

*ст. викладач Божанова О.С.,
к.х.н., доц. Смирнова І.В.,
д.т.н., проф. Петрушов С.М.,
к.т.н., доц. Семірягін С.В.
(ДонДТУ, м. Алчевськ, Україна)*

ОГЛЯД МЕТОДІВ ПЕРЕРОБКИ ВІДХОДІВ КОЛЬОРОВОЇ МЕТАЛУРГІЇ

Даний огляд присвячено деяким питанням, що стосуються методів переробки промислових відходів титаново–магнієвого виробництва з подальшим вилученням цінних компонентів. Проаналізовано застосування електролізу для переробки шламових відходів. Намічені перспективні області подальших досліджень.

Комплексне використання сировини і відходів важливо тому, що воно зв'язано з рішенням проблеми створення безвідходних та екологічно чистих промислових технологій [1]. Тверді промислові відходи після подрібнення направляють на утилізацію, або на переробку. Нажаль, здебільшого шлами підлягають «похованню» в підземних могильниках, спеціальних полігонах і навіть на побутових звалищах [2]. Проблема використання шламів ускладнена також із-за нестабільності їх хімічного та гранулометричного складу і високої вологості, що при будь-якому способі утилізації визиває необхідність їх просушки [1]. Однак, з часом сховища підмиваються ґрунтовими водами і речовини, що є токсичними, потрапляють до підземних вод і розносяться на далекі відстані, заражуючи все навкруги [3].

До прогресивних методів переробки водних розчинів шламів, що дозволяють виділяти цінні компоненти, відносять електроліз, іонний обмін та реагентне осадження.

Реагентним осадженням при додаванні спеціальних речовин – реагентів, можна вилучити мідь, нікол та кадмій. Метали при цьому методі осаджуються у вигляді гідроксидів і для одержання їх у чистому вигляді необхідні додаткові операції [4]. Недоліками методу є використання дорогих реагентів, необхідність подальшої переробки чи утилізації продуктів реакції, труднощі зі збереженням реагентів, необхідність використання спеціальних ємкостей та їх обслуговування.

Методом іонного обміну можна виділяти нікол, хром, срібло та золото. Розчини, що містять іони цих металів, прокачуються через ка-

меру з іонітом. Під час самого процесу іонного обміну метал залишається на поверхні іоніту. Одним з недоліків методу є його невелика продуктивність, необхідність періодично регенерувати іоніт і висока вартість самих іонітів [5].

Електролітичний метод переробки шламів має перевагу перед наведеними вище: він дозволяє вилучати практично будь які компоненти з розчину чи розплаву; до того ж, цінні речовини виділяються в чистому вигляді і легко відокремлюються від електроду; також після проведення відповідних досліджень і визначення оптимальних умов електролізу можна досягти 90-відсоткового вилучення металів [6]. До речі, після електролізу продукти, що потребують утилізації утворюються в мінімальній кількості і можуть бути повторно використані [3].

Об'єктом наших досліджень є відпрацьований розплав сольового хлоратора з Запорізького титано–магнієвого комбінату. Саме тому, на наш погляд, застосування електролізу для переробки хлоридних відходів є найбільш ефективним.

Треба відмітити, що ідея вилучати метали (зокрема хром) з розчину суміші хлоридів належить ще Бунзену. Він у 1850 році опублікував результати своїх досліджень у цьому напрямку. Однак, методика добування хрому не була доведена до кінця. Складність полягала в тому, що відокремити вилучений хром від електроду було практично неможливо. Шар хрому утворювався неоднорідним через дендритний характер росту металу [6]. Вивчення цієї проблеми більш детально провів Едкок [7]. Він спробував вилучати хром не з розчину хлоридів, а з розчину хромової кислоти. Використовуючи в якості електроліту суміш, склад якої наведено у таблиці 1, він створив наступну установку: у ванну, заповнену електролітом на двадцять сантиметрів, занурювали шароподібний свинцевий анод (вважалось, що свинець посилює окиснення аноду, запобігаючи його відновленню) та сталевий циліндричний катод. Обертання катоду з частотою 30 об/хв. запобігало утворенню дендритів, тому після електролізу накопичений хром легко відділявся від електроду.

Таблиця 1 – Склад електроліту в досліді Едкока

Речовина	NaCl	KCl	NaF
Вміст, %	50	30	20

Хром також можна одержати і електролізом розплаву . Так, Крупп отримав його з розплаву галоїдних сполук, використовуючи замість аноду «брудний» хром. Процес проходив за температури від 850°C до 1050°C [8].

З розплаву галоїдних сполук можна вилучити і титан. Інтерес у цьому відношенні представляє хлорид титану. Процес ведуть в електролізері у вигляді циліндричного кожуха з жаротривкої сталі. Всередині нього циліндрична футерована кладка, що має хибне дно; ця кладка виготовлена з графіту і є анодом, а металевий катод знаходиться на осі циліндра. Електролізер герметизується і заповнюється аргоном. Процес протікає за температури 700°C. Основою електроліту є та сама суміш, склад якої наведений у таблиці 1 [9].

На катоді $TiCl_4$ відновлюється до нижчих хлоридів, що дифундують в електроліт. Одночасно з цим на катоді Ti^{3+} відновлюється до Ti^{2+} та Ti^0 . На аноді відбувається окиснення іонів хлору. Під час процесу густина струму на катоді складає 8 А/см² [10]. Недоліками технології є те, що катодний осад має дрібнокристалічну форму, і це ускладнює його використання. Для уникнення цього потрібні фундаментальні дослідження в області електрохімічної кінетики [11]. Тому, детально розібравшись у мікропроцесах можна запобігти небажаним явищам при електролізі та підвищити ефективність електрохімічних методів добування металів і переробки відходів, що містять цінні компоненти.

В багатьох розплавлених солях–галідах елементарний титан розчиняється з утворенням подвійних субгалідів і дигалідів титану. Це розчинення йде більш інтенсивно в присутності кисню. Так, розчинність титану в хлориді натрію в такому разі може досягати 6%. Однак розчинення титану в розплавлених солях гальмується катодною поляризацією. Особливістю процесу електролітичного отримання титану є мала швидкість розчинення в розплавах хлоридів сполук титану (IV), які мають ковалентний хімічний зв'язок [9].

Титан завдяки доброму поєднанню механічних і технологічних властивостей і високої корозійної стійкості знаходить широке застосування в самих різних галузях промисловості: авіакосмічної, хімічному і нафтовому машинобудуванні, чорній і кольоровій металургії, харчовій промисловості і в інших галузях. За об'ємом застосування титану кольорова металургія займає друге місце серед галузей промисловості. Найбільшого поширення використання титану набуло для виготовлення устаткування на підприємствах кобальто-нікелевої і титаново-магнієвої промисловості, а також у виробництві міді, цинку, свинцю, ртуті і інших металів.

Крім того, титан застосовується як елемент, що підвищує твердість алюмінієвих сплавів, і як модифікатор, що дозволяє отримувати дрібнозернисту структуру. Додатки титану підвищують якість чавуну і сталі. Окремо або з іншими елементами титан застосовується як розкислювач при виробництві багатьох низьколегованих і вуглецевих сталей.

Титан є безумовно цінним елементом, тому вивченню процесів, які протікають при вилученні титану та інших металів із шламових відходів кольорової металургії необхідно приділяти більш уваги, та направляти зусилля наукових досліджень в галузі використання металовмісних відходів виробництв як вторинної сировини для отримання з них цінних компонентів.

Данный обзор посвящен некоторым вопросам, которые касаются методов переработки промышленных отходов титаново-магниевого производства с дальнейшим извлечением ценных компонентов. Проанализировано применение электролиза для переработки шламовых отходов. Намечены перспективные области дальнейших исследований.

This report touches some questions that deals with the methods of the industrial waste's processing in titanium – magnesium industries with the post – extraction of the rare – components.

The usage of electrolysis was analized for processing of the slag`s wastes. Some perspective fields of the new researches were pointed out.

Бібліографічний список

1. Равич Б.М. Комплексное использование сырья и отходов / Б.М. Равич, В.П. Окладников, В.Н. Лыгач В.Н. и др. – М.: Химия, 1988. – 288с.
2. Сметанин В.И. Защита окружающей среды от отходов производства и потребления / В.И.Сметанин. – М., 2003. – 230с.
3. Пальгунов П.П. Утилизация промышленных отходов / П.П. Пальгунов, М.В. Сумароков. – М., 1990. –382с.
4. Очистка сточных и оборотных вод предприятий цветной металлургии. : сб. науч. работ. – Алма – Ата, 1978. –201с.
5. Никольский Б.П. Ионный обмен и ионометрия / Б.П. Никольский. – СПб.,1976. – 187с.
6. Каплан Г.Е. Электролиз в металлургии редких металлов / Г.Е. Каплан.– М., 1963.–167с.
7. Резниченко В.А. Металлургия титана. Исследование электроплавки титановых шлаков / В.А. Резниченко. – М., 1963. – 200с.
8. Салли А. Хром / А.Салли, Е. Бредз. – М., 1971. – 360с.
9. Лучинский Г.П. Химия титана / Г.П. Лучинский. – М., 1971.457с.
10. Денисов С.И. Электротермия титановых шлаков / С.И. Денисов. – М., 1970. –165с.
11. Виявлення закономірностей впливу хімічних та фізико-хімічних параметрів на кінетику багатостадійних електродних процесів : звіт про НДР (проміжний) / НДПКІ «Параметр» ДонДТУ; кер. Смирнова І.В. ; викон.: Попович З.П. [та ін..]. – Алчевськ, 2006. – 71с.

Рекомендовано до друку д.т.н., проф. Луценко В.О.