining end products from secondary raw materials that contain tungsten by chemical extraction of components, that don't contain tungsten are described. The flow chart of tungsten, nickel and iron (III) oxide production from used alloys containing tungsten is presented.

Keywords: solid waste processing, tungsten, extraction, nickel, iron (III) oxide, technology.

Наразі існує декілька методів переробки вторинної вольфрамвмісної сировини. Причому більшість з них присвячені вилученню із відпрацьованих вольфрамвмісних сплавів, як правило, не чистих металів, зокрема вольфраму та інших компонентів сплаву переважно у вигляді сполук. Так, замість металічного вольфраму можна отримати, наприклад, амоній паравольфрамат, замість нікелю — нікол (II) гідроксид, тобто у розробках, що присвячені переробці вторинної вольфрамвмісної сировини, практично відсутні дані щодо можливості одержання чистих металів.

Для виправлення зазначеної вади особливої ваги набувають питання хімічної переробки вторинної сировини вольфраму, зокрема сплавів типу ВНЖ, з роздільним отриманням компонентів.

В основі розв'язання цієї проблеми закладені такі послідовні стадії:

— зменшення твердості, а отже і міцності вторинної вольфрамвмісної сировини шляхом температурної обробки за принципом “нагрів — різке охолодження”;

— подрібнення оброблених за вказаним методом відпрацьованих сплавів у порошкоподібний стан за допомогою відцентрово-ударного млина;

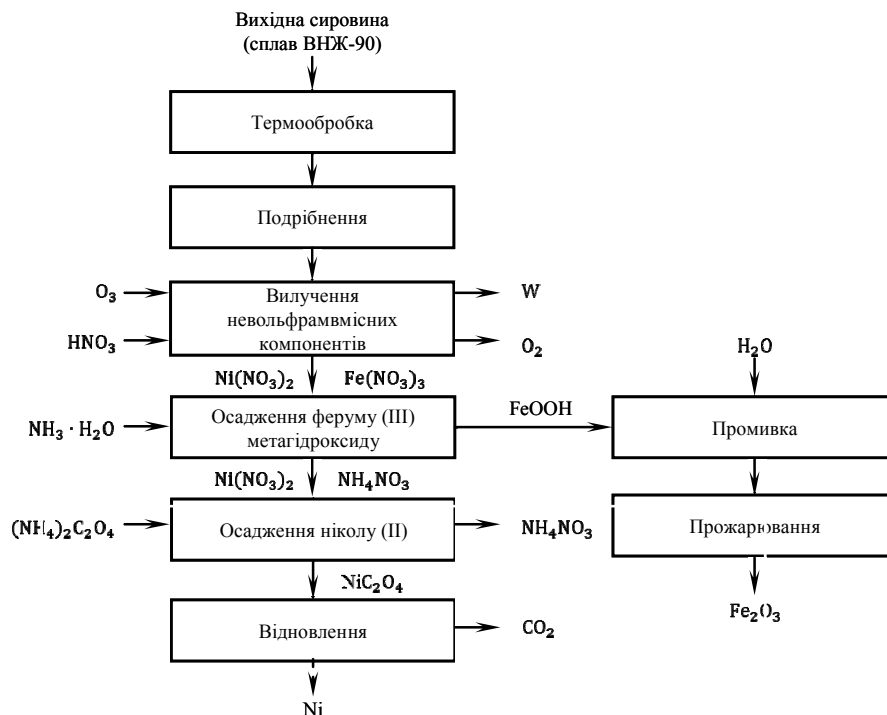
— кислотне вилучення ніколу (II) та ферум (III) нітратів із розмеленого сплаву ВНЖ-90 з одночасним одержанням металічного вольфраму у вигляді окремої твердої фази;

— хімічне розділення сполук ніколу (II) та феруму (III) із розчину їх солей;

— отримання ферум (III) оксиду внаслідок прожарювання відповідного метагідроксиду;

— одержання металічного нікелю термічним розкладанням його оксалату в інертному середовищі.

Принципову технологічну схему переробки вторинної вольфрамвмісної сировини у товарні продукти наведено на рисунку.



Принципова технологічна схема переробки вторинної вольфрамвмісної сировини

Відпрацьований вольфрамвмісний сплав ВНЖ-90 надходить до стадії термообробки, де його поміщають в муфельну піч, температура в якій становить 1023 К, витримують впродовж 10 хв, вивантажують до ємності з охолоджувальною сумішшю за температури 223 К. Після цього сплав надходить до відцентрово-ударного млина із вбудованим класифікатором з метою обробки за швидкості обертання ротора, яка становить 90 м/с. Подрібнення відбувається до отримання фракції переважного розміру 50...70 мкм, частки сплаву більші за 70 мкм знову повертаються під час роботи млина до зони подрібнення.

За допомогою транспортеру подрібнений сплав завантажують до реактора, який обладнаний механічною мішалкою, заливають розчином нітратної кислоти з масовою часткою $\omega(\text{HNO}_3) = 35\%$ масою 1066 кг, і проводять процес вилучення невольфрамвмісних компонентів за температури 363 К, тобто нікелю та заліза із подрібненого відпрацьованого сплаву ВНЖ-90 протягом 35 хв. Кислий розчин суміші нітратів ніколу (II) та феруму (III) переливають в інший реактор (реактор-осаджувач), а отриманий металічний вольфрам, як стійкий до дії HNO_3 будь якої концентрації, у вигляді окремої твердої фази промивають дистильованою водою, висушують за 373 К і транспортують до відділення фасування.

До розчину солей ніколу (II) та ферум (III) нітратів, що знаходяться у реакторі-осаджувачі, додають гідрат амоніаку з $\omega(\text{NH}_3) = 20\%$ до досягнення значення рН, що дорівнює 4,2. Одержана таким чином суспензія надходить до ємності з мішалкою, звідки відцентровим насосом подається на фільтрування, де і відбувається відокремлення осаду ферум (III) метагідроксиду. Останній промивають, у разі потреби, дистильованою водою від супутних йонів, з подальшим висушуванням і прожарюванням у муфельній печі за температури 973 К з метою отримання Fe_2O_3 .

Після процесу фільтрування рідка фаза перекачується до реактора, в який додають амоній (II) оксалат кількістю 148 кг. Хімічна взаємодія реагентів відбувається протягом 40 хв за умови постійного перемішування. Одержана після проведення процесу осадження суспензія NiC_2O_4 відцентровим насосом подається на фільтрування, а амоній нітрат, що утворюється відповідно до хімічної реакції, виводиться з реактора і може бути використаний як рідке мінеральне добриво.

Відфільтрований нікол (II) оксалат висушують за температури 373 К протягом 30 хвилин, а потім відновлюють до металічного нікелю шляхом прожарювання в інтервалі температур 553...593 К протягом 20 хв за умов інертного середовища. Знижують активність отриманого таким чином нікелю шляхом додавання петролейного етеру, бензолу, толуолу тощо з попереднім охолодженням реактора до кімнатної температури.

Таким чином, представлено принципову технологічну схему одержання вольфраму, нікелю та феруму (III) оксиду з відпрацьованих вольфрамових відходів металевого характеру. Запропонована послідовність технологічних рішень переробки відпрацьованих вольфрамвмісних сплавів передбачає можливість організації практично безвідходного вольфрамового виробництва з комплексною переробкою сировини.

Література

1. Визначення залежності ступеня подрібнення вторинної вольфрамвмісної сировини від способу їх термообробки / В.В. Резніченко, А.М. Бутенко, Ю.В. Титарчук, О.Я. Лобойко // Вісн. НТУ "ХПІ". — Харків, 2008. — № 33. — С. 120 — 126.
2. Вплив природи охолоджувальних сумішей на мікротвердість вторинної вольфрамвмісної сировини / В.В. Резніченко, А.М. Бутенко, О.Я. Лобойко, Н.Б. Маркова // Вісн. НТУ "ХПІ". — Харків, 2009. — № 46. — С. 104 — 109.
3. Нікол із вторинної вольфрамвмісної сировини. Особливості здобування / В.В. Резніченко, А.М. Бутенко, О.Я. Лобойко, Н.Б. Маркова // Хіміч. пром-ть. України. — К., 2009. — № 4. — С. 3 — 6.
4. Кінетика вилучення феруму із сплавів на основі вольфраму / В.В. Резніченко, А.М. Бутенко, О.Я. Лобойко, Н.Б. Маркова // Вопр. химии и хим. технологии. — Днепропетровск: УГХТУ, 2009. — № 5. — С. 114 — 116.
5. Залежність середнього розміру подрібнених часток вторинної вольфрамвмісної сировини від швидкості співударяння / В.В. Резніченко, А.М. Бутенко, О.Я. Лобойко, Н.Б. Маркова // Інтегровані технології та ресурсозбереження. — Харків: НТУ "ХПІ", 2009. — № 4. — С. 25 — 29.

References

1. Vyznachennia zalezhnosti stupenia podribnennia vtorynnoi volframvmisnoi syrovyny vid sposobu yikh termoobrobky [Determination of the dependence of the reduction ratio of tungstenous secondary raw materials on their heat treatment technique] / V.V. Reznichenko, A.M. Butenko, Yu.V. Titarchuk, O.Ya. Loboiko // Bulletin of NTU "KPI". — Kharkiv. — 2008. — # 33. — pp. 120 — 126.
2. Vplyv pryrody okholodzhuvalnykh sumishei na mikrotverdist vtorynnoi volframvmisnoi syrovyny [Effect of natural refrigerant mixtures on microhardness of tungstenous secondary raw materials] / V.V. Reznichenko, A.M. Butenko, O.Ya. Loboiko, N.B. Markova // Bul. of NTU "KPI". — Kharkiv. — 2009. — # 46. — pp. 104 — 109.
3. Nikol iz vtorynnoi volframvmisnoi syrovyny. Osoblyvosti zdobuvannia [Nicol from tungstenous secondary raw materials. Production features] / V.V. Reznichenko, A.M. Butenko, O.Ya. Loboiko, N.B. Markova // Khimich. prom. Ukrainy. [Chemical Industry of Ukraine.]. — Kyiv. — 2009. — # 4. — pp. 3 — 6.
4. Kinetyka vyluchennia ferumu iz splaviv na osnovi volframu [Kinetics of ferrum extraction from tungsten-based alloys] / V.V. Reznichenko, A.M. Butenko, O.Ya. Loboiko, N.B. Markova // [Questions of Chemistry and Chemical Engineering]. — Dnepropetrovsk: UHNTU. — 2009. — # 5. — pp. 114 — 116.
5. Zalezhnist serednoho rozmiru podribnennykh chastok vtorynnoi volframvmisnoi syrovyny vid shvydkosti spivudariannia [The dependence of the average crushed particle size of tungstenous secondary raw materials upon the encountering speed] / V.V. Reznichenko, A.M. Butenko, O.Ya. Loboiko, N.B. Markova // Intehro-vani tekhnolohii ta resursozberezhennia. [Integrated technologies and resource-saving.]. — Kharkiv. — 2009. — # 4. — pp. 25 — 29.

Рецензент д-р техн. наук, проф. Одес. нац. політехн. ун-ту Кожухар В.Я.

Надійшла до редакції 8 жовтня 2013 р.