

УДК 546.78

В.В. Резніченко, магістр,
А.М. Бутенко, канд. техн. наук, проф.,
О.Я. Лобойко, д-р техн. наук, проф.,
 Нац. техн. ун-т “ХПІ”, м. Харків

ХАРАКТЕР ВИЛУЧЕННЯ ФЕРУМУ ІЗ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ВОЛЬФРАМВІСНИХ ІНСТРУМЕНТАЛЬНИХ СПЛАВІВ У ПРИСУТНОСТІ ОЗОНУ

В.В. Резніченко, А.М. Бутенко, О.Я. Лобойко. **Характер вилучення феруму із відпрацьованих вольфрамвмісних інструментальних сплавів у присутності озону.** Наведено результати досліджень щодо впливу озонування середовища на характер вилучення феруму із відпрацьованих вольфрамвмісних сплавів. Встановлено оптимальні параметри процесу виділення невольфрамвмісного компонента — феруму із вторинної вольфрамвмісної сировини. Визначено енергію активації, температурний коефіцієнт та деякі інші кінетичні показники реакції вилучення феруму із вторинної вольфрамвмісної сировини.

В.В. Резниченко, А.Н. Бутенко, А.Я. Лобойко. **Характер извлечения железа из отработанных вольфрамсодержащих инструментальных сплавов в присутствии озона.** Приведены результаты исследований влияния озонирования среды на характер извлечения железа из отработанных вольфрамсодержащих сплавов. Установлены оптимальные параметры процесса выделения невольфрамсодержащего компонента — железа из вторичного вольфрамсодержащего сырья. Определены энергия активации, температурный коэффициент и некоторые другие кинетические параметры реакции извлечения железа из вторичного вольфрамсодержащего сырья.

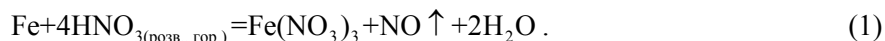
V.V. Reznichenko, A.N. Butenko, A.Ya. Loboiko. **Character of iron extraction from the used tungstenous tool alloys in the presence of ozone.** The results of research concerning the influence of ozonizing the environment on the character of iron extraction from the used tungstenous alloys are presented. The optimum parameters of the process of isolating a non-tungstenous component — iron — from the secondary tungstenous raw material are established. Activation energy, temperature factor and some other kinetic parameters of the reaction of iron extraction from the secondary tungstenous raw material are determined.

Відсутність в Україні промислових покладів вольфрамових руд із всією гостротою ставить завдання пошуку інших шляхів розв'язання цієї проблеми, зокрема переробку вторинної вольфрамвмісної сировини у вигляді відпрацьованих вольфрамвмісних сплавів, серцевин бронебійних снарядів тощо.

Вольфрам належить до металів, що входять до складу багатьох сплавів, без яких неможливо уявити такі галузі, наприклад, як машинобудування та ін. Необхідність переробки вторинної вольфрамвмісної сировини можна пояснити також і широким спектром використання вольфраму, зокрема при виготовленні ниток розжарювання в електричних лампах, електродів для водневого зварювання, замінювачів платини, нагрівачів високотемпературних електропечей, які працюють за температури понад 3000 °С, терморар, роторів у гіроскопах оптичних пірометрів, катодів рентгенівських трубок, електровакуумної апаратури, радіоприладів, випрямлячів електричного струму та гальванометрів. Вольфрам знаходить широке застосування у виробництві сталей як легуючої добавки, твердих жароміцних сплавів, в електротехніці, у виробництві кислототривких і спеціальних сплавів, у хімічній промисловості. Тривалий час більш 60 % вольфраму використовували в металургії задля виготовлення інструментальних, нержавіючих легованих і спеціальних сталей. Наразі близько 55 % вольфраму у вигляді карбіду йде на виготовлення твердих сплавів, що використовуються як бурові коронки, фел'єр для волочіння дроту, штампів, пружин, деталей пневматичних інструментів, клапанів двигунів. Тверді сплави, що поряд з вольфрамом містять хром і кобальт, застосовуються для покриття деталей, які сильно зношуються.

Великий попит на стратегічні метали також визначає актуальність розробки технології якісної переробки вторинної вольфрамвмісної сировини, яка б дозволяла досить ефективно переробляти вказану сировину з роздільним їх витяганням. Поставлене завдання може бути розв'язане лише за допомогою створення рішень, в основі яких мало б місце заощадження матеріальних та енергетичних ресурсів.

Сутність запропонованого рішення щодо переробки вторинної вольфрамвмісної сировини, наприклад, сплаву ВНЖ-90, який містить 4 % феруму і 6 % нікелю, залишок — вольфрам, полягало у тому, що, спочатку для полегшення розділення компонентів сплаву відпрацьовані вольфрамвмісні сплави піддавали попередній термообробці — циклу різкий нагрів – різке охолодження. Завдяки тому, що коефіцієнт лінійного розширення вольфраму набагато менший, аніж у феруму та нікелю, використання такого циклу до сплаву ВНЖ дозволяє відокремити достатньо повно вказані метали від вольфраму. Це, в свою чергу, значно полегшує хімічне вилучення невольфрамвмісних компонентів із вихідної сировини, наприклад, внаслідок обробки її розведеними кислотами. Найбільш прийнятним реагентом для цієї мети, напевно, слід вважати розведену нітратну кислоту, тому що в цьому випадку, наприклад, металічне залізо окиснюється до сполуки із ступенем окиснення +3



Застосування інших мінеральних кислот, зокрема, розведеної хлоридної або сульфатної кислоти пов'язане зі значним уповільненням швидкості процесу [3].

Але в той же час слід зауважити, що використання нітратної кислоти пов'язане з виділенням нітрозних газів — руйнівників озонового шару, як наведено в рівнянні (1). З метою нівелювання вказаного недоліку, а також прискорення процесу вилучення невольфрамвмісних компонентів дослід проводили із застосуванням розведеної нітратної кислоти у присутності озону. Це можна пояснити тим, що нітроген оксид, який виділяється під час реакції (1), легко окислюється озоном у відповідності до рівняння реакції



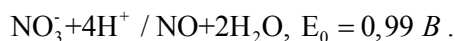
Утворений нітроген діоксид у середовищі, що збагачене присутністю молекулярного кисню, знов перетворюється у нітратну кислоту



Таким чином цикл стає замкнутим

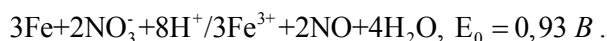


Слід додати, що озон у кислому середовищі поряд з цим значно полегшує і окиснення феруму до відповідного оксиду в порівнянні з нітратною кислотою

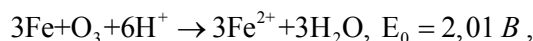


Це підтверджується розрахунками електрорушійної сили окисно-відновних реакцій, відображених рівняннями (1) і (5).

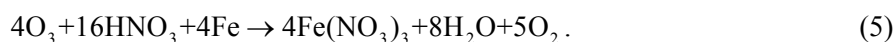
У випадку застосування HNO_3



У випадку застосування O_3



або в молекулярній формі



Досліди проводили з використанням установок [4], відмінна риса полягала в тому, що для абсорбції можливих викидів нітроген оксидів, які утворюються як побічний продукт, застосовували поряд з розчином гідроген пероксиду й розчин калій гідроксиду, а зразки вторинної вольфрамвмісної сировини (розміром 50...70 мкм) подавали через спеціальну лійку, з'єднану з реактором.

Для зменшення втрат нітратної кислоти і прискорення процесу вилучення феруму через розчин прокачували озоноване повітря потужністю 130...170 г/год за допомогою озонатора Озон-60П.

Дослідження починали з того, що у кварцовий реактор, обладнаний озонатором і зворотним холодильником, заливали розчин нітратної кислоти з заданою концентрацією, достатньої для повного витягнення феруму, відповідно до рівняння реакції (1).

Із включеним озонатором, мішалкою й працюючим водяним холодильником за допомогою термостату доводили температуру розчину нітратної кислоти до заданого значення.

Після встановлення відповідної температури за допомогою спеціальної лійки завантажували зразки сплаву ВНЖ-90 масою 0,1 кг і проводили процес його обробки.

На рис. 1 представлена залежність ступеня вилучення феруму від терміну контактування відпрацьованого сплаву ВНЖ-90 з нітратною кислотою у присутності озону та без нього.

Аналіз отриманої залежності ступеня вилучення феруму від терміну контактування відпрацьованого сплаву ВНЖ-90 з реакційним середовищем свідчить, що повне його вилучення озонованим розчином нітратної кислоти закінчилось впродовж 12 хв за температури 301 К, в той час як в неозонованому розчині нітратної кислоти такої ж вихідної концентрації — за 35 хв, тобто практично у термін, втричі довший.

Для знаходження порядку реакції вилучення феруму із вторинної вольфрамвмісної сировини у присутності озону (5) використовували як аналітичний, так і графічний методи [5]. Сутність аналітичного методу полягала у підставленні експериментальних даних у вираз константи швидкості різних (цілісно чисельних) порядків і порівняння між собою значень констант швидкостей, одержаних для кожного кінетичного рівняння. Для реакції:

$$\text{— першого порядку} \quad k_1 = \frac{1}{\tau} \cdot \ln\left(\frac{C_0}{C}\right), \quad (6)$$

$$\text{— другого порядку} \quad k_2 = \frac{1}{\tau} \cdot \ln\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}\right), \quad (7)$$

$$\text{— третього порядку} \quad k_3 = \frac{1}{2\tau} \cdot \ln\left(\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2}\right). \quad (8)$$

де C_0 — початкова концентрація феруму у зразку сплаву ВНЖ-90, %;

C — залишкова концентрація феруму у зразку сплаву ВНЖ-90, %;

τ — термін контактування феруму зразка сплаву ВНЖ-90 із реакційним середовищем, с.

Розрахунки з використанням кожної з наведених формул дають можливість отримати такий набір значень констант швидкості реакції вилучення феруму із сплаву ВНЖ, наприклад, за температури $T = 301$ К:

$$k_1 (1,82 \cdot 10^{-3}; 1,80 \cdot 10^{-3}; 1,79 \cdot 10^{-3}; 1,84 \cdot 10^{-3}; 1,82 \cdot 10^{-3}; 1,81 \cdot 10^{-3}) \text{ с}^{-1},$$

$$k_2 (2,21 \cdot 10^{-1}; 8,47 \cdot 10^{-2}; 6,15 \cdot 10^{-2}; 2,11 \cdot 10^{-2}) \text{ с}^{-1}(\%)^{-1},$$

$$k_3 (7,59 \cdot 10^{-1}; 1,26 \cdot 10^{-2}; 3,97 \cdot 10^{-2}; 6,48 \cdot 10^{-2}) \text{ с}^{-1}(\%)^{-1}.$$

Як видно із розрахункових даних, значення констант швидкостей для реакцій другого і третього порядку систематично змінюються в міру перебігу реакції, тобто не зостаються сталими, у той час як значення обчислені за рівнянням константи першого порядку коливаються відносно деякої середньої величини, яка становить $1,81 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Таким чином, із отриманих даних випливає, що реакція вилучення феруму із вторинної вольфрамвмісної сировини за $T = 301$ К є реакцією першого порядку за ферумом.

Такого ж висновку щодо порядку вказаної реакції можна дійти і внаслідок виконання розрахунків за $T = 291$ К. За цих умов константа швидкості реакції приймає в середньому значення $1,52 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Для одержання більш переконливих підтверджень першого порядку реакції вилучення феруму із сплаву ВНЖ-90 озонованим розчином нітратної кислоти обчислювали його значення за графічним методом. Для цього будували графік залежності вмісту феруму у сплаві ВНЖ-90 від терміну вилучення (рис. 2).



Рис. 1. Залежність ступеня вилучення феруму від терміну контактування відпрацьованого сплаву ВНЖ-90: з нітратною кислотою (1), з нітратною кислотою у присутності озону (2)



Рис. 2. Вміст феруму у сплаві ВНЖ-90 в залежності від терміну його обробки: 291 К (1), 301 К (2), 311 К (3)

У цьому випадку вміст феруму масою 4 г умовно прийняли за 100 %, 3 г за 75 %, 2 г за 50 % вилучення і т. ін. (див.рисунок 2). Вибирали довільно значення C_0 і знаходили проміжок часу, який відповідає концентрації $C_0/2$. Із графічної залежності отримані такі дані:

| | | |
|-----------------|---------------|------------------------|
| Для $T = 291$ К | $C_0 = 100$ % | $\tau_{1/2} = 2,7$ хв; |
| | $C_0 = 75$ % | $\tau_{1/2} = 2,7$ хв; |
| | $C_0 = 50$ % | $\tau_{1/2} = 2,7$ хв; |
| Для $T = 301$ К | $C_0 = 100$ % | $\tau_{1/2} = 2,2$ хв; |
| | $C_0 = 75$ % | $\tau_{1/2} = 2,2$ хв; |
| | $C_0 = 50$ % | $\tau_{1/2} = 2,2$ хв; |
| Для $T = 311$ К | $C_0 = 100$ % | $\tau_{1/2} = 2,5$ хв; |
| | $C_0 = 75$ % | $\tau_{1/2} = 2,5$ хв; |
| | $C_0 = 50$ % | $\tau_{1/2} = 2,5$ хв. |

Тобто проміжок часу, за перебіг якого прореагувало 50 % вихідного вмісту феруму в сплаві ВНЖ-90, не залежить від початкової його масової частки в сплаві, що також підтверджує належність реакції до першого порядку за ферумом для вказаних температур.

На основі одержаних даних визначали енергію активації, температурний коефіцієнт та деякі інші кінетичні показники реакції вилучення феруму із вторинної вольфрамвмісної сировини.

Енергію активації $E_{\text{акт}}$ обчислювали згідно з рівнянням Арреніуса

$$E_{\text{акт}} = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \ln\left(\frac{k_{T2}}{k_{T1}}\right)}{T_2 - T_1}, \quad (9)$$

де R — мольна газова стала, 8,31 Дж/(моль·К).

$$E_{\text{акт}} = \frac{8,31 \cdot 291 \cdot 301 \cdot \ln\left(\frac{1,81 \cdot 10^{-3}}{1,52 \cdot 10^{-3}}\right)}{301 - 291} = 12661 \text{ Дж/моль} \approx 12,6 \text{ кДж/моль}.$$

Температурний інтервал 291...301 К взятий із тих міркувань, що розчинність газуватих учасників реакції O_3 , O_2 , NO і NO_2 , з одного боку, тим більша, чим нижча температура, а отже і їх участь в реакціях, поданих рівняннями (2), (3) і (5), буде більш імовірною, але, з іншого боку, підтримання більш низьких температур потребує використання спеціального обладнання, що пов'язано з додатковими матеріальними витратами.

Температурний коефіцієнт реакції γ розраховували на основі емпіричного правила Вант-Гоффа

$$\gamma^1 = \frac{k_{301}}{k_{291}} = \frac{1,81 \cdot 10^{-3}}{1,52 \cdot 10^{-3}} = 1,19. \quad (10)$$

Таке значення γ є характерним для гетерогенних реакцій, що перебігають у дифузійній області.

Температурний коефіцієнт реакції можна обчислити також і за допомогою рівняння Арреніуса

$$\gamma = e^{\frac{10 \cdot E}{R \cdot T^2}} . \quad (11)$$

Підстановка експериментальних даних у залежність (7) приводить до отримання значення $\gamma = 1,19$.

У відповідності з рівнянням Арреніуса

$$k = A \cdot e^{\frac{-E}{RT}} , \quad (12)$$

де A — предекспоненційний множник — частота зіткнень частинок у секунду в одиниці об'єму, є можливість визначитися із значенням A . З цією метою використовували логарифмічну форму рівняння (12)

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} . \quad (13)$$

Обчислення за цим рівнянням показує, що значення A становить 0,29.

Визначення константи швидкості реакції і значення предекспоненційного множника дало можливість рівняння формальної кінетики для вказаної незворотної реакції у даній області температур представити у вигляді

$$k = 0,29 \cdot e^{\frac{-1,26 \cdot 10^4}{RT}} .$$

Таким чином, на основі досліджень зміни вмісту феруму в сплаві ВНЖ-90 в залежності від терміну вилучення за температур 291...311 К і оптимальних умов проведення процесу встановлено, що реакція вилучення феруму із вказаної вторинної вольфрамвмісної сировини є реакцією першого порядку за ферумом із величиною уявної енергії активації 12,6 кДж/моль, що вказує на дифузійну область її протікання.

Література

1. Минеральные ресурсы мира 2006: Стат. справ./ МПР РФ: ФГУНПП. — М.: Аэрогеология, 2007. — 543 с.
2. Срібна, А.В. Одержання амонію пара вольфрамату із вторинної вольфрамвмісної сировини (псевдосплави типу WC-Ni(Co)): автореф. дис.... канд. техн. наук, спец. 05.17.01 — технологія неорганічних речовин. — Львів, Львів. політехніка, 2009. — 22 с.
3. Лидин, Р.А. Справочник по неорганической химии. Константы неорганических веществ/ [Р.А. Лидин, Л.Л. Андреева, В.А. Молочко]. — М.: Химия, 1987. — 320 с.
4. Кряжева М.В. Регенерація срібних каталізаторів окислення метанолу: автореф. дис.... канд. техн. наук, спец. 05.17.01 — технологія неорганічних речовин. — Харків, НТУ "ХП", 2006 — 22 с.
5. Стромберг, А.Г. Физическая химия/ А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. — М.: Высш. шк., 1988. — 316 с.

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

Надійшла до редакції 23 вересня 2009 р.