Тема лекции 12: Процессы переработки техногенного сырья, содержащего тугоплавкие редкие металлы

Конспект лекции:

Характеристика основных видов техногенного сырья. Лом и отходы вольфрама, вольфрамсодержащих химических соединений и сплавов вольфрама делят на четыре класса – А, Б, В и Г. Класс А – лом и кусковые отходы – подразделен на две группы: 1) вольфрам металлический двух сортов в зависимости от содержания вольфрама – не менее 99 и 90 % соответственно в 1-м и 2-м сортах; 2) сплавы на основе вольфрама трех сортов, содержащие вольфрама – не менее 98 % в 1-м сорте, 90 % – во 2-м сорте и 65 % – в 3-м сорте.

Классификация стружки, путаной проволоки и мелкого лома по группам аналогична классификации лома и кусковых отходов. Группы 1-2 делятся на два сорта, содержание вольфрама в 1-м сорте должно быть не менее 90 %, во 2-м – не менее 85 %.

Класс В – порошкообразные отходы – подразделен на две группы: 1) вольфрам и его сплавы; содержание вольфрама – не менее 95, 85 и 50 % в 1-м, 2-м, 3-м сортах соответственно; 2) вольфрамсодержащие химические соединения – паста, порошок, сметки, высевки. Содержание вольфрама в 1-м сорте – не менее 75 %, во 2-м – не менее 65 %.

К классу Г относят прочие отходы, не отвечающие требованиям вышеприведенных классов и групп. Этот класс состоит из трех групп. В 1-ю группу входят разделанный лом и отходы с содержанием W не менее 20 % (1-й сорт); в группу 2 включены пылевидные отходы от заточки инструмента, оснащенного твердыми сплавами, содержащие в зависимости от сорта не менее 15,5 и 3 % W (1, 2, 3-й сорта), в группу 3 – лом шарошечных долот (1, 2, 3,, 4-й сорта).

Лом и отходы молибдена, молибденсодержащих химических соединений и сплавов молибдена делят на четыре класса – А, Б, В и Г. Класс А – лом и кусковые отходы – подразделен на две группы: 1) молибден металлический двух сортов, содержание молибдена в 1-м сорте – не менее 99 %, во 2-м – не менее 90 %; 2) сплавы на основе молибдена двух сортов, содержание молибдена в 1- сорте – не менее 90 %, во 2-м – не менее 50 %.

Классификация класса Б – стружка и путаная проволока – по группам аналогична классификации класса А. В группы 1-2 входят указанные отходы двух сортов, содержание молибдена в 1-м сорте должно быть не менее 90 %, во 2-м – не менее 50 %.

Класс В – порошкообразные отходы – подразделен на две группы: 1) молибден и его сплавы (порошок, сметки, высевки) двух сортов, содержание молибдена – не менее 95 % в 1-м и не менее 85 % во 2-м сорте; 2) молибденсодержащие химические соединения – паста, порошок, сметки, высевки – двух сортов, содержание Мо – не менее 75 % в 1-м и не менее 65 % во 2-м сорте.

К классу Г – прочие отходы – относят отходы, не отвечающие требованиям вышеприведенных классов и групп, содержание в них молибдена должно быть не менее 20 %.

Переработка отходов вольфрамовых сталей. Отходы быстрорежущих сталей (окалина, обрезь кромки после прокатки, стружка, пыль от заточки стального инструмента) перерабатывают, получая искусственный шеелит или вольфрамовую кислоту.

Обычно отходы быстрорежущей стали сплавляют с содой или обрабатывают горячим раствором щелочи (NaOH). Из растворов вольфрамата натрия после очистки от примесей осаждают искусственный шеелит, который используют в производстве ферросплавов. Иногда окалину и стружку непосредственно добавляют в шихту для производства ферросплавов.

Разработана технология переработки стружковых отходов быстрорежущих сталей методом порошковой металлургии. Стружку измельчают в вихревых или вибромельницах. Для удаления примеси кислорода (~0,3 °/о О) порошки восстанавливают в сухом водороде при 600-700 °С. Затем прессуют из них заготовки, которые спекают при 1250 °С. После ковки спеченных заготовок их пористость практически равна нулю. Изготовленные из таких заготовок инструменты имеют более высокую стойкость, чем изготовленные из

первичной стали, что объясняется меньшей величиной зерен сложных карбидов вольфрама и железа.

Переработка отходов металлического вольфрама. Отходы металлического вольфрама (вольфрамовый скрап), включающие слитки, прутки, проволоку, пластины, порошки, используют как вторичное сырье; при этом выбор технологической схемы переработки отходов определяется тем, в какой мере составляющие ее операции и конечные продукты переработки согласуются с технологической схемой основного производства. На предприятиях, использующих щелочные и содо-щелочные способы вскрытия вольфрамовых концентратов, применяют один из двух способов.

Первый способ – окисление скрапа до триоксида вольфрама в струе воздуха. Реакция окисления экзотермична [~800 кДж/моль W], поэтому значительное количество тепла необходимо подводить только в начале процесса (шихту нагревают до 1000 °С) и небольшое количество – для поддержания реакции. Использование воздуха, обогащенного кислородом, ускоряет окисление. Вследствие заметной летучести WO_3 при температурах выше 900 °С необходимо улавливание триоксида из отходящих газов рукавными фильтрами. Полученный триоксид вольфрама растворяют в щелочи, из отфильтрованного раствора вольфрамата натрия осаждают искусственный шеелит. Остаток от выщелачивания, в основном металлический вольфрам, возвращают на окисление.

Второй наиболее распространенный способ извлечения вольфрама из отходов металла – окисление и растворение в щелочных нитратах или нитритах. Сплавление отходов вольфрама с селитрой проводят в отражательных печах с мазутным или газовым обогревом. На под печи, представляющей собой металлическую ванну, выложенную внутри шамотным кирпичом, загружают вольфрам и небольшое количество селитры. При нагревании до 380 °С селитра плавится и бурно реагирует с вольфрамом. Начавшийся процесс окисления металла поддерживают периодическим добавлением селитры и отходов. Плав выпускают в металлическую тару; после охлаждения и дробления плав растворяют в горячей воде. Отфильтрованный раствор вольфрамата натрия перерабатывают по обычной схеме. Существенный недостаток способа – необходимость обезвреживания газовых выбросов, содержащих оксиды азота.

В последние годы для переработки отходов тугоплавких металлов (вольфрама, молибдена и их сплавов с рением и друг с другом) освоен электрохимический способ. Отходы металлов или сплавов растворяют электрохимически в аммиачном или щелочном электролите. На предприятиях электронной промышленности в качестве электролита используют водный раствор аммиака, что обеспечивает короткую технологическую схему получения аммонийных солей соответствующих металлов и их смесей. При анодном растворении отходов вольфрама в водном растворе аммиака по реакции $W+2NH_4OH+2H_2O=(NH_4)_2WO_4+3H_2$(г) выход по току близок к 100 %. Насыщение электролита проводят до содержания WO_3 280-290 г/дм^3, плотность раствора при этом составляет 1,25 г/см^3.

На одном из металлургических предприятий отходы торированного вольфрама, содержащего до 1,5-5 % диоксида тория, подвергают анодному окислению в растворе NaOH. Суммарная электрохимическая реакция может быть выражена уравнением

$$W\ (ThO_2)+2NaOH+2H_2O=Na_2WO_4(р\text{-}р)+3H_2(г)+ThO_2(тв).$$

Электрохимическое растворение проводят в стальных облицованных пластиком ваннах емкостью 700 л, куда в качестве электролита заливают раствор едкого натра (65 г/л) и устанавливают винипластовые контейнеры с отходами торированного вольфрама. Процесс ведут при 40-45 °С, силе тока 1000-1300 А, напряжении 18-20 В. Насыщение электролита ведется до содержания WO_3 125-135 г/дм^3. По окончании цикла электролит, содержащий шламовые частицы диоксида тория и металлического вольфрама, перекачивают в отстойники. Отфильтрованные на нутч-фильтре растворы после контроля

на радиоактивность направляют в основное производство на получение вольфрамового ангидрида. Твердый продукт из отстойников и фильтров после промывки направляют в хранилище радиоактивных материалов, а затем на предприятия, производящие ториевую продукцию. При использовании переменного тока появляется возможность интенсификации электрохимического растворения вольфрама, что обусловлено устранением поляризации электродов, наблюдаемой при применении постоянного тока.

Для переработки отходов вольфрамрениевых сплавов предложено проводить окислительный обжиг. При обжиге отходов сплава ВР-20 в токе кислорода (при 900-950°С) в течение 4-7 ч (в зависимости от величины кусковых отходов) основная масса рения (до 92 %) концентрируется в возгонах Re_2O_7. Конденсат растворяют в воде, нейтрализуют раствор аммиаком и выделяют из него перренат аммония. Оставшийся триоксид вольфрама перерабатывают по обычной схеме.

Извлечение вольфрама из кусковых отходов твердых сплавов. К кусковым отходам твердых сплавов относятся брак производства, неиспользованные части пластинок инструмента, их осколки и др. В последние годы развивается выпуск неперетачиваемого твердосплавного инструмента. В связи с этим масштабы переработки кусковых отходов увеличиваются.

Распространенный способ переработки кусковых отходов твердых сплавов – сплавление с селитрой. Сплавление ведут при 800-900 °С, плав измельчают и выщелачивают водой. Фильтрацией отделяют раствор вольфрамата натрия от осадка, содержащего оксид кобальта. Раствор вольфрамата натрия перерабатывают по обычной технологии, получая ПВА.

Возможна переработка кусковых отходов по схеме, предусматривающей окисление кислородом при 900-1000 °С с последующим выщелачиванием триоксида вольфрама из продукта обжига растворами соды или щелочи.

Шведскими исследователями предложен хлорный способ переработки отходов твердых сплавов. Отходы хлорируют хлором в смеси с углекислым газом при 850-900 °С. Образующиеся газообразные хлориды WCl_6 и $CoC1_2$ раздельно конденсируют. Полученные хлориды могут быть восстановлены водородом с получением порошков металлов или превращены в оксиды.

Горное бюро США разработало способ переработки кусковых отходов неперетачиваемых пластин твердых сплавов, основанный на разрушении сплава при его контакте с расплавленным цинком. Кусковые отходы и цинк помещают в тигель, который нагревают в печи до 500-600 °С. Кобальт переходит из твердого сплава в жидкий цинк. Затем при 900 °С цинк отгоняют и конденсируют в приемнике. Оставшиеся после отгонки цинка карбид вольфрама (или вольфрамотитановые карбиды) вместе с кобальтом измельчают в шаровых мельницах, и твердосплавную смесь используют для производства твердого сплава.

Извлечение вольфрама из пылей от заточки твердосплавного инструмента. Значительное количество вольфрама содержится в пылях, получаемых при заточке на абразивных кругах твердосплавного режущего инструмента. Около половины вольфрама и кобальта, поступающих на производство твердосплавных резцов, может быть регенерировано из этих отходов при осуществлении централизованной заточки твердосплавных резцов и организации сбора пыли на крупных металлообрабатывающих заводах. Пылевидные отходы от заточки твердосплавного инструмента содержат, %: WC 3-8; Co 0,3-0,5; Fe 20-40; Cu 0,5-1,5; SiC 40-50; TiC 0,5.

В литературе описаны различные способы переработки пылевидных отходов: окислительный обжиг отходов с последующим сплавлением их с содой и водным выщелачиванием плава; автоклавно-содовое выщелачивание продукта окислительного обжига отходов; кислотное выщелачивание железа и кобальта с последующим окислительным обжигом твердого остатка и содовым выщелачиванием триоксида вольфрама; выщелачивание растворами гипохлорита натрия; хлорирование пылевидных

отходов. Следует отметить, что во всех предлагаемых вариантах для улучшения экономических показателей предусматривается использование карбида кремния (карборунда) в производстве огнеупоров.

Институтом «Вторцветмет» предложена технологическая схема переработки пылевидных отходов, сочетающая методы обогащения и гидрометаллургии. Основная масса карборунда (31 % от массы исходной пыли) отделяется сухой магнитной сепарацией на сепараторе производительностью 200 кг/ч. Концентрация вольфрама в магнитной фракции повышается в 1,4 раза, извлечение составляет 94 %. С целью дальнейшего обогащения магнитную фракцию обрабатывают серной кислотой при 70-80 °С в течение 2 ч. При этом большая часть железа и кобальта переходит в раствор, из которого выделяют путем выпаривания и кристаллизации железный купорос. Промытый и высушенный вольфрамовый концентрат содержит, %: WO_3 25,5; S 0,8; Cu 0,54; Fe 3,7; Co 0,1. В концентрат извлекается 90 % W из исходной пыли. Его используют в производстве ферровольфрама.

Карборундовый продукт (60,8 % SiC; 28,2 % $A1_2O_3$; 6,7 % SiO_2) направляют на изготовление каолиновых огнеупоров. Этот способ переработки пылей, по-видимому, наиболее экономичный. Его показатели могут быть улучшены при обеспечении извлечения кобальта из сернокислых растворов.

Получение триоксида молибдена из отходов механической обработки и вторичного сырья. В производстве молибдена накапливаются обрубки и обрезки, получаемые при изготовлении изделий, а также брак проката и протяжки изделий. Кроме того, заводы-потребители собирают и направляют в переработку отслужившие детали из молибдена и сплавов на его основе. В последних в качестве легирующих добавок содержатся Ti, Zr, Nb, Ta, W, V, Ni, а также механические примеси меди, железа и др.

Наиболее простой и экономичный способ получения триоксида молибдена из металлических отходов – окисление кислородом воздуха при 900-1100 °С с возгонкой триоксида. Загрязнения возгонов оксидами примесей Fe, Cu, Ni, Co, Al, Cr, Zr, Ti, Nb, Ta и La не происходит вследствие малого давления их паров при температурах возгонки.

Для осуществления процесса разработана и опробована промышленная шахтная двухзонная печь для переработки отходов методом окисления с возгонкой. В нижней зоне печи происходит окисление с везгонкой MoO_3, в верхней - высокотемпературная конденсация паров триоксида. Внутренний диаметр шахты печи 1200 мм, высота зоны окисления 1800 мм, зоны конденсации 1900 мм. В период запуска разогрев ведется газовыми горелками, в последующем в печь на уровне пода подается подогретый в калорифере до 750-800 °С воздух. Конструкция двухзонной печи обеспечивает условия конденсации, способствующие получению MoO_3 с насыпной массой 0,5-0,8 г/см^3, пригодной для непосредственного восстановления водородом до металлического порошка.

Возгоны обычно улавливают в фильтрах с рукавами из шерстяной ткани, что, однако, требует охлаждения газов до 100-120 °С в системе кулеров. Более рационально использовать испытанные для этой цели фильтры с рукавами из металлической (нержавеющая сталь) ткани, в которые можно подавать газы с температурой 400-450 ^{C}C. При переработке отходов с содержанием молибдена 60 % и более производительность установки 2 т MoO_3 в сутки.

Для получения ПМА первого сорта возогнанный триоксид растворяют в аммиачной воде и кристаллизуют ПМА. Преимущества способа возгонки состоят в исключении или малой затрате реагентов, отсутствии вредных выбросов в атмосферу и получении качественного ПМА при любом исходном составе металлических отходов.

Другой путь переработки отходов, используемый в промышленной практике, заключается в окислении их азотной кислотой при нагревании. В результате обработки большая часть молибдена остается в осадке в составе молибденовой кислоты, которую растворяют в аммиачной воде, и далее получают ПМА по обычной схеме. Часть молибдена остается в кислом маточном растворе, из которого молибден извлекают методами ионного

обмена или экстракции.

Следует отметить, что при переработке отходов с повышенным содержанием никеля (до 2-3 %) не удается при двустадийной очистке аммиачных растворов (осаждение сульфидов, затем октамолибдата) обеспечить необходимую чистоту ПМА. Другой недостаток азотнокислого варианта - выделение оксидов азота в процессе окисления отходов, которые необходимо улавливать. Экономические преимущества способа возгонки по сравнению с этим вариантом очевидны.

Контрольные вопросы:

1. Назовите основные виды вторичного и техногенного сырья вольфрама

2. Назовите основные виды вторичного и техногенного сырья молибдена.

3. Какой существенный недостаток имеет способ сплавления вольфрамсодержащих отходов с селитрой?

4. Перечислите основные способы переработки пылевидных отходов вольфрама.

5. Преимущества переработки молибденсодержащих отходов способом возгонки?