

Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України

Національний технічний університет
“Харківський політехнічний інститут”

РЕЗНІЧЕНКО ВЯЧЕСЛАВ ВОЛОДИМИРОВИЧ



УДК 546.78

ТЕХНОЛОГІЯ ПЕРЕРОБКИ ВТОРИННОЇ ВОЛЬФРАМВМІСНОЇ СИРОВИНИ

Спеціальність 05.17.01 – технологія неорганічних речовин

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2012

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України, м. Харків

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Лобойко Олексій Якович,
Національний технічний університет
“Харківський політехнічний інститут”, м. Харків,
зав. каф. хімічної технології неорганічних
речовин каталізу та екології

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Шапка Олексій Васильович,
Українська державна академія
залізничного транспорту, м. Харків,
професор кафедри охорони праці
та навколишнього середовища

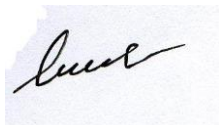
кандидат технічних наук,
старший науковий співробітник
Жуковський Тимофій Федорович,
Український науково-дослідний інститут
екологічних проблем, м. Харків,
завідувач лабораторії

Захист відбудеться “31” травня 2012 р. о 12⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 у Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”.

Автореферат розісланий “__” квітня 2012 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



Шабанова Г.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Виробництво металічного вольфраму, який застосовується в металургії для виготовлення інструментальних, нержавіючих легованих і спеціальних сталей, кислототривких сплавів у хімічній промисловості, базується на двох типах сировини: первинній (вольфрамова руда) та вторинній (лом та відходи).

Основні потреби господарства у вольфрамі задовольняються за рахунок імпорту з інших країн, оскільки в Україні ця галузь перебуває на стадії становлення та розвитку. Видобуток та використання покладів вітчизняних вольфрамових руд тільки проектується, тому металічний вольфрам високої якості виробляється в обмеженій кількості із вторинної сировини.

Існуюча технологія, заснована на електрохімічному розчиненні вторинної сировини вольфраму з отриманням амоній паравольфрамату, має низку недоліків енергетичного та технологічного плану. Є певні проблеми у підвищенні ступеню розділення компонентів вторинної вольфрамвмісної сировини та спрощенні виробництва шляхом зменшення кількості виробничих операцій, а також в екологічній безпеці виробництва товарних продуктів із відпрацьованих вольфрамвмісних сплавів.

Створення технології переробки вторинної вольфрамвмісної сировини з отриманням вольфраму у вигляді окремої твердої фази та вилученням полівалентних металів дозволить не тільки повернути ці компоненти у виробничий цикл, а й знизити витрати на виробництво та зменшити забруднення навколишнього середовища стічними водами.

Отже, дослідження кислотного вилучення невольфрамвмісних компонентів із попередньо подрібнених відпрацьованих вольфрамових сплавів, міцність яких було знижено за допомогою методу холодної гідроекструзії, розробка технологічних режимів та визначення кислотного реагенту вилучення полівалентних металів, а також хімічне розділення отриманих осадів для отримання товарних ліквідних продуктів є завданнями, що мають незаперечну значущість. Вирішення вказаних задач визначило напрямок досліджень дисертаційної роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології НТУ «ХП» у рамках держбюджетної науково-дослідної роботи МОН України «Теоретичні основи, кінетика, механізм окислювальних і відновлювальних процесів за участю платинових та полівалентних металів» (№ Д.Р. 0106U001498), та госпдоговірної науково-дослідної роботи «Розробка технології отримання нанесених срібних каталізаторів, а також вольфраму, нікелю та заліза із вторинної сировини» (ТОВ «Ріка Плюс» м. Харків), де здобувач був виконавцем окремих розділів.

Мета та задачі дослідження. Метою роботи є створення фізико-хімічних основ технології переробки вторинної вольфрамвмісної сировини з роздільним отриманням компонентів.

Для досягнення поставленої мети поставлені наступні задачі:

- проаналізувати склад вторинної вольфрамвмісної сировини, можливі методи її переробки та обґрунтувати їх застосування у кожному із випадків;
- розробити заходи щодо зменшення вихідної твердості, а отже і міцності вторинної вольфрамвмісної сировини, встановити оптимальні технологічні параметри;
- провести експериментальні дослідження процесу вилучення невольфрамвмісних компонентів мінеральними кислотами;
- встановити закономірності процесу хімічного розділення ніколу та феруму з розчину їх солей та визначити їх оптимальні умови і технологічні параметри;
- визначити умови здобування Fe_2O_3 з ферум (III) метагідроксиду після промивання отриманого осаду;
- з'ясувати особливості одержання нікол (II) оксалату з нікол (II) нітрату;
- дослідити процес отримання нікелю шляхом термічного відновлення його оксалату;
- запропонувати принципову технологічну схему переробки вторинної вольфрамвмісної сировини.

Об'єкт дослідження – хімічна переробка вторинної вольфрамвмісної сировини.

Предмет дослідження – фізико-хімічні закономірності процесу вилучення нікелю та заліза із вторинної вольфрамвмісної сировини, процесу хімічного розділення розчину солей ніколу та феруму, процесу одержання нікелю та Fe_2O_3 .

Методи досліджень. Для вирішення поставлених задач використовували комплекс сучасних методів теоретичних та експериментальних досліджень. Для визначення хімічного складу готового продукту використовували хімічні і фізико-хімічні (атомно-абсорбційний, спектро-фотометричний, лазерну й атомну мас-спектрометрію) методи досліджень. Вимір величини мікротвердості на певних ділянках поверхні окремо взятих зразків відпрацьованих вольфрамвмісних сплавів здійснювали за допомогою приладу марки ПМТ-3М у відповідності з ГОСТ 9450-76 на базі кафедри фізики металів та напівпровідників НТУ «ХПІ». Аналіз твердої фази виконували із застосуванням методу лазерної масспектрометрії за допомогою енергомасаналізатора ЕМАЛ – 2 з безпосередньою участю Національного наукового центру «Харківський фізико-технічний інститут», а концентрацію речовин у розчинах – з використанням методу атомно-адсорбційної спектроскопії на приладі «Сатурн-2» на кафедрі хімічної метрології Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна. Рентгенофазний аналіз одержаної суміші проводили на рентгенівському дифрактометрі ДРОН – 3М разом з кафедрою технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХПІ». Диференційний термічний аналіз суміші проводився на

дериватографі F. Paulik, I. Paulik, L. Erdey фірми MOM (Угорщина) на кафедрі технології полімерних композиційних матеріалів та покриттів НТУ «ХП».

Статистична обробка експериментальних даних проводили методом багатомірного регресійного аналізу за допомогою пакета Statistica 6.0.

Наукова новизна отриманих результатів:

– *вперше* встановлено, що використання циклу термообробки «нагрів – різке охолодження» із застосуванням охолоджувальних сумішей, які містять хлориди високоактивних металічних елементів, призводить до зниження твердості вторинної вольфрамвмісної сировини за рахунок активуючої дії хлорид-іону, який виявляє розклинювальну дію в частині розвинення утворених під час термообробки мікротріщин, що дозволило знизити енергоємність процесу подрібнення.

– *вперше* теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено можливість розділення нітратів ніколу (II) та феруму (III) розчином амоніаку за значення $\text{pH} = 4,2 \pm 0,1$, що покладено в основу процесу переробки розчинів, утворених на стадії вилучення невольфрамвмісних компонентів, у товарні продукти.

– *вперше* термодинамічно обґрунтовано та експериментально підтверджено можливість одержання металічного нікелю з нікол (II) оксалату в присутності амоній оксалату, встановлено оптимальну температуру проведення процесу, що забезпечує необхідну якість продукту.

Практичне значення отриманих результатів для хімічної галузі полягає в розробці послідовності технічних рішень у вигляді принципової технологічної схеми переробки вторинної вольфрамвмісної сировини з отриманням окремих компонентів.

Впровадження розробленої технології переробки вторинної вольфрамвмісної сировини дозволяє отримувати вольфрамовий порошок, нікель та сполуки феруму (а саме Fe_2O_3), виключити негативний вплив на навколишнє середовище і зменшити собівартість отримання вказаних продуктів.

У дослідно-промислових умовах на АТЗТ "Червоний хімік" (м. Харків) впроваджено технологію переробки вторинної вольфрамвмісної сировини з одночасним одержанням ферум (III) оксиду як пігменту фарб у відповідності із запропонованою технологією, які підтвердили результати експериментальних досліджень.

Технічна новизна запропонованого способу переробки вторинної вольфрамвмісної сировини підтверджена патентами України № 39938 та № 50066.

Результати роботи впроваджено в навчальний процес при підготовці спеціалістів і магістрів за спеціальністю «Хімічна технологія неорганічних речовин» для проведення лабораторного практикуму з використанням відповідних методичних вказівок на кафедрі хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології НТУ «ХП».

Особистий внесок здобувача. Усі основні положення дисертації, які виносяться на захист, одержані здобувачем особисто. Серед них: дослідження впливу температури, часу та кратності термообробки за умов проведення циклу «нагрів – різке охолодження», а також складу охолоджувальної суміші на мікротвердість вторинної вольфрамвмісної сировини. Проведено експериментальні дослідження впливу температури, природи та концентрації кислоти, терміну її контактування із відпрацьованим подрібненим сплавом ВНЖ-90 на процес повного витягнення невольфрамвмісних компонентів. Досліджено кінетику процесу вилучення нікелю та заліза із вторинної вольфрамвмісної сировини як нітратною кислотою, так і нітратною кислотою у присутності озону. Проведено оціночні теоретичні розрахунки поведінки іонів Ni^{2+} та Fe^{3+} в кислому розчині їх солей за умов додавання розчину-осаджувача, а також термогравіметричні дослідження отримання нікелю в процесі високотемпературного відновлення нікол (II) оксалату. Виконано математичну обробку експериментальних даних та розроблено принципову технологічну схему процесу переробки. Сформульовано висновки та рекомендації роботи.

Апробація результатів роботи. Результати дисертаційної роботи доповідались і обговорювались на: I Міжнародній (III) Всеукраїнській конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, 2008 р.), VI Всеукраїнській конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії (м. Харків, 2008 р.); XVI Міжнародній науково-практичній конференції „Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я” (м. Харків, 2008 р.); IV Українській науково – технічній конференції з технології неорганічних речовин “Сучасні проблеми технології неорганічних речовин” (м. Дніпродзержинськ, 2008 р.); конференції молодих дослідників, аспірантів, студентів “Сучасні дослідження кінетики і механізму гетерогенно-каталітичних реакцій (м. Київ, 2008 р.); II Міжнародній (VI) Всеукраїнській конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, 2009 р.); Міжнародній конференції з хімії «Основные тенденции развития химии в начале XXI века» (м. Санкт-Петербург, 2009 р.); IX Міжнародній науковій конференції студентів та молодих вчених „Політ-2009. Сучасні проблеми науки” (м. Київ, 2009 р.); III Всеукраїнській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених "Хімічні проблеми сьогодення" (м. Донецьк, 2009 р.); IV міжнародній конференції “Сотрудничество для решения проблемы отходов” (м. Харків, 2009 р.); XVII Міжнародній науково-практичній конференції „Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я” (м. Харків, 2009 р.); дванадцятій науковій конференції "Львівські хімічні читання – 2009" (м. Львів, 2009 р.); IV Всеукраїнській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених "Хімічні проблеми сьогодення" (м. Донецьк, 2010 р.); XVIII Міжнародній науково-практичній конференції "Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье" (м. Харків, 2010 р.); Міжнародній науково-технічній конференції "Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій" (м. Харків,

2010 р.); V міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів і молодих вчених „Хімія та сучасні технології” (м. Дніпропетровськ, 2011 р.).

У повному обсязі результати роботи було розглянуто на наукових семінарах кафедри хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології НТУ “ХП” (2008 - 2011 рр.).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 24 роботи, серед них – 8 статей у фахових наукових виданнях України, 2 патенти України на корисну модель.

Структура дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, 6 розділів, висновків, 4 додатків. Повний обсяг дисертаційної роботи становить 165 сторінок, 50 рисунків та 14 таблиць за текстом; 1 таблиця на 2 сторінках; 161 найменування використаних літературних джерел на 17 сторінках, 4 додатка на 11 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, висвітлено наукове та практичне значення отриманих результатів. Поставлено мету і визначено напрямки її досягнення, надано загальну характеристику роботи.

Перший розділ присвячено аналізу науково-технічної літератури за темою дисертації. Розглянута стисла характеристика основних фізико-хімічних властивостей вольфраму, а також нікелю та заліза, що входять до складу переважної більшості вольфрамових сплавів; характеристика природної та вторинної вольфрамвмісної сировини із зазначенням її обсягів та технологічних властивостей; проведено аналіз існуючих методів одержання вольфраму та його сполук.

Відзначимо, що Україна має значні ресурси вторинної сировини, яка містить вольфрам у різних формах – хімічно незв’язаній (вольфрамові дроти, пруті, пластини, шматки та стружку сталей і сплавів на основі вольфраму тощо) або у вигляді хімічних сполук.

Розглянуто відомі методи переробки вторинної вольфрамвмісної сировини, наведено їх переваги та недоліки, зроблено висновок, що більшість з них потребують вдосконалення в частині підвищення ефективності, екологічності та економічності.

Таким чином, для розробки технології переробки вторинної вольфрамвмісної сировини необхідно дослідити можливість зменшення вихідної твердості, а отже і міцності відпрацьованих вольфрамвмісних сплавів; розробити та виготовити укрупнену лабораторну установку для вилучення невольфрамвмісних компонентів, з’ясувати умови проведення процесу вилучення Ni та Fe (температуру, природу та концентрацію кислоти, час), на основі одержаних залежностей визначити їх оптимальні технологічні параметри; дослідити вплив рН середовища на розділення ніколу (II) та феруму (III) шляхом селективного осадження з розчину їх солей; встановити закономірності відновлення сполук ніколу та феруму, визначити оптимальні

умови та на підставі отриманих даних запропонувати послідовність технічних рішень у вигляді принципової технологічної схеми.

У другому розділі наведені методики проведення експериментальних досліджень та схеми лабораторних установок, які були змонтовано на кафедрі хімічної технології неорганічних речовин НТУ «ХП». Запропоновано спосіб переробки вторинної вольфрамвмісної сировини, що полягає в кислотному вилученні зв'язуючих компонентів (Ni, Fe) з попередньо подрібненого відпрацьованого вольфрамвмісного сплаву. Здійснення вказаного способу передбачає проведення досліджень фізико-хімічних властивостей компонентів вольфрамвмісної сировини. Оскільки збільшення поверхні контакту фаз призводить до інтенсифікації процесу, підготовку сировини до подрібнення здійснювали шляхом її високотемпературної обробки, ефективність якої оцінювали за результатами виміру величини мікротвердості на певних ділянках поверхні окремо взятих зразків відпрацьованих вольфрамвмісних сплавів за допомогою приладу марки ПМТ-3М у відповідності з ГОСТ 9450-76. Вимірювання діагоналей відбитків виконували за допомогою фотоелектричного окулярного мікрометра ФОМ-1-16 з автоматичною обробкою отриманих результатів або за допомогою гвинтового окулярного мікрометра МОВ-1-16х.

За умов селективного розчинення компонентів сировини утворюються розчин солей невольфрамвмісних компонентів та вольфрам, який залишається у вигляді окремої твердої фази, тому для визначення ступеня розчинення та залишкового вмісту нікелю та заліза запропоновано метод лазерної мас-спектрометрії із застосуванням енергомасаналізатора ЕМАЛ – 2.

Крім того, з отриманого розчину солей ніколу (II) та феруму (III) селективно осаджуються сполуки Ni та Fe, контроль повноти проведення процесів виконували за допомогою методу атомно-адсорбційної спектроскопії на приладі «Сатурн-2».

Після одержання осадів для вивчення термохімічних процесів, які протікають у разі формування металічного нікелю з нікол (II) оксалату та оксидної сполуки – ферум (III) оксиду з FeOОН, які найчастіше ґрунтуються на відповідному термічному розкладанні, використовували методи дериватографічного та рентгенографічного аналізів.

У третьому розділі наведено дослідження впливу циклу «нагрів – різке охолодження», або так званої холодної гідроекструзії, на міцність вольфрамвмісних композиційних матеріалів, яке сприяє підвищенню ефективності подрібнення матеріалу.

Показано, що одним із чинників, які послабляють міцність вольфрамвмісних композиційних матеріалів, є виникнення в них мікротріщин. Підтвердженням цього були результати експериментальних досліджень щодо впливу різкого перепаду температур на появу мікротріщин в зразках вторинної вольфрамвмісної сировини.

Аналіз отриманих експериментальних даних дозволяє зробити висновок про істотне зменшення мікротвердості досліджуваних зразків, а отже і її міцності, яке відбувається до температури обробки 1023 К за умов проведення циклу «нагрів – різке охолодження» з подальшим їх різким охолодженням до кімнатної температури.

Вивчення кратності високотемпературної обробки вторинної вольфрамвмісної сировини показує, що основне зниження міцності зразків сплаву ВНЖ має місце після першої термообробки, тобто одного циклу «нагріву – охолодження».

Важливим фактором, що поряд із температурою і кратністю термообробки впливає на мікротвердість вторинної вольфрамвмісної сировини є також і його тривалість. Дослідження останньої вказує на те, що найбільше зниження мікротвердості зразків припадає на перші 30 хвилин термообробки.

Додаткове зниження міцності зразків можна досягти за більшого перепаду температур, причому за рахунок зміни її нижнього граничного значення. Тому збільшення інтервалу температур здійснювали за допомогою охолоджувальних сумішей різного складу на основі солей.

На першому етапі досліджень готували охолоджувальні системи шляхом змішування льоду з певною кількістю солей, що утворені одним і тим же катіоном металу (у нашому випадку Na^+), і різних за природою аніонів, наприклад, складу NaCl , NaNO_3 , і $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ відповідно. Показано, що у разі застосування охолоджувальної суміші на основі NaCl спостерігається найбільш значне зниження мікротвердості зразків вторинної вольфрамвмісної сировини у порівнянні з іншими солями з різною природою аніону.

Тому на наступному етапі було проведено експериментальні дослідження мікротвердості зразків під час термообробки охолоджувальними сумішами, що виготовлені за участю хлоридів високоактивних металічних елементів, а саме NaCl , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Встановлено, що найбільш вагомими результатами в частині утворення і розвинення мікротріщин у вторинній вольфрамвмісній сировині можна досягти за рахунок застосування охолоджувальної суміші на основі $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Це можна пояснити активуючою дією хлорид-іону на розвинення мікротріщин, утворених внаслідок процесу термообробки.

Таким чином, на підставі проведених досліджень встановлено, що для підвищення ефективності подрібнення зразків вторинної вольфрамвмісної сировини необхідно проводити цикл „нагрів – різке охолодження” ($1023 \text{ K} - 223 \text{ K}$) із використанням охолоджувальної суміші на основі $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Для підтвердження наведених вище висновків зразки термооброблені у відповідності із знайденими оптимальними параметрами, піддавали подальшому подрібненню (рис. 1) з



Рис. 1. – Залежність середнього розміру подрібнених часток від швидкості обертання ротору млина, термооброблених за участю H_2O (Δ) і охолоджувальної суміші на основі $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (\circ).

використанням відцентрово – ударного млина.

Залежність зміни середнього розміру частинок від швидкості обертання ротору млина за однакової тривалості процесу (рис. 1.) показує, що у зразків вторинної вольфрамвмісної сировини, які піддавали попередній термообробці «нагрів / різке охолодження» за участю охолоджувальної суміші на основі $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, вже за швидкості обертання ротору млина близько 3000 хв^{-1} було отримано необхідний фракційний склад, що значно знижує енергоємність процесу подрібнення відпрацьованих вольфрамвмісних сплавів

В четвертому розділі проведені експериментальні дослідження процесу вилучення

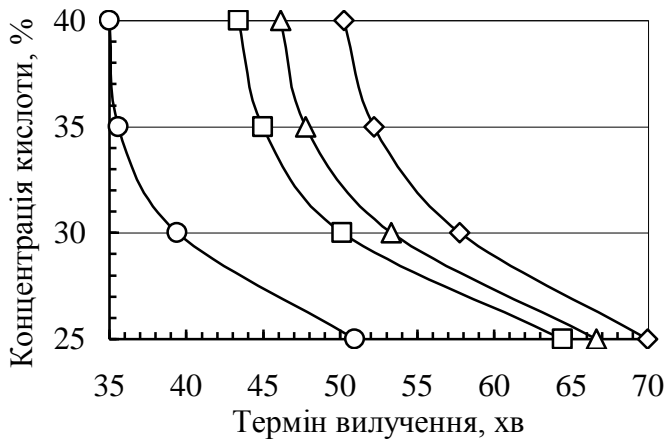
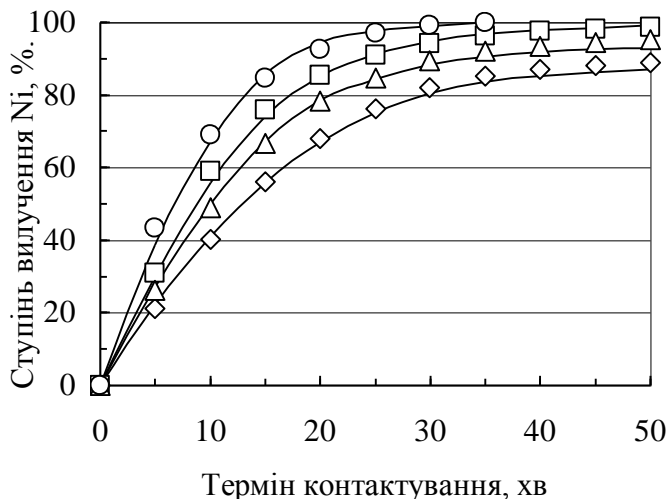


Рис. 2 – Вплив концентрації і температури розчину нітратної кислоти на термін повного вилучення нікелю та заліза за: ◇ – 318, △ – 333, □ – 348, ○ – 363 К.



◇ – 318, △ – 333, □ – 348, ○ – 363 К

Рис. 3 – Залежність ступеня вилучення нікелю від терміну контактування відпрацьованого сплаву ВНЖ-90 з нітратною кислотою.

невольфрамвмісних компонентів мінеральними кислотами, встановлено оптимальну концентрацію, температуру, термін контактування тощо. Вибір раціональної з точки зору промислового впровадження кислоти проводили серед трьох найбільш розповсюджених неорганічних кислот. На підставі проведених експериментів з одночасного вилучення заліза та нікелю з використанням розчинів нітратної, сульфатної і хлоридної кислот за температури 318 К, встановлено, що найкращі результати щодо вилучення Ni та Fe із сплаву ВНЖ-90 досягаються у разі використання HNO_3 .

Для визначення концентрації нітратної кислоти й температури проведення процесу, її масову частку варіювали в діапазоні 25 – 40 %, а температуру – в інтервалі 318 – 363 К. При цьому використовували розведену нітратну кислоту через те, що як залізо, так і нікель у концентрованій пасивуються, тому масова частка її не перевищувала 40 %. Вибір температурного інтервалу обумовлено тим, що за більш високих значень має місце сильне розкладання нітратної

кислоти, а отже і втрати її з утворенням нітроген оксидів.

Аналіз одержаних даних (рис. 2) свідчить, що у випадку застосування в якості реагенту вилучення нікелю та заліза із відпрацьованих вольфрамвмісних сплавів нітратної кислоти з концентрацією 35 %, було досягнуто більш короткого терміну повного вилучення вказаних металів у порівнянні із застосуванням менш концентрованих розчинів цієї кислоти. В той же час підвищення концентрації до 40 % мас. істотно не впливає на термін вилучення невольфрамвмісних компонентів сплаву ВНЖ-90.

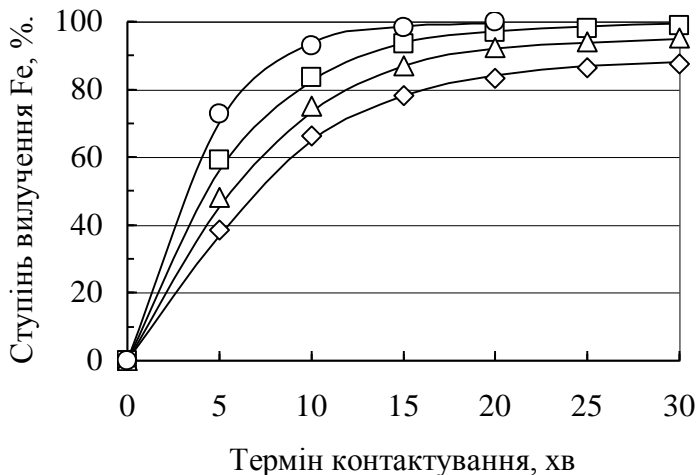
В результаті проведених досліджень впливу температури та терміну контактування подрібнених відпрацьованих сплавів системи W–Ni–Fe з нітратною кислотою на ступінь вилучення нікелю та заліза (рис. 3, 4) встановлено, що процес слід проводити впродовж 35 хвилин за температури 363 К, при цьому чистота отриманого порошкоподібного вольфраму становить 99,9 % мас.

Для визначення константи швидкості процесу, уявної енергії активації отримані експериментальні дані були оброблені за рівнянням (1) та (2), які відображають процеси розчинення твердих тіл, що протікають у кінетичній та зовнішньо-дифузійній області відповідно:

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

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

де φ – ступінь вилучення Ni та Fe, %; k – константа швидкості реакції взаємодії вказаних металів з нітратною кислотою, хв^{-1} .



◇ – 318, △ – 333, □ – 348, ○ – 363 К

Рис. 4. – Залежність ступеня вилучення заліза від терміну контактування відпрацьованого сплаву ВНЖ-90 з нітратною кислотою.

Зіставлення розрахованих даних приводить до висновку, що вилучення нікелю нітратною кислотою досить добре описується рівнянням (2), тобто процес перебігає в дифузійній області, а на початковій стадії – рівнянням (1), що вказує на його протікання у кінетичній області з подальшим переходом у дифузійну.

Аналіз даних у випадку вилучення заліза свідчить, що процес його вилучення нітратною кислотою, на відміну від нікелю, цілком відповідає рівнянню (2), тобто протікає тільки в зовнішньо-дифузійній області.

Встановлено, що взаємодія невольфрамвмісних компонентів з нітратною кислотою відбувається за реакціями першого порядку за нікелем та залізом із величиною уявної енергії активації 25,1 кДж/моль та 17,8 кДж/моль відповідно, що також вказує на зовнішньо-дифузійну область їх протікання.

У п'ятому розділі проведено розрахунки рівноважного складу систем $\text{Ni}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ та $\text{Fe}^{3+} - \text{NO}_3^- - \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в рамках дослідження процесу хімічного осадження іонів Ni^{2+} та Fe^{3+} з розчинів, отриманих на стадії вилучення невольфрамвмісних компонентів.

Розділення солей ніколу (II) та феруму (III) здійснювали шляхом переводу одного із іонів у нерозчинну сполуку за допомогою використання як осаджувача гідрату амоніаку з масовою часткою 20 %. Внаслідок цього досягнуто повного відокремлення один від одного обох компонентів через те, що сполуки феруму повністю переходять в осад у вигляді ферум (III) метагідроксиду, а нікол залишається у розчині в складі сполук нікол (II) нітрату та нікол (II) гексамін нітрату. У подальшому розчинні сполуки ніколу (II) осаджували за допомогою амоній оксалату, причому останній слід додавати у вигляді кристалічної сполуки з певним розміром часток, який безпосередньо впливає на час отримання продукту та ступінь використання реагенту-осаджувача.

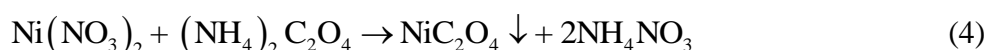
Згідно з розрахунковими даними, утворення осаду ферум (III) метагідроксиду закінчується за $\text{pH} = 4,2$, експериментальним підтвердженням цього були результати атомно-адсорбційного аналізу рідкої фази, згідно з яким вміст іонів феруму (III) в розчині складає лише $3,5 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³.

З одержаного таким чином FeOOH можна отримати оксидну сполуку – Fe_2O_3 шляхом термохімічного розкладання



Проведеними дослідженнями встановлено, що одержання ферум (III) оксиду шляхом прожарювання ферум (III) метагідроксиду можна досягти в температурному інтервалі 793 – 853 К.

Через те, що у разі досягнення $\text{pH} = 4,2$ іони феруму знаходяться тільки у вигляді малорозчинної сполуки FeOOH , то найбільш прийнятним інтервалом pH для осадження іонів ніколу (II) у вигляді, наприклад, нікол (II) оксалату є 4,2 – 7,0:



В результаті проведених досліджень впливу часу проведення процесу, а також частоти обертів електродвигуна мішалки на остаточний вміст іонів Ni^{2+} в розчині (рис. 5) встановлено, що осадження іонів ніколу (II) у вигляді нікол (II) оксалату відбувається впродовж 50 хвилин за частоти обертів електродвигуна мішалки 120 об/хв.

З отриманого таким чином осаду одержується металічний нікель, що досягається шляхом термічного розкладання NiC_2O_4 в інертній атмосфері.

Для вивчення термохімічних процесів за умов перебігу реакції (5) процес проводили за різних швидкостей нагріву



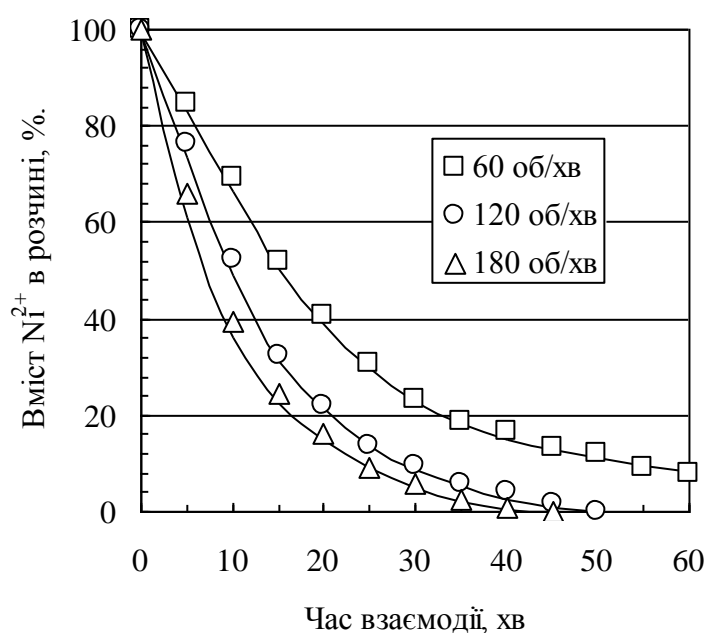


Рис. 5. – Залежність ступеня осадження йонів нікелю (II) від часу взаємодії за умов додавання осаджувача за різних значень обертів електродвигнуна мішалки.

У шостому розділі на основі отриманих результатів теоретичних та експериментальних досліджень запропоновано принципову технологічну схему одержання металічного вольфраму, нікелю та ферум (III) оксиду із відпрацьованого вольфрамвмісного сплаву (рис. б).

Матеріальний баланс запропонованого способу одержання вольфраму, нікелю та ферум (III) оксиду обчислено згідно результатів лабораторних досліджень з урахуванням складу та кількості вихідної сировини, енергетичних ресурсів, рідинних і газових відходів, які використовуються або утворюються у запропонованій технології.

Економічну оцінку проведено відповідно до витрат, пов'язаних з матеріальними та енергетичними ресурсами, для одержання однієї партії готового продукту, згідно з якими строк окупності проекту становить приблизно 8 місяців. Використання в подальшому технології переробки вторинної вольфрамвмісної сировини із роздільним отриманням компонентів в перспективі дозволяє очікувати прибуток із рентабельністю цільового продукту за чистим прибутком 13,25 %.

Таким чином, проведена техніко-економічна оцінка запропонованої технології переробки вторинної вольфрамвмісної сировини вказує на економічну доцільність розробленої технології, яка дає змогу одержати конкурентноспроможні продукти.

За результатами аналізу проведених досліджень термічного розкладання нікол (II) оксалату з одночасним отриманням металічного нікелю встановлено, що процес перебігає за першим порядком із значенням предекспоненційного множника $A = 2,39 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ та величиною уявної енергії активації $E_a = 140,2 \text{ кДж/моль}$.

Таким чином, досліджено вплив технологічних параметрів на процес осадження йонів нікелю (II) та феруму (III), з'ясовані умови одержання осадів вказаних йонів, а також визначені кінетичні параметри процесу отримання металічного нікелю термічним відновленням

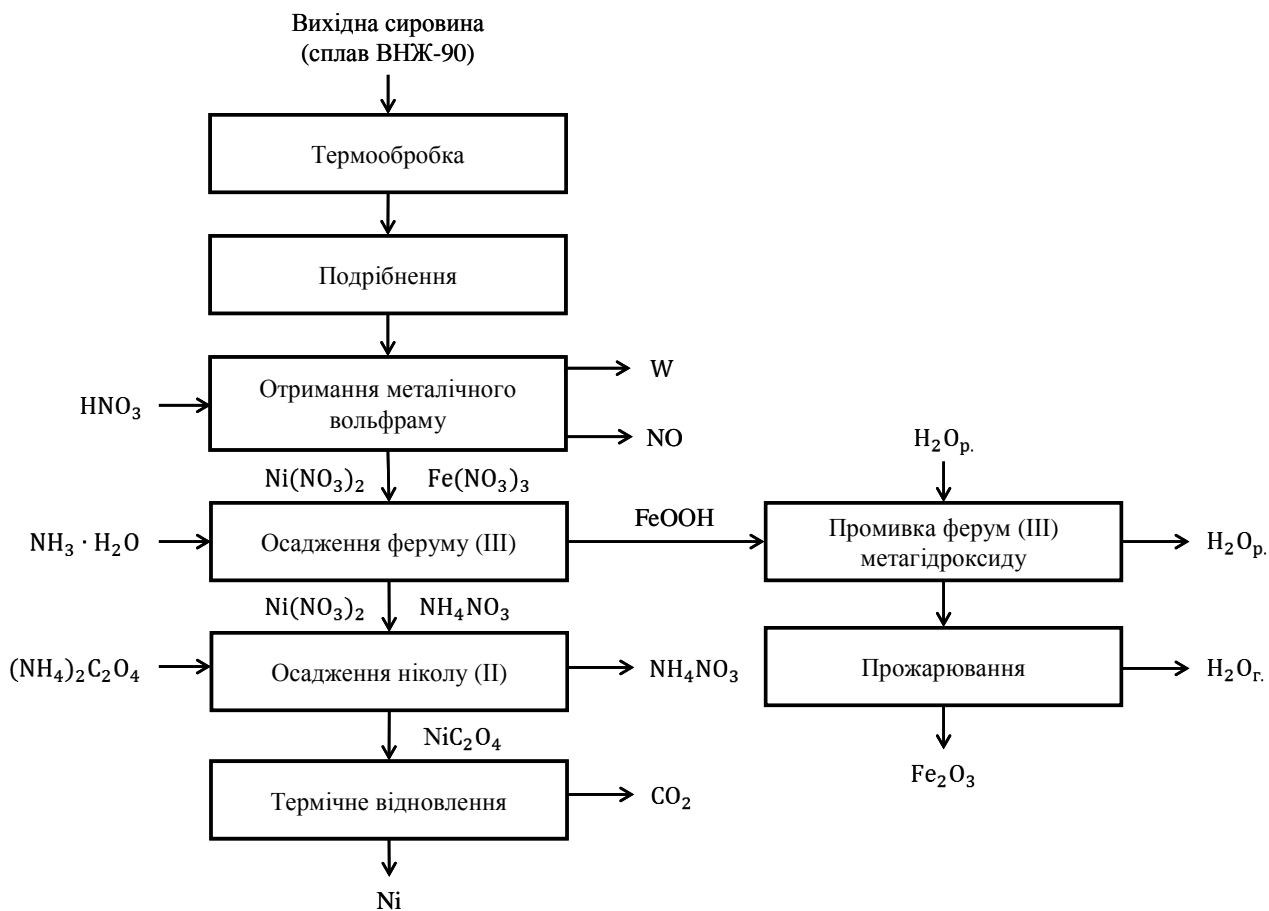


Рис. 6 – Принципова технологічна схема переробки вторинної вольфрамвмісної сировини.

У додатках приведено алгоритм програми теоретичних розрахунків рівноважної системи йонів ніколу (II) та феруму (III) за умов додавання до розчину осаджувача – гідрату амоніаку, а також акти впровадження наукових розробок на АТЗТ «Червоний хімік» (м. Харків) та ТОВ «Конвент плюс» (м. Харків), а також довідку о впровадженні матеріалів дисертаційної роботи в практику навчального процесу НТУ «ХПІ».

ВИСНОВКИ

У результаті виконання дисертаційної роботи вирішено науково-практичну задачу створення технології одержання вольфраму, нікелю та ферум (III) оксиду із вторинної вольфрамвмісної сировини, яка дозволяє отримувати важливі для України цінні хімічні продукти при одночасному суттєвому зменшенні екологічної небезпеки для навколишнього середовища та зроблено наступні висновки:

1. На підставі науково-технічних та патентних джерел проаналізовано склад вторинної вольфрамвмісної сировини, виявлені основні методи переробки відпрацьованих вольфрамвмісних сплавів з урахуванням їх певних технологічних складнощів, які ще не мають вирішення.

2. Використовуючи значення коефіцієнтів лінійного розширення металів розроблено заходи щодо зменшення вихідної твердості, а отже і міцності вторинної вольфрамвмісної сировини. Задля підвищення ефективності подрібнення зразків сплаву ВНЖ-90 було запропоновано у циклі „нагрів – різке охолодження” (1023 К – 223 К) застосовувати охолоджувальну суміш на основі хлоридів високоактивних металічних елементів, зокрема, алюміній трихлорид гексагідрат з наступним переведенням відпрацьованих вольфрамвмісних сплавів у порошкоподібний стан з розміром часток 50 – 70 мкм за допомогою відцентрово-ударного млина, основні подрібнюючі елементи якого виготовлені із цього ж сплаву.

3. Експериментальними дослідженнями процесу вилучення невольфрамвмісних компонентів (Ni, Fe) мінеральними кислотами показано, що найбільш прийнятним реагентом їх витягнення є нітратна кислота з масовою часткою 35 %, в такому випадку можна досягти меншого терміну повного вилучення вказаних металів у порівнянні із застосуванням як менш, так і більш концентрованих розчинів кислот.

4. За умов проведення процесу вилучення досліджено кінетику розчинення нікелю та заліза, що дозволило встановити області перебігу процесів. На початку розчинення нікелю перебігає в кінетичній області, потім фронт хімічної взаємодії зміщується із зовнішньої поверхні в глибину зразка сплаву й процес розчинення лімітується вже дифузією HNO_3 до зони реакції та нітратів невольфрамвмісних компонентів з поверхні зразків у розчин, на відміну від заліза, витягнення якого відбувається у відповідності з закономірностями лише дифузійного перебігу процесу.

5. З'ясовані закономірності процесу хімічного розділення йонів ніколу (II) та феруму (III) з розчинів їх солей. Показано, що для цього слід використовувати гідрат амоніаку з масовою часткою 20 % шляхом додавання останнього до значення $\text{pH} = 4,2$ з наступним відокремленням утвореного осаду ферум (III) метагідроксиду фільтруванням, що дозволило знизити вміст йонів Fe^{3+} в розчині до $3,5 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³.

6. Визначено умови отримання Fe_2O_3 з ферум (III) метагідроксиду внаслідок прожарювання останнього в інтервалі температур 793 – 853 К на повітрі, на підставі чого запропоновано оптимальний технологічний режим цієї стадії.

7. Вивчено особливості одержання нікол (II) оксалату з нікол (II) нітрату та проведено оціночні розрахунки поведінки ніколу (II) в залежності від pH середовища у присутності гідрату амоніаку, в результаті чого обґрунтовано найбільш прийнятний інтервал значень pH для осадження ніколу (II) у вигляді NiC_2O_4 , який знаходиться в межах 4,2 – 7,0.

8. На основі експериментальних досліджень встановлено, що остаточний вміст ще не осаджених йонів Ni^{2+} в розчині залежить від розмірів кристалів амоній оксалату, часу проведення процесу та частоти обертів електродвигуна мішалки, на підставі чого запропоновано для одержання нікол (II) оксалату використовувати кристалічну фракцію $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0,1 – 0,25 мм, а

взаємодію з розчином нікол (II) нітрату проводити впродовж 50 хвилин за частоти обертів електродвигуна мішалки $n = 120$ об/хв.

9. Досліджено процес отримання нікелю шляхом термічного розкладання його оксалату, визначено його кінетичні параметри за різних швидкостей нагріву, завдяки чому встановлено, що реакція перебігає за першим порядком із значенням предекспоненційного множника $A = 2,39 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$ та величиною уявної енергії активації $E_a = 140,2 \text{ кДж/моль}$.

10. Запропоновано принципову технологічну схему переробки вторинної вольфрамвмісної сировини з одержанням вольфраму, нікелю та ферум (III) оксиду. Проведено розрахунок матеріального балансу виробництва, наведено повний опис стоків та газових викидів із зазначенням стадії утворення, хімічного складу та рекомендацій щодо подальшої їх утилізації. Запропонована схема використання відходів передбачає можливість організації практично безвідходного вольфрамового виробництва з комплексною переробкою сировини. За результатами економічних розрахунків зроблено висновок про економічну доцільність розробленої технології, яка дає змогу одержати конкурентоспроможні продукти.

11. Результати роботи впроваджено на АТЗТ «Червоний хімік», ТОВ «Конвент плюс» та у практику навчального процесу кафедри хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології НТУ «ХПІ».

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Резніченко В.В. Визначення залежності ступеня подрібнення вторинної вольфрамвмісної сировини від способу їх термообробки / В.В. Резніченко, А.М. Бутенко, Ю.В. Титарчук, О.Я. Лобойко // Вісник НТУ «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2008. – № 33. – С. 120 – 126. *Здобувачем розроблено методика термообробки вторинної вольфрамвмісної сировини.*

2. Резніченко В.В. Вплив природи охолоджувальних сумішей на мікротвердість вторинної вольфрамвмісної сировини / В.В. Резніченко, А.М. Бутенко, О.Я. Лобойко, Н.Б. Маркова // Вісник НТУ «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2009. – № 46. – С. 104 – 109. *Здобувачем напрацьована методика приготування охолоджувальних сумішей для використання їх у циклі термообробки.*

3. Резніченко В.В. Нікол 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. *Здобувачем проаналізовано та досліджено особливості вилучення нікелю різними за складом мінеральними кислотами.*

4. 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. *Здобувачем обґрунтовано вибір методу обчислення кінетичних параметрів реакції взаємодії заліза з нітратною кислотою.*

5. Резніченко В.В. 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. *Здобувачем зроблено аналіз фракційного складу подрібненої вторинної вольфрамвмісної сировини за допомогою відцентрово-ударного млина в залежності від частоти обертів його ротору.*

6. Резніченко В.В. Характер вилучення феруму із відпрацьованих вольфрамвмісних інструментальних сплавів у присутності озону / В.В. Резніченко, А.М. Бутенко, О.Я. Лобойко // Труды Одесского политехнического университета. – Одесса. – 2009 – вып. 2(32). – С. 205 – 210. *Здобувачем практично доведено можливість використання методу озонування реакційного середовища для зменшення викидів нітрозних газів.*

7. Резніченко В.В. Вплив озонування середовища на характер вилучення ніколу із вторинної вольфрамвмісної сировини / В.В. Резніченко, А.М. Бутенко, О.Я. Лобойко, Н.Б. Маркова // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УГХТУ. – 2010. – №2. – С. 114 – 118. *Здобувачем встановлені технологічні параметри процесу вилучення нікелю нітратною кислотою у присутності озону.*

8. Резніченко В.В. Вплив методу швидкого нагріву / охолодження на властивості відпрацьованого вольфрамвмісного сплаву типу ВНЖ-90 / В.В. Резніченко, А.М. Бутенко, О.Я. Лобойко // Вісник НТУ «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2010. – № 13. – С. 90 – 95. *Здобувачем доведена можливість змінювати властивості відпрацьованого вольфрамвмісних сплавів за допомогою методу холодної гідроекструзії.*

9. Пат. 39938 України U 7 C22B34/36 (UA). Спосіб витягнення вольфраму із вторинної вольфрамвмісної сировини. / [Резніченко В.В., Бутенко А.М., Тітарчук Ю.В, Семченко Г.Д., Лобойко О.Я., Маркова Н.Б.] ; Заявник і власник патенту Національний Технічний Університет «Харківський Політехнічний Інститут». Заявл. 17.06.2008; опубл. 25.03.2009; Бюл. № 6. *Здобувачем запропоновано методуку вилучення нікелю та заліза за допомогою нітратної кислоти із відпрацьованих вольфрамвмісних сплавів.*

10. Пат. 50066 України U 7 C22B34/36 (UA). Спосіб виділення вольфраму із відпрацьованих вольфрамвмісних сплавів / [Резніченко В.В., Бутенко А.М., Лобойко О.Я., Семченко Г.Д., Степанова І.І., Гринь Г.І.]; Заявник і власник патенту Національний Технічний Університет «Харківський Політехнічний Інститут». Заявл. 20.11.2009; опубл. 25.05.2010; Бюл. № 10. *Здобувачем здійснено експериментальні дослідження та участь у розроблені формули винаходу.*

11. Резніченко В.В. Взаємозв'язок між кратністю циклів «нагрів – охолодження» та мікротвердістю вольфрамвмісних композиційних матеріалів / В.В. Резніченко, А.М. Бутенко, Ю.В. Тітарчук, О.Я. Лобойко // Сучасні проблеми технології неорганічних речовин: IV укр. наук.-техн. конф. з технології неорганічних речовин. – Дніпродзержинськ: ДДТУ. – 2008. – С 53 –

54. *Здобувачем встановлено вплив кратності процесу термообробки на мікротвердість вольфрамвмісних композиційних матеріалів.*

12. Резніченко В.В. Кінетика вищолочення ніколу із вторинної вольфрамвмісної сировини / В.В. Резніченко, А.М. Бутенко, О.Я. Лобойко // Сучасні дослідження кінетики і механізму гетерогенно-каталітичних реакцій: конф. молодих дослідників, аспірантів, студентів. – Київ: Інститут фізичної хімії. – 2008. – С. 37 – 38. *Здобувачем розроблено та змонтовано лабораторну установку з дослідження умов вилучення нікелю та заліза мінеральними кислотами із подрібненої до фракції 50 – 70 мкм вторинної вольфрамвмісної сировини.*

13. Резніченко В.В. Технологічні аспекти переробки вольфрамвмісних композиційних матеріалів / В.В. Резніченко, А.М. Бутенко, О.І. Русінов, Ю.В. Тітарчук // I міжнар. III всеукр. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології – Київ: НТУУ «КПІ». – 2008. – С. 254. *Здобувачем теоретично обґрунтовані та експериментально опрацьовані шляхи зменшення твердості, а отже і міцності композиційних матеріалів на основі вольфраму.*

14. Резніченко В.В. Вплив термообробки на мікротвердість вольфрамвмісних композиційних матеріалів / В.В. Резніченко, А.М. Бутенко, О.Я. Лобойко // VI всеукр. конф. молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії. – Харків: НТК «Інститут монокристалів». – 2008. – С. 34. *Здобувачем з'ясовані технологічні умови проведення високотемпературного циклу обробки сировини на основі вольфраму з метою оптимізації процесу його вилучення.*

15. Резніченко В.В. Подбор минеральной кислоты для выщелачивания невольфрамсодержащих компонентов из сплава ВНЖ-90 / В.В. Резніченко, А.Н. Бутенко, О.Я. Лобойко // Хімічні проблеми сьогодення: III всеукр. наук. конф. – Донецьк: ДонНУ. – 2009. – С. 142. *Здобувачем досліджено проблеми вилучення нікелю та заліза мінеральними кислотами, встановлено її оптимальну концентрацію.*

16. Резніченко В.В. Особливості кінетики вилучення феруму із відпрацьованих вольфрамвмісних сплавів / В.В. Резніченко, А.М. Бутенко, О.Я. Лобойко // Політ-2009. Сучасні проблеми науки : IV всеукр. наук. конф. – Київ: КАІ. – 2009. – С. 301. *Здобувачем на основі проведених досліджень визначена дифузійна область перебігу процесу вилучення заліза із сплаву ВНЖ-90.*

17. Резніченко В.В. Особливості термообробки вторинної вольфрамвмісної сировини / В.В. Резніченко, А.М. Бутенко, О.Я. Лобойко // II міжнар. IV всеукр. конф. з хімії та хімічної технології. – Київ: НТУУ «КПІ». – 2009. – С. 158. *Здобувачем проведено аналіз літературних джерел та визначено можливість використання деяких солей для виготовлення з них охолоджувальних сумішей процесу підготовки сировини до подрібнення.*

18. Резніченко В.В. Технология выщелачивания железа из вторичного вольфрамсодержащего сырья на примере сплава ВНЖ-90 / В.В. Резніченко, А.Н. Бутенко, О.Я. Лобойко // Основные тенденции развития химии в начале XXI века: междунар. конф. о химии. – Санкт-Петербург: СПбГУ. – 2009. – С.

185 – 186. *Здобувачем досліджені технологічні параметри процесу вилучення заліза нітратною кислотою.*

19. Резніченко В.В. Утилізація вторинної сировини, що містить вольфрам / В.В. Резніченко, А.М. Бутенко, О.Я. Лобойко // Сотрудничество для решения проблемы отходов: IV міжнар. конф. – Харків: НТУ «ХП». – 2009. – С. 88. *Здобувачем досліджено причини виникнення екологічних проблем в технології переробки вторинної вольфрамвмісної сировини та запропоновано першочергові методи їх знешкодження.*

20. Резніченко В.В. Вплив природи охолоджувальної суміші на міцність відпрацьованих вольфрамвмісних сплавів / В.В. Резніченко, А.М. Бутенко, О.Я. Лобойко // Львівські хімічні читання – 2009: XII наук. конф. – Львів: Львівська політехніка. – 2009. – С. 82. *Здобувачем проведено визначення міцності відпрацьованих вольфрамвмісних сплавів за допомогою приладу ПМТ-3М.*

21. Резніченко В. В. Ефективність вилучення невольфрамвмісних компонентів у присутності озону із сплаву ВНЖ-90 / В.В. Резніченко, А.М. Бутенко, О.Я. Лобойко, Н.Б. Маркова // Хімічні проблеми сьогодення: IV всеукр. наук. конф. – Донецьк: ДонНУ. – 2010. – С. 196. *Здобувачем показана доцільність використання озону як прискорювача процесу вилучення нікелю та заліза із сплаву ВНЖ-90.*

22. Резніченко В.В. Особливості хімічного витягнення феруму із відпрацьованих виробів на основі вольфраму у присутності озону / В.В. Резніченко, А.М. Бутенко, О.Я. Лобойко, Н.Б. Маркова // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XVIII міжнар. наук.-практ. конф. – Харків: НТУ «ХП». – 2010. – С. 244. *Здобувачем показано можливість проведення процесу вилучення невольфрамвмісних компонентів нітратною кислотою без викидів нітрозних газів в атмосферу.*

23. Резніченко В.В. Залежність швидкості вилучення ніколу та феруму від ступеня подрібнення вторинної вольфрамвмісної сировини / В.В. Резніченко, А.М. Бутенко, О.Я. Лобойко, Н.Б. Маркова // Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій. – Харків: НТУ «ХП». – 2010. – С. 68 – 70. *Здобувачем визначено фракційний склад вторинної вольфрамвмісної сировини, з якої нікель та залізо витягається швидше за певний проміжок часу.*

24. Резніченко В.В. Роль озона в процесі переробки вторинного вольфрамсодержащего сировья / В.В. Резніченко, А.М. Бутенко, О.Я. Лобойко // Хімія та сучасні технології: V міжнар. наук.-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених. – Дніпропетровськ: УДХТУ. – 2011. – С. 94. *Здобувачем з'ясовано механізм взаємодії невольфрамвмісних компонентів з нітратною кислотою у присутності озону.*

АНОТАЦІЇ

Резніченко В.В. Технологія переробки вторинної вольфрамвмісної сировини. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за

спеціальністю 05.17.01 – технологія неорганічних речовин. – Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, Харків, 2012.

Дисертація присвячена розробці технології переробки вторинної сировини вольфраму, що містить крім вольфраму ще нікель та залізо, з одночасним роздільним отриманням компонентів.

Проведено дослідження процесу вилучення невольфрамвмісних компонентів мінеральними кислотами з отриманням металічного вольфраму у вигляді окремої твердої фази. Встановлено, що найбільш прийнятним реагентом вилучення нікелю та заліза із відпрацьованого сплаву ВНЖ-90 є нітратна кислота, визначено її оптимальну концентрацію, температуру, термін контактування тощо.

З'ясовані закономірності процесу хімічного розділення йонів ніколу та феруму з розчинів їх солей. Визначено умови отримання Fe_2O_3 з ферум (III) метагідроксиду після промивання отриманого осаду.

Вивчено особливості одержання нікол (II) оксалату з нікол (II) нітрату. Досліджено процес отримання металічного ніколу шляхом термічного розкладання його оксалату, розраховані кінетичні параметри.

Запропоновано принципову технологічну схему отримання металічних вольфраму та нікелю, а також ферум (III) оксиду із вторинної вольфрамвмісної сировини. Розраховано економічні показники запропонованої технології.

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

Резниченко В.В. Технологія переробки вторичного вольфрамсодержащего сырьѣ. – Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ. – Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, Харьков, 2012.

Диссертация посвящена разработке технологии переработки вторичного сырья вольфрама, содержащего вольфрам, никель и железо, с отдельным получением компонентов.

Разработаны мероприятия по уменьшению исходной прочности вторичного вольфрамсодержащего сырья с целью уменьшения энергоемкости процесса измельчения. Путем проведения цикла „нагрев – резкое охлаждение” с использованием охлаждающей смеси на основе хлоридов высокоактивных металлов, в частности, алюминий трихлорида гексагидрата, достигнуто снижение твердости отработанных вольфрамовых сплавов, что позволило перевести их в порошкообразное состояние при помощи центробежно-ударной мельницы, основные элементы дробления которой изготовлены из этого же сплава.

Проведены исследования процесса извлечения невольфрамсодержащих компонентов минеральными кислотами с получением металлического вольфрама в виде отдельной твердой фазы. Определено, что наиболее приемлемо в качестве реагента извлечения никеля и железа из отработанного

сплава ВНЖ-90 использовать азотную кислоту, а также установлено ее оптимальную концентрацию, температуру и время контактирования. Исследовано кинетику растворения никеля и железа, что позволило установить области протекания процесса. Показано, что сначала извлечение никеля происходит в кинетической области, потом фронт химического взаимодействия смещается из внешней поверхности в глубину измельченного сплава и процесс лимитируется уже диффузией кислоты к зоне реакции, а также диффузией нитратов вольфрамосодержащих компонентов с поверхности в раствор. Установлено, что извлечение железа, в отличие от никеля, происходит только в соответствии с закономерностями диффузионного протекания процесса.

Выяснены закономерности процесса химического разделения ионов никеля и железа из растворов их солей. Определено, что для разделения указанных ионов следует использовать гидрат аммиака путем его добавления к раствору до достижения значения водородного показателя 4,2, при этом происходит постепенное снижение концентрации ионов Fe^{3+} с одновременным увеличением $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, затем имеет место частичный гидролиз иона $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ до $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, и далее наблюдается образование соединения $\text{Fe}(\text{OH})_3$, которое выпадает в осадок. Отделение последнего осуществляют путем фильтрования с последующей промывкой от сопутствующих ионов.

Определены условия получения стабильной фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ из метагидроксида железа прокаливанием последнего в интервале температур 793 – 853 К, который рекомендуется использовать как пигментный материал в производстве поликонденсационных смол.

Изучены особенности получения никеля из растворов его нитрата. Проведением оценочных расчетов равновесной системы ионов никеля (II) в зависимости от pH среды в присутствии гидрата аммиака обоснован выбор наиболее приемлемого интервала pH для осаждения никеля (II) в виде NiC_2O_4 .

Предложено проводить осаждение никеля кристаллическим аммоний оксалатом, что позволило повысить полноту использования реагента и увеличить степень осаждения. На основании экспериментальных исследований установлено, что окончательное содержание ионов Ni^{2+} в растворе зависит от величины кристаллов осадителя аммоний оксалата и частоты оборотов электродвигателя мешалки, а также времени проведения процесса.

Исследовано получение металлического никеля путем разложения его оксалата и определены кинетические параметры, что позволило установить оптимальную температуру и время термического восстановления.

Предложена принципиальная технологическая схема переработки вторичного вольфрамосодержащего сырья с получением металлических вольфрама и никеля, а также железа в виде его оксида состава Fe_2O_3 . В ее основе положено кислотное выщелачивание никеля и железа азотной кислотой из измельченного при помощи центробежно-ударной мельницы отработанного сплава ВНЖ-90, твердость которого была снижена путем проведения цикла „нагрев – резкое охлаждение” с использованием охлаждающей смеси на основе алюминий трихлорида гексагидрата. Затем полученный раствор нитратов никеля и железа обрабатывали гидратом аммиака, в результате чего

образовывался осадок гидроксида железа, который промывали дистиллированной водой, просушивали и прокаливали. После осаждения железа на раствор действовали кристаллическим аммоний оксалатом, полученный осадок затем отделяли фильтрованием и прокаливали в инертной атмосфере для получения металлического никеля.

Выполнен расчет материального баланса производства, приведено полное описание стоков и газовых выбросов с указанием стадии образования, химического состава и рекомендаций по их утилизации. Предложенная схема использования отходов предусматривает возможность организации практически безотходной технологии переработки вторичного вольфрамсодержащего сырья. По результатам экономических расчетов сделан вывод об экономической целесообразности разработанной технологии, позволяющей получать конкурентоспособные продукты.

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

Reznichenko V.V. A recycling technology of secondary raw materials that contain tungsten. – Manuscript.

A thesis for candidate of technical sciences degree, specialty 05.17.01 – technology of inorganic substances. – National Technical University «Kharkov Polytechnic Institute», Kharkov, 2012

The thesis is dedicated to development of recycling technology of secondary raw tungsten materials that except of tungsten contain nickel and iron. The technology implies a simultaneous separate receipt of components.

Research of the extraction process of components that don't contain tungsten by mineral acids was carried out. As a result metallic tungsten was produced as a separate solid phase. It was found out that nitric acid is the most acceptable chemical agent for nickel and iron extraction from spent alloy TNF-90. It's optimal concentration, temperature and contact time etc. were also defined.

Regularities of separation process of nickel and iron ions from solutions of their salts were found out. The conditions of Fe_2O_3 producing from ferric (III) meta-hydroxide after sediment rinsing were detected.

The features of nickel (II) oxalate production from nickel (II) nitrate were studied. The process of metallic nickel production by thermal decomposition of its oxalate was researched. Kinetic parameters were calculated.

The basic flowchart of production of metallic tungsten, nickel and also iron (III) oxide from secondary raw materials that contain tungsten was proposed. Economic pointers of the proposed technology were calculated.

Keywords: processing of hard wastes, tungsten, extraction, nickel, iron (III) oxide, technology.

