ҚАЗ УТУ

Г.Д. Гусейнова

СБОР И ПЕРЕРАБОТКА ВТОРИЧНОГО МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный технический университет
имени К.И. Сатпаева

Г.Д. Гусейнова

СБОР И ПЕРЕРАБОТКА ВТОРИЧНОГО МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

Рекомендовано Министерством образования и науки
Республики Казахстан в качестве учебника

Алматы 2011

УДК 669.054.8/.87(075)
ББК 34.3 я73
Г94

Г94 Гусейнова Г.Д. Сбор и переработка вторичного металлсодержащего сырья: Учебник. – Алматы: КазНТУ, 2011. – 337 с.
Ил. 63. Табл. 19. Библиогр. – 33 назв.
ISBN 978-601-228-260-3

В учебнике содержится систематическое изложение дисциплины «Сбор и переработка вторичного металлсодержащего сырья», рассматриваются физико-химические, технологические и экологические аспекты обогащения и переработки наиболее характерных видов вторичного сырья, содержащего редкие, цветные и благородные металлы.

Приведена классификация вторичного сырья, рассмотрены вопросы его транспортировки, дается представление об особенностях построения технологических схем его переработки. Также представлены способы утилизации и захоронения отходов.

Предназначен для магистрантов, обучающихся по специальности «050709 – Металлургия». Учебник может быть полезен инженерно-техническим работникам промышленных и малых предприятий, научно-исследовательских и проектных организаций, занимающихся проблемами редкоэлементной и цветной металлургии, а также магистрантам старших курсов химических, химико-технологических и металлургических вузов, специализирующихся в области переработки вторичных сырьевых ресурсов и создания малоотходных технологий.

УДК 669.054.8/.87(075)
ББК 34.3 я73

Рецензенты:
Баимбетов Б.С., канд. техн. наук, доцент КазНТУ им. К.И. Сатпаева
Еспенбетов А.А., д-р хим. наук, г.н.с.,
Институт химических наук им. А.Б. Бектурова,
Космухамбетов А.Р., д-р техн. наук, зам. директора ДГП ГНПОПЭ «Казмеханобр» по научной работе,
Романов Г.А., д-р техн. наук, г.н.с. РГП «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья»

Печатается по плану издания Министерства образования и науки Республики Казахстан на 2011 г.

ISBN 978-601-228-260-3

© Г.Д. Гусейнова, 2011
© КазНТУ, 2011

ВВЕДЕНИЕ

Научно-технический прогресс в различных сферах материального производства в ряде случаев связан с широким использованием редких, благородных и цветных металлов, что вызывает необходимость интенсивной эксплуатации природных ресурсов и оказывает тем самым существенное влияние на состояние окружающей среды. Учитывая темпы добычи, можно предположить, что уже в обозримом будущем известные запасы руд некоторых металлов, например, молибдена, вольфрама, золота, сурьмы и других, могут быть значительно исчерпаны. Пополнение сырьевой базы возможно как путем открытия и освоения новых месторождений, так и за счет более широкого использования различных вторичных сырьевых ресурсов и отходов, образующихся в процессе производственной деятельности человека.

В своем выступлении на 1-м Казахстанском конгрессе по минеральным ресурсам и металлам Президент Республики Казахстан Нурсултан Абишевич Назарбаев подчеркнул, что первостепенной задачей, стоящей перед Казахстаном, является переход экономики от сырьевой к перерабатывающей промышленности и далее к более высоким переделам.

Одним из главных принципов сегодняшней стадии развития становится постулат, что достижение результата не должно сопровождаться экстенсивным ростом добычи сырья. Для этого необходимо стремиться к комплексному использованию минерального сырья.

Разведанных месторождений с богатым содержанием полезных ископаемых становится всё меньше, поэтому надо сосредоточиться на разработке технологий по их обогащению.

Кроме того, в стране более 20 миллиардов тонн техногенных отходов горно-металлургического комплекса. Их необходимо рассматривать как самостоятельную сырьевую базу металлургии» (г. Астана, 30.06.2010 г.).

К отходам относятся вещества, которые не обладают потребительской ценностью. Однако, как подчеркивал Д.И. Менделеев: *'"...**нет отходов и отбросов, а есть сырье, не нашедшее своего хозяина".*** Следовательно, как только отходы приобретают потребительскую ценность, то переходят в разряд вторичных сырьевых ресурсов.

Использование вторичного сырья позволяет решить ряд важнейших проблем:

1) сохранение невосполнимых природных ресурсов;
2) снижение капитальных и энергетических затрат;
3) повышение степени извлечения ценных компонентов и увеличение ассортимента выпускаемой продукции;
4) создание малоотходных производств;
5) улучшение экологической обстановки.

В настоящее время доля редких, благородных и цветных металлов, получаемых из вторичного сырья, достигает 30 % от их общего производства и постоянно увеличивается.

При выборе способа переработки вторичного сырья следует учитывать, что его состав в большинстве случаев существенно отличается от первичного сырья. Так, например, наличие различных синтетических материалов, отсутствующих в природе, загрязнение токсичными и взрывоопасными веществами в процессе эксплуатации и т. п. не позволяют автоматически использовать для их переработки технологические процессы и аппараты, разработанные для реализации процессов основного производства. В связи с этим возникает необходимость решать следующие задачи:

- анализ источников образования вторичного сырья;
- классификация вторичного сырья, поступающего на переработку;
- выбор технологических схем обогащения и переработки для конкретного вида вторичного сырья.

В предлагаемой книге рассматриваются физико-химические, технологические, экономические и экологические аспекты использования известных процессов применительно к обогащению и переработке вторичных сырьевых ресурсов. Приведены технологические схемы переработки наиболее

характерных видов вторичного сырья, содержащего редкие, цветные и благородные металлы.

По мере развития современного производства с его масштабностью и темпами роста все большую актуальность приобретают проблемы разработки и внедрения мало- и безотходных технологий. Скорейшее их решение в ряде стран рассматривается как стратегическое направление рационального использования природных ресурсов и охраны окружающей среды. Безотходная технология представляет собой такой метод производства продукции, при котором все сырье и энергия используются наиболее рационально и комплексно в цикле: сырьевые ресурсы – производство – потребление – вторичные ресурсы, и любые воздействия на окружающую среду не нарушают ее нормального функционирования.

Эта формулировка не должна восприниматься абсолютно, так как в принципе любое производство невозможно без отходов. Основным подходом к производственному процессу является сохранение нормального функционирования природных систем, в связи с чем необходимо определить критерии, гарантирующие устойчивость состояния природной среды. Создание безотходных производств относится к весьма сложному и длительному процессу, промежуточным этапом которого является малоотходное производство. Под малоотходным производством следует понимать такое производство, результаты которого при воздействии их на окружающую среду не превышают уровня, допустимого санитарно-гигиеническими нормами, т. е. ПДК. При этом по техническим, экономическим, организационным или другим причинам часть сырья и материалов может переходить в отходы и направляться на длительное хранение или захоронение.

Концепция безотходного производства

1. *Критерии безотходности.* В соответствии с действующим в РК законодательством предприятия, нарушающие санитарные и экологические нормы, не имеют права на существование и должны быть реконструированы или закрыты, таким образом, цель всех современных предприятий – обеспечение малоотходности и безотходности. Однако возникает вопрос, какая допустимая часть сырья и материалов при малоотходном производстве может направляться

на длительное хранение или захоронение? В этой связи в ряде отраслей промышленности Казахстана уже имеются количественные показатели оценки безотходности.

Так, в цветной металлургии широко используется коэффициент комплексности, определяемый долей полезных веществ (%), извлекаемых из перерабатываемого сырья по отношению ко всему его количеству. В ряде случаев он уже превышает 80 %.

В угольной промышленности введен коэффициент безотходности производства

$$Кбп = 0{,}33\ (Кбт + Кбж + Кбг), \qquad (1)$$

где Кбт, Кбж, Кбг – коэффициенты использования соответственно породы, образующейся при горных работах, попутно забираемой воды при добыче угля (сланца) и использования пылегазовых отходов.

Как известно, добыча угля является одним из самых материалоемких и экологически сложных в народном хозяйстве процессов. Для этой отрасли установлено, что производство является безотходным (правильнее малоотходным), если коэффициент безотходности превышает 75 %. Вероятно, в первом приближении для практических целей значение коэффициента безотходности (или коэффициента комплексности), равное 75 % и выше, можно принять в качестве количественного критерия малоотходного, а 95 % безотходного производства и в ряде других материалоемких отраслях народного хозяйства. При этом, безусловно, должна учитываться токсичность отходов. Безотходная технология это идеальная модель производства, которая в большинстве случаев в настоящее время реализуется не в полной мере, а лишь частично (отсюда становится ясным и термин «малоотходная технология»). Однако уже сейчас имеются примеры полностью безотходных производств. Так, в течение многих лет Волховский и Пикалевский глиноземные заводы перерабатывают нефелин на глинозем, соду, поташ и цемент по практически безотходным технологическим схемам. Причем эксплуатационные затраты на производство глинозема, соды, поташа и цемента, получаемых из нефелинового сырья, на 10–15 % ниже затрат при получении этих продуктов другими промышленными способами.

2. *Принципы безотходных технологий*. При создании безотходных производств приходится решать ряд сложнейших организационных, технических, технологических, экономических, психологических и других задач. Для разработки и внедрения безотходных производств можно выделить ряд взаимосвязанных принципов. Основным является принцип системности.

В соответствии с ним каждый отдельный процесс или производство рассматривается как элемент динамичной системы всего промышленного производства в регионе и на более высоком уровне как элемент эколого-экономической системы в целом, включающей кроме материального производства и другой хозяйственно-экономической деятельности человека, природную среду (популяции живых организмов, атмосферу, гидросферу, литосферу, биогеоценозы, ландшафты), а также человека и среду его обитания. Таким образом, принцип системности, лежащий в основе создания безотходных производств, должен учитывать существующую и усиливающуюся взаимосвязь и взаимозависимость производственных, социальных и природных процессов.

Другим важнейшим принципом создания безотходного производства является комплексность использования ресурсов. Этот принцип требует максимального использования всех компонентов сырья и потенциала энергоресурсов. Как известно, практически все сырье является комплексным, и в среднем более трети его количества составляют сопутствующие элементы, которые могут быть извлечены только при комплексной его переработке. Так, уже в настоящее время почти все серебро, висмут, платина и платиноиды, а также более 20 % золота получают попутно при переработке комплексных руд. Принцип комплексного экономного использования сырья в Республике Казахстан возведен в ранг государственной задачи и четко сформулирован в ряде постановлений правительства. Конкретные формы его реализации в первую очередь будут зависеть от уровня организации безотходного производства на стадии процесса, отдельного производства, производственного комплекса и эколого-экономической системы.

Одним из общих принципов создания безотходного производства является цикличность материальных потоков. К простейшим

примерам цикличных материальных потоков можно отнести замкнутые водо- и газооборотные циклы. В конечном итоге последовательное применение этого принципа должно привести к формированию сначала в отдельных регионах, а впоследствии и во всей техносфере сознательно организованного и регулируемого техногенного круговорота вещества и связанных с ним превращений энергии. В качестве эффективных путей формирования цикличных материальных потоков и рационального использования энергии можно указать на комбинирование и кооперацию производств, а также разработку и выпуск новых видов продукции с учетом требований повторного ее использования.

К не менее важным принципам создания безотходного производства необходимо отнести требование ограничения воздействия производства на окружающую природную и социальную среду с учетом планомерного и целенаправленного роста его объемов и экологического совершенства. Этот принцип в первую очередь связан с сохранением таких природных и социальных ресурсов, как атмосферный воздух, вода, поверхность земли, рекреационные ресурсы, здоровье населения. Следует подчеркнуть, что реализация этого принципа осуществима лишь в сочетании с эффективным мониторингом, развитым экологическим нормированием и многозвенным управлением природопользованием.

Общим принципом создания безотходного производства является также рациональность его организации. Определяющими здесь являются требование разумного использования всех компонентов сырья, максимального уменьшения энерго-, материало- и трудоемкости производства и поиск новых экологически обоснованных сырьевых и энергетических технологий, с чем во многом связано снижение отрицательного воздействия на окружающую среду и нанесение ей ущерба, включая смежные отрасли народного хозяйства. Конечной целью в данном случае следует считать оптимизацию производства одновременно по энерготехнологическим, экономическим и экологическим параметрам. Основным путем достижения этой цели являются разработка новых и усовершенствование существующих технологических процессов и производств. Одним из примеров такого подхода к организации безотходного производ-

ства является утилизация пиритных огарков отхода производства серной кислоты. В настоящее время пиритные огарки полностью идут на производство цемента. Однако ценнейшие компоненты пиритных огарков: медь, серебро, золото, не говоря уже о железе, не используются. В то же время уже предложена экономически выгодная технология переработки пиритных огарков (например, хлоридная) с получением меди, благородных металлов и последующим использованием железа. Во всей совокупности работ, связанных с охраной окружающей среды и рациональным освоением природных ресурсов, необходимо выделить главные направления создания мало- и безотходных производств. К ним относятся комплексное использование сырьевых и энергетических ресурсов; усовершенствование существующих и разработка принципиально новых технологических процессов и производств и соответствующего оборудования; внедрение водо- и газооборотных циклов (на базе эффективных газо- и водоочистных методов); кооперация производства с использованием отходов одних производств в качестве сырья для других и создания безотходных комплексов.

3. Требования к безотходному производству. На пути совершенствования существующих и разработки принципиально новых технологических процессов необходимо соблюдение ряда общих требований: осуществление производственных процессов при минимально возможном числе технологических стадий (аппаратов), поскольку на каждой из них образуются отходы, и теряется сырье; применение непрерывных процессов, позволяющих наиболее эффективно использовать сырье и энергию; увеличение (до оптимума) единичной мощности агрегатов; интенсификация производственных процессов, их оптимизация и автоматизация; создание энерготехнологических процессов. Сочетание энергетики с технологией позволяет полнее использовать энергию химических превращений, экономить энергоресурсы, сырье и материалы и увеличивать производительность агрегатов. Примером такого производства служит крупнотоннажное производство аммиака по энерготехнологической схеме.

Основные направления безотходной и малоотходной технологий

При современном уровне развития науки и техники без потерь практически обойтись невозможно. По мере того, как будет совершенствоваться технология селективного разделения и взаимопревращения различных веществ, потери будут постоянно уменьшаться. Промышленное производство без материальных, бесполезно накапливаемых потерь и отходов уже существует в целых отраслях, однако доля его пока мала. Техническое перевооружение производств приостановилось. Вместе с тем мы обязаны заниматься проблемой безотходного и малоотходного производства, так как при нарастающих темпах накопления отходов население может оказаться в их окружении, дефиците питьевой воды, достаточно чистого воздуха и плодородных земель. Тем не менее современная технология достаточно развита, чтобы в целом ряде производств и отраслей промышленности приостановить рост отходов. В этом процессе государство должно взять на себя роль руководителя, в плановом порядке разработать и реализовать комплексную государственную программу внедрения безотходных производств и переработки скопившихся в Республике Казахстан отходов. Назовем основные имеющиеся направления и разработки безотходной и малоотходной технологии в отдельных отраслях промышленности.

1. *Энергетика*. В энергетике необходимо: шире использовать новые способы сжигания топлива, например, такие как сжигание в кипящем слое, которое способствует снижению содержания загрязняющих веществ в отходящих газах; внедрение разработок по очистке от оксидов серы и азота газовых выбросов; добиваться эксплуатации пылеочистного оборудования с максимально возможным КПД, при этом образующуюся золу эффективно использовать в качестве сырья при производстве строительных материалов и в других производствах.

2. *Горная промышленность*. В горной промышленности необходимо: внедрять разработанные технологии по полной утилизации отходов как при открытом, так и подземном способе добычи полезных ископаемых; шире применять геотехнологические методы разработки месторождений полезных ископаемых, стремясь при этом к извлечению на земную поверхность только целевых компонентов; использовать безотходные методы обогащения и переработки при-

родного сырья на месте его добычи; шире применять гидрометаллургические методы переработки руд.

3. Металлургия. В черной и цветной металлургии при создании новых предприятий и реконструкции действующих производств необходимо: внедрение безотходных и малоотходных технологических процессов, обеспечивающих экономное, рациональное использование рудного сырья, вовлечение в переработку газообразных, жидких и твердых отходов производства, снижение выбросов и сбросов вредных веществ с отходящими газами и сточными водами; при добыче и переработке руд черных и цветных металлов широкое внедрение использования многотоннажных отвальных твердых отходов горного и обогатительного производства в качестве строительных материалов, закладки выработанного пространства шахт, дорожных покрытий, стеновых блоков и т. д. вместо специально добываемых минеральных ресурсов; переработка в полном объеме всех доменных и ферросплавных шлаков, а также существенное увеличение масштабов переработки сталеплавильных шлаков и шлаков цветной металлургии; резкое сокращение расходов свежей воды и уменьшение сточных вод путем дальнейшего развития и внедрения безводных технологических процессов и бессточных систем водоснабжения; повышение эффективности существующих и вновь создаваемых процессов улавливания побочных компонентов из отходящих газов и сточных вод; широкое внедрение сухих способов очистки газов от пыли для всех видов металлургических производств и изыскание более совершенных способов очистки отходящих газов; на предприятиях цветной металлургии утилизация слабых (менее 3,5 % серы) серосодержащих газов переменного состава путем внедрения эффективного способа окисления сернистого ангидрида в нестационарном режиме двойного контактирования; ускорение внедрения ресурсосберегающих автогенных процессов, и в том числе плавки в жидкой ванне, что позволит не только интенсифицировать процесс переработки сырья, уменьшить расход энергоресурсов, но и значительно оздоровить воздушный бассейн в районе действия предприятий за счет резкого сокращения объема отходящих газов и получить высококонцентрированные серосодержащие газы, используемые в производстве серной кислоты и элементарной серы; разработка и широкое внедрение высокоэффектив-

ного очистного оборудования, а также аппаратов контроля разных параметров загрязненности окружающей среды; быстрейшая разработка и внедрение новых прогрессивных малоотходных и безотходных процессов, имея в виду бездоменный и бескоксовый процессы получения стали, порошковую металлургию, автогенные процессы в цветной металлургии и другие перспективные технологические процессы, направленные на уменьшение выбросов в окружающую среду; расширение применения микроэлектроники, АСУ, АСУ ТП в металлургии в целях экономии энергии и материалов, а также контроля образования отходов и их сокращения.

4. Химическая и нефтеперерабатывающая промышленность. В технологических процессах химической и нефтеперерабатывающей промышленности в более крупных масштабах необходимо использовать: окисление и восстановление с применением кислорода, азота и воздуха; электрохимические методы, мембранную технологию разделения газовых и жидкостных смесей; биотехнологию, включая производство биогаза из остатков органических продуктов, а также методы радиационной, ультрафиолетовой, электроимпульсной и плазменной интенсификации химических реакций.

5. Машиностроение. В машиностроении в области гальванического производства научно-исследовательскую деятельность и технические разработки следует направлять на водоочистку, переходить к замкнутым процессам рециркуляции воды и извлечению металлов из сточных вод; в области обработки металлов шире внедрять получение деталей из пресс-порошков.

6. Бумажная промышленность. Бумажной промышленности необходимо в первую очередь внедрять разработки по сокращению на единицу продукции расхода свежей воды, отдавая предпочтение созданию замкнутых и бессточных систем промышленного водоснабжения; максимально использовать экстрагирующие соединения, содержащиеся в древесном сырье для получения целевых продуктов; совершенствовать процессы по отбеливанию целлюлозы с помощью кислорода и озона; улучшать переработку отходов лесозаготовок биотехнологическими методами в целевые продукты; обеспечивать создание мощностей по переработке бумажных отходов, в том числе макулатуры.

Все вышеизложенные основные направления безотходной и малоотходной технологий взаимосвязаны с современным экологическим состоянием на территории РК, которое можно определить как критическое. Продолжается интенсивное загрязнение природной среды. Спад производства не повлек аналогичного снижения загрязнений, поскольку в экономически кризисных условиях предприятия стали экономить и на природоохранных затратах. Разрабатываемые с начала перестройки и частично реализуемые экологические государственные и региональные программы не способствуют улучшению в целом экологической обстановки, и с каждым годом на территории Республики Казахстан все больше регионов, городов и поселков становятся опасными для проживания населения. В РК за последние несколько десятилетий в условиях ускоренной индустриализации и химизации производства подчас внедрялись экологически грязные технологии. При этом недостаточно внимания уделялось условиям, в которых будет жить человек, т. е., каким воздухом будет дышать, какую воду будет пить, чем будет питаться, на какой земле жить. Однако эта проблема беспокоит не только казахстанцев, она актуальна и для населения других стран мира. Человечеству необходимо осознать, что ухудшение состояния окружающей среды является большей угрозой для нашего будущего, чем военная агрессия; что за ближайшие несколько десятилетий человечество способно ликвидировать нищету и голод, избавиться от социальных пороков, возродить культуру и восстановить памятники архитектуры лишь бы были деньги, а возродить разрушенную природу деньгами невозможно. Потребуются столетия, чтобы приостановить ее дальнейшее разрушение и отодвинуть приближение экологической катастрофы в мире. В данной работе рассмотрены принципы внедрения малоотходных и безотходных технологий как наиболее перспективные направления бережного природопользования и сохранения окружающей среды; их реализация и внедрение будут являться гарантом позитивного разрешения экологических проблем.

ГЛАВА 1. ОБРАЗОВАНИЕ И КЛАССИФИКАЦИЯ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

1.1. Источники образования вторичного сырья

Отходы производства, как сказано выше, являются фактором, воздействующим на окружающую природную среду и в конечном итоге отрицательно влияющим на качество жизни человека. Однако отходы, загрязняющие окружающую среду, не только могут быть использованы, но их применение в ряде случаев выгодно с экономической точки зрения.

Карл Маркс в третьем томе "Капитала" писал, что при крупномасштабном производстве "отходы получаются в столь значительных массах, что они сами становятся предметами торговли, а, следовательно, новыми элементами производства". Он рассматривал отходы в качестве нового сырья той же самой или другой отрасли промышленности. Их применение уменьшает затраты на сырье и экономит общественно полезный труд.

Использование отходов в качестве вторичных материальных ресурсов решает ряд важных хозяйственных задач, таких как экономия основного сырья, предотвращение загрязнения водоемов, почвы и воздушного бассейна, увеличение объемов производства деталей и изделий, производство новых для предприятия товаров.

Несмотря на это, вследствие различных, как правило, организационных и экономических причин в промышленности происходит накопление значительных масс отходов, прежде всего твердых, поскольку газообразные и жидкие выбрасываются в окружающую среду и распыляются в ней.

Основной причиной отставания РК от ведущих стран мира по показателям ресурсоемкости экономики является более низкий уровень развития производственной базы. Доля многих видов продукции, выпускаемой по прогрессивным ресурсосберегающим технологиям, составляет несколько процентов.

Негативное воздействие на ресурсоемкость экономики оказывает также широкое использование устаревшего оборудования.

Из-за преобладания материалоемких производств и несовершенства технологической базы значительная часть перерабатываемого сырья переходит в категорию отходов. Наибольшими удельными показателями образования отходов характеризуются те виды производства, которые связаны с добычей сырья и его первичной переработкой. Удельные показатели образования отходов в этих видах производства можно оценить в пределах от 30 до 95 % от добытого сырья (в отдельных случаях и более).

Высоки объемы образования отходов и при переработке природного сырья, в частности в химической промышленности при производстве минеральных удобрений, в черной и цветной металлургии, в топливно-энергетическом комплексе при сжигании углей. Так, образование фосфогипса в производстве экстракционной фосфорной кислоты составляет от 4,2 до 5,4 т/т кислоты; шлама при производстве борной кислоты – 2,7 т/т кислоты; пиритных огарков при производстве серной кислоты – 0,6–0,7 т/т кислоты; шлаков металлургических – от 30 кг до 3,2 т/т металлов и сплавов; золы и шлаков тепловых электростанций, работающих на каменном угле, – от 50 до 500 кг/т сжигаемого угля.

Отходы, образующиеся при механической обработке материалов (металла, дерева, пластиков), зависят от вида материала, формы заготовки, используемой технологии. Масштабы их образования характеризуются величинами от единиц до десятков процентов от количества обрабатываемого материала. Так, металлическая стружка при изготовлении деталей из проката черных металлов образуется в количестве 15 % от массы заготовок (в среднем), при обработке чугунных отливок 35 % от массы заготовки. Опилки при распиловке древесных материалов и изготовлении из них различной продукции образуются в количестве 7 – 18 % от объема или массы используемого сырья.

Отходы, образующиеся при переработке нефти, составляют от нескольких килограммов до 2,5 т/т перерабатываемой нефти или полученного из нее продукта.

Удельные показатели образования твердых бытовых отходов (ТБО) в жилищно-коммунальном хозяйстве оцениваются в среднем 350–450 кг на человека в год.

Средний уровень хозяйственного использования отходов составляет около 35 %. При этом большая часть используемых отходов (около 80 %, преимущественно в виде вскрышных пород и отходов обогащения) применяется для закладки выработанных пространств шахт и карьеров.

Высокий уровень ресурсоемкости и образования отходов свидетельствует о низкой эффективности использования сырья, материалов в экономике и о наличии значительных резервов их экономии. Для мобилизации этих резервов необходимо техническое перевооружение производственной базы в направлении расширения масштабов внедрения ресурсосберегающих технологий, а также наращивание мощностей по переработке отходов.

Последовательность образования и возможные пути утилизации отходов в промышленности показаны на схеме, приведенной на рис. 1.

Образование отходов происходит на всех стадиях движения сырья: от момента его добычи, когда оно еще является природным ресурсом, до завершения эксплуатации изготовленного из него изделия.

В общем объеме выбросов загрязняющих веществ в атмосферу от всех стационарных источников лидирует энергетика – 23,2 %. Следующие места занимают цветная и черная металлургия – соответственно 17,6 и 11,7 %, затем нефтедобывающая и нефтеперерабатывающая промышленность – соответственно 7,4 и 4,1 %. Наиболее крупными загрязнителями гидросферы являются жилищно-коммунальное хозяйство – 55,2 %, сельское хозяйство – 11,8 %, энергетика, деревообрабатывающая и химическая промышленность – 6,6; 5,6 и 5,6 % соответственно, металлургия – 4,8 %, машиностроение – 2,5 %, угольная промышленность 2,0 %.

Основными отраслями промышленности, где образуются токсичные отходы, являются металлургия, энергетика, химия и нефтехимия. Их суммарный вклад в общий объем отходов составляет почти 80 %. Номенклатура отходов настолько велика, что полный их перечень порой известен только узкому кругу специалистов предприятия.



Рис.1. Принципиальная схема образования отходов

Машиностроительный комплекс является крупнейшим промышленным образованием, включающим тяжелое, энергетическое, автомобильное, тракторное, сельскохозяйственное, химическое, нефтяное, строительное, дорожное, коммунальное машиностроение и другие отрасли промышленности. Предприятия машиностроения располагаются чаще всего в крупных городах, и их вредные выбросы в окружающую среду особенно неблагоприятно влияют на здоровье населения.

Машиностроение загрязняет водный бассейн сточными водами травильных и гальванических цехов. Со сточными водами сбрасывается значительное количество загрязняющих веществ: нефтепродуктов, сульфатов, хлоридов, цианидов, соединений азота, солей железа, меди, цинка, никеля, хрома, молибдена, фосфора, кадмия и других соединений.

Основными источниками загрязнения атмосферы на машиностроительных предприятиях являются литейное производство, цехи механической обработки, сварочные и окрасочные цехи. Выбросы

предприятий комплекса в атмосферу характеризуются присутствием в них оксида углерода, сернистого ангидрида, различных видов пыли и взвешенных веществ, оксидов азота, ксилола, толуола, ацетона, бензина, бутилацетата, аммиака, этилацетата, серной кислоты, бензола, соединений марганца, хрома, свинца и др. Значительна доля комплекса в выбросе в атмосферу шестивалентного хрома – одного из наиболее опасных загрязняющих веществ (137,9 т, или 43 % от выброса всей промышленностью).

Наибольшая часть отходов машиностроительных предприятий – металлолом. Это готовое вторичное сырье, переработка которого налажена либо на этих же заводах, если они обладают своим литейным производством, либо на металлургических или соседних машиностроительных предприятиях. Кроме металлолома в этих отраслях образуются отходы бумаги, древесины, минеральных масел, резины, пластмасс, а также шлам.

Машиностроение оказывает существенное влияние на состояние окружающей природной среды. Значительные объемы производства и определяющее положение в социальной жизни городов ставят предприятия машиностроительного комплекса в разряд приоритетных при комплексном решении природоохранных проблем.

Химическая и нефтехимическая промышленность вследствие большого разнообразия технологических процессов являются одними из самых трудных с точки зрения разрешения проблем образующихся отходов. Источниками вредных выбросов являются предприятия, на которых производятся кислоты, шины и резинотехнические изделия, фосфор, пластические массы, красители, моющие средства, минеральные удобрения и другая продукция, а также осуществляется крекинг нефти.

Основные твердые отходы на предприятиях химической промышленности – зола, шлам, бумага, металл, полимерные материалы. Отходы этой отрасли часто представляют опасность при их переработке, так как физически и химически не всегда стабильны, а многие из них и токсичны. Их переработка требует специальных технологий. На свалки вывозится большое количество фосфогипса, известковых, гипсовых и других твердых отходов.

В последние годы происходит некоторое снижение объемов вредных выбросов, адекватное спаду производства.

Пищевая промышленность загрязняет водоемы органическими веществами, сульфатами, фосфатами, нитратами, щелочами и кислотами. Около 60 % отходов предприятий пищевой промышленности составляют бумага, дерево, металлы, стекло и собственно пищевые отходы. Основными источниками образования вредных веществ, выбрасываемых в атмосферу, в отрасли являются: шелушители, нейтрализаторы, сепараторы, мучные силосы, технологические печи, фасовочные автоматы, табакорезательные машины, линии по производству парфюмерных изделий, мясоперерабатывающие заводы, заводы по производству растворимого кофе и цикория, предприятия по производству мясокостной муки и клеев на органической основе.

Состав отходов изменяется в зависимости от вида выпускаемой продукции, технологии обработки пищевых продуктов. Объемы образующихся отходов непостоянны и зависят от сезонных объемов переработки продуктов. Органическая природа пищевых продуктов, подверженных гниению, представляет опасность размножения насекомых и болезнетворных микробов, поэтому требует специальных мер защиты от них.

Предприятия *легкой промышленности* сбрасывают в открытые водоемы загрязненные сточные воды, которые содержат взвешенные: сульфаты, хлориды, соединения фосфора и азота, нитраты, поверхностно-активные вещества, железо, медь, цинк, никель, хром, свинец, фтор и другие вещества.

Основными источниками загрязнения атмосферы в отрасли являются электролизные ванны, места загрузки, выгрузки и пересыпки сырья, дробильно-мельничное оборудование, смесители, сушильные барабаны, трепальные агрегаты, шлифовальные станки, прядильные и чесальные машины, оборудование для окраски изделий, барабаны для специальной обработки пушно-меховых заготовок и изделий.

В выбросах предприятий легкой промышленности в основном присутствуют оксиды серы, азота, углерода, твердые вещества, бен-

зин, этилацетат, бутилацетат, аммиак, ацетон, бензол, толуол, сероводород, оксид ванадия (V) и другие вещества.

Деревообрабатывающая и целлюлозно-бумажная отрасли промышленности являются одними из самых водоемких отраслей экономики. Загрязненные сточные воды предприятий отрасли характеризуются наличием в них таких вредных соединений, как сульфаты, хлориды, нефтепродукты, фенолы, формальдегид, метанол, фурфурол, диметилсульфид, скипидар.

Наиболее характерными загрязняющими элементами, выбрасываемыми в атмосферу предприятиями отрасли, являются оксиды углерода, серы, азота, толуол, сероводород, ацетон, ксилол, бутилацетат, этилацетат, метилмеркаптан, формальдегид и др. В бумажной промышленности образуются отходы самой бумаги, шлам, пыль, металлы и другие вещества.

Другие отрасли экономики страны, в том числе транспорт, сельское хозяйство, строительство, также вносят существенный вклад в загрязнение окружающей среды. Поэтому задача уменьшения образования отходов, а также их утилизации является актуальной не только для промышленности, а для всего народного хозяйства страны.

Основными поставщиками вторичных сырьевых ресурсов, содержащих редкие, благородные и цветные металлы, являются: металлургическая, химическая, электро- и радиотехническая, авиационная и космическая промышленности, машино-и судостроение, предприятия военно-промышленного комплекса. Кроме того, значительное количество вторичного сырья поступает из сфер бытового и промышленного потребления.

Принципиальная схема образования промышленных отходов и вторичного сырья редких, благородных и цветных металлов в процессе переработки первичного природного сырья приведена на рис. 2.



Рис. 2. Схема образования вторичного сырья и отходов, содержащих редкие, цветные и благородные металлы: *отходы 1 – пыли, шламы, шлаки, кеки и съёмы, бракованные металлы, сплавы и соли, растворы, образовавшиеся в процессе производства; отходы 2 – стружки, опилки, высечка, обрезки, проволока, шлиф-порошки, травильные растворы; отходы 3 – стружка, опилки, бракованные узлы машин, приборов и механизмов*

На различных стадиях технологического процесса переработки природного сырья (руды) образуются промышленные отходы, которые в большинстве случаев являются вторичными сырьевыми ресурсами. Так, *отходы 1* в основном содержат металл и компоненты,

присутствующие в исходном сырье или введенные с реагентами в процессе его обогащения и переработки. Данные виды отходов не создают проблем при сортировке и утилизации, которая, как правило, осуществляется на том же предприятии.

Более сложными по составу являются *отходы 2* и особенно *отходы 3,* поскольку в их состав могут входить искусственные материалы, отсутствующие в природе, например, пластмасса, резина, бумага. Следует отметить, что отходы могут включать в значительных количествах конструкционные материалы (железо, никель, хром), а также провода (медь, алюминий) и припои (свинец, олово, цинк, серебро и др.). Переработка таких сырьевых источников *(отходы 3)* вызывает наибольшие трудности и требует создания новых, специальных технологий для обогащения и извлечения ценных компонентов.

Большие проблемы могут возникнуть при переработке отходов, получаемых из побывавших в эксплуатации различных промышленных или бытовых машин, аппаратов, приборов и т. п. Эти проблемы вызваны тем, что в процессе их эксплуатации может существенно изменяться вещественный и фазовый состав вторичного сырья (испарение, взаимная диффузия металлов и др.). Кроме того, в них может происходить накопление токсичных и взрывоопасных веществ. Не исключена также возможность загрязнения отходов продуктами смазки или окисления. Все это вызывает необходимость проведения дополнительных операций, особенно на стадии обогащения и первичной обработки.

Таким образом, в случае использования многокомпонентного вторичного сырья, как правило, разрабатывается несколько альтернативных технологий. В процессе опытно-промышленной проверки уточняются технологические показатели, на основе которых выбирается наилучший вариант технологии.

1.2. Классификация вторичного сырья

Большая номенклатура отходов, образующихся на предприятиях различных отраслей экономики, затрудняет их классификацию, учет, сбор и переработку. Вследствие многих причин в настоящее

время и у нас в стране, и за рубежом отсутствует общепринятая научная классификация твердых отходов промышленности, охватывающая все их многообразие. Существующие классификации отходов весьма многообразны, но односторонни, так как базируются на различных классификационных признаках: место образования отходов (отрасль промышленности); стадия производственного цикла; вид отхода; степень ущерба окружающей среде и здоровью человека; направление использования; эффективность использования; величина запаса и объемы образования; степень изученности и разработанности технологий утилизации.

Прежде всего различают отходы производства и потребления.

Отходы производства – это остатки сырья, материалов и полуфабрикатов, образующиеся в процессе производства продукции, которые частично или полностью утратили свои качества и не соответствуют стандартам. Эти остатки после предварительной обработки, а иногда и без нее, могут быть использованы в сфере производства или потребления, в частности для производства побочных продуктов.

Побочные продукты образуются наряду с основными продуктами производства, но не являются целью производственного процесса. Они в большинстве случаев бывают товарными, на них имеются ГОСТы, ТУ, их производство планируется предприятием.

Производственные отходы являются следствием несовершенства технологических процессов, неудовлетворительно организованного производства, а также несовершенного экономического механизма. К ним относят: отходы, образующиеся при механической и физико-химической переработке сырья и материалов; отходы, образующиеся при добыче и обогащении полезных ископаемых; вещества, улавливаемые при очистке отходящих технологических газов и сточных вод.

Отходы потребления – различные бывшие в употреблении изделия и вещества, восстановление которых экономически нецелесообразно. Например, изношенные или морально устаревшие машины, изделия производственного назначения (отходы производственного потребления), а также пришедшие в негодность или

устаревшие изделия домашнего обихода и личного потребления (отходы бытового потребления).

Совокупность отходов производства и потребления, которые могут быть использованы в качестве сырья для выпуска полезной продукции, называется *вторичными материальными ресурсами (ВМР)*.

Исходя из возможностей использования ВМР, их можно подразделить на реальные и потенциальные ресурсы. К реальным следует отнести ВМР, для использования которых созданы эффективные методы и мощности для переработки, а также обеспечен рынок сбыта; к потенциальным – все виды ВМР, не входящие в группу реальных. К потенциальным ВМР относятся также побочные продукты, которые в настоящее время используются недостаточно полно и представляют собой резерв материальных ресурсов для промышленности.

Ресурсы вторичного сырья – количественное выражение объемов конкретных видов вторичного сырья. В эти объемы не входят те отходы производства, которые используют без доработки в источниках их образования и включают во внутрипроизводственный баланс сырья.

Заготовкой вторичного сырья, т. е. его сбором, закупкой, предварительной обработкой и концентрацией, занимаются специализированные заготовительные организации.

По способу использования отходов в качестве вторичного сырья отходы можно разделить на четыре группы:

• отходы как вторичное сырье, используемое в качестве добавки или полностью взамен первичного сырья и материалов (отдельные виды отходов пластмасс и металлов, макулатуры, строительных материалов и др.);

• отходы как исходный продукт для производства вторичного сырья, предназначенного для использования частично или полностью взамен первичного сырья (например, производство регенерата из изношенных шин с целью его использования в качестве сырьевой добавки в шинном производстве взамен каучука; гранулята из отходов отработанных изделий из термопластов взамен первичного полимерного сырья; макулатурной массы из от-

ходов бумаги и картона для использования вместо целлюлозы в производстве бумаги и картона);

• отходы как сырье или материалы, которые могут быть использованы в другом технологическом цикле (например, активные угли, отработавшие свой ресурс в качестве адсорбентов в производстве винилхлорида могут быть использованы для очистки газов от ртути);

• отходы как сырье или материалы, характеризующиеся принципиально новыми свойствами, отсутствующими у первичного сырья (например, зола тепловых электростанций может быть использована в ряде случаев в производстве строительных материалов в качестве вяжущего вместо цемента).

Отходы классифицируют по отраслям промышленности (отходы химической, металлургической, электротехнической и других отраслей) и по видам производств (отходы сернокислотного, автосборочного, подшипникового производств и др.).

Все промышленные отходы можно разделить на два вида: *нетоксичные и токсичные.* В своей основной массе твердые отходы нетоксичны. Примерами токсичных отходов могут служить шламы гальванических цехов и травильных ванн.

Отходы можно также классифицировать на *металлические* и *неметаллические,* а также *комбинированные.* Неметаллические отходы подразделяются на химически инертные (отвалы породы, зола и т. д.) и химически активные (резина, пластмассы и т. д.). К числу комбинированных отходов относится всевозможный промышленный и строительный мусор.

Отходы можно разбить на две группы – основные и побочные.

Основными являются отходы материалов, использованных непосредственно для изготовления товарной продукции. Это металлические, металлсодержащие (окалина, шламы, шлаки и пр.) и неметаллические (древесина, пластмассы, резина, клеи, текстиль, стекло и др.) отходы.

К *побочным* относятся отходы технологических материалов и веществ, использованных или образующихся при проведении технологических процессов. Побочные отходы могут быть *твердыми* (зола, абразивы, огнеупоры), *жидкими* (смазочно-охлаждающие

жидкости, минеральные масла и другие нефтепродукты, отходы гальванопроизводства) и *газообразными* (отходящие газы).

Широко используется классификация отходов по степени их опасного воздействия на человека и окружающую среду. Так, в странах ЕЭС установлено 14 категорий опасности отходов для здоровья человека и риска для окружающей среды: 1 – взрывоопасные; 2 – оксиданты; 3А – отходы с высокой степенью воспламеняемости; 3В – воспламеняемые; 4 – раздражающие; 5 – вредные; 6 – токсичные; 7 – канцерогенные; 8 – коррозионно-активные; 9 – инфекционные; 10 – тератогенные (повреждающие зародыши – эмбрионотоксичные); 11 – мутагенные (вызывающие наследственные изменения); 12 – выделяющие при контакте с водой токсичные газы; 13 – выделяющие опасные вещества; 14 – экотоксичные.

Все промышленные отходы делятся на четыре класса опасности: первый – чрезвычайно опасные, второй – высокоопасные, третий – умеренно опасные, четвертый – малоопасные.

Наличие в отходах ртути, хромовокислого калия, треххлористой сурьмы (VI), оксида мышьяка и других высокотоксичных веществ требует отнесения их к первому классу опасности.

Наличие в отходах хлористой меди, хлористого никеля, оксида сурьмы, азотнокислого свинца и других относит их ко второму классу опасности.

Наличие в отходах сернокислой меди, оксида свинца, щавелевокислой меди, четыреххлористого углерода требует отнесения их к третьему классу опасности.

В соответствии с Временным классификатором токсичных промышленных отходов и методическими рекомендациями по определению токсичности промышленных отходов (1987 г.) отходы также делятся на четыре класса опасности:

- к отходам 1-го класса опасности относятся цианиды, ртуть, оксиды меди, хрома, кадмия, никеля, других тяжелых металлов, пятисернистый фосфор, хлорорганические соединения, бензапирен, инсектициды, а также отходы, содержащие эти компоненты в значительных концентрациях;

- ко 2-му классу опасности относятся мышьяк, нефтепродукты, спирты, смолы, серная кислота, фенол, толуол и отходы, содержащие эти компоненты в значительных концентрациях;

- к 3-му и 4-му классам опасности относятся отходы, содержащие те же опасные вещества 1-го и 2-го классов опасности в небольших концентрациях, а также шлаки и другие отходы.

По физическому состоянию отходы делятся на твердые, жидкие и газообразные. По источнику возникновения отходы подразделяются на бытовые, промышленные и сельскохозяйственные. По составу можно разделить отходы на органические и неорганические. Особую группу составляют энергетические отходы: тепло, шум, радиация, электромагнитное, ультрафиолетовое излучение и т. п.

Согласно систематической классификации промышленных отходов, все виды отходов делятся на 13 групп:

1. Гальванические и другие шламы, содержащие отходы реагентов и химреактивов, хром, никель, кобальт, цинк, свинец, кислые и щелочные отходы химических производств, вещества неорганического характера.

2. Канализационные, водопроводные и нефтесодержащие осадки промышленных сточных вод, образующиеся на очистных сооружениях производственных зон.

3. Нефтеотходы, легковоспламеняющиеся жидкости (ЛВЖ), смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ), кубовые остатки, отходы лакокрасочной промышленности.

4. Отходы пластмасс, полимеров, синтетических волокон, нетканых синтетических материалов и композиций на их основе.

5. Отходы резинотехнических изделий, шины и т. п.

6. Древесные отходы.

7. Отходы бумаги.

8. Отходы черных и цветных металлов и легированных сталей.

9. Шлаки, зола, пыль (кроме металлической).

10. Пищевые отходы (отходы пищевой, мясомолочной и других отраслей промышленности).

11. Отходы легкой промышленности.

12. Стеклоотходы.

13. Отходы стройиндустрии.

Классификация промышленных отходов по видам:

1. Осадки очистных сооружений и шламы.
2. Отходы кожевенные.
3. Нефть и нефтепродукты.
4. Строительные отходы.
5. Щелочи.
6. Бумажные отходы.
7. Металлы.
8. Легковоспламеняющиеся жидкости.
9. Лакокрасочные материалы.
10. Резина и резинотехнические изделия.
11. Текстильные отходы.
12. Пластмассы.
13. Отходы пищевые.
14. Кислоты.
15. Зола, шлаки, горелая земля.
16. Древесные отходы.

Для правильной организации сбора, хранения, обезвреживания, обогащения и переработки вторичного сырья его необходимо классифицировать. По принятой классификации все промышленные и бытовые вторичные сырьевые ресурсы делятся на три большие группы: 1 – твердые; 2 – жидкие; 3 – газообразные.

Твердые виды вторичного сырья. На вторичное сырье, содержащее цветные металлы, разработан Государственный стандарт, где указаны требования: физические признаки, химический состав, качество, габариты, засоренность и др. В соответствии с этими требованиями проводится заготовка, оценка и передача вторичного сырья потребителю.

По физическим признакам твёрдые виды вторичного сырья подразделяются на четыре основных класса: А – лом и кусковой материал; Б – стружка и проволока; В – порошкообразные и пастообразные материалы; Г – прочие материалы. Кроме указанных классов для наиболее распространенных видов вторичного сырья существуют специальные классы: АЛ – лом и отходы свинцовых аккуму-

ляторов; АК – лом и отходы луженых изделий; 3 – обрезки, высечка и другие отходы, содержащие титан; Ж – отходы кабельной промышленности; Н – отработанные катализаторы; Е – ртутьсодержащие отходы; К – лом щелочных аккумуляторов и другие классы.

По химическому составу твёрдое вторичное сырье делится на группы и марки. Группы характеризуют состав вторичного сырья, а их номера – содержание основного компонента. Таким образом, чем больше номер группы, тем ниже содержание основного компонента и сложнее химический состав. Так, например, в классе А к первой группе относится черновой вольфрам, содержащий 96–98 % W, ко второй группе - сплав вольфрама с рением (90 %) W), а к третьей – отходы твердых сплавов, содержащие до 40 % W. Следует отметить, что число групп для различных металлов может существенно отличаться. Например, медь и ее сплавы разделены на 13 групп, а цинк и его сплавы – на 3.

Марки указывают на состав вторичного сырья. Например, ВР–10 указывает, что это сплав вольфрама с рением (10 % Re); ВНЖ – сплав состава (% по массе): 90 W, 6 Ni, 4 Fe и т. п.

Кроме классов, групп и марок вторичное сырьё подразделяют на три сорта:

Первый сорт – сырьё может быть подвергнуто переработке непосредственно без специальной обработки и обогащения;

Второй сорт – сырьё имеет засоренность неметаллическими материалами и черным металлом (до 10 %) и требует механического измельчения, а иногда и травления;

Третий сорт – сырьё характеризуется наличием черных металлов и высокой засоренностью. Такое сырьё обязательно подвергается предварительной обработке.

Жидкие виды вторичного сырья. Вторичные сырьевые материалы данного вида подразделяются на токсичные и нетоксичные, содержащее и не содержащее органические соединения, а также кислые, щелочные или нейтральные. Кроме того, жидкие отходы классифицируют по содержанию в них ценных компонентов: А – богатые травильные растворы; Б – растворы отработанных электролитов; В – промывные и сточные воды; Г – маточные растворы.

В зависимости от вида жидкого сырья выбирается соответствующая технологическая схема обезвреживания, обогащения и переработки.

Газообразное вторичное сырьё. Промышленные газообразные отходы **(ПГО)** делятся на токсичные и нетоксичные. В свою очередь токсичные газообразные отходы подразделяются на две группы:

- ПГОт – содержащие токсичные вещества в виде твердых частичек, пыли;

- ПГОг – содержащие токсичные вещества в виде паров и газов.

Кроме этого, **ПГОт** делятся на отходы, содержащие пылевидные твердые вещества неорганического **(ПГОтн)** происхождения (например, асбест, соли минеральных кислот), и отходы, содержащие пылевидные вещества органического **(ПГОто)** происхождения. Аналогично подразделяются и **ПГОг,** а именно:

а) ПГОгн – содержащие токсичные газообразные вещества неорганического происхождения

б) ПГОго – содержащие токсичные газообразные вещества органического происхождения. Последние могут содержать соединения, в состав которых входят фосфор, сера, азот и галогены.

Данная классификация позволяет оценить экологические особенности различных видов вторичного сырья и выбрать технологию их обезвреживания и последующей переработки. Однако для многих видов вторичного сырья, включающего редкие и благородные металлы, государственный стандарт отсутствует. На них имеются только отраслевые стандарты **(ОСТ)** или технические условия (**ТУ**), которые и служат критерием оценки при выборе технологических схем обогащения и переработки.

Учитывая многообразие видов вторичного сырья, содержащего редкие и благородные металлы, и отсутствие единой классификации, могут быть рекомендованы следующие варианты его классификации:

1. По физическим и физико-химическим характеристикам:

а – твердое компактное однородное **(ТКО):** металлы, сплавы, соединения;

б – твердое компактное неоднородное **(ТКН):** совокупность черных, цветных и редких металлов, металлическое сырье с неметаллическими включениями;

в – твердое сыпучее **(ТС):** порошки, гранулы, пыли, возгоны;

г – жидкое концентрированное **(ЖК):** травильные растворы, отработанные электролиты, маточные растворы, дезактивированные жидкие катализаторы;

д – жидкое разбавленное **(ЖР):** промывные и сбросные воды;

е – смешанное **(С):** суспензии, илы, пасты, кеки.

2. По отраслям образования вторичного сырья:

а – цветная металлургия (**ЦМ**): некондиционные металлы, сплавы, соли, шлаки, шламы, кеки, пыли, лом металлургического оборудования и др.;

б – химическая промышленность (**ХП**): катализаторы, шламы, кеки, пыли, растворы, лом химических реакторов и другой аппаратуры;

в – электронная промышленность (**ЭП**): некондиционные полупроводниковые материалы, бракованные изделия и отходы их производства (шлифпорошки, обрезь, сколы, травильные растворы);

г – машиностроение (**М**): твёрдые отходы - литники, стружка, опилки, высечка, припои, шлифпорошки, подшипники, флюсы, гальванические растворы и шламы;

д – радио- и электротехническая промышленность **(РЭП):** бракованные радиодетали, платы на полимерной и керамической основе, контакты, разъемы, провода, припои, элементы питания;

е – оборонная промышленность **(ОП**): некондиционное электронное и радиотехническое оборудование, аккумуляторы, корпуса и детали военной техники (самолеты, ракеты, корабли и т. п.);

ж – атомная энергетика **(АЭ**): бракованные и отработанные изделия (регулирующие стержни, конструкционные элементы реакторов, оболочки тепловыделяющих элементов и др.).

3. По содержанию ценного компонента:

а – богатое сырье (10–90 % редких металлов);

б – бедное сырье (1–10 % редких элементов).

4. По материалу основы:

а – металлическая;

б – керамическая;

в – углеродная;

г – органическая;

д – смешанная (металл – керамика – пластмасса).

Необходимо отметить, что во вторичном сырье могут присутствовать горючие, взрывоопасные, ядовитые и радиоактивные вещества. Особенно это относится к вторичным сырьевым материалам, поступающим из химической, нефтехимической, оборонной промышленности и атомной энергетики.

Большое число видов отходов металлов и разнообразие технологий их переработки как вторичного сырья определяют необходимость четкой их классификации.

Классификация отходов *черных металлов* возможна по следующим признакам:

- сферам образования лома в процессе кругооборота металла в экономике;

- характеристикам лома с точки зрения необходимости его подготовки;

- направлениям использования лома в металлургическом производстве.

Наибольшее распространение получила классификация в зависимости от характеристик лома, определяющих возможности и направления его подготовки к переработке (исходное состояние, степень однородности, вещественный и химический составы, размеры, масса и форма куска и др.).

Поскольку количество марок металлов с различным химическим составом постоянно растет, то появляется необходимость все более глубокой классификации отходов, которая позволяет рассортировать их с целью наиболее полноценного использования.

Отходы черных металлов в зависимости от содержания углерода подразделяются на два класса: стальной лом и отходы стали, а также чугунный лом и отходы чугуна. Стальные отходы содержат менее 2 % углерода, а чугунные – более 2 % углерода. Кроме того, существуют внеклассовые отходы с неопределенным содержанием углерода.

Внутри этих классов отходы в зависимости от наличия легирующих элементов подразделяются на *углеродистые* и *легированные.*

По показателям качества отходы черных металлов подразделяются на 25 видов. Наконец, по содержанию легирующих элементов отходы делятся на 67 групп, в том числе 61 группа лома и отходов легированных сталей (группы Б1 – Б61) и 6 групп лома и отходов легированных чугунов (группы Б62 – Б67). Помимо этого есть группа легированных сталей, которые по своему химическому составу не относятся ни к одной из упомянутых 67 групп.

Стандартом регламентируется товарный вид отходов (брикеты, пакеты, шихтовые слитки, стружка, лом и т. д.), максимально допустимые габариты и масса кусков, брикетов и пакетов, а также ограничивается содержание посторонних безвредных примесей (для разных видов – различное, но не более 5 %).

К качеству лома предъявляются высокие требования, обусловленные способом последующего переплава металла. При выплавке стали в мартеновских печах наиболее важна физическая характеристика лома, так как продолжительность загрузки и плавления, от которых зависит производительность мартеновских печей, определяется размерами и насыпной плотностью металлолома.

При переплаве лома в кислородных конвертерах и дуговых печах эти характеристики лома не имеют существенного значения, так как печи более удобны для загрузки. Производительность таких печей больше зависит от химической однородности лома и близости по составу к выплавляемым маркам стали.

Литейное производство предъявляет высокие требования и к габаритам, и к химическому составу лома. Низкокачественный лом используется только в доменном производстве.

Металлолом для сталеплавильного производства должен иметь насыпную плотность не менее 1300–1500 кг/м^3. Тяжеловесный металлолом в зависимости от интенсивности продувки печи должен иметь толщину кусков не более 250–350 мм, размеры пакетов не должны превышать 1050х750х2000 мм, а масса их не должна быть менее 40 кг. Конвертерный способ не допускает переплава стружки из-за ее высокого угара.

В дуговых электропечах может переплавляться металлолом в виде пакетов размерами не более 500х500х600 мм с насыпной

плотностью не менее 2500 кг/м^3. Дробленый лом должен иметь насыпную плотность не менее 800–900 кг/м^3.

Независимо от способа переплава лом черных металлов не должен содержать цветных металлов. Даже небольшое количество примесей может сделать металлолом непригодным для дальнейшего использования. Так, при содержании меди 0,02 % ценность стального лома в США ниже стоимости транспортировки. Рост цены на металлолом при увеличении содержания меди более 9 % связан уже с более высокой ценой на медь по сравнению с железом и экономической целесообразностью ее извлечения при таком содержании.

Классификация отходов цветных металлов проводится по физическим, химическим свойствам и качеству. Отходы цветных металлов и сплавов делят на классы, группы и сорта. Отходы цветных металлов подразделяются на 15 классов. Класс объединяет отходы по физическим признакам. В зависимости от химического состава классы делятся на группы. Группа объединяет отходы по химическим признакам. Для различных видов металла количество групп различно; каждая первая группа представляет собой технически чистый металл, а каждая последняя – низкокачественные отходы.

Группы подразделяются на сорта, характеризующие качественные признаки лома и отходов: содержание металла, степень разделки, габариты, засоренность.

Масса пакетов, пачек или стопок отходов цветных металлов не должна превышать: для алюминия и алюминиевых сплавов 150 кг, для металлов и сплавов других видов – 250 кг. Масса отдельных кусков для всех металлов и сплавов должна быть не более 100 кг, размеры – не более 600х600х1500 мм.

Отходы цветных металлов, не отвечающие требованиям к сортам основных групп, но направляемые на переработку, относятся к низкокачественным. Максимальные размеры отдельных кусков низкокачественных отходов не должны превышать 1000х1000х2000 мм.

В настоящее время 95 % заготавливаемых отходов цветных металлов составляют алюминий, медь, свинец, цинк и их сплавы.

Остальная часть заготавливаемых лома и отходов представлена титаном, никелем, магнием, оловом, вольфрамом, кадмием, кобальтом, молибденом, ртутью или их сплавами.

Эффективность использования вторичных металлов связана с их подготовкой и переработкой. Для получения качественных металлов и сплавов они должны быть подвергнуты первичной обработке, под которой понимается совокупность процессов сортировки, разделки, пиротехнического контроля (для лома цветных металлов) и приведения лома и отходов к соответствующим массе и размерам.

Приказом Министра охраны окружающей среды Республики Казахстан № 169-п от 31 мая 2007 г. утвержден Классификатор отходов (Приложение 1).

Предлагаемый в настоящее время Проект классификатора отходов производства и потребления РК (на 09.11.09 г.) содержит 1-й раздел: «Классификатор отходов (продуктов) металлургической промышленности», включающий подразделы (Таблица 1):

Таблица 1

№ п/п	Наименование отхода
1.1	Отходы обогащения
1.2	Вскрышные и вмещающие породы
1.3	Шлаки
1.4	Кеки
1.5	Клинкер
1.6	Пиритные огарки
1.7	Огарки
1.8	Шламы
1.9	Пыль
1.10	Катализаторы
1.11	Строительный и бытовой мусор
1.12	Растворители, сточные воды, отработанные жидкости
1.13	Фусы и смолки
1.14	Полимеры
1.15	Ртутьсодержащие отходы
1.16	Зола и золошлаки

Продолжение табл.1

№ п/п	Наименование отхода
1.17	Отходы, загрязненные нефтепродуктами
1.18	Отработанные масла
1.19	Смазывающе-охлаждающие жидкости
1.20	Отходы аккумуляторов
1.21	Электролит
1.22	Бумажные отходы
1.23	Металлолом
1.24	Отходы кабеля
1.25	Резинотехнические изделия
1.26	Древесные отходы
1.27	Отходы фильтроматериалов
1.28	Отходы стекла
1.29	Отходы абразивных и шлифовальных кругов
1.30	Адсорбенты
1.31	Отходы ветоши
1.32	Огарки электродов
1.33	Отходы оргтехники
1.34	Химические реактивы
1.35	Отходы литейного производства
1.36	Асбестсодержащие отходы
1.37	Формовочные смеси
1.38	Прочие отходы производства
1.39	Лакокрасочные материалы

Предлагаемый вариант международного классификатора отходов производства и потребления включает следующие разделы и подразделы (табл. 2), касающиеся металлсодержащих отходов:

Таблица 2

Шифр	Наименование отхода
01	Отходы, образуемые при разведке, разработке недр и разработке открытых карьеров, а также отходы, образуемые при физической и химической обработке минерального сырья
01.01	Отходы добычи минерального сырья
01.01.01	Отходы добычи металлсодержащего минерального сырья
01.01.02	Отходы добычи неметаллсодержащего минерального сырья
01.03	Отходы, образуемые при физической и химической обработке металлсодержащего минерального сырья
01.03.04	Цианистые (кислотные) хвосты обогащения от переработки сульфидных руд
01.03.05	Другие хвосты обогащения, содержащие опасные вещества
01.03.06	Хвосты обогащения, не обозначенные в категории 01.03.04 и 01.03.05
01.03.07	Другие отходы, содержащие опасные вещества от физической и химической обработки металлсодержащих минералов
01.03.08	Отходы в виде пыли или пудры, не упомянутые в 01.03.07
01.03.09	Красный шлам производства глинозема, не упомянутый в 01.03.07
01.03.99	Неклассифицированные отходы (другие отходы, которые не классифицированы каким-либо образом)
01.04	Отходы, образуемые при физической и химической обработке неметаллсодержащего минерального сырья
01.04.07	Отходы, содержащие опасные вещества при физической и химической обработке неметаллсодержащего минерального сырья
01.04.08	Отходы при производстве щебня и отходы дробления скальных пород, не упомянутые в 01.04.07
01.04.10	Отходы в виде пыли или пудры, не упомянутые в 01.04.07

Продолжение табл. 2

Шифр	Наименование отхода
01.04.11	Отходы при добыче поташа и каменной соли, не упомянутые в 01.04.07
01.04.12	Хвосты и другие отходы при отмывке и очистке минералов, не упомянутые в 01.04.07 г. и 01.04.11 г.
01.04.13	Отходы от резки и распилки камней, не упомянутые в 01.04.07 г.
01.04.99	Неклассифицированные отходы (по данному разделу)
01.05	Буровые растворы и другие отходы бурения
01.05.04	Буровые растворы и другие отходы бурения
01.05.05	Нефтесодержащие буровые растворы и другие отходы бурения
01.05.06	Буровые растворы и другие отходы бурения, содержащие опасные вещества
01.05.07	Баритсодержащие буровые растворы и другие отходы бурения, не упомянутые в 01.05.05 г. и 01.05.06 г.
01.05.08	Хлоридсодержащие буровые растворы и другие отходы бурения, не упомянутые в 01.05.05 г. и 01.05.06 г.
01.05.99	Неклассифицированные буровые растворы и другие отходы бурения

Контрольные вопросы:

1. Перечислите основные источники образования вторичного сырья.
2. Опишите схему образования вторичного сырья и отходов.
3. Опишите схему образования вторичного сырья и отходов, содержащих редкие, цветные и благородные металлы.
4. Перечислите ресурсы вторичного сырья.
5. Классификация по способу использования отходов в качестве вторичного сырья.
6. Дайте определение основным и побочным отходам.
7. Классификация вторичного сырья по степени его опасности, классы опасности.
8. Перечислите твердые виды вторичного сырья.
9. Перечислите жидкие виды вторичного сырья.

10. Газообразное вторичное сырье.

11. Классификация вторичного сырья по физическим и физико-химическим характеристикам.

12. Классификация вторичного сырья по отраслям образования вторичного сырья.

13. Классификация вторичного сырья по содержанию ценного компонента и по материалу основы.

14. Классификация вторичного сырья, содержащего черные металлы.

15. Классификация вторичного сырья, содержащего цветные металлы.

16. Действующий в Республике Казахстан Классификатор отходов и предлагаемый Проект Классификатора отходов производства и потребления РК.

17. Перечислите основные подразделы раздела 1 «Классификатор отходов (продуктов) металлургической промышленности».

ГЛАВА 2. ТРАНСПОРТИРОВАНИЕ И ОБОГАЩЕНИЕ ВТОРИЧНОГО МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

2.1. Транспортирование вторичного металлсодержащего сырья

Промышленная переработка отходов предполагает наличие регламентированной системы сбора и доставки отходов к месту переработки, которая включает следующие технологические операции:

- накопление отходов в контейнерах (цистернах);
- транспортирование контейнеров с отходами;
- разгрузку контейнеров;
- чистку контейнеров;
- доставку чистых контейнеров к месту образования отходов.

Здесь не рассматриваются проблемы контроля за транспортировкой отходов, которая носит не технический, а скорее социально-экономический и правовой характер. Тем не менее, эта проблема стоит достаточно остро перед региональными органами власти, так как вследствие недостаточной экологической культуры и безответственности очень часто транспортники, стремясь снизить себестоимость перевозок, сбрасывают отходы вне полигонов или мест их утилизации, нанося тем самым колоссальный ущерб окружающей среде. На наш взгляд, совершенно необходимо жесткое регулирование транспортировки отходов путем лицензирования и контроля фирм, занятых этой деятельностью.

Для транспортирования промышленных отходов используют трубопроводный, конвейерный, канатно-подвесной, автомобильный, железнодорожный и водный транспорт.

Расходы на транспортирование отходов составляют значительную часть их стоимости, поэтому важнейшим фактором, определяющим выбор типа транспорта для перемещения отходов, является экономический.

На выбор типа и грузоподъемности транспортных средств для перевозки отходов влияет маршрут транспортировки и удаленность пункта сбора от места образования отходов.

В ряде случаев отходы транспортируются к месту их переработки не сразу, а через промежуточные станции, где происходят их накопление и первичная обработка.

Цель промежуточных станций – снизить транспортные расходы на перевозку отходов, так как на них осуществляется сортировка, уплотнение и брикетирование отходов.

2.1.1. Трубопроводный транспорт для перемещения отходов

На крупных промышленных предприятиях довольно часто отходы перемещаются с помощью трубопроводного транспорта.

Транспортирование жидких, газообразных или твердых материалов по трубопроводам отличается следующими преимуществами:

- отсутствием потерь при транспортировке отходов;
- отсутствием выделения токсичных веществ;
- низкими капитальными затратами;
- низкими эксплуатационными затратами;
- возможностью пространственного размещения транспортных сетей;
- возможностью автоматизации процесса транспортировки отходов.

Трубопроводный транспорт за пределами предприятий для транспортирования твердых отходов применяется редко, так как неконкурентен с другими видами транспорта. Перемещение различных сыпучих материалов и твердых тел по трубопроводам осуществляется потоками жидкости или газа за счет передачи им энергии несущей среды. В качестве жидкой несущей среды, как правило, используют воду, а в качестве газообразной – воздух. Более 30 % общего количества перемещаемых на предприятиях сыпучих материалов транспортируется таким способом; при этом обеспечивается непрерывная подача материалов на значительные расстояния по сложной пространственной схеме. Трудоемкие вспомогательные процессы при таком перемещении отходов механизированы. Часто транспортирование экономически целесообразно сочетать с техноло-

гическими операциями (затвердеванием, грануляцией, выщелачиванием, увлажнением, сушкой, сорбцией и др.).

Установки гидротранспорта состоят из следующих систем: устройства для ввода в транспортирующий поток сыпучих материалов или твердых тел, трубопровода с арматурой или желоба, устройства для отделения твердых частиц от несущей среды. Основные элементы этих систем (а также систем наружной канализации) – асбестоцементные, бетонные, железобетонные, пластмассовые, чугунные, стальные, стеклянные или керамические трубы и каналы. Материал для изготовления труб выбирают исходя из свойств транспортируемой среды и условий ее перемещения с учетом специфики укладки трубопровода (например, в грунте). При выборе элементов трубопроводного транспорта особое внимание уделяют гидравлическому сопротивлению трубопровода при заданной пропускной способности. Выбор толщины стенки канализационных труб определяется прочностью конструкционных материалов.

Формы сечений труб и каналов (особенно для сетей наружной канализации сточных вод и транспортирования газов) весьма разнообразны, что обусловлено содержанием взвешенных веществ в газовом или жидкостном потоке, а также видом конструкционного материала, способами термоизоляции и защиты от коррозии. Основные детали (прямые участки, отводы, тройники, крестовины и др.) газопроводов, вентиляционных систем, а также запорные устройства к ним нормализованы. Способы соединения труб зависят от материалов, из которых они изготовлены. Соединения стальных труб могут быть сварными, фланцевыми, клеевыми и резьбовыми; они могут быть фасонными – в виде колен, отводов, угольников, тройников, крестов. Тонкостенные металлические вентиляционные трубы могут иметь фальцевые соединения.

При выборе трубопроводной арматуры руководствуются условным давлением P_y и условным диаметром D_y (номинальный диаметр отверстий для прохода среды). Любые детали трубопроводов и арматуры с одним и тем же условным диаметром D_y при одном и том же значении P_y имеют одинаковые присоединительные размеры.

Для регулирования расхода жидких и газовых сред используют различные виды запорной арматуры: краны, вентили и задвиж-

ки. Краны применяют для жидкостей со взвешенными веществами и кристаллами. Они быстро открываются и закрываются, но малопригодны для регулирования объема подачи отходов. Вентили непригодны для загрязненных жидкостей, но их целесообразно использовать для регулирования расхода потока. Задвижки устанавливают на трубопроводах больших диаметров, их гидравлическое сопротивление невелико, ими также удобно регулировать поток. Однако задвижки дороги имеют большую высоту и малопригодны для транспортирования жидкостей со взвешенными частицами. Вместо задвижек для регулирования перемещения сточных вод, содержащих твердые частицы, следует применять поворотные дисковые затворы с уплотнением резиновым кольцом. Установки гидротранспорта делятся на самотечные (безнапорные), с естественным напором и с искусственно создаваемым напором. Основными транспортирующими машинами являются насосы, компрессоры, газодувки (вентиляторы).

На установках гидротранспорта материалы перемещаются по желобам или трубам. В первом случае движение пульпы (смеси дисперсных материалов с водой) происходит самотеком по наклонному желобу; движение пульпы в трубах также может происходить самотеком или под напором, создаваемым насосом. Основным механическим оборудованием гидротранспортных установок являются загрузочные устройства и насосы. Для загрузки отходов в транспортирующий водный поток используются камерные и бескамерные питатели. Первые работают периодически, и для обеспечения непрерывности потока устанавливают два камерных питателя. Бескамерные питатели осуществляют непрерывную подачу материала в поток, но расходуют больше энергии и имеют меньшую долговечность.

Для перемещения пульпы используют главным образом центробежные насосы; неабразивные мелкодисперсные грузы можно транспортировать с помощью поршневых насосов, способных создавать более высокие давления пульпы. Однако повышенный износ и пульсирующее давление, которое они создают, делают их использование неэффективным. Важными особенностями насосов для гидротранспорта пульпы являются их способность переме-

щать крупные куски материалов (до 100 мм) и большая износостойкость деталей (для их изготовления применяют специальные материалы и технологии).

Для транспортирования сточных вод к очистным сооружениям, если они не поступают самотеком, используют центробежные насосы марок Ф, ФВ, ФГ, НФ, НФВ (Н – насос, Ф – фекальный, В – вертикальный, Г – горизонтальный). В системах гидротранспорта применяют также насосы марок НП, КНП, КНШ, Гр, Р и др. (П – песковый, К – кислотный, Ш – шламовый, Гр – грунтовый, Р – условное обозначение землесосов).

Наибольший расход и давление пульпы обеспечивают грунтовые насосы: расход может достигать 7000 $м^3$/ч, а давление – 0,71 МПа. Для создания более высокого давления с помощью центробежных насосов используют двухступенчатые установки.

По назначению различают мобильные и стационарные установки. Длина стационарных установок с магистральным трубопроводом иногда достигает нескольких десятков километров (обычно же не более 2–2,5 км).

На рис. 3 представлена общая схема гидротранспорта.

С помощью гидротранспорта отходы часто "намывают" на открытые отвалы, склады, пруды. Иногда на выгрузке устанавливают отстойное оборудование для разделения гидросмеси. Воду после разделения гидросмеси используют в замкнутом цикле.

Пневмотранспорт грузов по трубопроводу осуществляется за счет разности давлений, создаваемой нагнетательными или вакуумными насосами. В установках всасывающего типа (рис. 4) грузы перемещаются в среде разреженного воздуха, а разрежение создается вакуум-насосом и вентилятором. В нагнетательных системах (рис. 5) перемещение груза происходит в среде сжатого воздуха; для создания перепада давления в них используют компрессоры, воздуходувки, вентиляторы.

Для перемещения крупных кусков грузов на большие расстояния используются нагнетательные установки, а всасывающие системы предназначены для транспортировки мелкодисперсных легкосыпучих грузов. Производительность пневмотранспорта мо-

жет достигать 100 т/ч и более, а расстояние, на которое перемещается груз с помощью пневмотранспорта, 2 км и более.

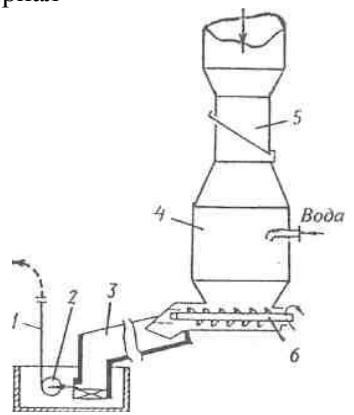


Рис. 3. Схема гидравлического удаления сыпучих твердых отходов:
1 – магистральный трубопровод для транспортирования; 2 – центробежный насос; 3 – открытый желоб; 4 – камерное загрузочное устройство; 5 – листовая задвижка; 6 – шнек-питатель

Основное оборудование систем пневмотранспорта включает трубопроводы, арматуру, воздуходувные машины, питатели, всасывающие насадки и сопла, отделители груза от несущей среды, фильтры. Для создания давления воздуха используют центробежные и поршневые машины.

Воздуходувные машины характеризуются степенью сжатия воздуха, расходом воздуха, мощностью, аэродинамической характеристикой. К ним относятся вентиляторы и турбокомпрессоры. Вентиляторы имеют одну ступень сжатия воздуха и развивают давление до 10 кПа, турбокомпрессоры создают давление от 10 до 300 кПа за счет многоступенчатого сжатия воздуха. Для создания небольшого избыточного давления или вакуума обычно применяют водокольцевые вакуум-насосы.

Недостатки гидро- и пневмотранспорта: значительный расход энергии, а также воды, воздуха; появление в ряде случаев вредных примесей в сточной воде и воздухе, выбрасываемом в атмосферу; абразивный и коррозионный износ труб, насосов, вентиляторов, гидроэлеваторов при транспортировке грузов. Затраты энергии при использовании пневмотранспорта в 10–15 раз превышают затраты на механическое транспортирование. Удельный расход воды для гидротранспортирования золы составляет 8 $м^3$/т, пиритного огарка – 7 $м^3$/т, шлама содовых заводов – 8 $м^3$/т. Например, на схеме, показанной на рис. 5, одной массовой единицей воздуха транспортируется 11,0–24,5 массовых единиц пиритного огарка, 20 – костной муки, 12 – угольной пыли и т. д.

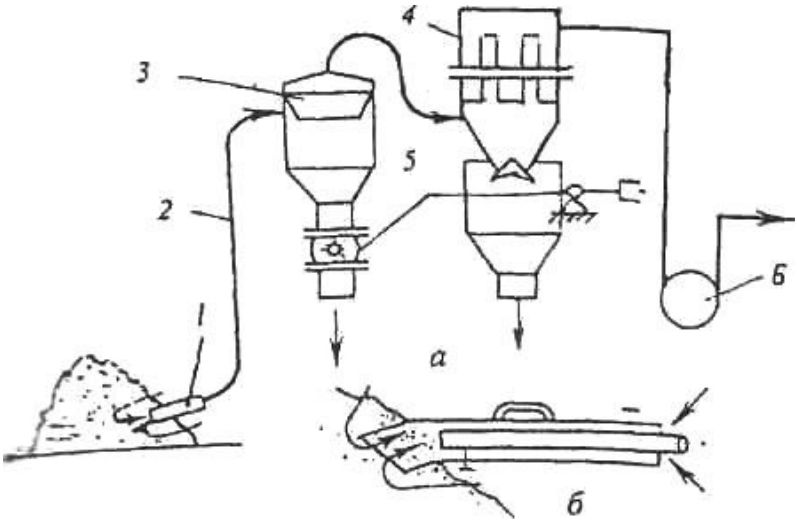


Рис. 4. Схема всасывающей пневматической установки (а)
и устройство всасывающего переносного сопла (б):
1 – сопло; 2 –трубопровод аэросмеси; 3 – загрузочный бункер;
4 – воздухоочистительное устройство; 5 – затворы; 6 – вакуум-насос

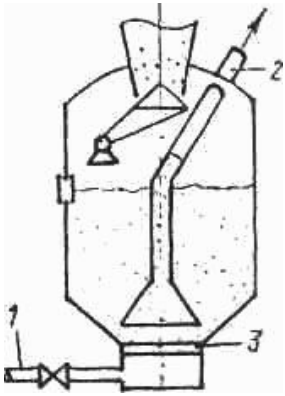


Рис. 5. Питатель с аэрированием сыпучего материала для нагнетательной установки пневмотранспорта:
1 – линия подачи сжатого воздуха; 2 – трубопровод;
3 – пористая перегородка

Полный расчет гидро- и пневмотранспорта достаточно сложен, основан, как правило, на эмпирических формулах. На практике используют простые методы приближенного расчета с использованием имеющихся в специальной литературе справочных данных.

2.1.2. Подъемно-транспортное оборудование для перемещения твердых промышленных отходов

Современное промышленное производство немыслимо без использования подъемно-транспортных машин, которые позволяют его механизировать и автоматизировать. Подъемно-транспортные машины объединяют две большие группы машин периодического и непрерывного действия. В периодическом режиме работают некоторые грузоподъемные машины, напольный внутрицеховой транспорт и др. В непрерывном цикле работают различные конвейеры, основным звеном которых являются грузонесущие элементы разной конструкции.

К грузоподъемным машинам, работающим в периодическом режиме, относятся мостовые, подвесные краны, перегрузочные

мосты, кабель-краны, мобильные краны на гусеничном, колесном, железнодорожном ходу.

Производительность грузоподъемной машины (т/ч) – это количество груза, которое может быть переработано за единицу времени при непрерывной работе и наиболее эффективном ее использовании. Для машин периодического действия (кранов, автопогрузчиков, вагоноопрокидывателей) ее определяют по формуле

$$Q = 3600\ q_ц/t_ц, \qquad (2)$$

где $q_ц$ – средняя масса груза, перемещаемого за 1 цикл, т; $t_ц$ – продолжительность одного цикла работы, с.

Важнейшим элементом грузоподъемных машин периодического действия является грейферный механизм, играющий роль грузозахватного устройства, позволяющего механизировать операции погрузки-разгрузки материалов. Такие захватные устройства широко используются при переработке отходов, в частности при загрузке отходов в печь, погрузке шлаков, шламов и других сыпучих, кусковых, пастообразных отходов.

Грейфер представляет собой многоэлементную систему, одна часть которой взаимодействует с транспортируемым грузом, а другие элементы передают усилия, необходимые для захвата и перемещения груза. Работа грейферного механизма может быть условно разделена на четыре стадии: зачерпывание груза, подъем грейфера с грузом, раскрытие челюстей и разгрузка грейфера, опускание пустого грейфера за новой порцией груза. Сушествует большая номенклатура грейферных механизмов, которые подразделяются на канатные и приводные. Канатные грейферы могут быть одно-, двух- и четырехканатными. У приводных грейферов ведущие звенья механизма расположены на самом грейфере они могут приводиться в действие с помощью электромотора, гидро-, пневмо- и электропривода. Работа некоторых видов грейферов интенсифицируется с помощью вибраторов. Наиболее простым является одноканатный грейфер. Работа такого механизма осуществляется с помощью одного каната. При использовании канатного грейфера необходимо учи-

тывать высоту подъема отходов, грузоподъемность механизма, необходимую высоту разгрузки грейфера.

При выборе питателя или затвора учитывают вид, свойства, крупность отходов, производительность конвейера, характер подачи отходов на конвейер и другие факторы.

Конструкция разгрузочного устройства зависит от схемы выгрузки материалов с конвейерной ленты, которая может осуществляться через головной барабан или в средней части конвейера. Наиболее распространена разгрузка конвейерной ленты через головной барабан конвейера.

Разгрузка конвейерной ленты очень часто сопровождается сортировкой отходов, отбором проб материалов и другими операциями. Устройства для их реализации являются, как правило, элементами разгрузочных устройств. Особенно часто при разгрузке конвейера осуществляется удаление из потока отходов магнитных составляющих. С этой целью используются электромагнитные устройства различной конструкции, позволяющие извлечь куски отходов с магнитными свойствами и отсечь их от основного потока материалов.

Наряду с разгрузкой конвейера через головной барабан используется и разгрузка конвейера из средней его части, для чего применяют плужковые сбрасыватели, вибрационные разгружатели, передвижные разгрузочные барабаны, барабанно-винтовые и другие устройства.

Кроме названных устройств, при разгрузке конвейеров используют цепные разгружатели, роликовые и вибрационные сбрасыватели, поворотные и вращающиеся желоба и другие механизмы.

Для перемещения больших количеств материалов с высокой скоростью применяют ленточные конвейеры с канатным ставом, у которых удается снизить нагрузку на ленту, и опорные ролики, в результате чего снижается металлоемкость конструкции и повышается ее долговечность. Особенно эффективно использование ленточных конвейеров с канатным ставом для перемещения крупнокусковых отходов.

Промышленность выпускает большое количество таких конвейеров, имеющих различное конструктивное оформление и ти-

поразмеры. Наибольшее применение среди ленточных конвейеров с канатным ставом находят конструкции с подвижными роликоопорами. В состав конвейеров с канатным ставом входят опорные конструкции, несущие канаты, роликоопоры, транспортирующая лента, тяговое устройство и другие элементы. Конструктивное исполнение как конвейеров, так и их элементов очень разнообразно в зависимости от вида транспортируемого материала, скорости его перемещения, производительности конвейера, расстояния, геометрии транспортера и других факторов. Для непрерывного транспортирования крупнокусковых, тяжелых и абразивных отходов целесообразно применять пластинчатые конвейеры, грузонесущим элементом которых являются стальные пластины. Такие конвейеры обладают высокой долговечностью, эксплуатационной надежностью, низким энергопотреблением, простотой обслуживания и другими достоинствами. Пластинчатые конвейеры надежно работают при перемещении затвердевших шлаков из мусоросжигательных печей, строительного мусора, образующегося при сносе зданий, массивных кусков металлолома, металлической стружки, агломерата, окатышей и других абразивных, горячих насыпных грузов.

Промышленностью освоена большая номенклатура типоразмеров пластинчатых конвейеров, отличающихся назначением, производительностью, скоростью движения пластинчатого полотна, мощностью электродвигателей, длиной и шириной полотна, шагом опорных пластин и другими характеристиками, которые необходимо учитывать при их выборе в конкретных технологических схемах.

2.1.3. Канатно-подвесной транспорт

В отдельных технологических процессах переработки промышленных отходов (например, при разборке амортизованных автомобилей перед дроблением кузова) возможно использование подвесных конвейеров, которые предназначены для перемещения дискретных грузов по замкнутому пути сложной геометрии.

В таком конвейере груз, как правило, шарнирно крепится к конвейеру и находится ниже точки его опоры.

Использование подвесных конвейеров позволяет освободить производственные площади цеха, оставить необходимые проходы и проезды для внутрицехового напольного транспорта, автоматизировать загрузку и разгрузку конвейера. Конструкции подвесных конвейеров многообразны и позволяют использовать этот вид транспорта для перемещения самых разных грузов по величине, массе, форме и т. п. Скорость движения подвесных конвейеров может выбираться в зависимости от производительности основного оборудования в широком интервале – от нескольких сантиметров до десятков метров в минуту.

Промышленность выпускает подвесные конвейеры с цепным и канатным тяговыми устройствами, одно- и многоприводные. Весьма отличаются подвесные конвейеры и по способу перемещения грузов. Различают грузонесущие, толкающие, несущетолкающие, грузоведущие и другие типы подвесных конвейеров.

Важным элементом подвесного конвейера является подвеска, выполняющая грузонесущие функции. Ее конструкции многообразны и определяются видом груза, его формой, массой и способом загрузки-разгрузки конвейера.

2.1.4. Использование автомобильного, железнодорожного и водного транспорта

Для перевозок отходов внепроизводственных предприятий используется автомобильный, железнодорожный и водный транспорт.

Преимущество автомобильного транспорта состоит в том, что он доставляет отходы непосредственно на место их переработки или захоронения.

Помимо грузового автомобильного транспорта общего назначения для перевозки твердых отходов используются специальные автомобили на базе серийных шасси.

Автомобиль КамАЗ-МСК предназначен для механизированной погрузки емкости с отходами, транспортирования и снятия емкости

или выгрузки отходов самосвальным способом, способен перевозить до 10 т отходов, выпускается с объемом кузова 10; 14 и 26 м^3.

Значительный интерес представляет разработанный в последние годы в Японии вакуумный сборник отходов на колесном ходу, имеющий приемную цистерну, систему трубопроводов, компрессор, мокрый скруббер и эжектирующий цилиндр. Некоторые рабочие характеристики такого вакуумного сборника: объем приемной емкости 14 м^3; скорость транспортировки отходов внутри сборника 20 м/с; скорость компрессорного воздуха 30 м/с; максимальная мощность двигателя системы отсоса 130 кВт. Обслуживает такую установку один человек. Установка снабжена специальными запорными устройствами, системой автоматики, контрольно-регулирующей аппаратурой.

Стоимость автомобильных перевозок отходов мало зависит от расстояния, но все же наиболее рационально использование автотранспорта при дальности перевозок до 40 км.

При перевозке отходов на более дальнее расстояние становится целесообразным использовать железнодорожный и водный транспорт. Для перевозки грузов по железной дороге используют железнодорожные вагоны и полувагоны, цистерны и открытые платформы. На открытых платформах по железной дороге целесообразно перевозить лом черных и цветных металлов. Металлическую стружку перевозят на закрытых платформах, разгружаемых снизу на конвейер, подающий стружку в приемный бункер.

Для транспортировки по железной дороге древесной щепы разработаны вагоны-щеповозы моделей 22–478 и 12–400Н вместимостью 135 и 158 м^3 соответственно. Кроме того, производятся полувагоны с наращенными бортами вместимостью 71; 73 и 104 м^3.

Во всех случаях, когда это возможно, следует использовать контейнерные перевозки отходов. Транспортирование отходов в контейнерах – наиболее экономичный вид их перевозки. Хорошо известны, например, контейнеры, предназначенные для перевозки отходов.

Контейнерные перевозки отходов могут выполняться автомобильным, железнодорожным и водным транспортом с использованием съемных, приспособленных для механизированной перегрузки контейнеров.

Контейнеры для перевозки твердых и пастообразных промышленных отходов представляют собой сварную конструкцию, усиленную ребрами жесткости. В верхней части контейнера расположены загрузочные люки, имеющие крышки. На передней стенке контейнера имеется автозахватное устройство. Система герметизации контейнера исключает возможность самопроизвольного открывания крышки люка.

Промышленность выпускает контейнеры различной емкости и конструкции. Наиболее часто для сбора твердых отходов используются контейнеры марок К–0,75; К–6; К–10 и К–27 вместимостью 0,75; 6; 10 и 27 $м^3$ соответственно.

Автоцистерна для перевозки жидких отходов также представляет собой сварную конструкцию, состоящую из двух днищ и обечайки. В верхней части цистерны имеется загрузочный люк с герметично закрывающейся крышкой. Опорожнение цистерны производится через люк, расположенный в нижней части заднего днища, который открывается автоматически из кабины водителя.

Особые требования при проектировании и изготовлении предъявляются к специальным контейнерам для перевозки отходов, опасных для людей и окружающей среды.

Одной из разновидностей контейнеров можно считать сменный кузов автомобиля. На базе автомобилей ЗИЛ–130 и ГАЗ–3307 выпускаются спецавтомобили ЗИЛ–МСК–Т и ГАЗ–МСК–Т со сменными кузовами грузоподъемностью 7 и 3 т соответственно. Опыт эксплуатации автотранспорта со сменными кузовами для транспортировки отходов показал, что одним из лучших является КамАЗ–5513 с погрузочно-разгрузочным механизмом "подъемный крюк".

Водный транспорт в силу своей сезонности, а во многих случаях и удаленности от места образования или использования отходов применяется реже. Его использование, как правило, требует перегрузок, что значительно удорожает стоимость перевозок. Наиболее рационально использовать его при перемещении отходов на значительные расстояния (несколько сот километров и более).

Водный транспорт предусматривает использование барж и других судов для перевозки отходов. Особенно широко его ис-

пользуют для транспортирования грунтов при производстве дноуглубительных работ на водных путях.

2.2. Обогащение вторичного металлсодержащего сырья

Процесс обогащения вторичного сырья состоит из следующих основных этапов:

а) химического, пиротехнического и радиационного контроля поступающего вторичного сырья;

б) удаления и обезвреживания химических, взрыво- и радиационноопасных составляющих поступившего вторичного сырья;

в) сортировки и выбора способа обогащения вторичного сырья.

Твердое вторичное сырьё, поступающее от предприятий-производителей редких, благородных и цветных металлов, как правило, не содержит токсичных и взрывоопасных составляющих и специальному контролю не подвергается. Однако, если это вторичное сырьё образовалось в процессе эксплуатации промышленной и бытовой продукции, оно может содержать легковоспламеняющиеся, взрывоопасные, токсичные и радиоактивные вещества. Особенно это касается лома изделий военной техники, в которых могут содержаться взрывчатые вещества, остатки твердого и жидкого топлива. Такое вторичное сырьё обязательно подвергается входному контролю на взрывобезопасность и присутствие токсичных и радиоактивных веществ. В случае обнаружения последних все операции по их обезвреживанию и удалению проводят на специальных полигонах.

При поступлении на переработку вторичного сырья, в состав которого входят такие токсичные металлы, как, например, бериллий, ртуть, мышьяк, кадмий и другие, проводится контроль не только на входе, но и на всех стадиях его переработки с соблюдением мер безопасности. Для данного вида вторичного сырья в технологической схеме следует предусмотреть вывод токсичных продуктов на одной из первых стадий переработки.

Жидкие отходы (отработанные электролиты, травильные растворы, растворы экстракционных процессов и т. п.) также могут содержать токсичные вещества (соли цианистоводородной ки-

слоты, кадмия, хромовый ангидрид, экстрагент, азотную и фтористоводородную кислоты и др.). В случае поступления таких растворов необходимо проводить входной контроль и соблюдать меры безопасности в процессе их переработки. Примеры обезвреживания некоторых наиболее распространённых токсичных веществ в жидких производственных отходах приведены в табл. 3.

Таблица 3

Способы обезвреживания токсичных растворов

Токсичное вещество	**Способ обезвреживания**	**Реагенты**	**Параметры+**
Сильные кислоты	Нейтрализация	Известь, мел, аммиак, NaOH	pH = 6–8
Органические вещества	Адсорбция Окисление Электрохимическое окисление	Активированный уголь, цеолиты, селикогель Хлор, пероксид водорода, $KMnO_4$, озон	 Анодная Плотность тока – 1 А/см^2
CN-ионы	Отгонка в виде HCN Окисление Электрохимическое окисление	Кислоты – соляная, серная Хлор, озон, пероксид водорода, $Ca(OC1)_2$	 Анодная Плотность тока – 0,5 А/см^2
CrO_3	Восстановление с последующим осаждением в виде $Cr(OH)_3$	Железный скрап, пероксид водорода, Na_2SO_3 NaOH	pH – 2–2,5
Ртуть	Осаждение сульфида	Na_2S, $FeSO_4$	pH – 6–8
Мышьяк	Сорбция Осаждение	$Fe(OH)_3$ и $A1(OH)_3$ $CaCl_2$	pH = 2,5(Fe), pH = 4,0(A1)

Следует учитывать возможность попадания на переработку вторичного сырья, содержащего радиоактивные элементы (отходы атомной энергетики, лом научных и медицинских приборов с радиоактивными изотопами, рентгеновская аппаратура, некоторые изделия военной техники и т. п.). При этом вторичное сырьё может содержать компонент как с естественной радиацией, так и с наведенной. Во всех случаях, когда радиационное излучение превышает допустимые нормы, вторичное сырьё направляется на предприятия, которые занимаются их переработкой или на спецзахоронение.

Газообразные отходы содержат как твердые мелкодисперсные частицы (дым, пыль), так и жидкие частицы в виде аэрозоля и тумана. Для выделения мелкодисперсных твёрдых частиц из газовой фазы используют циклоны, рукавные фильтры, сухие электрофильтры, орошаемые поглотительные башни и скрубберы. Полученные осадки подвергают грануляции и брикетированию. Выделение жидких частичек из аэрозолей и туманов проводят с помощью мокрых электрофильтров или специальных барботёров и башен насадочного типа, которые орошаются водой или специальными растворами. Следует учитывать, что в число компонентов газовых смесей могут входить токсичные органические и неорганические соединения. Поэтому, как и в случаях с твёрдым и жидким видами вторичного сырья, проводят входной контроль.

После входного контроля и удаления (уничтожения) вредных составляющих твёрдые виды вторичного сырья подвергают механической обработке – измельчению. Процесс измельчения основан на преодолении внутренних сил сцепления материала. В этой связи в измельчаемом твёрдом теле необходимо создать такие напряжения, которые способны преодолеть атомные или молекулярные силы связи.

Разрушение твёрдого тела может быть вызвано как нормальными, так и касательными напряжениями, если последние достигают величин порядка теоретической прочности материала. Виды разрушения металлических материалов можно классифицировать по макроскопическим и микроскопическим признакам. В качестве макроскопического признака можно использовать или объём, предшествовавший разрушению пластической де-

формации (хрупкое или вязкое разрушение), или конфигурацию разрушения, зависящую от напряженного состояния и толщины элемента конструкции (разделение, срез).

Классификация разрушений по макроскопическим признакам представлена на рис. 6.

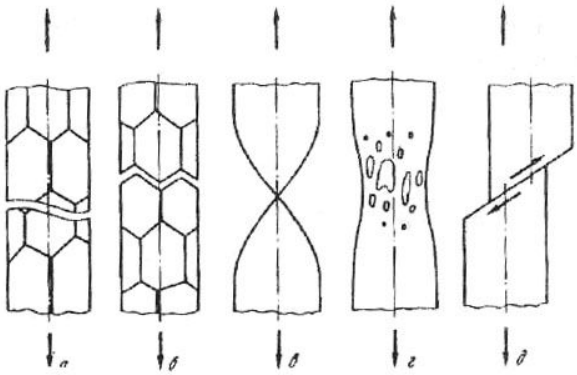


Рис. 6. Классификация разрушений по макроскопическим признакам:
а – транскристаллитный разрыв (разрушение от нормальных напряжений); б – межкристаллитный разрыв; в – сужение; г – вязкое разрушение из-за скопления пор около включений (точечное разрушение); д – сдвиг вследствие локализации поверхностей скольжения

Хрупкое разрушение возникает при наличии трещин, способных к распространению. Последние могут появиться уже во время изготовления металлических изделий (трещины после закалки или шлифовки, сварные трещины, дефекты поверхности и т. п.) или в процессе их эксплуатации (коррозия, переменные нагрузки и т. п.). В металлических материалах с кристаллической структурой сопротивление на границе кристаллитов или фаз, а также инородное включение могут привести к высокой концентрации напряжений, что способствует разрушению связей и приводит к возникновению транскристаллитных трещин разрыва (рис. 6, *а)*.

При низком пределе прочности материала на границах между зёрнами возможно межкристаллитное образование трещины вслед-

ствие разрыва или скольжения участка границы между зёрнами (рис. 6, *б)*.

В противоположность хрупкому разрушению вязкое (пластическое) разрушение наступает только после значительных пластических деформаций нагруженной зоны материала. При растяжении материала процессы скольжения приводят к уменьшению (сужению) поперечного сечения образца, которое для очень чистых монокристаллических материалов может привести к полному сдвигу материала вдоль плоскости скольжения (рис. 6, *в)*. В технических материалах в зоне сужения, как правило, образуются поры (рис. 6, *г)*. Многоосновное напряжённое состояние на порах приводит к тому, что пустоты вследствие среза промежуточных мостиков сливаются, что вызывает образование трещины, которая может привести к разрушению материала (рис. 6, *д)*.

Таким образом, целью измельчения является хрупкое разрушение материала. Незначительная пластическая деформация нагруженной зоны материала ведет к относительно небольшим затратам на измельчение. Следует учесть, что просто хрупкого материала не существует, но есть хрупкое поведение материала при разрушении. Поэтому все существующие материалы различают по их склонности к хрупкому или вязкому разрушению.

Существующие способы измельчения можно разделить на две группы:

- *механические* (механическая резка или распиловка, дробление, истирание);
- *термические* (газовая, электродуговая и плазменная резки, криогенные методы).

Для жидких видов вторичного сырья в большинстве случаев перед процессом обогащения проводят операцию концентрирования, т. е. удаления избытка растворителя путём вымораживания, упаривания, дистилляции, ректификации или экстракции.

2.2.1. Методы обогащения твердых видов вторичного сырья

Процесс обогащения подготовленного вторичного сырья проводят используя гравитационный, электростатический, электромагнитный или флотационный методы.

Гравитационное обогащение основано на различии в плотностях и скоростях падения частиц разделяемого сырья в воздухе *(пневматический метод)* или в жидких средах *(гидродинамический метод)*. В качестве жидких сред используют воду и так называемые тяжелые жидкости – органические жидкости, растворы и суспензии.

Пневматический метод обогащения проводят в сепараторе горизонтального или вертикального типа.

При гидродинамическом методе обогащения обычно используют концентрационные столы, гидроциклоны или струйные винтовые сепараторы и другое оборудование.

В табл. 4. приведены значения плотности некоторых веществ, редких и цветных металлов.

Таблица 4

Значения плотности некоторых веществ

Материал	ρ, кг/м^3	Материал	ρ, кг/м^3	Материал	ρ, кг/м^3	Материал	ρ, кг/м^3
Графит	2,26	Al_2O_3	3,5–3,9	Ni	8,90	Os	22,50
Полиэтилен	0,92–0,95	SiO_2	2,2–2,3	Mg	1,74	Pt	21,45
Поливинил-	1,34–1,4	Al	2,7	Ti	4,50	Ta	16,60
хлорид							
Каучук	0,91–0,93	Cu	8,96	Mo	10,21	W	19,31
натуральный							
Каучук	1,6–1,9	Fe	7,87	Hf	13,9	Zn	7,13
силиконовый							

Гравитационные методы наиболее эффективны при разделении материалов, обладающих большой разностью плотностей (разделение пластмасс и металлов, отделение магния и алюминия от тяжелых металлов – меди, железа, вольфрама и др.).

Электростатическое обогащение основано на различии в электропроводности, электроёмкости и диэлектрических свойствах сырья. Физическая сущность метода заключается во взаимодействии электрического поля и частиц обогащаемого материала и зависит от диэлектрической проницаемости и электропроводности последних.

В зависимости от вида электрического поля, действующих электрических сил и способа сообщения заряда частицам различают следующие виды сепарации: в электрическом поле (рис.7) и в коронно-электростатическом поле (рис. 8).

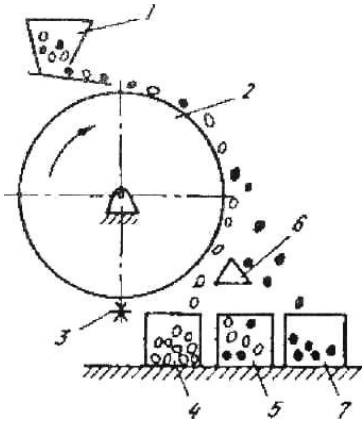


Рис. 7. Барабанный электрический сепаратор:
1– бункер; 2 – барабан; 3 – очистительная щетка; 4 – приёмник неэлектропроводных частиц; 5 – приёмник промпродукта; 6 – делительная перегородка; 7 – приёмник электропроводных частиц

Под действием электрического поля у проводников происходит свободное перемещение электронов, и они заряжаются отрицательно. У диэлектриков в электрическом поле свободного перемещения

зарядов не происходит, а наблюдается только частичная поляризация, т. е. на противоположных концах диэлектрика образуются различные по знаку заряды, связанные между собой. При контакте с осадительным электродом, заряженным отрицательно, проводники быстро нейтрализуются, приобретают положительный заряд и отталкиваются от электрода. В то же время диэлектрики из-за поляризации удерживаются на поверхности осадительного электрода. Таким образом, частицы, обладающие различной электропроводностью, движутся по разным траекториям. Для электростатической сепарации в электрическом поле используют сепараторы барабанного или пластинчатого типа.

В случае применения коронно-электростатического метода сепарации частицы заряжаются в поле отрицательно заряженного коронирующего электрода. При подаче высокого напряжения между коронирующим электродом и барабанным осадительным электродом возникает коронный разряд, который сопровождается движением отрицательно заряженных ионов, образующихся при ионизации воздуха. При соударении с ионами частицы обогащаемого материала заряжаются отрицательно и притягиваются к положительно заряженному осадительному электроду, на котором проводники перезаряжаются и отталкиваются, а диэлектрики остаются на поверхности электрода. Для повышения степени разделения проводящих и диэлектрических материалов используют дополнительный отклоняющий электрод. Разность потенциалов между коронирующим электродом и барабанным осадительным электродом сепаратора составляет 25–35 кВ, расстояние между ними – 40–70 мм. Значения удельного электросопротивления для некоторых видов материалов представлены в табл. 5.

Электростатические методы могут использоваться на стадии: а – отделения пыли; б – классификации по крупности; в – обогащения первичного и вторичного сырья; г – получения мономинерального продукта.

Электростатические методы наиболее эффективны при отделении металлов от неметаллов, а также металлов с высокой электропровод-

ностью (Cu, Al, Ag, Au) от металлов с низкой электропроводностью (W, Mo, Ta) и полупроводников.

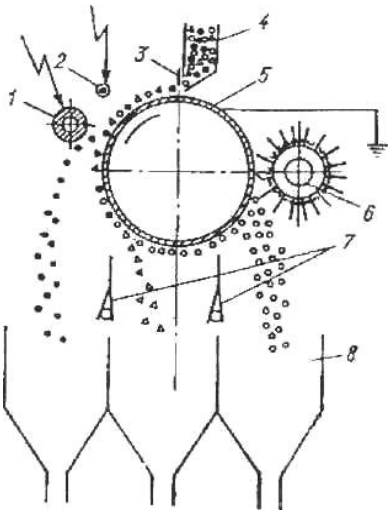


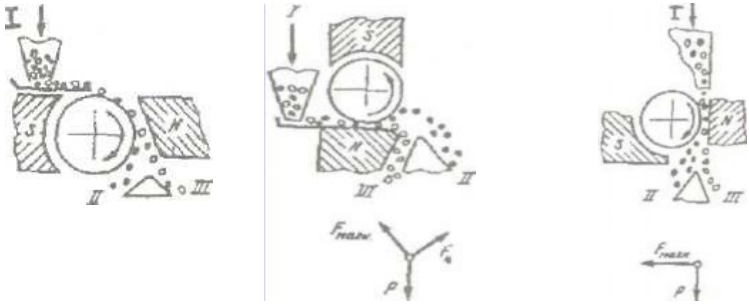
Рис. 8. Схема барабанного коронно-электростатического сепаратора:
1 – отклоняющий электрод; 2 – коронирующий электрод; 3 – экранирующая шторка; 4 – питающий бункер; 5 – осадительный электрод; 6 – щетка; 7 – отсекатели; 8 – приёмники (• – проводники; Δ – промежуточный продукт; о – непроводники)

Таблица 5

Удельное электросопротивление некоторых материалов

Материал	Удельное электро-сопротивление, Ом/м
Проводники (металлы)	10^{-8}–10^{-5}
Полупроводники (Si, Ge, Se, Te)	10^{-2}–10^{9}
Диэлектрики (SiO_2, Al_2O_3, TiO_2,пластмассы)	10^{7}–10^{17}

Электромагнитная сепарация. Метод основан на различии в магнитных свойствах компонентов вторичного сырья. Под действием магнитного поля с небольшой напряженностью сильномагнитные частицы (ферромагнетики) намагничиваются и прилипают к поверхности сепаратора (рис. 9).



а б в

Рис. 9. Схемы электромагнитного сепаратора с вариантами подачи сырья в рабочую зону:
а – верхняя; б – нижняя; в – вертикальная;
I – исходное сырьё; II – магнитный продукт;
III – немагнитный продукт

При увеличении напряженности магнитного поля на поверхности сепаратора могут осаждаться и слабомагнитные частицы (парамагнетики). Немагнитные частицы (диамагнетики) не намагничиваются и не прилипают к поверхности ленты магнитного сепаратора даже при очень высокой напряженности магнитного поля, за счет чего и происходит их отделение от ферро- и парамагнетиков.

Значения магнитной восприимчивости материалов и рекомендуемая напряженность магнитного поля приведены в табл. 6.

Аппаратура: подвесные железоотделители, саморазгружающиеся магнитные сепараторы, барабанные магнитные сепараторы. Для создания магнитного поля могут быть использованы постоянные магниты или электромагниты, питаемые постоянным током.

Таблица 6

Магнитная восприимчивость материалов

Вид материала	Магнитная восприимчивость, *X*	Рекомендуемая напряженность магнитного поля, кА/м
Ферромагнетики (Fe, Ni, Co, Gd, Ho)	X>>1	100–150
Парамагнетики (Al, W, Pt, эбонит)	X<0	800–1600
Диамагнетики (Cu, Pb, Ge, Cd, Hg, Ag, Bi)	X>0	не удаляются и при 1600

Электромагнитный или магнитный метод обогащения эффективен при разделении ферромагнитных материалов, например, железа, никеля, оксида марганца, и диамагнитных меди, серебра, свинца и др.

Флотационный метод обогащения основан на различной смачиваемости поверхности компонентов вторичного сырья водой в присутствии флотоагентов.

Известно, что все вещества делятся на две группы: *гидрофильные,* смачивающиеся водой, и *гидрофобные,* не смачивающиеся водой. Гидрофильные (оксиды, некоторые металлы) смачиваются водой и остаются в растворе. Гидрофобные частицы (графит, пластмасса, сера, сульфиды некоторых металлов) при интенсивном перемешивании прилипают к пузырькам воздуха и концентрируются в пене на поверхности жидкости.

Следует отметить, что подразделение на группы гидрофильных и гидрофобных веществ достаточно условное. Используя соответствующие флотореагенты, можно гидрофильные вещества сделать гидрофобными и наоборот. Таким образом, применяя определенные сочетания реагентов, можно с помощью флотации осуществить разделение практически любых материалов.

Флотореагенты делятся на следующие группы: 1 – собиратели; 2 – пенообразователи; 3 – флокулянты; 4 – регуляторы.

1) *Собиратели* адсорбируются на поверхности флоти-

руемых материалов и превращают гидрофильные вещества в гидрофобные. Ускорению процесса физической адсорбции способствуют аполярные собиратели, например, мазут и керосин. Для ускорения процессов хемосорбции или адсорбции с образованием химических связей используются такие собиратели, как олеиновая кислота и ее соли, ксантогенаты калия или натрия, дитиофосфаты – $(RO)_2PSSH$, первичные амины – RNH_2;

2) *Пенообразователи* понижают поверхностное натяжение на границе раздела воздух – раствор и тем способствуют образованию устойчивой пены. В качестве пенообразователей применяют ПАВ – поверхностно активные вещества, например, многоатомные спирты;

3) *Флокулянты,* например, полиакриламид или$A1_2(SO_4)_3$, способствуют укрупнению частиц в процессе флотации за счёт хемосорбции или физической адсорбции;

4) *Регуляторы* (Na_2S, Na_2SiO_3, $K_,Cr_2O_7$, $CaCO_3$, $CuSO_4$, $ZnSO_4$, KOH, NaOH) могут играть роль активаторов или депрессантов, а также регуляторов pH и ионного состава раствора при флотации.

Механизмы активирующего и депрессирующего действия могут быть различными. Активация гидроксидами происходит в результате увеличения отрицательного заряда на поверхности силикатов, что способствует улучшению адсорбции катионных собирателей и тем самым флотации. Сульфид натрия сульфидирует поверхность окисленных материалов, что также приводит к повышению флотируемости. Депрессирующее действие, например, силиката натрия связано с его налипанием на поверхность флотируемых частиц, а Na_2S может вытеснять собиратель при флотации сульфидов.

Для обогащения вторичного сырья или промышленных отходов обычно используют следующие виды флотации: пенную, флотогравитационную и электрофлотацию (электрофлотокоагуляцию). При обогащении вторичного сырья сложного состава флотационные методы позволяют осуществить:

- разделение материала на различные группы (оксиды, металлы, сульфиды, пластмассы, каучуки и др.);

- выделение концентрата, содержащего наиболее ценные компоненты вторичного сырья;
- очистку от гидрофобных составляющих.

2.2.2. Методы обогащения жидких видов вторичного сырья

Для обогащения жидких видов сырья применяют сорбцию, ионный обмен, экстракцию, электрохимические методы: цементацию, электроэкстракцию, электродиализ.

В процессах *сорбционного обогащения* используют такие широко распространённые сорбенты, как активированный уголь, торф, сульфоцеллюлоза, танин, кремний-гель, цеолиты, гидроксиды алюминия и железа и др.

Сущность метода заключается в физической адсорбции или хемосорбции концентрируемого компонента на высокоразвитой поверхности сорбента. Процесс сорбции прост в аппаратурном оформлении (реактор с мешалкой или колонка, заполненная сорбентом) и использует недорогие и доступные реагенты. Метод эффективен при концентрировании металлов из разбавленных растворов и очистке оборотных растворов от примесей. Процесс десорбции металлов с поверхности сорбента осуществляют путём обработки последнего растворами минеральных кислот, щелочей или комплексообразователей. В ряде случаев для выделения ценного компонента (платины или золота) сорбент сжигают.

Ионообменное обогащение – процесс концентрирования и разделения, который проводят с помощью специальных катионно- и анионнообменных смол. Метод использует различие в способности катионов и анионов, находящихся в перерабатываемом растворе, к изовалентному или поливалентному обмену с противоионами смолы.

Ионообменные смолы можно разделить на две группы: *катионообменные* (марки КУ–2, Дауэкс–50, Амберлит, ИРА–120, ИСФ–3, КФ–1, КБ–2 и др.) и *анионообменные* (марки АВ–17, АВ–27, Дауэкс–1, ИРА–400, ПЭК и др.).

Ионообменные смолы (катиониты или аниониты) имеют сетчатую структуру (матрицу), в которой неподвижно закреплены ио-

ногенные группы, заряд которых компенсируется противоионами, находящимися в порах смолы. Катиониты содержат карбоксильные (-COOH), гидроксильные (-OH) или сульфогруппы ($-SO_3H$), а аниониты – аминогруппы ($-NH_2$, $=NH$, $=N$) с различной степенью замещения, или четвертичный атом азота ($= N^+$).

Строение матрицы, природа и количество ионогенных групп характеризуют эксплуатационные свойства смолы: обменную ёмкость, рабочее значение pH и др. Характеристика некоторых ионообменных смол приведена в табл. 7.

Из табл. 7 следует, что размер гранул ионообменных смол изменяется от 0,25 до 2,0 мм, а насыпная масса – в пределах от 450 до 800 кг/м^3.

Таблица 7

Характеристики ионообменных смол

Марка	Размер частиц, мм	Насыпная масса, кг/м^3	Обменная ёмкость, мг-экв/г
КАТИОНИТЫ			Ёмкость по 0,1 N NaOH
КУ–2	0,25–1,0	800	4,9–5,1
МСФ–3	0,30–2,0	650	4,3
КУ–8	0,30–1,50	650	6,0
НСФ	0,30–1,50	450	3,0
КБ–4	0,30–0,80	600	9,5
АНИОНИТЫ			Ёмкость по 0,l N HC1
АВ–17	0,40–1,20	740	4,2
АВ–18	0,30–1,00	700	3,0
АН–1	0,30–2,00	800	2,4
АН–10	0,30–1,50	600	14,0

Обменная ёмкость для различных марок ионообменных смол может существенно различаться. Для катионитов она меняется в интервале от 3,0 до 9,5 мг-экв/г, а для анионитов – от 2,4 до

14,0 мг-экв/г. Необходимо отметить, что обменная ёмкость в значительной мере зависит от pH среды.

Элюирование ценных компонентов из объёма смолы осуществляют растворами кислот, щелочей, соды или комплексообразующих солей в зависимости от природы элюируемого металла.

Ионообменный метод обогащения прост в аппаратурном оформлении и эффективен при концентрировании металлов из разбавленных растворов и сбросных (сточных) вод.

Однако данный метод обладает малой производительностью, плохо работает при высоком солевом фоне и характеризуется высокой стоимостью ионообменных смол. Всё это несколько ограничивает возможность его применения.

Экстракционный метод может быть использован для разделения близких по свойствам элементов, очистки сбросных вод и концентрирования ценных металлов из разбавленных промышленных растворов.

Процесс жидкостной экстракции основан на распределении экстрагируемого (ценного) компонента между двумя несмешивающимися между собой жидкими фазами, одна из которых, как правило, является водной, а другая – органической. Переход ценных компонентов из водного раствора в органическую фазу происходит в результате химического взаимодействия, ионов извлекаемого компонента с экстрагентом вследствие образования химических соединений, хорошо растворимых в органической фазе. Процесс реэкстракции (обратной экстракции) связан с разрушением образовавшихся соединений и переводом экстрагируемого компонента в водную фазу и сопровождается полной или частичной регенерацией экстрагента.

В зависимости от механизма экстракции все экстрагенты можно разделить на две группы.

Нейтральные экстрагенты – это простые и сложные эфиры, спирты, кетоны, сложные эфиры фосфорной кислоты, диалкилсульфиды и сульфоксиды, амины.

Ионообменные экстрагенты, которые подразделяются на катионообменные и анионообменные экстрагенты. К катионообменным экстрагентам относятся органические кислоты и их соли, например,

жирные карбоновые и диалкилфосфорные. К анионообменным экстрагентам – соли аминов и четвертичных аммониевых оснований.

Нейтральные экстрагенты, в зависимости от концентрации кислоты в водном растворе, могут реализовать различные механизмы – сольватационный или гидрато-сольватационный, которые основаны на образовании донорно-акцепторной связи между неподеленной электронной парой атомов кислорода, азота или серы экстрагента и свободной орбитой катиона. В первом случае идет непосредственная координация экстрагента (S) к извлекаемому металлу:

$$M^{+}_{B} + A^{-}_{o} + nS_0 = MS_nA_{o.} \qquad (3)$$

Во втором – экстрагент координируется к иону гидроксония, частично вытесняя воду из его гидратной оболочки, в этом случае образуется крупный органический катион, который может присоединять металлсодержащие анионы и экстрагировать их в виде ионных ассоциатов:

$$[H_3O(H_2O)_9]^{+}_{в} + [MCl_4]^{+}_{в} + nS_0 = [H_3O(H_2O)_3S_n]^{+}[MCl_4]^{-}_{0} + 6H_2O. \qquad (4)$$

Катионообменные экстрагенты в процессе экстракции извлекают катионы за счёт катионного обмена, а анионообменные – за счёт анионного обмена:

$$(n+l)(HR)_0 + M(H_2O)_X{}^{+}_{B} = MR(HR)_{nO} + H^{+}_{в} + xH_2O, \qquad (5)$$

$$AmHCl_4 + A^{-}_{0} = AmHA_0 + Cl^{-}_{в}. \qquad (6)$$

Процесс экстракции протекает успешно в том случае, если образующиеся при этом экстрагируемые соединения хорошо растворяются в органической фазе. Однако при этом следует помнить, что органическая и водная фазы имеют ограниченную взаимную растворимость и значительно различаются по плотности.

При экстракции, как правило, используют не индивидуальные экстрагенты, поскольку они обладают высокой вязкостью, а их растворы в нейтральных органических растворителях, в качестве которых используют керосин, толуол и др.

Для количественной оценки процесса экстракции используют следующие характеристики:

1 – *коэффициент распределения* (D) – отношение концентрации металла в органической фазе к его равновесной концентрации в водной фазе;

2 – коэффициент разделения ($\beta_{M1/M2} = D_1/D_2$) – отношение коэффициентов распределения экстрагируемых металлов в случае их разделения, причём $D_1 > D_2$;

3 – *степень извлечения* – отношение количества металла, перешедшего в органическую фазу, к его суммарному количеству в органической и водной фазах. Следует отметить, что по сравнению с ионным обменом экстракция является более производительным процессом.

Электрохимические методы обогащения достаточно широко применяются при концентрировании и переработке вторичного сырья и различных промышленных отходов. Наибольшее распространение получили методы цементации, электроэкстракции и электродиализа.

Цементация – электрохимический процесс выделения металлов из раствора (расплава), основанный на разности равновесных электродных потенциалов цементируемого металла и металла – цементатора. Процесс выделения (восстановления) более электроположительного металла происходит за счёт растворения (окисления) более электроотрицательного металла. При этом происходит передача избыточных электронов от цементируемого металла к металлу – цементатору в режиме короткозамкнутого элемента (рис. 10).

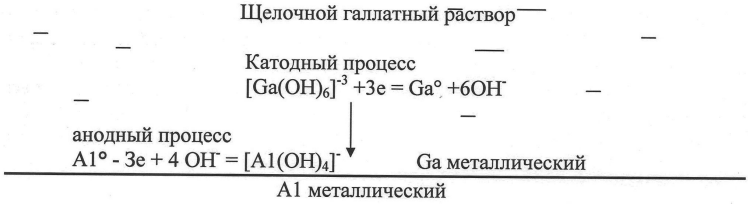


Рис. 10. Схема процесса цементации галия металлическим алюминием из щелочного галлатного раствора

Скорость процесса цементации определяется разностью равновесных потенциалов цементируемого металла и металла-цементатора, и чем она больше, тем выше скорость цементации.

Равновесный потенциал (Ер) может быть рассчитан по уравнению Нернста

$$(Ep) = Eo + \frac{RT}{nF} \ln (a_{ox} / a_{red}), \qquad (7)$$

где a_{ox} и a_{red} – активности окисленной и восстановленной форм металла, равные произведению концентраций ионов на коэффициент активности;

E_o – стандартный потенциал, В;

n – число электронов, участвующих в реакции;

F – число Фарадея, 96 500 К (26,8 А-ч);

Т – абсолютная температура, К;

R – газовая постоянная, равная 8,315 Дж/моль град.

Поскольку все величины, кроме концентраций ионов, поддерживаются постоянными, то процесс цементации будет определяться стандартными потенциалами и соотношением концентраций ионов металла-цементатора и цементируемого металла. Цементация будет протекать до тех пор, пока равновесные потенциалы не сравняются. В уравнении Нернста E_o, n, F и R – величины постоянные, активности металлов $a_1 = a_2 = 1$ и температура в процессе цементации изменяются незначительно. Повышение величины равновесного потенциала может произойти в том случае, если концентрация ионов более электроположительного цементируемого металла в растворе существенно уменьшится, а концентрация металла-цементатора возрастёт.

Особо следует выделить процесс цементации металлов из растворов, в которых они существуют в виде устойчивых комплексов. В этом случае величину равновесного потенциала катодного процесса, а, следовательно, и скорость цементации будет определять константа нестойкости комплексов, величина которых может быть очень маленькой ($Au[CN]^-$ - $К_н = 5x10^{-39}$, $Cu[CN]_4^{3-}$ - $К_н = 5x10^{-33}$).

При выборе металла-цементатора учитывают его стоимость и величину стандартного потенциала. В качестве металлов-цементаторов используют специально приготовленные порошки (пыли) и гранулы или отходы различных производств – опилки, стружку, проволоку и др. Для получения концентрата редких, благородных или цветных металлов методом цементации чаще всего применяют цинк, алюминий и железо.

При проведении процесса цементации необходимо создать определенный pH раствора и исключить присутствие электроположительных примесей, поскольку это позволяет сократить расход металла-цементатора и получить более чистый цементат.

Скорость цементации может быть лимитирована протеканием как анодного, так и катодного процессов. Скорость анодного процесса значительно падает при экранировании поверхности цементатора плотным слоем осаждаемого металла. Скорость катодного процесса может быть ограничена внутренней диффузией ионов осаждаемого металла к цементатору через слой продуктов реакции. Поэтому повышение температуры, увеличение поверхности цементатора, перемешивание раствора способствуют интенсификации процесса цементации. Однако при этом существенно возрастает расход металла-цементатора за счёт протекания побочных реакций.

Следует отметить, что процесс цементации прост в аппаратурном оформлении и эффективен при выделении электроположительных металлов, например, Au, Ag, Cu, Pd (при их малой концентрации) из сильнокислых растворов, In, Cd, Bi (при их повышенной концентрации) из слабокислых растворов и Ga, Sn, Pb, Sb из щелочных растворов.

Электроэкстракционный метод. Процесс основан на электрохимическом выделении (восстановлении) металлов под действием постоянного тока. На катоде протекают процессы восстановления, связанные с присоединением электронов. Это могут быть процессы:

а – восстановления катионов до металла

$$K|\ M^{2+} + 2e = M^{\circ};\quad K|\ [M(OH)_6]^{3-} + 3e = M^{\circ} + 6OH^{-}; \qquad (8)$$

б – выделения водорода

в нейтральной и щелочной средах

$$К|\ 2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^- , \quad (9)$$

в кислой среде

$$К|\ 2H_3O^+ + 4e = H_2 + 2H_2O ; \quad (10)$$

в – частичного восстановления катионов

$$К|\ M^{3+} + e = M^{2+} . \quad (11)$$

На аноде (нерастворимом) протекают процессы окисления, связанные с отдачей электронов. Это могут быть процессы окисления анионов хлора, брома или йода до элементарного состояния, процессы выделения кислорода (в нейтральной: $А|\ 6H_2O - 4\ e = O_2 + 4H_3O^+$ или в щелочной средах: $А|\ 4OH - 4\ e = O_2 + H_2O$), или неполного окисления ($А|\ M_{2+} - e = M^{3+}$). В качестве нерастворимого анода в зависимости от среды используют никель или железо (щелочные растворы), свинец, легированный сурьмой и серебром (сернокислые растворы), графит, титан, покрытый смесью оксидов титана и рутения (ОРТА) или платинированный титан (солянокислые растворы) и углеродистый материал (в случае расплавленных сред).

Процесс электроэкстракции можно применять для концентрирования металлов из промышленных растворов и промывных вод. В зависимости от состава раствора и условий электролиза можно выделять как индивидуальные металлы, так и их сумму. Очерёдность выделения металла на катоде определяется стандартным электродным потенциалом, концентрацией его в растворе, поляризацией и анионным составом раствора (электролита). В первую очередь на катоде выделяется металл, стандартный потенциал которого электроположительнее остальных, концентрация в электролите больше, а поляризация меньше.

Присутствие в составе раствора, поступающего на электролиз органических или неорганических комплексообразователей, может изменить реальные потенциалы и очередность выделения металлов на катоде. Следует заметить, что в ряде случаев специально вводят органические вещества, позволяющие существенно влиять на электрохимическое поведение металлов. Последнее с успехом используется для очистки и разделения близких по химическим свойствам элементов, например, платиновых металлов.

В случае низкой концентрации металла (или образования прочных комплексов) в растворе быстро достигается плотность тока, при которой его дальнейшее выделение будет происходить совместно с более электроотрицательным металлом или водородом. Необходимо сказать, что электроотрицательные металлы (Al, Mg, La и др.) невозможно выделить электролизом из кислых растворов, так как раньше достигается потенциал выделения водорода. Последний зависит от pH раствора, но во всех случаях он положительнее потенциалов выделения указанных выше металлов.

При проведении процесса электроэкстракции металлов из разбавленных растворов целесообразно применять электроды с высокоразвитой поверхностью: насыпные, псевдоожиженные, трехмерные графитовые и др. Это позволяет работать при низких плотностях тока (ниже предельного) с низким расходом электроэнергии, так как затраты тока на выделение водорода в этом случае минимальны.

Электроэкстракция является высокопроизводительным, легко регулируемым и управляемым процессом, который эффективен при удалении из растворов электроположительных металлов или примесей. Однако следует отметить, что для проведения процесса электроэкстракции требуются достаточно сложное оборудование и специальные условия (температура, pH и др.). Необходимо также отметить, что электроэкстракция не может быть применена для выделения электроотрицательных металлов и металлов, склонных к катодной пассивации (W, Ta, Nb и др.).

В случаях, когда методы цементации и электроэкстракции неэффективны, используют электродиализ.

Метод электродиализа основан на использовании направленного движения в электрическом поле ионов, создаваемом постоянным током. Электродиализатор, как правило, состоит из трёх камер: большой загрузочной камеры и двух маленьких камер, в которые помещены электроды. Маленькие камеры отделены от большой камеры ионообменными мембранами: со стороны катода – катионообменной, а со стороны анода – анионообменной. При заполнении большой камеры перерабатываемым раствором, содержащим катионы и анионы, и наложении постоянного тока на электроды проис-

ходит процесс электродиализа. За счёт электромиграции катионы из большой камеры движутся к катоду, проходят через катионообменную мембрану и концентрируются в катодной камере.

Анионы же движутся к аноду, проходят через анионообменную мембрану и концентрируются в анодной камере. В центральной (большой) камере остаётся очищенный раствор. Катоды для электродиализа изготовляют из никеля или нержавеющей стали, а аноды, как правило, из графита, платинированного титана или ОРТА. Общее напряжение на электродах может достигать порядка 1500 В.

Электродиализ с успехом применяют для концентрирования в растворе электроотрицательных металлов, обессоливания сбросных и сточных вод и опреснения морской воды.

Контрольные вопросы:

1. Система сбора и доставки вторичного сырья.
2. Транспортирование твердых, жидких и газообразных видов вторичного сырья по трубопроводам.
3. Схема, оборудование, преимущества и недостатки гидротранспорта.
4. Схема, оборудование, преимущества и недостатки пневмотранспорта.
5. Перечислите этапы обогащения вторичного сырья.
6. Гравитационный метод обогащения твердого вторичного сырья.
7. Электростатический метод обогащения твердого вторичного сырья.
8. Электромагнитный метод обогащения твердого вторичного сырья.
9. Флотационный метод обогащения твердого вторичного сырья, перечислите известные Вам группы флотореагентов.
10. Сорбционное обогащение жидких видов вторичного сырья.
11. Ионообменное обогащение жидких видов вторичного сырья.
12. Методы цементации обогащения жидких видов вторичного сырья.
13. Электродиализ обогащения вторичного жидкого сырья.
14. Методы электроэкстракции обогащения жидких видов вторичного сырья.

ГЛАВА 3. ПОДГОТОВКА МЕТАЛЛОЛОМА К ПЕРЕПЛАВУ

Металлы являются важнейшими конструкционными материалами. Несмотря на расширение использования новых материалов (полимеров, керамики и др.), металл остается основой конструкций машин, инструментов, приборов и др. После окончания срока службы в качестве конструкционного материала старый металл используют в новом качестве вторичного металлургического сырья. Регенерация металла, закончившего срок службы, является началом нового цикла кругооборота.

3.1. Образование металлолома и значение использования вторичных металлов

Использование вторичных металлов имеет важнейшее значение, поскольку обеспечивает большую экономию общественного труда. Это связано с тем, что затраты на вовлечение металлоотходов в оборот значительно меньше, чем на выплавку металла из руды. Использование 1 т подготовленного лома черных металлов позволяет экономить свыше 1,8 т руды, агломерата и окатышей, 0,5 т кокса, 45 кг флюсов, около 100 м^3 газа. При этом экономится более половины энергии, необходимой на выплавку металлов из руды. Экономия энергии при использовании металлолома вместо выплавки металла из руды характеризуется следующими данными, %:

Алюминий …… 95
Медь 83
Сталь 74
Свинец 64
Цинк 60

При использовании металлолома для выплавки металлов значительно снижается нагрузка на окружающую среду (табл. 8).

Таблица 8

Сравнительное воздействие на окружающую среду производства 1000 т стали

Факторы, влияющие на окружающую среду	Выплавка стали из:		Экономия, %
	руды	отходов	
Использование первичного сырья, т	2278	250	90
Расход воды, $м^3$	62 750	32 600	40
Количество веществ, загрязняющих атмосферу, т	121	17	86
Отходы горно-промышленных разработок, т	2828	63	97

Поскольку металлы являются важнейшим конструкционным материалом и применяются во всех отраслях промышленности, строительстве, сельском хозяйстве и на транспорте, то и происхождение их отходов может быть самым различным.

В общем виде металлолом – это металлические изделия, оборудование, машины, здания и сооружения или их металлические части, непригодные для дальнейшей эксплуатации. Металлолом может быть промышленным, военным, судовым, бытовым и бесхозным.

Промышленный металлолом состоит из скрапа, амортизационного лома, отходов, образующихся при металлообработке, и других отходов металла. Военный металлолом включает предметы военной техники, военно-технического имущества и боеприпасы. Судовой металлолом состоит из плавучих средств и их оборудования. Бытовой металлолом – это предметы и детали бытовой техники и бытовых машин.

Скрап – зашлакованные отходы черных металлов. Скрап может быть стальным и чугунным. Стальной скрап – мелкие стальные частицы, образующиеся при разбрызгивании стали во время ее транспортировки и разливки в изложницы, а также остывшая сталь на стенках и дне разливочного ковша. Максимально возможное использование скрапа при выплавке стали зависит от способа ее производства. Объем применения скрапа при различных способах производства стали приведен ниже, %:

Мартеновская печь – 70–80
Бессемеровский конвертер – 20
Кислородный конвертер – 50–60
Электропечь – 98

Основное количество вторичных черных металлов образуется при их производстве, а также амортизации оборудования. Доля источников образования отходов и лома черных металлов характеризуется следующими данными, %:

Производство металла……45
Амортизация оборудования……33
Металлообработка…….. .20
Шлаковые отходы…… 2

Амортизационный лом образуется при ликвидации основных средств, капитальном и текущем ремонте оборудования, ремонте и замене технологической оснастки и инструмента, а также при ремонте и замене малоценного инвентаря.

Количество образующихся в промышленности отходов черных металлов зависит от отрасли промышленности: наибольший объем отходов образуется в транспортном машиностроении, судостроении, станкостроении, приборостроении и других отраслях экономики.

Степень использования металла при изготовлении изделий, возведении сооружений и других объектов называется коэффициентом использования металла (КИМ). Этот коэффициент К определяют по уравнению

$$К = Q_1/Q, \quad (12)$$

где Q – количество использованного металла;

Q_1 – количество металла, перешедшего в состав нового изделия.

Средний КИМ составляет 0,7. Самый высокий КИМ – в строительстве, что объясняется использованием подавляющей части металла в этой отрасли без обработки (арматура, балки, швеллеры и т. п.). Отходы в строительстве образуются в основном при раскрое металла. Самый низкий КИМ – в авиации, что связано с малой серийностью производства в этой отрасли. В отдельных производствах в отходы уходит до 70–80 % металла.

До недавнего времени значения КИМ жестко регламентировались, поскольку от его величины зависели фонды на металл, выделявшиеся той или иной отрасли (предприятию). В настоящее время снабжение предприятий идет по прямым поставкам, величина КИМ никем не устанавливается, хотя само предприятие заинтересовано в его повышении, так как от этого зависит его прибыль.

Особую ценность представляют отходы и лом цветных металлов, к которым относятся все металлы и их сплавы, за исключением железа и его сплавов. Они обладают весьма ценными эксплуатационными свойствами и широко применяются в современной промышленности. В технике принято подразделять цветные металлы на легкие, тяжелые, благородные, тугоплавкие, рассеянные, редкоземельные, радиоактивные. Наиболее значительны объемы образования лома и отходов следующих цветных металлов и сплавов на их основе: алюминия, меди, свинца, цинка, никеля, титана, олова, вольфрама, молибдена, кадмия, кобальта, магния, ртути.

Лом и отходы цветных металлов образуются на многочисленных предприятиях практически всех отраслей народного хозяйства, которые используют первичные цветные металлы и сплавы. Наибольшее количество лома и отходов цветных металлов образуется на предприятиях электротехнической, металлургической, автомобильной и судостроительной отраслей промышленности.

Получение цветных металлов из отходов является важнейшим источником их производства. Однако у нас в стране доля вторичных цветных металлов в общем объеме их производства значительно ниже, чем в технически развитых странах. Доля вторичных цветных металлов в общем балансе составляет, %:

Страны ЕЭС	
Алюминий	35
Медь	35
Свинец	50
Цинк	37

Объясняется это тем, что большое количество отходов цветных металлов, особенно содержащихся в бытовых отходах, теряется на местах их образования, засоряя окружающую среду. Между тем цветные металлы, содержащиеся в бытовых отходах, являются ценнейшим сырьем, и население должно участвовать в его сборе.

Так, важнейшими ресурсами свинца являются его отходы, образующиеся в результате амортизации аккумуляторов. Аккумуляторный свинцовый лом составляет до 80 % от общего количества свинцовых отходов.

Сухие батарейки содержат значительное количество цветных металлов, в том числе до 50 % отходов ртути, содержащихся во всех бытовых и промышленных отходах. В странах ЕЭС, США Японии и ряде других разработаны системы сбора отработанных батареек (в Австрии, например, собирается до 80 % от проданных батареек; в Японии установлено по всей стране более 200 тысяч контейнеров для сбора отработанных гальванических элементов).

Аналогично обстоит дело со сбором алюминиевых банок из-под различных напитков, в результате чего баночный алюминиевый лом составляет до 40 % используемого лома этого металла. В США работает более 10 000 пунктов сбора банок, в 3000 крупных магазинов и кафе установлены автоматы по сбору и первичной обработки банок. В Англии ежегодно собирают около 2 млрд. консервных банок. Эксплуатация действующих систем сбора отходов в странах Европы, США и Японии показывает высокую готовность населения этих стран проводить раздельный сбор бытовых отходов, т. е. высокую экологическую культуру.

Преимущества получения цветных металлов из отходов по сравнению с их получением из рудного сырья характеризуются данными, приведенными в табл. 9.

Таблица 9

Основные показатели производства цветных металлов из рудного (числитель) и вторичного (знаменатель) сырья

Показатели	Алюминий	Медь	Свинец
Среднее содержание в сырье, %	39,6/80	0,76/75	1,39/50
Извлечение в готовую продукцию, %	67/92,4	80/90	80/95
Расход условного топлива на 1 т готовой продукции, т	9/0,27	1,3/0,2	0,7/0,5
Количество отходящих газов на 1 т готовой продукции, тыс. $м^3$/т	30/5	40/4	20/5

3.2. Технология и оборудование для подготовки металлолома к переплаву

Для использования в различных металлургических агрегатах металлолом необходимо переработать. Под переработкой отходов металлов подразумевается технологический процесс, в результате которого они приводятся в состояние, пригодное для использования в металлургическом и литейном производствах.

В зависимости от состояния и происхождения металлолома при его подготовке к переплаву используют следующие способы:

- пиротехнический контроль;
- сортировку;
- пакетирование;
- механическую резку;
- брикетирование;
- дробление стружки;
- переплав;
- копровое и взрывное дробление;
- термическое измельчение и др.

Пиротехнический контроль проводится при переработке лома цветных металлов, поскольку они широко используются для производства боеприпасов, авиационной и ракетной техники, и их отходы представляют потенциальную взрывоопасность. Проверка проводится дважды: предприятием-сдатчиком при

сдаче металлолома и предприятием-заготовителем при его приемке. Кроме того, металлолом проверяется непосредственно перед загрузкой в плавильные агрегаты.

Поскольку сплавы цветной металлургии характеризуются большим разнообразием марок и сложностью химического состава, то вопросы *сортировки* их отходов приобретают первостепенное значение. Поэтому при переработке отходов цветных металлов необходима сортировка по видам. Сведения о химическом составе отходов, их идентификация позволяют выпускать высококачественные вторичные сплавы с минимальными затратами.

Видовая сортировка отходов цветных металлов проводится по физическим и химическим признакам: по внешним характерным признакам (цвет, характер излома и др.); предметным признакам (наименование деталей); клеймам маркировки деталей и изделий или заводской марке; результатам химического, спектрального, рентгеновского, радиационного анализа.

Сортируют отходы цветных металлов в цехах, на базах и площадках на сортировочных столах, конвейерах или конвейерных линиях, где сочетаются ручной и механизированный способы. При ручной сортировке механизируют вспомогательные операции: транспортирование, классификацию для выделения примесей и др.

Для идентификации вида отходов сортировщик использует приборы или визуальный контроль. Наиболее часто применяют стилоскоп СЛ–12 «Спектр» и другие приборы спектрального анализа. Также для видовой классификации отходов металлов используют рентгеновские анализаторы.

При механизированной сортировке применяются механизированные столы, сортировочные конвейеры, сортировочные линии.

Обработка крупно-кускового лома цветных металлов с выделением железных включений проводится на сортировочной линии, показанной на рис. 11. Исходные металлоотходы из бункера 1 пластинчатым питательным конвейером 2 подаются на сортировочный конвейер 4. При этом они проходят через электромагнитный желе-

зоотделитель 3, который отделяет железные включения сбрасывает их в короб 5. Питательный и сортировочный конвейеры имеют автономные приводы 6.

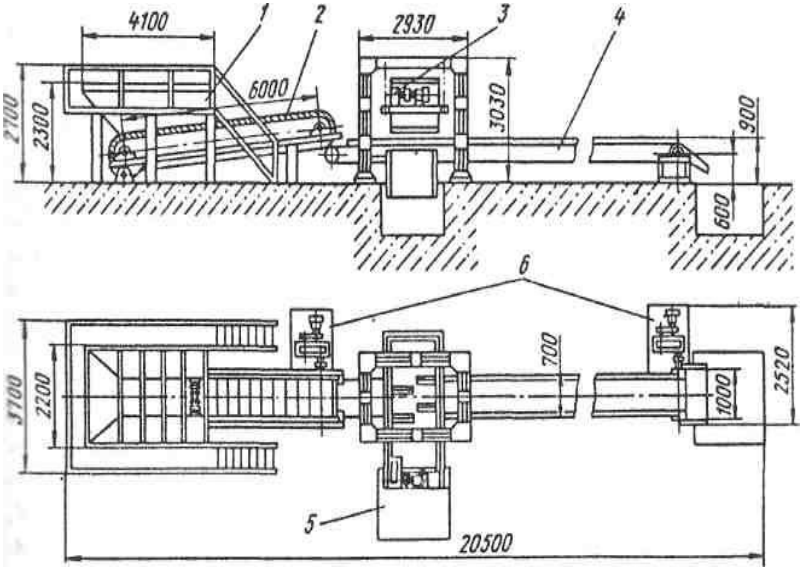


Рис.11. Сортировочная линия лома и отходов:
1 – бункер; 2 – пластинчатый питательный конвейер;
3 – электромагнитный железоотделитель;
4 – сортировочный конвейер; 5 – короб; 6 – приводы

Пакетирование один из наиболее распространенных способов подготовки металлолома. Его применяют для переработки листовой обрези, выштамповки, проволоки, бытового лома, металлоконструкций и т. п.

Для пакетирования металлолома используют пакетировочные прессы. Особенность их работы в том, что прессование одновременно осуществляется в трех плоскостях, в результате чего получают прочные компактные пакеты. Пресс имеет камеру прессования с несколькими плунжерами, гидравлическую аппаратуру с баком для масла, механизм загрузки камеры. Прессова-

ние и пакетирование металлолома позволяют снизить потери металла на угар в процессе последующей плавки.

Модель пресса и его рабочие характеристики определяют допустимую толщину листа металлолома и параметры пакетов спрессованного лома. Процесс включает следующие операции: загрузку лома в пресс; прессование в различных направлениях; складирование полуфабрикатов (пакетов). Пресс обслуживают кранами, грузоподъемными электромагнитами и другой механизированной техникой.

На рис. 12 показана схема пресса Б 1642, применяемого для пакетирования металлолома. Процесс прессования осуществляется следующим образом. Металлолом краном загружается в загрузочную камеру 6 пресса, откуда поступает в

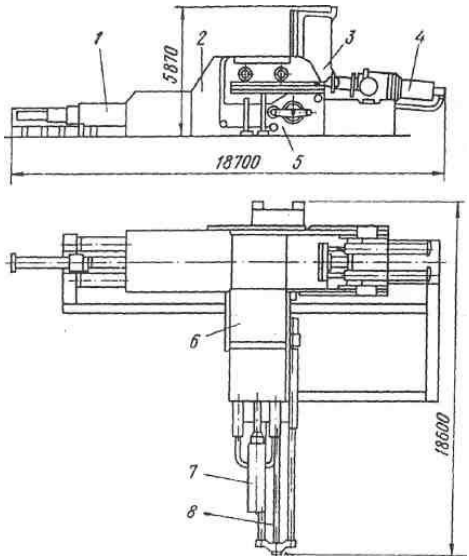


Рис. 12. Пакетировочный гидравлический пресс:
1 – механизм поперечного прессования; 2 – пресс-камера; 3 – крышка; 4 – механизм прижима; 5 – выталкивающий механизм; 6 – загрузочная камера; 7 – механизм продольного прессования; 8 – загрузочное устройство

пресс-камеру 2. Крышка 3 закрывается с помощью механизма прижима 4, и лом прессуется. При этом формируется окончательная высота пакета. Затем с помощью механизма поперечного прессования 1 формируется ширина пакета. И, наконец, механизм продольного прессования 7 формирует длину пакета. В это время давление в гидросистеме максимально. По окончании прессования включается механизм загрузочного устройства 8, и пакет с помощью механизма 5 выталкивается из камеры. После этого окно выдачи пакета закрывается, и пресс готов к очередному циклу работы.

Для уплотнения крупногабаритного металлолома широко применяются гидравлические пресс-ножницы (рис. 13), которые могут работать как в режиме прессования, так и в режиме резания.

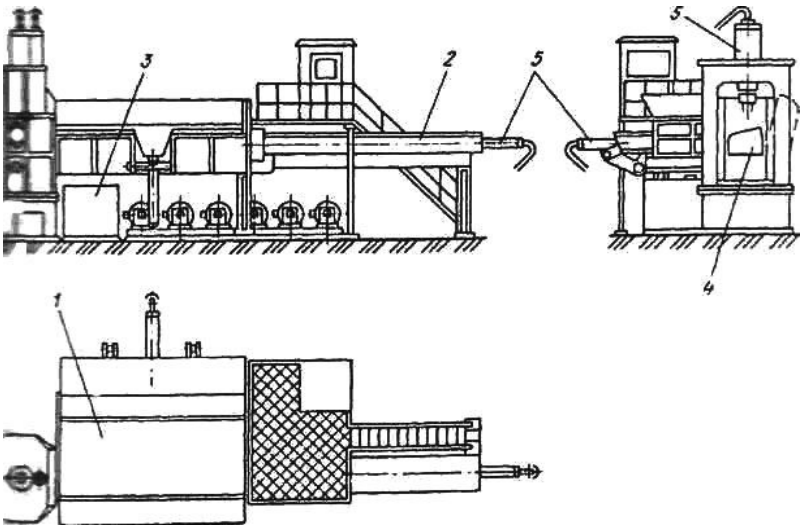


Рис. 13. Пресс-ножницы гидравлические:
1 – загрузочная камера; 2 – узел подачи материала; 3 – маслостанция; 4 – нож; 5 – гидроцилиндры

При пакетировании лом с помощью механизма подачи 2 подается в загрузочную камеру 1, где пакет формируется по ширине. Затем металлолом прессуется по вертикали. После формирования пакет с помощью механизма окончательного прессования выталкивается из камеры штемпелем.

При работе пресс-ножниц в режиме резания поперечная стенка камеры, являющаяся ножевой балкой, поднимается, и металлолом с помощью механизма подачи перемещается под нож 4. Резка осуществляется механизмом реза, работающим от гидропривода.

Для окускования металлической стружки применяется *брикетирование* с помощью брикетировочных прессов.

Для получения качественных брикетов стружку перед брикетированием необходимо очистить от посторонних примесей и кусков металла, а также промыть от масла. Стружку высоколегированных сталей необходимо отжечь для снижения прочности.

Пресс модели Б 6238 для брикетирования стружки показан на рис. 14.

Резка металлолома применяется для уменьшения его габаритов. Процесс механической резки условно можно разделить на три стадии: упругую, а затем пластическую деформации; надрез (слег и образование трещины); полное разрушение материала.

Эти стадии сопровождаются изменением характера усилия в процессе резания, а также изменением поверхности раздела (у пластичных материалов разделение происходит без образования трещины, только за счет сдвига слоев).

Наибольшее влияние на процесс резки оказывают: прочностные свойства материала; геометрия, температура и расположение разрезаемого изделия по отношению к режущему инструменту; форма и состояние режущего инструмента; величина зазора между ножами; скорость приложения нагрузки (скорость резания); конструкция режущего оборудования (жесткость станины, точность на-

правляющих, наличие опоры и т. д.); величина трения между металлом и режущим инструментом.

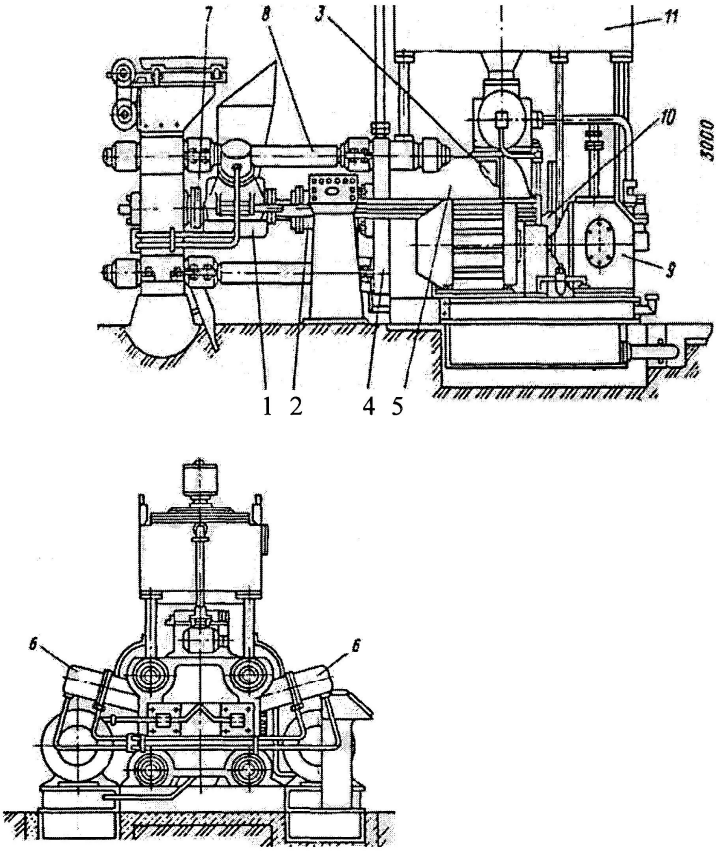


Рис. 14. Пресс модели Б 6238 для брикетирования стружки:
1 – станина; 2 – главный цилиндр; 3 – поршень; 4 – штемпель; 5 – контейнер; 6 – трамбовка; 7 – матрица; 8 – стяжные шпильки; 9 – масляный насос; 10 – вспомогательный цилиндр; 11 – масляный бак

В различных конструкциях гильотинных ножниц применяются схемы режущей части, приведенные на рис. 15.

При использовании конструкции с одним режущим ножом (рис.15, *а*) в процессе резки возникает крутящий момент, стремящийся развернуть изделие. Поворот разрезаемого изделия можно предотвратить путем его прижима к станине (к неподвижному ножу 2). При конструктивном решении по типу рисунок 15, *б* за одно движение подвижного ножа 1 получаются два реза, а необходимость в прижатии разрезаемого лома к станине отпадает.

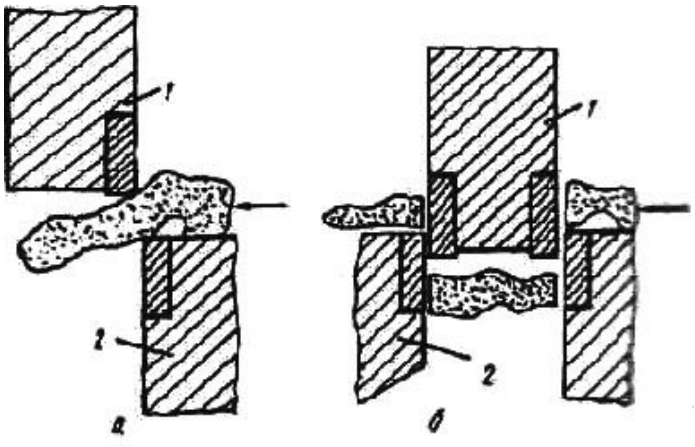


Рис. 15. Конструктивные схемы режущей части гильотинных ножниц:
а – с одним резом; б – с двумя резами;
1 – подвижный нож; 2 – неподвижный нож

Гидравлические ножницы (рис. 16) представляют собой агрегат, состоящий из станины, загрузочного и подающего устройств, механизмов прижима и реза, гидро- и электропривода. Конструкция ножниц позволяет резать металлолом порциями, объем которых определяется емкостью загрузочного устройства. Процесс переработки металлолома на гидравлических ножницах состоит из следующих операций: подготовки лома (отбора кусков, не подлежащих резке); загрузки лома в ножницы; резки лома; сортировки нарезанных кусков по габа-

ритам. Ножницы работают совместно с мостовым краном, оборудованным полип-грейфером или электромагнитом.

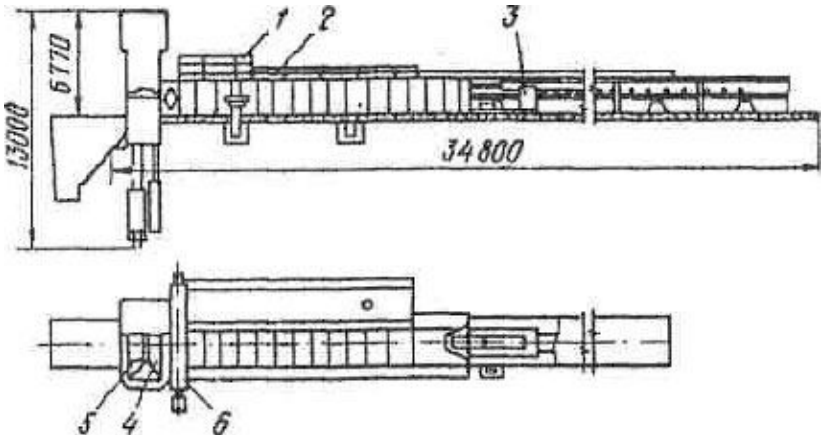


Рис. 16. Гидравлические (гильотинные) ножницы модели Н0340:
1 – загрузочный короб; 2 – загрузочный желоб;
3 – механизм подачи; 4 – механизм прижатия;
5 – механизм резки; 6 – механизм предварительного смятия металлолома

Принцип работы ножниц состоит в следующем. Лом загружается в загрузочный короб 1, который после заполнения поворачивается с помощью гидропривода. Из него лом высыпается в загрузочный желоб 2. Затем механизмом подачи 3 металлолом передвигается по желобу в ножницы. Ход ползуна механизма подачи регулируется с пульта управления. Перед срабатыванием режущих ножниц лом уплотняется с помощью механизма прижатия 4, который удерживает лом во время резки. После срабатывания механизма резки 5 нарезанный металлолом падает в приемный бункер, откуда убирается краном. В это время загрузочный короб заполняется следующей порцией металлолома. Для облегчения процесса резки загрузочный желоб гидравлических ножниц оборудован крышкой, кроме того, ножницы снабжены механизмом предварительного смятия металлолома 6.

Для резки стального трубопроката, армированных сталью кабелей и другого аналогичного металлолома применяются аллигаторные (рычажные) ножницы с усилием резания от 3,15 до 10 МН.

Резка металлолома на аллигаторных ножницах проводится поштучно, а потому они малопроизводительны. Схематическое устройство аллигаторных ножниц приведено на рис. 17.

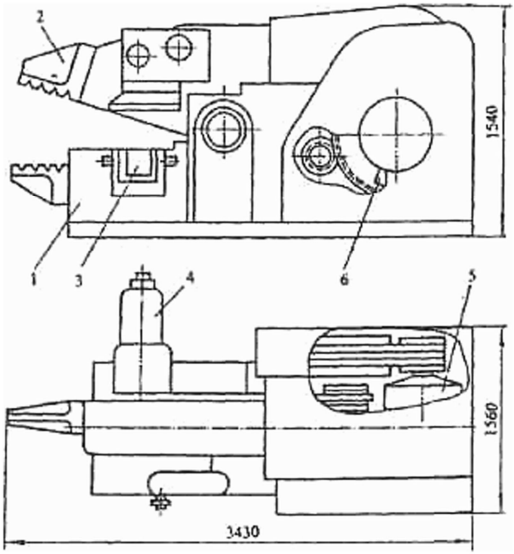


Рис. 17. Схематическое устройство аллигаторных (рычажных) ножниц:
1 – станина; 2 – челюсть; 3 – ролик; 4 – опора;
5 – привод; 6 – предохранительное устройство

Аллигаторные ножницы состоят из подвижной и неподвижной челюстей, на которых крепятся ножи, механизма регулирования зазора, опоры, кривошипно-шатунного механизма, прижимного устройства, привода и предохранительного устройства.

Механический привод состоит из маховика, клиноременной и зубчатой передач. Кривошипно-шатунный механизм преобразует вращательное движение коленвала в качательное движение

подвижной челюсти. Прижимное устройство предназначено для удержания разрезаемого металлолома в процессе резки. Ролик служит для подачи металлолома на резку под нож.

Представляют интерес передвижные (на колесном шасси) аллигаторные ножницы с гидравлическим приводом.

Кроме ножниц различного типа для механической резки лома цветных металлов применяют пилы.

В зависимости от вида режущего инструмента различают пилы дисковые и ножовочные. Дисковые пилы применяются с подвижным (салазковые и маятниковые) и стационарно установленным вращающимся диском (рис. 18).

У салазковых пил привод диска расположен на подвижной раме с направляющими салазками. Жесткость станины и самих салазок исключает боковое биение диска, что является основным достоинством этих пил.

У маятниковых дисковых пил привод диска расположен на раме-маятнике, совершающей возвратно-качательные движения. В салазковых и маятниковых пилах отходы неподвижно крепятся на столе, а вращающаяся пила подается на разрезаемые отходы. У пил со стационарно установленным диском отходы при резке подаются под вращающийся диск.

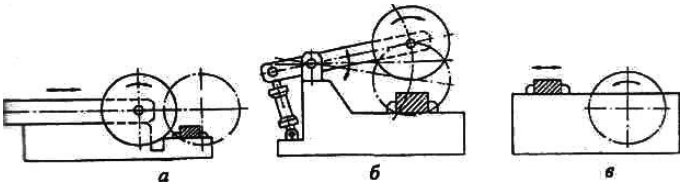


Рис. 18. Дисковые пилы:
а – салазковые; б – маятниковые; в – стационарные

Дробление вьюнообразной стальной стружки осуществляется на стружкодробильном агрегате (рис. 19). Стружка загружается с помощью крана порциями по 200–300 кг в разрывное устройство, где происходит ее разрыхление и предварительное дробление.

Затем стружка с помощью ленточного транспортера 1 подается в молотковую дробилку 2, откуда дробленая стружка с помощью другого транспортера подается в сборочный контейнер. Недробимые предметы удаляются из дробилки через специальную ловушку. Дробилка агрегата СДА–7 имеет ротор диаметром 830 мм и длиной 800 мм; частота вращения ротора – 12,5 $с^{-}$. Установочная мощность электропривода – 75 кВт, производительность агрегата – 1 т/ч.

С целью подготовки к утилизации стружки из легированной высокопрочной стали используют *переплав.* Процесс осуществляется в дуговых печах небольшой емкости от 1,5 до 5,0 т. В результате переплава получают слитки усредненного состава.

Для дробления отходов металлов получили распространение молотковые, роторные, ножевые, щековые и виброщековые, конусные и конусно-инерционные, валковые и другие дробилки, а также мельницы.

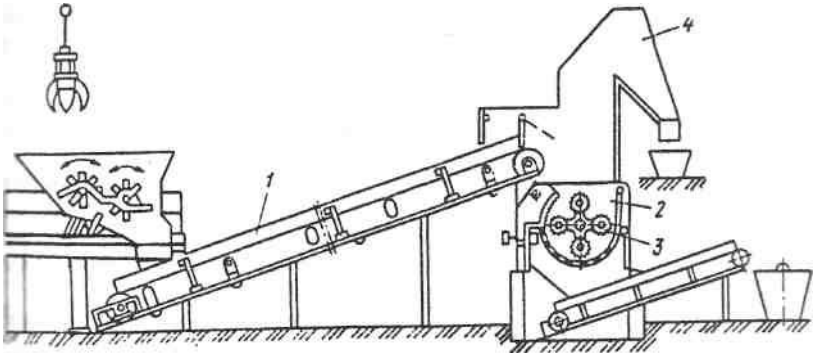


Рис. 19. Стружкодробильный агрегат модели СДА-7:
1 – ленточный транспортер; 2 – молотковая дробилка;
3 – молоток; 4 – ловушка

Часто отходы (особенно в виде конкретных изделий) имеют сложное конструктивное исполнение, когда в единое целое соединены детали из различных материалов: полимеров, металлов, стекла и др. Для разделки таких отходов целесообразно применять

криогенную технологию, поскольку различные материалы поразному реагируют на охлаждение и последующее нагружение.

Стали и полимеры при понижении температуры в условиях ударного нагружения проявляют склонность к хрупкому разрушению, а алюминий, медь, свинец сохраняют пластичность и вязкость. Поэтому при измельчении этих материалов в условиях глубокого охлаждения поведение их различно: стали, полимеры, резины измельчаются, а цветные металлы – нет. После дробления смесь разделяется с помощью классификации или сепарации. Таким способом можно перерабатывать смешанный лом черных и цветных металлов, а также лом кабельных изделий.

Для охлаждения отходов используют турбохолодильные машины (ТХМ), которые обеспечивают температуру рабочей среды (воздуха) от -100 до -120 °С. Для более низкого (криогенного) охлаждения отходов используют жидкий азот.

Себестоимость получения холода достаточно высока, особенно при использовании жидкого азота. Для снижения затрат на охлаждение отходов последовательно применяют ТХМ и жидкий азот.

Время охлаждения отходов зависит от плотности их укладки в камере, условий обдува, начальной температуры металла и температуры охлаждающего воздуха. Производительность технологической линии охлаждения отходов определяется в основном холодильной установкой.

Копровое дробление применяется для переработки крупногабаритного, массивного стального или чугунного лома и скрапа. При этом способе используются мощные копровые установки. Помимо копровых установок для дробления чугунного лома используют гидравлические прессы (УРИСК) (рис. 20), снабженные манипулятором. Манипулятор перемещается по рельсовым путям и захватывает изложницу, транспортирует ее к прессу, устанавливает и фиксирует изложницу в рабочем положении, осуществляет вращение ее вокруг вертикальной оси и перемещение вдоль и поперек продольной оси пресса. Изложница помещается грузоподъемным механизмом в зону действия манипулятора 4 и захватывается им. После этого манипулятор, ус-

тановленный на грузовой тележке 6, захватывает изложницу и перемещает ее к прессу 1. Подвижный клин 2 перемещается по направлению к изложнице, движение которой ограничивается упором 3. В результате от изложницы откалывает кусок стенки. Манипулятор поворачивает изложницу и подводит к упору другую ее стенку. Подвижный клин вновь перемещается до упора в изложницу и отламывает от нее кусок другой стенки. Процесс повторяется несколько раз. Оставшаяся неразломанной часть изложницы транспортируется на разламывание на копровую установку.

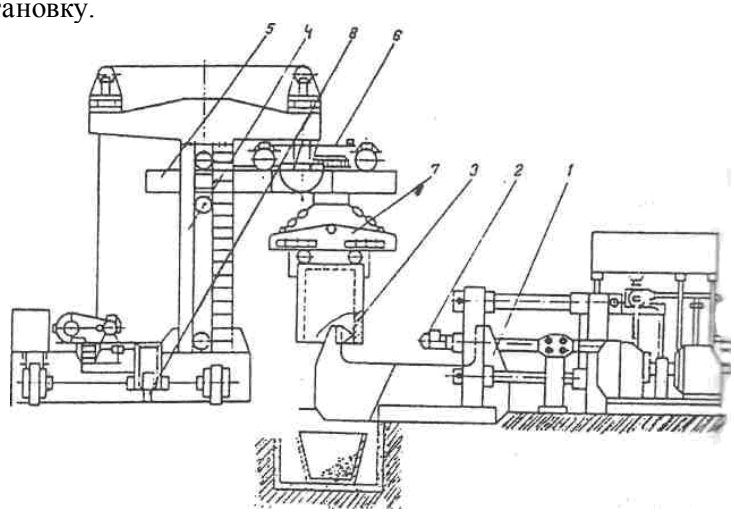


Рис. 20. Установка для разделки изложниц соосными клиньями (УРИСК):
1 – пресс П0138; 2 – подвижный клин; 3 – упор;
4 – манипулятор; 5 – каретка; 6 – грузовая тележка;
7 – траверса; 8 – механизм передвижения манипулятора

Использование гидравлических прессов для разделки чугунных изложниц позволяет исключить тяжелый ручной труд и повысить производительность оборудования.

Для переработки крупных стальных и чугунных массивов используют *взрывное дробление,* основанное на способности взрывча-

тых веществ (ВВ) выделять большое количество энергии, распространяющейся с огромной скоростью. Взрывное дробление применяется для разрушения крупногабаритных высокопрочных конструкций (мосты, здания, сооружения), массивного оборудования и других изделий. Как правило, взрыв используют для первичного разрушения на фрагменты, которые затем дробят на более мелкие куски другими машинами (копрами, дробилками и др.). Этот способ требует специальных навыков, так как использует материалы и технологию повышенной опасности.

При проведении взрывных работ необходимы: тщательное соблюдение технологии; правильный выбор и расчет мощности зарядов; обеспечение мер безопасности; правильное транспортирование и хранение ВВ.

Работы должны проводиться специально обученными людьми, имеющими документы на право ведения взрывных работ.

При дроблении с помощью взрыва важнейшую роль играют природа ВВ, мощность заряда, его форма и расположение на взрываемой конструкции, технология проведения взрыва. Для изготовления зарядов используют ВВ, такие как тринитротолуол, тэн, гексоген, композиты на основе аммиачной селитры и нитроглицерина.

При определении мощности заряда учитывают форму и размеры взрываемой конструкции, а также прочность материала, из которого она изготовлена. В общем виде количество ВВ, необходимое для взрывного дробления, определяется произведением удельного расхода ВВ, которое берется из таблиц, на площадь поперечного сечения взрываемого изделия. Средний удельный расход ВВ при дроблении металлолома 0,005 кг/см^2 для чугуна и 0,025 кг/см^2 для стали, однако он может возрастать в несколько раз при разделке особо сложных конструкций, например валков. Как правило, величина заряда не превышает 40 кг. Следует отметить, что определение оптимальной мощности заряда требует больших практических навыков, так как является функцией многих факторов.

Не последнюю роль при определении мощности заряда играют его форма и расположение на взрываемой конструкции. Заряд может быть вытянутым или компактным, находиться внутри изделия и на его поверхности. Энергия заряда, расположенного на поверх-

ности изделия, расходуется неэффективно. Вытянутые заряды, длина которых равна пяти и более диаметрам, позволяют осуществлять дробление наиболее эффективно, так как при такой форме заряда наиболее полно используется выделяющаяся энергия.

Большое влияние на полноту использования энергии взрыва оказывает качество контакта между зарядом и поверхностью взрываемой конструкции. Заполнение пустот между зарядом и конструкцией различными инертными материалами способствует повышению эффективности дробления взрывом.

Технология проведения взрыва зависит от формы изделия, подлежащего дроблению. Массивный лом, например валки, взрывают шпуровыми зарядами. Относительно тонкостенный лом (маховики, станины) взрывают накладными зарядами.

Пустотелый лом (изложницы) взрывают вложенными или подвесными зарядами с использованием воды (гидровзрыв). Этот процесс осуществляется следующим образом. Изложницу помещают внутри специального металлического резервуара, который заполняется водой. Таким образом, вода находится не только внутри изложницы, но и снаружи ее; при этом вода в резервуаре служит упругой средой, воспринимающей давление ударной волны. Это позволяет: увеличить выход габаритных кусков отходов; уменьшить расход взрывчатых веществ; снизить сейсмичность процесса; устранить опасный разлет кусков отходов.

Способ фрагментирования с применением энергии взрыва в водной среде используют также для переработки отходов с резко отличающимися пластическими и прочностными свойствами компонентов, например сростков металл – стекло.

Для дробления крупногабаритного металлолома с помощью взрыва используют взрывные ямы. В таких конструкциях можно измельчать изделия массой 50 т и более.

На рис. 21 показана схема устройства взрывной ямы для подрыва изложниц в воде. Стены и основание 1 взрывной ямы изготовлены из железобетона и имеют толщину 0,8–1,4 м. Стальные плиты (3, 5, 6), имеющие толщину 10–30 см, крепятся болтами 4 и 7. Гашение ударной волны осуществляется деревянными балками 2, вместо которых можно применять резиновые прокладки (резиновую

крошку) или песчаную засыпку. Для откачки воды по трубе 10 предназначен насос 9. Заряд подвешен в изложнице 11.

Важную роль играет съемная крышка 8, так как, с одной стороны, она должна легко сниматься или отодвигаться, освобождая проем ямы для загрузки металлоломом, а с другой – гасить ударную волну и выдерживать непосредственные удары разлетающихся продуктов дробления. Для этого крышку делают составной с несколькими секциями, общая масса крышки – до 550 т, и перемещается она с помощью мостового крана, грузоподъемность которого доходит до 100 т.

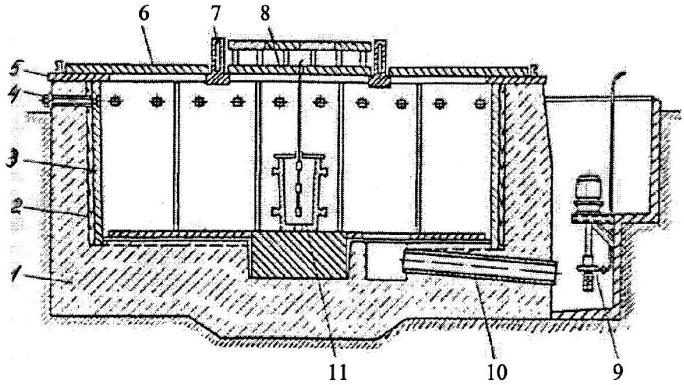


Рис. 21. Устройство взрывной ямы для подрыва изложниц в воде:
1 – основание и стены; 2 – деревянные балки; 3, 5, 6 – стальные плиты; 4,7 – болты; 9 – несущая балка; 8 – крышка; 9 – водяной насос; 10 – труба для стока воды; 11 – измельчаемая изложница

Глубина ямы составляет 4–5 м, длина доходит до 9, а ширина до 6 м, что позволяет довести внутренний объем ямы до 270 м^3.

Способ измельчения металлолома взрывом применяется достаточно широко, но связан с особо высокой опасностью, и потому организация таких работ требует тщательного выполнения мер безопасности. Расход взрывчатых веществ, форма и размеры заряда, технология выполнения работ и меры безопасного их проведения детально описаны в специальной литературе.

Термическое измельчение металлолома заключается в местном расплавлении кусков лома. Различные термические методы из-

мельчения делятся на: газовую, плазменную, кислородно-дуговую резку, шпурение с помощью кислородного копья.

Наибольшее распространение получила *газовая резка,* которая используется для разделки лома из нелегированных и низколегированных сталей, имеющего толщину до 500 мм. В частности, широко применяют газовую резку для разделки автомобилей, судов, вагонов, контейнеров, рельсов и другого крупногабаритного лома. Процесс газовой резки включает три стадии: подогрев металла в газовом пламени до температуры воспламенения, окисление (сгорание) металла в кислородной струе и выдувание кислородной струей жидких продуктов из зоны резки.

Для разогрева металла ацетиленокислородное пламя направляют на поверхность металла, а после разогрева до температур 1150 °С через мундштук горелки подают кислород, в результате металл начинает интенсивно окисляться. Продукты химической реакции окисления расплавляются, а нижележащие слои металла нагреваются до температуры воспламенения.

При значительной толщине металла расход кислорода велик, так как он необходим не только для окисления металла, но и для выдувания продуктов горения и расплавленного металла из разреза.

Газовую резку нельзя применять для разделки изделий из высоколегированных сталей, так как присутствующие в их составе легирующие элементы, образуют в результате окисления тугоплавкие оксиды, которые не поддаются плавлению при температурах, достигаемых при газовой резке (около 1600 °С).

Для измельчения лома из легированных сталей применяют *плазменную резку,* которая позволяет разрезать лом с толщиной стенок до 150 мм.

Плазменная струя образуется за счет возникновения электрической дуги в газовом потоке. Газ подогревается дугой до такого состояния, при котором его молекулы ионизируются. Энергия струи плазмы выплавляет и частично испаряет металл из полости реза. Природа плазмообразующего газа влияет на скорость плазменной резки металла. По влиянию на скорость резки в порядке ее увеличения газы располагаются в такой последовательности: аргон, гелий, азот, водород. Однако природа газа влияет и на долговечность работы

сопла, из которого вытекает плазма. Она снижается в ряду: аргон, азот, гелий, водород. Итак, наибольшую скорость резки обеспечивает водород, но он же в максимальной степени снижает долговечность инструмента. Поэтому на практике в качестве плазмообразующего газа используют смесь аргона с водородом. Подбирая состав газа, можно регулировать химическую активность плазмы.

Важнейшей характеристикой плазмы является ее энтальпия, т. е. количество тепловой энергии, содержащейся в единице объема плазмы. Энергия образующейся плазменной струи складывается из энергии дуги и энергии, накопленной плазмой.

Температура в ядре плазмы достигает 30 000 °С, что приводит к мгновенному расширению газа, выходящего вследствие этого из мундштука плазменного резака с очень высокой скоростью.

К плазмотронам предъявляются следующие основные требования: создание плазмы с большей тепловой энергией, длительная непрерывная работа, надежность и простота конструкции, стабильность параметров плазменного потока и др.

Наибольшее распространение для резки металлов получили однодуговые плазмотроны, обладающие следующими преимуществами: высокой долговечностью, возможностью создания высокого давления газа и регулирования в широком диапазоне объема создаваемой плазмы.

Важнейшими элементами конструкции дугового плазмотрона являются электроды, разрядная камера, система стабилизации дуги. Схема установки для плазменной резки показана на рис. 22.

Вольфрамовый электрод 1 присоединен к отрицательному полюсу, а кусок измельчаемого лома 8 – к положительному полюсу источника постоянного тока 7. При приближении резака к металлолому возникает электрическая дуга, которая ионизирует выходящий из сопла 6 газ, образуя плазменную струю. Сопло предохраняется от расплавления потоком охлаждающей воды, подаваемой в его рубашку.

Ассортимент выпускаемых промышленностью плазмотронов достаточно разнообразен, благодаря различному конструктивному оформлению их элементов. Промышленные автоматизированные установки для плазменной резки металлов обеспечивают скорость

резки до 10 м/мин, работают при напряжении 350 В и силе тока до 1000 А. Ручные плазменные резаки могут резать металл со скоростью 2–4 м/мин, потребляют ток силой до 400 А при напряжении до 200 В.

Реже для измельчения лома из легированных сталей применяют также *кислородно-дуговую резку*. Толщина стенок такого лома не должна превышать 80 мм. Для создания дуги используется постоянно плавящаяся проволока, служащая в качестве отрицательного электрода, а положительным электродом является металлолом.

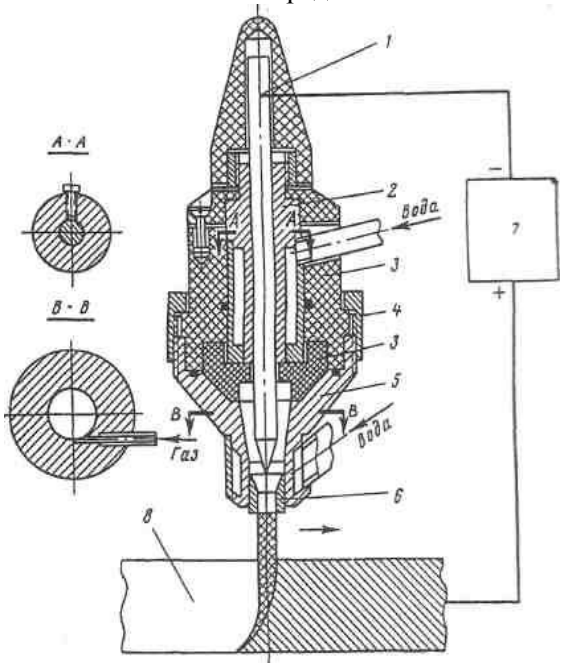


Рис. 22. Общий вид плазмотрона и схема процесса плазменной резки металла:
1 – катод; 2 – втулка; 3 – изоляторы;
4 – накидная гайка; 5 – кожух; 6 – сопло;
7 – источник питания; 8 – металл (анод)

Сущность процесса *шпурения кислородным копьем* (рис. 23) состоит в постоянном сжигании в кислородном пламени стальной

трубы, по которой подается газ. Для создания кислородного копья используют стальные трубы с внутренним диаметром 3 и 6 мм.

Резка лома цветных металлов огневыми методами сопровождается большими потерями металла, имеет низкую производительность и относится к работам повышенной опасности. Она применяется в основном для фрагментирования крупногабаритных отходов (самолетный лом, гребные винты и т. п.) при таких объемах переработки, когда применение других методов экономически нецелесообразно.

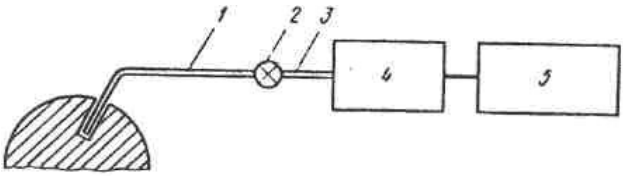


Рис. 23. Схема установки для шпурения кислородным копьем:
1 – копье; 2 – вентиль регулировки подачи кислорода;
3 – кислородный шланг; 4 – редуктор;
5 – кислородная установка

3.3. Сепарация лома и отходов цветных металлов

При переработке лома и отходов цветных металлов особое значение для их рационального использования имеет процесс сепарации, который может осуществляться в воздушной среде (сухие способы) или в различных жидкостях (мокрые способы).

К сухим способам сепарации относятся: магнитные, электродинамические, электрические и пневматические. К мокрым способам сепарации относятся: тяжелосредние, магнитогидростатические и гидравлические.

Указанные способы сепарации относятся к силовым. Они имеют существенные недостатки: низкую эффективность процессов, большой расход энергии и высокие капитальные затраты. В последнее время разрабатываются и внедряются более эффективные, так называемые информационные способы сепа-

рации. Одним из перспективных информационных способов сепарации является радиометрический.

Радиометрическая сепарация лома и отходов цветных металлов основана на эффектах взаимодействия излучений с кусками отходов. Сущность процесса заключается в следующем. Если на кусок или порцию исходного сортируемого материала направить поток излучения, то вещество, из которого состоит анализируемый кусок или порция материала, взаимодействуя с излучением, будет менять интенсивность или состав излучения. Регистрируя параметры этого излучения с помощью приемника, получают информацию о свойствах анализируемого сырья. Для согласования приемника изучений с устройством, которое осуществляет вывод куска или порции материала из потока сепарируемого отхода, в установку включают узел переработки информации (блок-анализатор). Между всеми основными блоками сепарационной установки для сортировки лома и отходов цветных металлов могут устанавливаться фильтрующие элементы, уменьшающие погрешности измерения.

При автоматической сортировке электронная схема осуществляет прием информации, обработку ее по заранее заданному алгоритму и выработку управляющего сигнала на удаление кусков или порции сортируемого материала с заданными свойствами (элементным составом).

Для обогащения и сортировки лома и отходов цветных металлов наиболее перспективны рентгенорадиометрический, радиорезонансный, фотометрический и нейтронно-активационный методы.

К основным конструктивным узлам радиометрических сепараторов относятся: механизм, подающий куски цветного металла или порции исходного сырья в зону анализа, блок-анализатор и исполнительные механизмы. В сепараторах, рассчитанных на сортировку лома и отходов цветных металлов по нескольким классам крупности, имеются приспособления, обеспечивающие учет массы.

Питающее устройство предназначено для подачи исходного сырья на сепарацию. В качестве питающего устройства используют электровибрационные, конусные и тарельчатые питатели. Транспортирующие устройства сепараторов предназначены для создания покускового режима питания и подачи кусков отходов в зону облу-

чения и последующего разделения их на фракции. По типу транспортирующего устройства сепараторы могут подразделяться на вибрационные, ковшовые и карусельные. Устройства вибрационного типа обеспечивают скорость перемещения материала до 0,8–1,2 м/с, ленточного типа – 2–4 м/с и более. Транспортирующее устройство может быть одно- или многоканальным. Оно позволяет увеличить скорость движения материала по сравнению с питателем, поэтому при сходе с питателя кусок отрывается от идущего за ним следом, что позволяет получить необходимый интервал.

В качестве источников первичного излучения в радиометрическом сепараторе применяются ампульные радиоизотопные источники: Fe^{55}, Co^{57}, Cd^{109} и рентгеновские трубки. Узел изучения или вся зона обмера снабжаются защитными экранами, обеспечивающими безопасность обслуживающего персонала.

Детекторные системы сепараторов состоят из измерителя спектрального состава и интенсивности вторичного излучения кусков исходного сырья и блока оценки их геометрических размеров или массы. Для регистрации вторичного характеристического излучения применяют сцинтилляционные, пропорциональные счетчики и полупроводниковые детекторы.

Исполнительные механизмы по команде блока-анализатора выводят из потока разделяемой смеси те или иные куски цветных металлов в соответствующие приемные бункеры. В радиометрических сепараторах чаще применяют электропневматические и шиберные исполнительные механизмы с приводом от тяговых электромагнитов.

На рис. 24 приведена схема работы радиометрического сепаратора с электродинамическими сбрасывателями. Последние создают бегущее электромагнитное поле, обеспечивающее силовое воздействие на немагнитные электропроводящие тела (куски цветных металлов и их сплавов).

Для реализации процесса радиометрической сепарации в технологических схемах переработки лома и отходов цветных металлов создан ряд конструкций сепараторов, различающихся применяемыми источниками первичного излучения, детекторными систе-

мами, исполнительными механизмами, количеством сепарационных каналов и получаемых фракций.

На рис. 25 показана линия переработки низкокачественных отходов цветных металлов с использованием комплекса радиометрической сортировки.

Исходное сырье грейфером 1 подают на фрагментатор 2, откуда фрагментированный лом поступает в молотковую дробилку 3. Из дробленого продукта воздушным потоком от вентилятора 7 удаляется пылевидная фракция (пыль, бумага, текстиль, мелкие частицы металла и др.), которая накапливается в циклоне 5 и рукавном фильтре 6. Куски металла пластинчатым питателем 4 подаются на сепаратор-пучковыделитель 8, с помощью которого из дробленого лома выделяются пучки проволоки, текстиля и т. п. Далее сырье поступает на ленточный конвейер 9, над которым установлены два подвесных саморазгружающихся магнитных сепаратора 10 и 11.

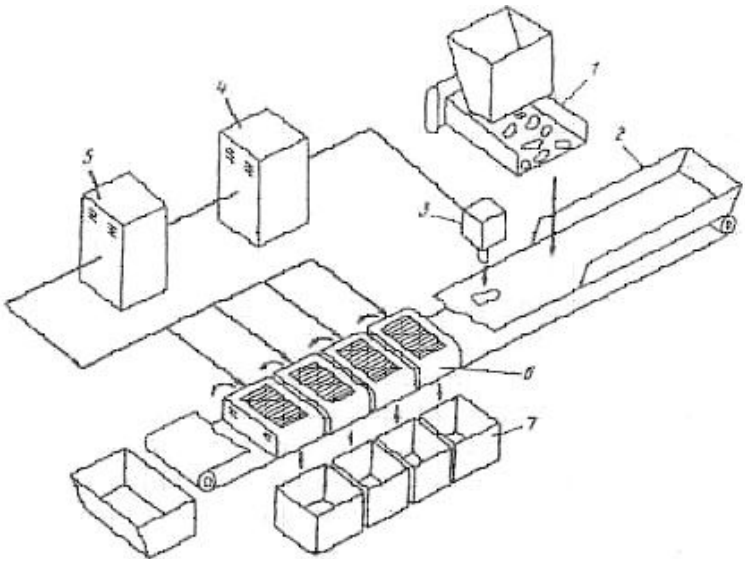


Рис. 24. Схема рентгенорадиометрического сепаратора с электродинамическими сбрасывателями:
1 – устройство формирования покусковой подачи; 2 – конвейер; 3 – детектор; 4 – блок анализатор; 5 – блок управления

исполнительными механизмами; 6 – ЭД-сбрасыватель; 7 – короба

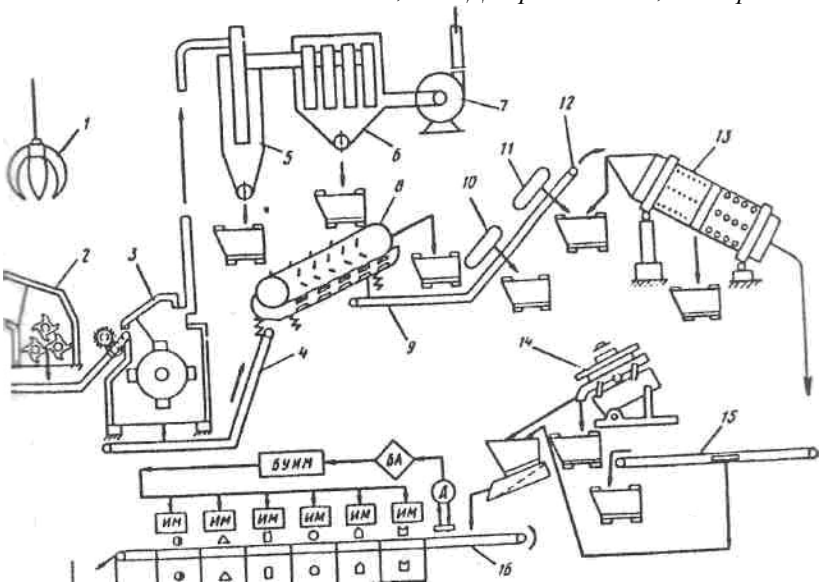


Рис. 25. Линия переработки низкокачественных отходов цветных металлов:
1 – грейфер; 2 – фрагментатор; 3 – молотковая дробилка; 4 – пластинчатый питатель; 5 – циклон; 6 – рукавный фильтр; 7 – вентилятор; 8 – сепаратор-пучковыделитель; 9 – ленточный конвейер; 10,11 – магнитные сепараторы; 12 – электромагнитный шкив; 13 – барабанный грохот; 14 – вибрационный электродинамический сепаратор; 15 – ленточный электродинамический сепаратор; 16 – комплекс автоматизированной сортировки отходов

Первый сепаратор со слабым магнитным полем предназначен для выделения из смеси только кусков свободного железа, второй сепаратор с сильным магнитным полем – для выделения механических сростков ферромагнитных материалов и цветных металлов. Для выделения этих сростков используется также электромагнитный шкив 12 с сильным магнитным полем. Оставшийся на ленточном конвейере немагнитный продукт подается в барабанный грохот

13. Здесь дробленый продукт разделяется по классам крупности – 10, +10 - 40 и +40 -150 мм. Фракции крупностью +10 -40 и +40 -150 мм подаются соответственно на вибрационный 14 и ленточный 15 электродинамические сепараторы. С помощью этих сепараторов получают два продукта: первый – концентрат цветных металлов, который преимущественно содержит куски алюминиевых сплавов, второй – неметаллические материалы, нержавеющую сталь, титан.

Концентраты цветных металлов после дробления, магнитной и электродинамической сепарации поступают на комплекс автоматизированной сортировки 16 отходов цветных металлов по группам и маркам сплавов.

Комплекс состоит из бункера-накопителя, устройства формирования покусковой подачи исходного сырья, транспортирующих устройств, узла облучения кускового сырья, блока детекторов Д, блока-анализатора БА, блока управления исполнительными механизмами БУИМ, системы исполнительных механизмов ИМ, приемников продуктов сепарации.

Комплекс работает следующим образом. Исходное сырье поступает через бункер-накопитель на вибропитатель и далее на устройства покусковой подачи дробленого материала, где обеспечивается заданная скорость транспортировки и необходимый интервал между кусками дробленого лома, которые подаются в зону облучения, создаваемую рентгеновскими трубками. Регистрация вторичного характеристического излучения каждого сепарируемого куска осуществляется с помощью спектрометрического детектора. Сигнал с детектора поступает в блок-анализатор, который определяет элементный состав кусков. Выделение кусков в соответствующий короб осуществляется исполнительными механизмами блока управления. Технические характеристики комплекса представлены ниже:

Производительность при сортировке, т/ч:
низкокачественного алюминиевого лома – 5–7
сплавов медной группы – 2–3
Крупность исходного сырья при сортировке, мм:
низкокачественного дробленого алюминиевого лома – +10 –150
сплавов медной группы – +40 –300
Установленная мощность электрооборудования, кВт – 15

Контрольные вопросы:

1. Источники образования и виды металлолома.
2. Способы подготовки металлолома к переплаву.
3. Сортировка, принцип работы сортировочной линии.
4. Пакетирование. Принцип работы пакетировочного гидравлического пресса и пресс-ножниц.
5. Механическая резка металлолома, используемое в процессе оборудование.
6. Копровое и взрывное дробление.
7. Термическое измельчение металлолома (газовая, плазменная, кислородно-дуговая резка, шпурение кислородным копьем).
8. Силовые способы сепарации (сухие и мокрые).
9. Принцип действия и оборудование радиометрической сепарации.

ГЛАВА 4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ ВТОРИЧНОГО МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

4.1. Технологические схемы переработки лома металлов

Переработка старых автомобилей. Одной из сложных проблем при переработке вторичных металлов является переработка легковесного, в частности автомобильного лома, поскольку такой лом содержит большое количество неметаллических материалов, а также цветных металлов. Принципиальная схема утилизации изношенных автомобилей показана на рис. 26.

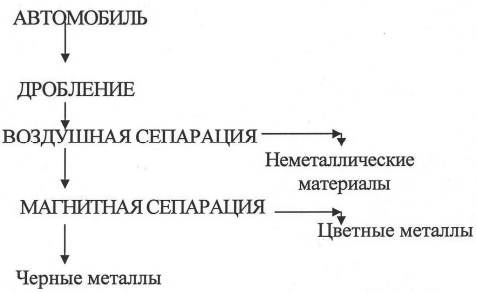


Рис. 26. Принципиальная схема утилизации изношенных автомобилей

Для дробления и сортировки легковесного металлолома применяют комплексные установки.

Схема работы одной из них показана на рис. 27. Установка состоит из: загрузочного устройства; дробилки; комплекса оборудования для сортировки, включая воздушный и магнитный сепараторы; системы конвейеров; электро- и гидропривода; системы пылеулавливания; пульта управления.

Технологический процесс переработки легковесного металлолома на установке включает следующие операции: подготовку автомобиля; загрузку кузова автомобиля в дробилку;

дробление кузова; очистку и сортировку дробленого металлолома; удаление и складирование готовой продукции.

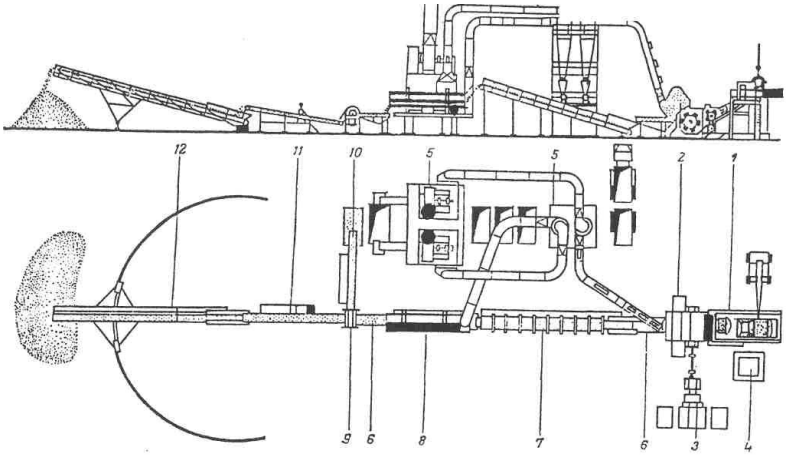


Рис. 27. Установка для дробления легковесного металлолома:
1 – опрокидывающийся лоток; 2 – дробилка; 3 – привод дробилки; 4 – пульт управления; 5 – обеспыливающая установка; 6 – виброконвейер; 7 – конвейер; 8 – обеспыливающий барабан; 9 – магнитная сепарационная установка; 10 – конвейер для цветных металлов; 11 – сортировочный конвейер; 12 – конвейер готовой продукции

Загрузочное устройство состоит из опрокидывающего лотка и двух подающих валков. Автомобиль загружается с помощью крана в опрокидывающийся лоток, откуда после переворачивания последнего поступает на вход дробилки. На входе приводные валки захватывают кузов, сминают его и подают на дробление.

Расход энергии при дроблении кузовов зависит от комплектности автомобиля, в частности наличия шин, двигателя и др. Поэтому с автомобиля перед дроблением снимаются шины, топливный бак, аккумулятор, радиатор.

Расход энергии при дроблении автомобилей характеризуется следующими данными, кВт-ч/т:

Вместе с двигателем, шинами, сиденьями – 25–28
Без двигателя, шин и сидений – 20–23
Сплющенный кузов – 15–18

После дробления автомобиля получают три фракции: магнитную (черные металлы), воздушную (неметаллические материалы с низкой плотностью) и фракцию, в которую входят все цветные металлы – алюминий, цинк, медь, а также нержавеющая сталь.

Для измельчения автомобильных кузовов применяют в основном дробилки молоткового типа, состоящие из разъемного стального корпуса, облицованного износоустойчивыми плитами, дискового ротора и дробящей плиты. Ротор дробилки имеет 12–20 молотков на шести осях и обладает большой инерционностью, что препятствует созданию пиковых нагрузок на двигатель.

Молотковые дробилки для измельчения автомобильных кузовов могут различаться расположением ротора и колосниковой решетки для удаления измельченного продукта. По этому признаку различают дробилки с вертикальным и горизонтальным расположением ротора. Последние бывают с верхним и нижним расположением ротора. Колосниковые решетки у таких дробилок расположены сверху. Преимущества дробилок с верхним расположением решетки – в сравнительно небольшом расходе электроэнергии и более высокой устойчивости при попадании неизмельчаемых предметов.

Молотковые дробилки с горизонтальным расположением ротора для измельчения автомобильных кузовов без предварительной подготовки имеют, как правило, ротор шириной 2,5 м с диаметром окружности по молоткам до 2,5 м. Для дробления предварительно разрезанных автомобильных кузовов применяют молотковые дробилки с меньшей шириной ротора. Число оборотов ротора дробилок с горизонтальным расположением ротора, используемых для дробления автомобилей, составляет от 500 до 1000 мин$^{-1}$, а скорость молотков 55–65 м/с.

У дробилок с вертикально расположенным ротором, используемых для измельчения неподготовленных автомобильных кузовов диаметр зоны загрузки должен быть не менее 3 м. При дроб-

лении кузовов, прошедших специальную подготовку, диаметр загрузочного бункера может быть снижен до 1,5–2 м. Окружная скорость ударных элементов у таких дробилок составляет 35 м/с.

Производительность молотковой дробилки зависит от мощности приводного двигателя, размеров ротора, способа загрузки металлолома, состояния лома, конфигурации колосниковой решетки (размера отверстий) и достигает 300 тыс. автомобилей в год.

Недробимые предметы выталкиваются из дробилки с помощью гидравлического выталкивателя через специальный клапан.

Утилизируемые автомобили тщательно контролируются на отсутствие рабочих жидкостей (бензина, масла и других, в первую очередь, пожароопасных).

При измельчении автомобиля образуются пожароопасная пыль полимерных и текстильных материалов, присутствующих в автомобиле, а также взрывоопасные смеси распыленных масел и остатков топлива, имеющихся в автомобиле даже после их удаления при подготовке кузова к утилизации. Такие пожаро- и взрывоопасные смеси необходимо удалять из дробилки как можно полнее и скорее. Чтобы уменьшить опасность, применяют следующие защитные меры: смятие и уплотнение автомобиля; подачу инертных газов в дробилку; предварительное охлаждение лома; впрыскивание воды в рабочее пространство дробилки; создание в дробилке предохранительных клапанов и отсасывающих устройств.

Измельченные материалы кузова отводятся из дробилки вибрационным конвейером в шахту воздушного сепаратора для разделения металлической и неметаллической фракций.

Очистка стального лома от неметаллических примесей и небольших частиц цветных металлов производится в барабанном сепараторе с помощью воздушного потока. Кроме того, используется ручная сортировка для отбора крупных фрагментов из цветных металлов.

После отделения более легких фракций в воздушном сепараторе тяжелые частицы вибропитателем подаются на ленточ-

ный конвейер, где частицы черных металлов с помощью подвижного магнитного сепаратора выделяются из потока.

Система конвейеров включает: конвейер для передачи дробленого лома на сортировку, конвейер для удаления пыли, конвейер для транспортировки готовой продукции и сортировочные конвейеры.

Очистка воздуха осуществляется сухим и мокрым способами. Сначала воздух очищается с помощью циклонов и мультициклонов со спиральными отводами воздуха. Дальнейшая очистка осуществляется в скрубберах. Пыль из циклона и шлам из скруббера затариваются в контейнеры для дальнейшей переработки либо захоронения.

Первичная очистка металлолома от пыли и большей части неметаллических загрязнений осуществляется в процессе измельчения в дробилке с помощью отсасывающего устройства. Дальнейшая очистка происходит в барабанном сепараторе, где неметаллические частицы отделяются от металла за счет трения кусочков лома друг о друга при их движении по барабану.

Готовая продукция, представляющая собой сыпучий продукт с высокой степенью чистоты, с сортировочного конвейера поступает на конвейер готовой продукции, с которого отгружается на склад.

Отобранные неметаллические материалы и цветные металлы складируются раздельно и вывозятся из цеха на другие участки либо для дальнейшей утилизации на заводе, либо для продажи специализированным предприятиям.

Линия переработки моторного лома (рис. 28). Исходным сырьем являются двигатели внутреннего сгорания, карбюраторы и корпуса коробок передач из литейных алюминиевых сплавов. Содержание в отходах железных включений до 20 %, масла и влаги – до 10 %. Максимальные размеры лома при переработке не должны превышать 300х150х50 мм. Плотность лома может быть от 100 до 3500 кг/м^3.

Отходы литейного лома гидравлическим многочелюстным грейфером 1 загружаются в приемный бункер пластинчатого питателя 2. В роторной дробилке 3 лом попадает под удары и

отбрасывается на отбойные плиты. Дробленый продукт через щели между ротором и отбойными плитами разгружается на лоточный транспортер 4 и затем попадает в сепаратор 5. Здесь он подвергается магнитной сепарации.

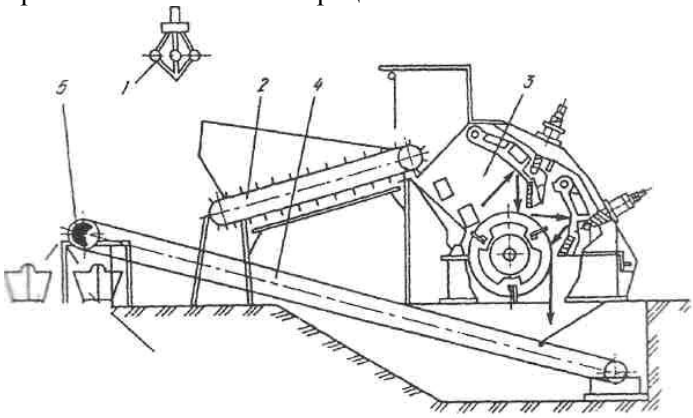


Рис. 28. Линия переработки моторного лома:
1 – грейфер; 2 – пластинчатый питатель; 3 – роторная дробилка; 4 – лоточный транспортер; 5 – сепаратор

В результате переработки получают два продукта: немагнитный с размером кусков менее 150 мм, состоящий из алюминиевых сплавов с содержанием железа до 0,2 % (выход составляет 90 %, плотность продукта 650–750 кг/м^3), и магнитный крупностью +3–100 мм с содержанием алюминия до 2 %. В зависимости от вида исходного сырья производительность линии составляет 3–5 т/ч.

Линия переработки деформируемых отходов и литейных сплавов цветных металлов. Исходным сырьем являются отходы, содержащие алюминиевые сплавы, черные металлы (до 30 %), влагу (до 5 %). Максимальные размеры перерабатываемого сырья не должны превышать: для листового материал 1400х1400х10 мм (максимальная доля листовых отходов толщиной до 10 мм может составлять 10 % от общего количества исходного сырья); для самолетного лома 1000х1100х500 мм; для

пакетированных отходов 400х500х600 мм (плотность пакета – не ниже 800 кг/м^3); для моторного лома 600х1100х600 мм (максимальная толщина стенки 50 мм).

Отходы алюминиевых сплавов гидравлическим грейфером 1 (рис. 29) подают в загрузочное устройство 2. Под действием гравитационных сил отходы скользят по днищу к приводным валкам перед загрузочным отверстием дробилки 3. Валки захватывают сырье, сминают его и с контролируемой скоростью подают в дробилку.

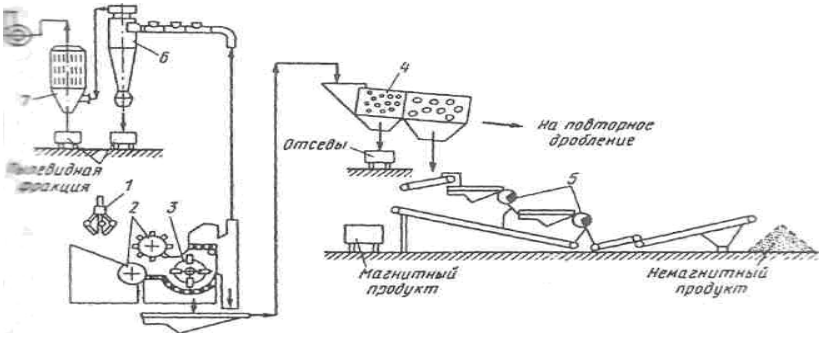


Рис. 29. Линия переработки отходов деформируемых и литейных сплавов:
1 – грейфер; 2 – загрузочное устройство; 3 – дробилка;
4 – грохот; 5 – магнитные сепараторы; 6 – циклон; 7 – фильтр

Для обеспечения равномерной нагрузки электродвигателя дробилки предусмотрено автоматическое и ручное включение приводов валков. Если собственной массы верхнего валка недостаточно для сжатия сырья, оператор увеличивает усилие с помощью двух гидравлических цилиндров.

В молотковой дробилке отходы ударяются об отбойный брус и разрушаются частыми ударами молотков. Дробленый продукт разгружается на вибрационный конвейер через нижнюю под ротором и верхнюю над ротором решетки грохота 4. Из дробленой смеси воздушным потоком от вентилятора 8 удаляется легкая фракция, которая предварительно очищается в

циклоне 6 и фильтре 7. Легкая фракция содержит пыль, бумагу, текстиль и пластмассу. Тяжелая фракция разделяется с помощью магнитных сепараторов 5 на магнитные и немагнитные продукты.

Переработка лома радиаторов. Применяемые в настоящее время типы и конструкции радиаторов можно разделить на четыре группы по видам основных конструкционных материалов: медные, алюминиевые, стальные и комбинированные.

Лом радиаторов подвергают разделке для отделения стальных деталей от цветных металлов ручным, механическим или огневым способами. Радиаторы разделывают ручным способом с помощью инструментов, отделяя железный кожух от корпуса радиатора, затем отделяют патрубки и мелкие железные детали от бачков. Отделенные куски с остатками латуни и припая сортируют с предварительной визуальной оценкой остатков цветных металлов на куски железа на две группы: низкокачественные отходы лома меди; лом черных металлов с видимыми незначительными остатками припая, латуни или без них. Время разделки одного радиатора составляет 3–4 мин, выработка на одного работающего 1,8–2,3 т/смену.

Иногда стальной кожух отделяют аллигаторными ножницами. Производительность этого способа разделки по сравнению с ручным ниже, так как отделение железных деталей при этом способе также ведется вручную и затраты времени на эту операцию остаются такими же, как при ручном способе. Использование же аллигаторных ножниц связано с дополнительными внутрицеховыми перевозками, увеличением себестоимости передела и повышенным переходом продукции в низкокачественную группу. При огневой резке лом радиаторов разделывают следующим образом. Места крепления кожуха к остову прогревают пламенем резака. Припой плавится и стекает с радиатора. Последовательно прогревая все места пайки, радиатор освобождают от кожуха. На кожухе остается незначительное количество наплывов припая. Так же отделяются остальные детали из черных металлов.

Радиаторы, у которых кожух крепится с помощью болтов, разделывают путем срезания всех болтов. На месте разделки сортируют полученные продукты. Железные детали, освобожденные от припая, направляют предприятиям, перерабатывающим вторичные черные металлы. Латунный корпус радиатора поступает на пакетирование. Железные детали с каплями и наплывами припая, остатками латуни накапливают и отгружают как низкокачественный лом в зависимости от содержания меди. Сердцевину и бачки подвергают пакетированию. Припой, который стекает при оплавлении на площадку, накапливают и переплавляют в слитки, которые реализуют как оловянно-свинцовые сплавы в зависимости от содержания олова, сурьмы, свинца, кобальта, никеля.

Общие потери цветных металлов при этом способе разделки радиаторов составляют немного более 4 % и представлены потерями с ломом черных металлов, угаром при резке и потерями при переплавке припоя.

Огневая резка радиаторного лома сопровождается значительными выделениями вредных веществ. Запыленность воздуха, удаляемого от места разделки, составляет в среднем 87 мг/м^3. В пыли содержатся свинец, олово, цинк, медь, т. е. металлы, концентрации которых в воздухе рабочей зоны и в атмосфере населенных пунктов лимитируются санитарными нормами. Поэтому участок, где выполняются эти работы, должен быть обеспечен приточно-вытяжной вентиляцией, а аспирационные газы должны перед выбросом в атмосферу подвергаться очистке.

На металлургических заводах разделанный радиаторный лом в пакетированном виде подвергают металлургическому переделу для выпуска оловянных бронз в чушках. Часть неразделанного лома радиаторов в пакетированном виде используют для производства подготовительных сплавов.

Процесс подготовки радиаторного лома малопроизводителен и требует большого числа раздельщиков. Поэтому разработана технология механизированной подготовки лома радиаторов к металлургическому переделу, которая включает следующие операции: дробление, грохочение, магнитную сепарацию и пы-

леулавливание. Широкого применения эта технология пока не нашла.

Переработка лома аккумуляторов. Переработка отработанных аккумуляторов является основным источником получения свинца из свинецсодержащего лома и отходов. Обязательными операциями при подготовке лома аккумуляторов к металлургическому переделу являются дробление, классификация и сепарация. При этом различают следующие способы сепарации: сухую, гидравлическую и с использованием тяжелых сред.

Переработка аккумуляторов с применением гидравлических способов сепарации по технологическим операциям аналогична сухим методам. Отличие состоит в замене процесса воздушной сепарации на гидравлическую. В качестве тяжелой среды применяют смеси, искусственно создаваемые или образующиеся в процессе работы установки.

Технологическая схема переработки аккумуляторного лома приведена на рис. 30.

Исходное сырье – лом аккумуляторов – из бункера поступает в молотковую дробилку, в которую подается раствор соды для нейтрализации остатков кислоты. Дробленый материал подвергают контрольной классификации на грохоте с ячейкой 60 мм. Надрешетный продукт возвращается на дробление, подрешетный проходит магнитную сепарацию и направляется для обесшламливания. Более целесообразно дробление аккумуляторов осуществлять в две стадии: первичное дробление – на зубчатой одно- или двухвалковой дробилке, а вторичное измельчение – в молотковой дробилке. Измельченный аккумуляторный лом обесшламливают на грохоте с ситами, имеющими размер ячеек 4 и 1 мм. Шламовый продукт класса крупности 1 мм поступает на сгущение и обезвоживание, классы крупности – 4+1 и +4 мм подвергают гидросепарации с получением в качестве конечных продуктов металлического свинца и органических материалов. Готовые продукты отмывают на грохотах для удаления остаточных шламовых продуктов.

Схемы тяжелосредней сепарации при разделке аккумуляторного лома получили распространение в зарубежной практи-

ке. Различают два способа разделения: в искусственных и самообразующихся суспензиях.

Более совершенной технологией с применением сепарации в тяжелых средах являются схемы разделения в образующихся суспензиях, в которых как утяжелитель используется тонкодисперсный оксидно-сульфатный свинец, выделяющийся из перерабатываемых аккумуляторов. Технология позволяет извлекать до 99,4 % свинца, содержащегося в ломе.

Другой способ утилизации отработанных аккумуляторов заключается в механизированной разделке и сепарации аккумуляторного лома, плавке и рафинировании чернового свинца. При разделке амортизованных аккумуляторов получают пять фракций: металлическую, оксидно-сульфатную, полипропиленовую, поливинилхлоридную и эбонитовую.

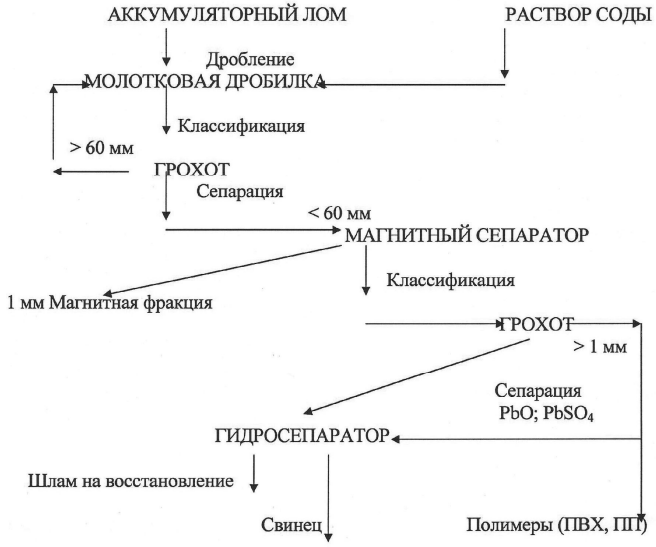


Рис. 30. Технологическая схема переработки аккумуляторного лома

Плавка свинца проводится в электротермической печи без образования штейна и с получением незначительных количеств

шлака (не более 5 %), объем которого зависит главным образом от качества разделки аккумуляторного лома. Безвозвратные потери свинца при таком переплаве не превышают 1,5 %, а потребление электроэнергии на плавку – менее 520 кВт·ч на тонну выплавленного свинца.

Выплавка свинца в электропечах позволяет снизить выбросы в атмосферу пыли и токсичного сернистого ангидрида в 3–5 раз, сократить объемы образования шлаков и расход кокса в несколько раз.

Эбонитовая фракция как кокс участвует в процессе восстановления металла, а пластиковые фракции (полипропилен и поливинилхлорид) утилизируются известными способами путем дробления и гранулирования.

Комплексная линия переработки отходов металлов (рис. 31). Эта линия включает следующие технологические операции: классификацию по крупности и видам исходного сырья, фрагментирование (резка на части), дробление с удалением недробимых предметов, аспирацию продуктов дробления с системой пылеулавливания, магнитную сепарацию в слабом магнитном поле, грохочение, магнитную сепарацию в сильном магнитном поле и электродинамическую сепарацию продуктов дробления. Классификация предназначена для предварительной рассортировки лома и отходов по крупности и видам сырья с помощью погрузочно-разгрузочных средств. При этом лом классифицируют на литейный (по внешнему виду изделий), габаритный (по размерам), деформируемый (по габаритным размерам и светлой окраске металла) и бытовой.

В процессе дробления алюминиевого лома получают смесь кусков из цветного и черного металлов и неметаллических материалов крупностью до 150 мм.

При попадании в дробилку недробимых предметов автоматически включается привод заслонки поворотного устройства и открывается окно (ловушка) для удаления материалов из дробилки в короб. При появлении в продуктах дробления пучков из проволоки включается специальное устройство для их удаления из общей массы дробленого продукта.

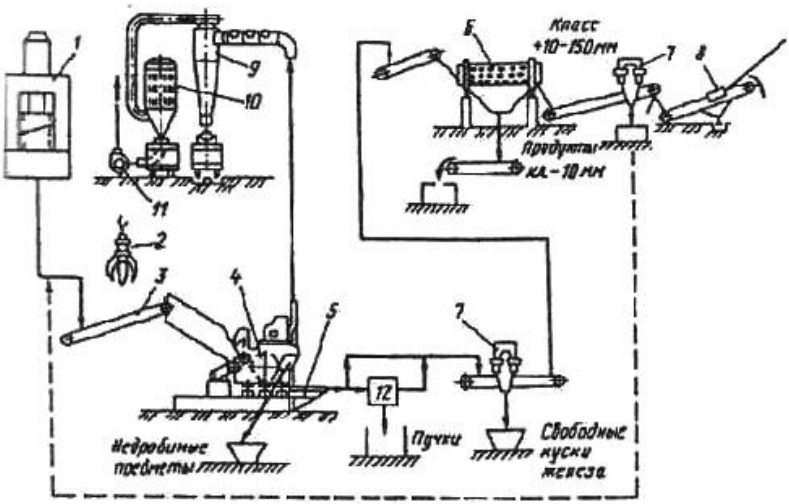


Рис. 31. Комплексная линия переработки отходов алюминиевых сплавов:
1 – фрагментатор; 2 – грейфер; 3 – конвейер; 4 – дробилка;
5 – питатель; 6 – грохот; 7 – магнитные сепараторы;
8 – ЭД-сепаратор; 9 – циклон; 10 – фильтр; 11– вентилятор;
12 – устройство для удаления пучков

Из дробленого продукта мощным воздушным потоком системы пылеулавливания удаляются мелкие неметаллические фракции (пыль, бумага, текстиль и т. п.).

Магнитная сепарация в слабом магнитном поле предназначена для удаления из дробленой смеси кусков черного металла класса +10–150 мм. Немагнитный продукт подвергается грохочению в барабанном грохоте. Надрешетный продукт подвергают сначала магнитной сепарации в сильном поле для удаления из смеси сростков ферромагнитных включений класса +10–150 мм, а затем электродинамической сепарации для выделения из концентрата неметаллических материалов, нержавеющей стали, титана и медных сплавов. Продукты дробления вибрационным питателем и ленточным конвейером подают в барабанный грохот для классификации по крупности.

4.2. Переработка отходов индивидуальных металлов

Во всех высокоразвитых странах мира вопросу переработки вторичного сырья и различных видов производственных отходов, содержащих редкие, благородные и цветные металлы или их соединения, уделяется большое внимание, так как это позволяет решить ряд важнейших технологических, экономических и экологических задач:

- возвратить в сферу производственной деятельности ценные и дефицитные металлы;
- снизить энергетические затраты на производство ряда редких, благородных и цветных металлов;
- предотвратить или существенно сократить попадание токсичных продуктов в природную среду;
- уменьшить вред, наносимый природе горнодобывающей промышленностью.

Учитывая большое разнообразие видов вторичного сырья и производственных отходов, содержащих редкие, благородные и цветные металлы и их соединения, ниже рассмотрены технологические схемы и процессы переработки для ограниченного числа наиболее характерных видов вторичного сырья и производственных отходов:

- *отходы индивидуальных металлов.* В данную группу включены отходы трёх видов: 1 – обрезки, сколы, брак от прокатки, слитки, прутки, проволока, пластины, стружка, а также порошки, шлифпорошки и другие, содержащие индивидуальные металлы: рений, молибден, вольфрам, титан, индий, германий, никель; 2 – аноды, сетки и другие детали генераторных и радиоламп, содержащие тантал и ниобий; 3 – лом тиглей из иридия;
- *сплавы на основе редких металлов* (с содержанием более 50 % Mo, W, Re или Nb) в виде слитков, кусков штабиков и проката, обрезков листа, высечки, стружки, порошков, изделий различной формы;
- *многокомпонентные сплавы:* а) отходы – быстрорежущие стали на основе вольфрама (окалина, обрезки кромки после проката, стружка, пыль от заточки инструмента); б) твёрдые сплавы

(куски твердосплавных бракованных пластин, их сколы и т. п.), содержащие карбиды вольфрама, титана, тантала или их смеси и кобальта; в) композиции на основе никеля, содержащие вольфрам и молибден; г) сплавы на основе индия; д) припаи, содержащие серебро, золото;

- *интерметаллические соединения* типа $A^{III}B^{V}$ (срезы начальных и конечных частей слитков, бракованные поли- и монокристаллы, пластины, остатки в тиглях от вытягивания монокристаллов и т. п.), содержащие галлий, мышьяк, фосфор, сурьму и др.;

- *оксидные материалы* – галлий-гадолиниевые гранаты ($Gd_3Ga_5O_{12}$); бракованные изделия, пластины, отходы резки и шлифования и др.;

- *дезактивированные (отработанные) катализаторы,* в состав которых входят платина, палладий, рутений, рений, молибден, ванадий, никель и др.;

- *лом изделий электронной техники* – микросхемы, бракованные или отслужившие срок эксплуатации электронные приборы и другие отходы, содержащие ценные компоненты (Au, Ag, Pd, Ru, Ta, Nb, W, Cu, A1, Pb, Sn, Zn, полупроводниковые материалы);

- *жидкие виды производственных отходов* – отработанные электролиты, травильные растворы, промывные воды;

- *солевые хлоридные плавы* – отработанные хлоридные расплавы солевых фильтров.

Учитывая, что процессы, используемые при обогащении вторичного сырья и производственных отходов, могут применяться и для их переработки, то при разработке и создании технологической схемы в зависимости от вида сырья процессы обогащения и переработки, как правило, объединяются в единую технологическую цепочку. В качестве примера можно привести процессы: ионный обмен, экстракцию, цементацию, электролиз, которые с успехом применяются как при обогащении, так и при непосредственной переработке.

В данной главе, с учётом специфики вышеперечисленных видов вторичного сырья и промышленных отходов, рассмот-

рены традиционные методы переработки, представителями которых являются пиро- и гидрометаллургические процессы. Наиболее эффективными пирометаллургическими процессами являются: восстановительная, окислительная и окислительно-сульфатизирующая плавки, обжиг, спекание; высокотемпературное хлорирование в шахтном хлораторе или расплаве; термическая диссоциация, электролиз в расплаве, карбонилирование и ряд др. Из гидрометаллургических можно выделить процессы выщелачивания (растворения), гидрохлорирования, электролиза растворов, цементации, экстракции, ионного обмена и др. Физико-химические основы процессов, применяемых при переработке рассматриваемых видов вторичных сырьевых материалов и производственных отходов, подробно изложены в ряде статей и монографий.

Требования, предъявляемые к чистоте редких и благородных металлов, исключительно высоки. Их производство связано с образованием большого количества различных отходов, извлечение из которых металлов всегда было актуальной проблемой. Для переработки металлических отходов, в зависимости от свойств металлов и требований к конечному продукту, могут быть использованы следующие методы: переплавка, хлорирование, окисление, карбонилирование, а также гидрометаллургические и электрохимические методы.

Переплавка используется, например, при переработке отходов ниобия и тантала, образующихся в процессе механической обработки (обрезки, обрубки, брака при прокате), а также деталей (аноды, сетки и т. п.), вышедших из строя радиоламп и генераторных ламп.

Учитывая тот факт, что ниобий и тантал являются ковкими металлами и измельчение их затруднительно, материал на первом этапе переработки предварительно подвергают термическому воздействию в токе водорода с целью получения хрупких гидридов. Для этого отходы ниобия и тантала нагревают в водороде при температуре 360 °С (для Nb) и 500 °С (для Ta). Полученные гидриды направляют для измельчения в стальные шаровые мельницы. Затем полученный порошок очи-

щают от примеси железа (натертого с шаров при измельчении) с использованием соляной кислоты, промывают водой, сушат и используют в качестве добавки к основному порошку, поступающему на прессование штабиков. В процессе низкотемпературного и высокотемпературного спеканий штабиков, проводимых в вакууме, водород полностью удаляется, а штабик превращается в компактный ковкий металл.

Отходы ниобия или тантала можно также перерабатывать в компактный металл путем их переплавки в дуговых или электронно-лучевых печах. В процессе электронно-лучевой плавки в плавильной камере поддерживают вакуум 10^{-3} Па, что способствует удалению растворенных в металле газов. В результате нескольких переплавок получают слиток металла, например, тантала, содержащий примеси С и N_2 по 0,001 % и O_2 – 0,004 %.

Хлорирование используют для обработки целого ряда металлических отходов, например, рения, германия, иридия и др.

Так, рений активно взаимодействует с хлором выше 300 °С с образованием пентахлорида ($T_{кип}$ = 330 °С). Реакция образования пентахлорида рения протекает с выделением тепла:

$$Re + 2{,}5C1_2 = ReCl_5 + 420 \text{ кДж/моль}. \qquad (13)$$

Процесс хлорирования осуществляют элементарным хлором в горизонтальных трубчатых печах или в вертикальных реакторах при 750–850 °С. Образующиеся пары пентахлорида рения уносятся потоком газа и конденсируются в приемнике. Для дополнительной очистки возгон подвергают дистилляции, который затем перерабатывают по гидрометаллургической схеме. Одна из таких схем на первом этапе предусматривает взаимодействие пентахлорида рения с водой. В результате диспропорционирования примерно 70 % Re осаждается в виде гидратированного оксида:

$$3ReCl_5 + 8H_2O = 2ReO_2aq + HReO_4 + 15HC1. \qquad (14)$$

После отделения диоксида рения из маточного раствора при добавлении аммиака осаждают перренат аммония. Общее

извлечение рения в виде диоксида рения и перрената аммония достигает 95 %.

Следует отметить, что получающийся гидратированный диоксид рения мелкодисперсный, что затрудняет операции фильтрации и промывки.

Позднее был предложен способ, согласно которому на первой стадии пентахлорид рения окисляют кислородом при 160–180 °С до оксотетрахлорида:

$$3ReCl_5 + 1/2O_2 = ReOCl_4 + l/2Cl_2 . \qquad (15)$$

Отогнанный и сконденсированный оксотетрахлорид рения разлагают водой при отношении Т:Ж = 1:4:

$$3ReOCl_4 + 7H_2O = 2HReO_4 + ReO_2 + 12HC1. \qquad (16)$$

В этом случае доля оксидного осадка значительно меньше (30 %) и его, не отфильтровывая, окисляют до рениевой кислоты пероксидом водорода:

$$2ReO_2 + ЗH_2O_2 = 2HReO_4 + 2H_2O. \qquad (17)$$

После нейтрализации раствора аммиаком, выпаривания и кристаллизации получают рений в виде перрената аммония. Прямой выход составляет – 75 %. Побочные продукты (в основном маточные растворы) возвращают в процесс. Очевидно, что описанный способ достаточно громоздок и малоприемлем для переработки отходов в промышленных условиях.

Для переработки отходов *германия* также может быть использован хлорный метод. Процесс хлорирования отходов элементарным хлором начинается при 180 °С. Реакция идёт с выделением тепла, что позволяет проводить процесс автотермично. Скорость хлорирования зависит от крупности кусков германия. Поэтому предварительно кусковые отходы измельчают до крупности 1–1,2 мм. Хлорирование проводят в герметизированной печи шахтного типа, футерованной графитом (тетрахлорид германия проявляет большую агрессивность по отношению к другим материалам). Подготовленный материал непрерывно пода-

ют в печь с помощью шнекового питателя. Осушенный хлор поступает через фурмы, которые расположены в нижней части печи. Ниже фурм находится люк для выгрузки шлака. Температурный режим (300–400 °С) в печи поддерживают с помощью водоохлаждаемых кессонов.

Пары тетрахлорида германия через отводную трубу в верхней части печи поступают в стальные трубчатые холодильники, охлаждаемые рассолом, для его конденсации. В приемнике-сепараторе происходит отделение жидкого $GeCl_4$ от отходящих газов, которые затем направляются для поглощения в систему типа барботер-скруббер. Степень хлорирования составляет 97–98 %. Чистота полученного тетрахлорид германия значительно выше, чем в продукте после кислотного разложения.

Пылевидные отходы алмазной резки и кусочки германия менее 1 мм перед хлорированием сплавляют или гранулируют, что уменьшает потери сырья в процессе загрузки в хлоратор. Процесс плавления проводят в трубчатой электропечи. Помещенный в графитовые лодочки материал загружают в печь и сушат при 300–350 °С, а затем плавят в токе аргона при 1050–1100 °С. После охлаждения до 200–250 °С сплавленный материал выгружают из печи. При большой производительности процесс сушка → сплавление → охлаждение может быть осуществлён путём непрерывного продвижения лодочек. Перед хлорированием компактный брикет измельчают до крупности 1–1,2 мм.

Отходы металлического *иридия* (лом тиглей) образуются в производстве галлий-гадолиниевых и алюмоиттриевых гранатов. В большинстве случаев они перерабатываются по следующей схеме (рис. 32): хлорирование отходов в солевом расплаве (или сплавление с пероксидом бария) → перевод иридия в раствор → осаждение из раствора гексахлороиридата аммония → фильтрация → термическое разложение гексахлороиридата аммония с получением порошкообразного иридия → изготовление тиглей методом порошковой металлургии. Процесс многостадиен и сопряжен с большими потерями иридия.



Рис. 32. Схема переработки лома иридиевых тиглей

В этой связи была предложена оригинальная электрохимическая технология, основанная на анодном растворении: $A|Ir° - 3e + 6Cl^- = IrCl_6^{-3}$ иридиевого лома в расплаве хлоридов калия, натрия и цезия эвтектического состава и содержащего от 1,5 до 6,0 % (по массе) иридия. На катоде же, одновременно с процессом растворения иридия, идёт процесс электрохимического восстановления до металла образовавшихся ионов хлороиридата: $K|IrCl_6^{-3} + e - 6Cl^- = Ir°$. Иридий осаждается на медном катоде, форма которого соответствует изготовляемому тиглю. Процесс проводят при 500–700 °С и катодной плотности тока от 0,05 до 0,10 А/см^2. Для предотвращения пассивации анода плёнками IrO_2 и формирования плотного беспористого катодного осадка электролиз проводят в атмосфере хлора (дав-

ление хлора до 100 Па). При данных условиях скорость осаждения иридия достигает 1,67 г/А-ч, толщина покрытия 0,20–1,00 мм, а выход тока составляет 70 %.

На следующем этапе переработки медную основу, служившую катодом, вытравляют азотной кислотой и получают готовые иридиевые тигли.

Таким образом, предложенная электрохимическая технология позволяет сократить число технологических операций и снизить потери дорогого и дефицитного иридия.

Карбонил-процесс (или карбонилирование) является классическим примером широкого осуществления на практике химической транспортной реакции:

$$M_nX_m + qCO \rightarrow mX + M_n(CO)q \rightarrow nM + qCO, \qquad (18)$$

где M – извлекаемый металл; X – примесь.

Карбонил-процесс позволяет получать из промышленных отходов чистые металлы, нитевидные металлические монокристаллы, порошки, покрытия, плёнки и соединения (карбиды, оксиды, карбонилы).

В промышленности процесс карбонилирования используют для переработки отходов, содержащих металлы VI–VIII групп, например, никеля. В большинстве случаев никельсодержащие отходы – это никелевая стружка, губка (продукт восстановления технических отходов), а также железоникелевые сплавы, анодный скрап (87,3 % Ni, 2,7 % Fe, 4,97 % Cu, 1,56 % Co, 0,82 % S и др.), отработанные катализаторы и т. п.

Карбонил-процесс может быть осуществлён в двух вариантах. По первому варианту процесс проводят при атмосферном давлении.

Никельсодержащие отходы, например, стружку, губку дробят и измельчают до крупности 60 меш. Подготовленный таким образом материал обрабатывают водяным газом (36 % CO, 57 % H_2, 4 % CH_4, 2 % CO_2) и направляют в последовательно установленные реакторы синтеза $Ni(CO)_4$ (рис. 33). Материал и оксид углерода (II) двигаются противотоком. Образующиеся

пары карбонила никеля отводятся сверху. Процесс ведут при температуре 60 °С и давлении 20 кПа в течение 16 часов.

За один цикл из исходного материала в карбонил переходит около 40 % Ni. Для повышения извлечения никеля (до 80 %) процесс карбонилирования материала повторяют последовательно трижды. Однако полностью выделить никель из сырья удается лишь на четвёртой стадии, которую проводят под давлением СО 2 МПа и более. При этом суммарное извлечение никеля составляет 95 %.

По второму варианту процесс карбонилирования проводят аналогично описанному выше, но при давлении 20 МПа и температуре 180–250 °С, что позволяет практически полностью перевести никель из сырья в целевой продукт (тетракарбонил никеля или порошок никеля) за 3–4 суток. Для очистки тетракарбонила никеля от примесей используется дистилляция или ректификация.

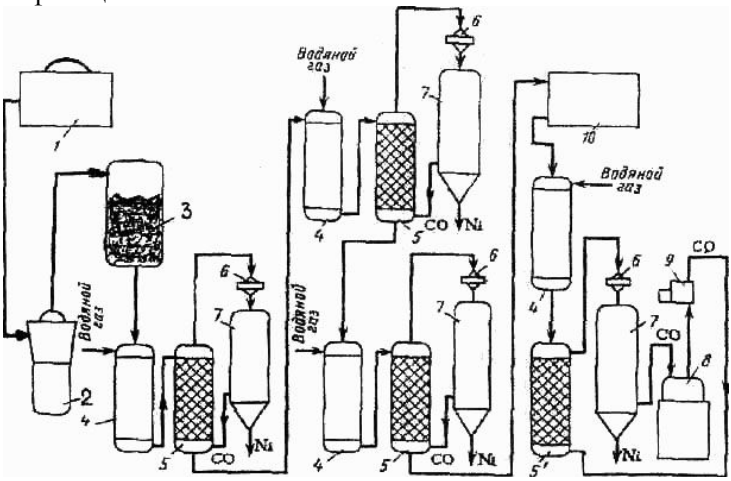


Рис. 33. Схема получения тетракарбонила никеля и порошка никеля при атмосферном давлении:

1– дробилка; 2 – мельница; 3 – дозатор сырья; 4 – башни восстановления; 5, 5′ – реакторы синтеза (5–0,1 МПа, 5′–2 МПа); 6 – фильтры; 7– аппараты разложения; 8 – газгольдер; 9 – компрессор; 10 – печь термообработки

В последнее время появилась информация о модификациях процесса получения тетракарбонила никеля.

Окисление. Наиболее экономичен, прост в технологическом и аппаратурном отношениях способ непосредственного окисления отходов, содержащих, например, Re, Mo и ряд других металлов. При переработке отходов рения в процессе окисления образуются пары оксида рения (VII) (давление паров Re_2O_7 при 300 °С достигает 21,3 кПа), которые конденсируются на охлаждаемую поверхность аппарата.

С повышением температуры от 700 до 900 °С скорость окисления возрастает от 43,2 до 64,8 кг/м^{2}с соответственно. Отмечено, что в интервале 800–900 °С скорость окисления изменяется незначительно, так как лимитирующей стадией является диффузия молекул Re_2O_7 с поверхности образца в газовый поток. Этот недостаток устраняется путём увеличения концентрации кислорода в потоке и объёмной скорости потока.

Процесс окисления *отходов рения,* которые предварительно измельчают, ведут при 800–900 °С в токе воздуха (или кислорода) в горизонтальной электропечи с кварцевой трубой. К выступающему из зоны нагрева концу трубы герметично примыкает конденсатор, в котором конденсируются возгоны чистого оксида. Выход оксида рения (VII) составляет 99 %. При необходимости оксид рения может быть очищен ректификацией. Для производства металлического рения оксид рения (VII) растворяют в дистиллированной воде и получают раствор рениевой кислоты, из которого при добавлении концентрированного раствора аммиака осаждают перренат аммония. Последний вследствие малой растворимости (62,3 г/л при 20 °С) выпадает в осадок, который отфильтровывают. Маточный раствор подвергают упариванию до 50–60 % от первоначального объёма и после охлаждения получают дополнительное количество вторичного NH_4ReO_4. Извлечение в чистые кристаллы составляет 92–97 %, а во вторичные – 1,0–2,6 %. Для получения металлического рения перренат аммония в никелевых или серебряных лодочках помещают в печь, где протекает процесс водородного восстановления:

$$2NH_4ReO_4 + 7H_2 = 2Re + 2NH_3 + 8H_2O. \quad (19)$$

Металлические *отходы молибдена* (обрубки, обрезки, бракованные изделия проката и протяжки и др.) также могут быть переработаны путём окисления их кислородом воздуха при 900–1000 °С с последующей возгонкой триоксида молибдена. Следует отметить, что наличие в исходных отходах примесей Fe, Cu, Ni, Co, Al, Cr, Zr, Ti, Nb, Ta и других не приводит к загрязнению возгона MoO_3, так как при температуре возгонки давление паров их оксидов мало.

Для осуществления процесса разработана и опробована шахтная двухзонная печь. В нижнюю зону печи подают подогретый в калорифере до 750–800 °С воздух для окисления молибдена и возгонки MoO_3. В верхней зоне происходит высокотемпературная конденсация паров триоксида молибдена. Конструкция двухзонной печи обеспечивает условия конденсации, способствующие получению MoO_3 с насыпной массой 0,5–0,8 г/см^3, пригодного для непосредственного восстановления водородом до металлического порошка.

Возогнанный триоксид молибдена может быть использован и для получения парамолибдата аммония (ПМА) I сорта. В этом случае триоксид молибдена растворяют в аммиачной воде и кристаллизуют ПМА**.** При использовании данной технологии удаётся уменьшить расход реагентов, вредных выбросов в атмосферу и получить качественный ПМА из металлических отходов молибдена любого исходного состава.

Отходы *металлического вольфрама* (вольфрамовый скрап – слитки, прутки, проволока, пластины, порошки) перерабатываются с учётом технологической схемы основного производства. На предприятиях, использующих щелочные и содощелочные способы вскрытия вольфрамовых концентратов, применяют два способа переработки:

1. Окисление скрапа до WO_3 кислородом воздуха;

2. Окисление скрапа в нитрат-нитритных расплавах щелочных металлов.

По первому способу скрап в начальный момент нагревают до 1000 °С в струе воздуха, обогащенного кислородом. В дальнейшем процесс протекает автотермично, так как реакция окисления является экзотермической (800 кДж/моль). При температуре выше 900 °С триоксид вольфрама заметно летит с отходящими газами и улавливается в рукавных фильтрах. Полученный в результате окисления триоксид вольфрама растворяют в щелочи. Образовавшийся раствор вольфрамата натрия фильтруют и направляют на операцию осаждения искусственного шеелита, а нерастворимый остаток, в основном металлический вольфрам, возвращают на стадию окисления.

По второму способу – окисление отходов вольфрама ведут в расплаве нитратов или нитритов щелочных металлов. Процесс проводят в отражательных печах. Шихту (отходы вольфрама и небольшое количество селитры) нагревают до температуры 350–380 °С. Селитра плавится и бурно реагирует с вольфрамом. Процесс окисления металла поддерживают путём периодического добавления селитры и отходов. Плав, после охлаждения и дробления, растворяют в горячей воде и раствор отфильтровывают. Фильтрат, содержащий вольфрамат натрия, перерабатывают по обычной схеме. Существенный недостаток способа – необходимость обезвреживания газовых выбросов, содержащих оксиды азота.

Гидрометаллургический метод переработки используют в промышленной практике как вариант переработки молибденовых отходов – окисление азотной кислотой при нагревании. В результате большая часть молибдена переходит в молибденовую кислоту, которую после фильтрации растворяют в аммиачной воде и далее получают ПМА по обычной схеме. Часть молибдена остается в кислом маточном растворе, из которого его извлекают методами ионного обмена и экстракции.

Недостаток азотнокислого варианта – выделение оксидов азота в процессе окисления отходов, которые необходимо улавливать. Экономические преимущества способа возгонки по сравнению с этим вариантом очевидны.

Для переработки *твердых индиевых отходов* (корольки металла переплавки под солевым шлаком, анодные остатки и шлам электрохимической очистки, кусковые отходы от кристаллофизической очистки) также могут быть использованы гидрометаллургические методы.

Индий хорошо растворяется в минеральных кислотах, например, в концентрированной соляной кислоте. В присутствии хлорида цинка процесс протекает интенсивно с выделением тепла.

Из раствора индий можно выделить путём цементации на алюминиевых и цинковых листах или электролизом. Процесс *цементации* протекает с большой скоростью, так как разность стандартных электродных потенциалов алюминия (-1,66 В) и индия (-0,34 В) велика. Следует отметить, что в солянокислом растворе хорошо растворяется оксидная пленка, образующаяся на листах алюминия. Поверхность очищается, что интенсифицирует процесс цементации, но при этом увеличивается расход алюминия из-за протекания реакции

$$2Al + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2. \qquad (20)$$

При *электрохимическом* выделении индия в качестве катода обычно используют индиевые или титановые пластины, анодом служит графитовый стержень, заключенный в хлопчатобумажный чехол для предохранения электролита от механических загрязнений частицами углерода. Катодная плотность тока 0,2 А/см^2, напряжение на ванне – 20–25 В. Электролиз ведут до начала выделения цинка. Индий осаждается на катоде в виде дендритов. Металл отмывают от электролита, сушат и переплавляют под слоем глицерина.

Кусковые индиевые отходы можно перерабатывать одновременно с переработкой всех побочных продуктов индия по основной технологии, заканчивающейся выделением либо технического индия, либо получением кислых растворов. Технический индий поступает на начальные стадии очистки, а кислые растворы обычно присоединяют к соответствующим растворам основной схемы.

Гидрометаллургические методы используют и для извлечения германия из шлифпорошков. Основную массу шлифпорошка составляют различные абразивы и органические продукты. Германий присутствует в них как в элементарном виде (80–81 %), так и в виде продуктов окисления (7,5–8,0 %) в виде a-GeO_2. Кроме того, около 11,5 % составляет карбид или диоксид кремния, образующийся при окислении карбида. Переработка таких продуктов хлорным методом затруднена, так как большая часть составляющих шлифпорошка подвергается хлорированию уже при 300–400 °С, что ведёт к загрязнению тетрахлорида германия хлоридами алюминия, кремния и др.

Наиболее целесообразно проводить разложение шлифпорошков в соляной кислоте в присутствии окислителей. При этом большое значение имеют крупность металлической фракции и продолжительность обработки кислотой. Поэтому после операции сушки шлифпорошок измельчают до крупности 0,3 мм, что обеспечивает растворение германия в присутствии окислителя и температуре 100 °С в течение 1 часа. В результате основная, абразивная часть шлифпорошка не растворяется в соляной кислоте, что позволяет значительно снизить расход кислоты (по сравнению с расходом кислоты при разложении концентрата). Роль окислителя сводится только к окислению германия. В качестве окислителя можно применять, например, хлор, азотную кислоту, пероксид водорода, хлорид железа (Ш) и другие реагенты:

$$Ge + 2HNO_3 + 4HC1 = GeCl_4 + NO + NO_2 + 3H_2O; \quad (21)$$

$$Ge + 2H_2O_2 + 4HC1 = GeCl_4 + 4H_2O; \quad (22)$$

$$Ge + 2C1_2 = GeCl_4; \quad (23)$$

$$Ge + 2MnO_2 + 8HC1 = GeCl_4 + 2MnCl_2 + 4H_2O; \quad (24)$$

$$Ge + 4FeC1_4 = GeC1_4 + 4FeCI_2. \quad (25)$$

Выбор окислителя определяется экологическими и экономическими факторами. Как видно из приведенных реакций, использование азотной кислоты вызывает образование большого количества газов; окисление с помощью пиролюзита – MnO_2 связано с дополнительным расходом кислоты, а токсичность

хлора осложняет его применение. В этой связи наиболее технологичным является использование хлорида железа (Ш). В этом случае соляная кислота не расходуется на образование тетрахлорида германия и требуется только для создания среды, необходимой для предотвращения гидролиза $FeCl_3$ и $GeCl_4$. Следует отметить, что скорость растворения германия зависит от концентрации соляной кислоты и хлорида железа (III) и достигает максимума при концентрации хлорида железа (III) 0,62 моль/л, а далее, из-за образования комплексных соединений типа H_nFeCl_{3+n}, где *n* обычно равно 1, 2, падает. Появление их приводит к резкому уменьшению количества ионов Fe^{3+}, а, следовательно, к снижению скорости процесса окисления и растворения германия. Оптимальная концентрация HC1 7–8 моль/л, что объясняется увеличением растворимости $GeCl_4$ в данном интервале концентраций.

Перед разложением соляной кислотой шлифпорошки необходимо тщательно отмыть от соды, высушить и прокалить для удаления органических веществ. Сода, органические и клеящие вещества вызывают вспенивание и выброс реакционной массы. Кроме того, органические вещества попадают в дистиллят и затрудняют дальнейшую очистку $GeCl_4$. Наличие в солянокислых растворах большого количества хлорида железа (Ш) и накопление других хлоридов (до 350 г/л $CaCl_2$, $MgCl_2$, и др.) снижает скорость дистилляции в несколько раз. Данное явление связано с увеличением вязкости раствора, поэтому из полученных кислых растворов германий выделяют в виде германата железа, который при нейтрализации раствора соосаждается с $Fe(OH)_3$. Нейтрализацию раствора удобно проводить газообразным аммиаком.

Таким образом, в данном варианте переработки отходов получают концентрат германия, который направляют на последующую стадию передела, но возникают трудности при регенерации трихлорида железа.

Более экономично выделять тетрахлорид германия из кислых растворов экстракцией органическими растворителями, например, четырёххлористым углеродом или трихлор-этиленом, с последующей отгонкой $GeCl_4$. Этот вариант переработки шлиф-

порошков позволяет извлекать до 98 % германия, а кислый раствор, после отгонки $GeCl_4$, вновь использовать на стадии выщелачивания. Можно также извлекать германий из шлифпорошков с помощью щелочных растворов пероксида водорода, с последующим добавлением соляной кислоты, отгонки тетрахлорида германия, его фракционной дистилляции и гидролиза до диоксида германия. Выход диоксида германия составляет более 94 %.

Электрохимическое растворение применяется для целого ряда металлических отходов. Возможности данного метода рассмотрим на примерах переработки металлических отходов, содержащих рений, молибден, вольфрам или титан.

Металлический рений анодно растворяется в щелочных и кислых растворах. В промышленности удобнее использовать щелочные электролиты, так как при этом получается непосредственно раствор перренатов, а электролизёры можно изготовлять из обычной стали. Перед электрохимическим растворением отходы проходят предварительную подготовку: крупные куски дробят, проволоку режут, а порошки подвергают прессованию. Для анодного растворения рекомендуется следующий режим: исходная концентрация щелочи 200 г/л; анодная плотность тока 70 А/дм^2; напряжение 10–12 В. Выход тока (анодный) приближается к 100 % (в пересчёте на высшую степень окисления).

В последние годы для переработки отходов тугоплавких металлов (W, Mo) освоен электрохимический способ с использованием аммиачного или щелочного электролитов. На предприятиях электронной промышленности в качестве электролита используют водный раствор аммиака, что обеспечивает короткую технологическую схему получения аммонийных солей соответствующих металлов и их смесей. Анодное растворение отходов вольфрама в водном растворе аммиака суммарно может быть описано реакцией

$$W + 2H_2O + 2NH_4OH = (NH_4)_2WO_4 + 3H_2. \qquad (26)$$

При этом выход тока близок к 100 %. Насыщение электролита проводят до содержания WO_3 280–290 г/л; плотность раствора – 1,25 г/см^3.

На одном из металлургических предприятий отходы торированного вольфрама, содержащие до 1,5–5 % ThO_2, подвергают анодному окислению в растворе NaOH. Процесс может быть описан суммарной реакцией

$$W(ThO_2) + 2NaOH + 2H_2O = Na_2WO_4 + 3H_2 + ThO_2. \quad (27)$$

Электрохимическое растворение проводят в стальных облицованных пластиком ваннах емкостью 700 л. В качестве электролита используют раствор NaOH (65 г/л). В ванну отходы торированного вольфрама помещаются в винилпластовых контейнерах. Процесс ведут при 40–45 °С, силе тока 1000–1300 А и напряжении на ванне 18–20 В. Процесс проводят до насыщения электролита – 125–135 г/л WO_3. По окончании цикла электролит, содержащий шламовые частицы ThO_2 и металлического вольфрама, перекачивают в отстойники. Осветленные растворы поступают на нутч-фильтр. Фильтрат, после контроля на радиоактивность, направляют в основное производство на получение вольфрамового ангидрида. Твердый продукт из отстойников и фильтров после промывки направляют на предприятия, производящие ториевую продукцию.

Существует возможность интенсификации процесса электрохимического растворения вольфрама при использовании переменного тока, что обусловлено устранением солевой поляризации электродов, наблюдаемой при применении постоянного тока.

Электрохимический способ *(электролиз в расплаве)* применяется и для переработки *титановых* отходов (например, некачественной губки, отходов плавки титана) и сплавов на его основе. При электролитическом рафинировании анодом служит загрязненный примесями титан, погруженный в расплавленный электролит. В процессе электролиза анодный титан переходит в расплав и затем осаждается на стальном катоде. Электролитом служит расплав хлоридов щелочных металлов (NaCl + КС1), в котором растворены низшие хлориды титана ($TiCl_2$, $TiCl_3$) в количестве от 1,5 до 5 %. Электролит готовят путем восстановле-

ния $TiCl_4$ металлическим натрием или титановым скрапом в расплаве хлоридов натрия и калия. При анодном растворении титан переходит в электролит в виде ионов Ti^{2+} и частично Ti^{3+}:

$$A|Ti°-2e=Ti^{2+},\ A|Ti^{2+}-e=Ti^{3+}. \qquad (28)$$

На катоде эти реакции протекают в обратном направлении, т. е. идёт процесс рафинирования чернового титана от примесей (O, N, C, Fe, Si) и легирующих компонентов (A1, Cr, Mn, V, Mo, Sn).

Рафинирование титана при электролизе основано на различии электродных потенциалов титана и примесей. При анодном растворении титана примесь кислорода остается в анодном шламе в составе оксидов титана (TiO_2, Ti_2O_3). Углерод остается в свободном состоянии на поверхности электролита или содержится в анодном остатке в виде карбида. Азот содержится в анодном остатке в виде нитрида или выделяется с анодными газами. Кремний удаляется с газами в виде $SiCl_4$, а железо и более благородные металлы (Ni, Cu, Sn) накапливаются в анодном остатке. Примеси ряда легирующих элементов (A1, Cr, Mn, V) имеют близкие к Ti потенциалы при анодном растворении, поэтому они переходят в хлоридный расплав и, когда их концентрация достигает определенной величины, могут выделяться на катоде вместе с титаном. Поэтому выбор режима рафинирования зависит от качественного и количественного состава примесей. При совместном присутствии различных элементов процесс анодного растворения металла ведут при более низкой (в 2–10 раз меньшей) анодной плотности тока по сравнению с катодной. При этом наиболее легко осуществляется очистка от примесей O, N, C, Fe, Si и легирующих компонентов – Mo и Sn. Труднее отделяются примеси V, A1, Mn. Отделение этих элементов возможно при проведении повторного рафинирования.

Для электролитического рафинирования большей частью применяют электролизеры с насыпным анодом. Рафинируемый металл в форме стружки или зерен размером 2–3 мм помещают в перфорированную стальную или медную корзину, служащую анодом. После наращивания на катоде осадка титана катод поднимают в верхнюю камеру, под него подводят разгрузочный

поддон и специальным ножом осадок срезают с катода. Электролиз ведут в атмосфере аргона при 850 °С, анодной плотности тока от 0,1 до 0,5 А/см^2 (в зависимости от состава рафинируемого титана) и начальной катодной плотности тока 0,5–1,5 А/см^2. На катоде выделяется крупнокристаллический осадок титана. Выход тока составляет 90 % и выше.

Электролиз в солевых расплавах применяется и при переработке (рафинировании) металлических отходов ниобия, например, технического порошка ниобия состава (масс. %): 97,24 (Nb + Ta), 0,32 Ti, 0,10 Fe, 0,24 Si, 2,10 O_2.

В большинстве случаев процесс электролиза осуществляют с использованием фторидных и фторидно-хлоридных расплавов щелочных и щелочноземельных металлов. Однако применение указанных электролитов вызывает значительные затруднения в аппаратурном оформлении процесса в связи с их высокой химической агрессивностью. Кроме того, во фторидных расплавах невозможно провести глубокую очистку металла от кислорода, а также имеются трудности удаления остатков электролита из полученного металла.

Этих недостатков лишены хлоридные электролиты, среди которых весьма перспективными являются солевые расплавы, содержащие хлориды ниобия низших степеней окисления.

Электролиз проводят в электролизёре, изготовленном из нержавеющей стали с гарнисажем в атмосфере очищенного аргона. Порошок технического (или загрязнённого) ниобия предварительно прессуют в брикеты размером 10х10х80 мм при давлении 1,96 Па и для придания им прочности спекают в вакуумной печи при 1400 °С. Полученный анодный материал помещают в пространство между стенками никелевого (графитового) тигля и молибденовой диафрагмой. Катодом служит стержень, полученный методом высокотемпературного спекания штабика ниобия. В качестве электролита используют солевой расплав на базе системы NbO_3–NaCl–KCl. Процесс проводят при температуре 680–720 °С. При катодной плотности тока 0,7–1,2 А/см^2 выработка анодного материала составляет более 90 %.

Отмытый от электролита порошок ниобия содержит (масс. %): 99,2 Nb, < 0,3 Ta, 0,025 Ti, < 0,01 Si, 0,06 Fe, 0,06 Ni, 0,14 O (до 0,02 C). После плавления электролитического порошка на электронно-лучевой установке ниобий содержал (масс. %): Ta < 0,3, A1 < 0,01, Fe < 0,001, Ti, Zr, Ni и Si – не обнаружено. Суммарное содержание кислорода и углерода не превышает 0,06–0,08 %.

4.3. Переработка сплавов на основе редких и благородных металлов

В данном разделе рассмотрены вопросы переработки металлических отходов сплавов (преимущественно бинарных), содержащих 50 % и более редких элементов. Это, в основном, отходы молибденово- и вольфрамориниевых и ниобиевых сплавов.

Анализ материалов специальной литературы позволяет сделать вывод, что для переработки большинства отходов перечисленных выше сплавов могут быть использованы окислительные методы, методы галогенирования (хлорирование, фторирование) и электрохимические методы.

Окислительные методы используют для переработки молибденовых и рениевых сплавов. Металлические отходы производства молибдена, сплавов на его основе и изделий из них включают отходы металла в виде слитков, кусков штабиков и проката, обрезки листа, высечки, стружки, порошков, изделий различной геометрической формы. Значительная доля отходов представляет собой сплавы на основе молибдена, содержащие Ni, Ti, Zr, Al, Fe, La, Ta, Nb и W.

В настоящее время отходы молибденсодержащих сплавов перерабатывают по гидрометаллургической азотнокислой технологии. Данная технология используется для переработки рудного сырья с содержанием 35–50 % Mo. Схема многостадийна и состоит из нескольких десятков операций. Основными операциями являются: 1 – разложение сырья концентрированной азотной кислотой; 2 – выщелачивание раствором аммиака; 3 – очистка аммиачных растворов от примесей; 4 – выпаривание; 5 – кристаллизация. К недостаткам указанной технологии

следует отнести многостадийность производства, большой расход реагентов, низкую производительность труда, наличие токсичных веществ в сбросных водах и оксидов азота в газообразных выбросах.

Данных недостатков лишена технология переработки отходов молибденовых сплавов методом окисления с возгонкой MoO_3. Отходы молибденсодержащих сплавов окисляют кислородом воздуха при температуре 950–1200 °С. Триоксид молибдена, который образуется в процессе окисления, возгоняется и уносится потоком воздуха из зоны реакции, а примеси в виде нелетучих оксидов остаются в печи. При понижении температуры газового потока происходит конденсация MoO_3, который затем улавливается в циклонах и рукавных фильтрах. Система позволяет улавливать >99,9 % MoO_3 (запыленность за фильтром составляет 8–12 мг/м^3 по MoO_3).

В состав промышленных сплавов на основе молибдена могут входить многие компоненты, например, Ni, Zr, Al, Fe, Ta, Ti, Nb, W, La, а в составы защитных покрытий также входят Ni, Fe, Nb, Ti, Al, Cr, B и Si. Поэтому чистота возгонов MoO_3, производительность установки, извлечение молибдена в виде чистого MoO_3 определяются характером взаимодействия оксидных соединений молибдена и примесей, термической устойчивостью и давлением паров при температуре процесса соответствующих молибдатов элементов и продуктов их диссоциации. Изучение давления паров над молибдатами Ni и Co, Zr и Hf, La, Cr и Al методом потока (азот) при температуре процесса возгонки показало, что все перечисленные молибдаты диссоциируют на составляющие оксиды.

По давлению диссоциации молибдаты элементов могут быть подразделены на две группы:

а) молибдаты Zr, Hf (а также Ti), Cr и Al имеют высокие давления диссоциации (при 1000 °С давление диссоциации молибдата Zr составляет 80 гПа, молибдата Hf – 190 гПа, при 950 °С молибдата A1 –133 гПа, молибдата Сг – 77 гПа). Следует отметить, что в отсутствии паров MoO_3 молибдаты названных элементов полностью диссоциируют практически за 30 мин;

б) молибдаты Ni и Co, а также La имеют низкое давление диссоциации (при 1000 °С 0,146; 10,31 и 1,12 гПа соответственно).

Таким образом, приведённые данные позволяют сделать вывод, что повышенное содержание в отходах молибденовых сплавов Ni, Co, а также La не влияет на чистоту MoO_3, так как давление паров оксидов всех перечисленных элементов при температуре процесса ничтожно мало. По данным спектрального анализа в возгонах MoO_3, практически полностью отсутствуют Ni, Co, Zr, Hf, La, Cr и Al. При переработке отходов сплавов рения с вольфрамом или молибденом могут быть использованы общепринятые окислители (селитра, пиролюзит и другие), а также воздух или чистый кислород. Например, при переработке измельчённых отходов сплавов W – Re (ВР–20) методом сплавления с селитрой протекают экзотермические реакции с выделением оксидов азота:

$$3Re + 7NaNO_3 = 3NaReO_4 + 2Na_2O + 7NO; \quad (29)$$

$$Re + 7NaNO_3 = NaReO_4 + 3Na_2O + 7NO_2; \quad (30)$$

$$W + 2NaNO_3 = Na_2WO_4 + 2NO; \quad (31)$$

$$W + 6NaNO_3 = Na_2WO_4 + 2Na_2O + 6NO_2. \quad (32)$$

Температура процесса при этом произвольно повышается до 900 °С. По окончании операции плав охлаждают, измельчают и обрабатывают водой. Растворимые соли вольфрама и рения переходят в раствор. После фильтрации из раствора осаждают вольфрамат кальция, а из маточного – выделяют перренат калия путём добавления хлорида калия.

Если процесс осаждения проводить непосредственно из предварительно сконцентрированного первоначального раствора, технологические показатели по перренату калия могут быть значительно повышены (до 80 %).

Аналогично могут быть переработаны сплавы рения с молибденом.

К недостаткам способа следует отнести значительный расход реагентов, большое количество циркулирующих растворов, использование специальной и разнообразной аппаратуры, а

также выделение агрессивных газов (NO, NO_2) в процессе сплавления. Применение данной технологии целесообразно на предприятиях, перерабатывающих вольфрамовые концентраты, оборудованных специальной аппаратурой и использующих аналогичные реагенты.

Сплавы рения с вольфрамом (или молибденом) чаще всего получают на предприятиях электронной промышленности и используют в термопарах, электролампах, электронных приборах и т. п., поэтому в данном случае эффективнее в качестве окислителя применять не селитру, а кислород. При этом оксид рения (VII) возгоняется и удаляется из зоны реакции. Способ позволяет одновременно получать оксид вольфрама (молибдена). Так, при 500–1000 °С взаимодействие вольфрама и рения с кислородом протекает быстро с образованием в основном их высших оксидов:

$$2Re + 3{,}5O_2 = Re_2O_7 + 1241 \text{ кДж/моль}; \quad (33)$$

$$W + 1{,}5O_2 = WO_3 + 847 \text{ кДж/моль}. \quad (34)$$

В этих условиях оксид рения (VII), который кипит при 363 °С, практически полностью переходит в газовую фазу, а триоксид вольфрама ($T_{кип}$ =1470 °С) лишь частично сублимирует.

Технология переработки отходов вольфрам-рениевых (W – 26 % Re; W – 5 % Re) и молибден-рениевых (Mo – 10 % Re) сплавов путём окисления кислородом в стационарных условиях разработана и состоит из следующих операций. На первом этапе отходы сплавов дробят на куски диаметром 2 см, загружают в алундовую лодочку и помещают в кварцевую трубу, закрытую с одного конца. Закрытый конец трубы находится в электропечи. Процесс окисления ведут при 1000 °С кислородом, который подаётся с другого конца трубы. В трубе поддерживают давление 100 кПа. Оксид рения (VII) конденсируется в выступающей из печи холодной части трубы. Для получения оксида высокой чистоты проводят повторную возгонку при 350–400 °С, применяя аналогичную установку.

Очистка особенно необходима в случае переработки отходов сплавов с молибденом, так как в процессе окисления часть триоксида молибдена возгоняется вместе с Re_2O_7. После очистки оксид рения (VII) растворяют в воде и из полученного раствора осаждают $KReO_4$, который после сушки восстанавливают водородом. После этого порошок рения отмывают от КОН и сушат в вакууме. Оксиды вольфрама и молибдена также восстанавливают водородом. Выход по металлам приведен в табл. 10.

Потери рения определяются его растворимостью в маточном растворе, получаемом на стадии кристаллизации перрената калия, и могут быть снижены при использовании этого раствора для осаждения перрената калия.

Таблица 10

Технологические характеристики процесса переработки отходов сплавов W - Re и Mo - Re методом окисления кислородом

Содержание рения в сплаве, %	Выход, %	
	Рения	Тугоплавкого металла
W– 26 Re,	93,1	99,2
W–5Re,	88,0	99,2
Mo–10 Re	86,0	98,0

При окислении отходов сплава ВР-20 в потоке кислорода при 900–950 °С и скорости потока 50 м/ч процесс проходит в течение 4–7 часов. Триоксид вольфрама практически полностью остается в рабочем пространстве; оксид рения возгоняется и конденсируется в специальном приемнике (рис. 34). Извлечение рения в возгоны составляет 92 %.

Возгоны растворяют в воде и осаждают перренат аммония. Из маточного раствора после операций упаривания и кристаллизации получают кристаллы вторичного перрената аммония, но более низкого качества. Извлечение рения в чистые кристаллы составляет 92–99 %. Сумма примесей в порошкообразном рении, полученном при восстановлении перрената аммония водородом, составляет 0,02 %.

В случае переработки отходов, в которых присутствует значительное количество примесей, гидрометаллургическая часть технологии усложняется (рис. 35). По данной технологии получают перренат аммония с минимальным содержанием указанных выше примесей, %: $5–10^{-4}$ Fe; $2x10^{-4}$ Ni;$5x10^{-3}$ C.

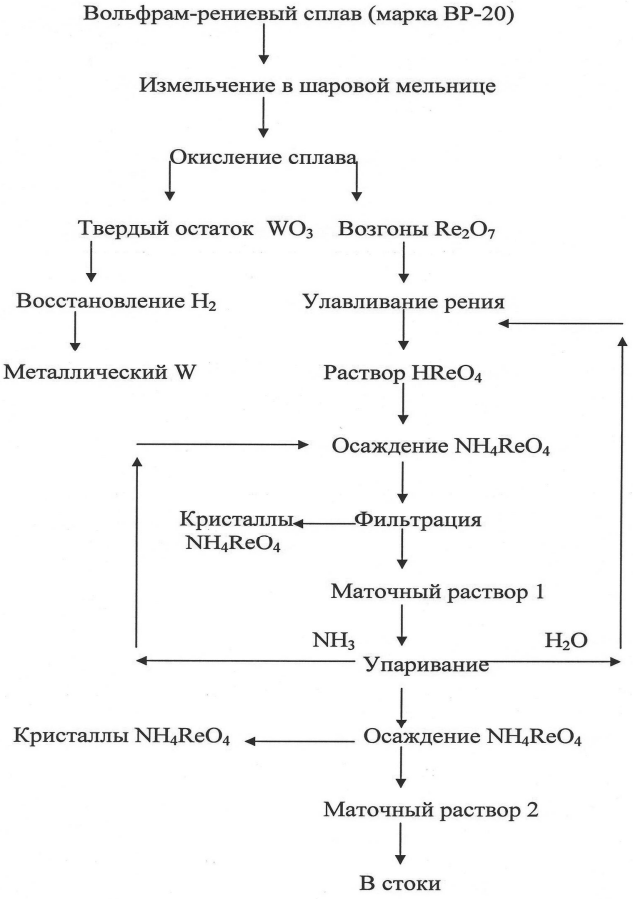


Рис. 34. Технологическая схема переработки вольфрамовых сплавов способом окисления кислородом

Процесс окисления отходов молибденовых сплавов по своему механизму отличается от процесса окисления отходов сплавов с вольфрамом.

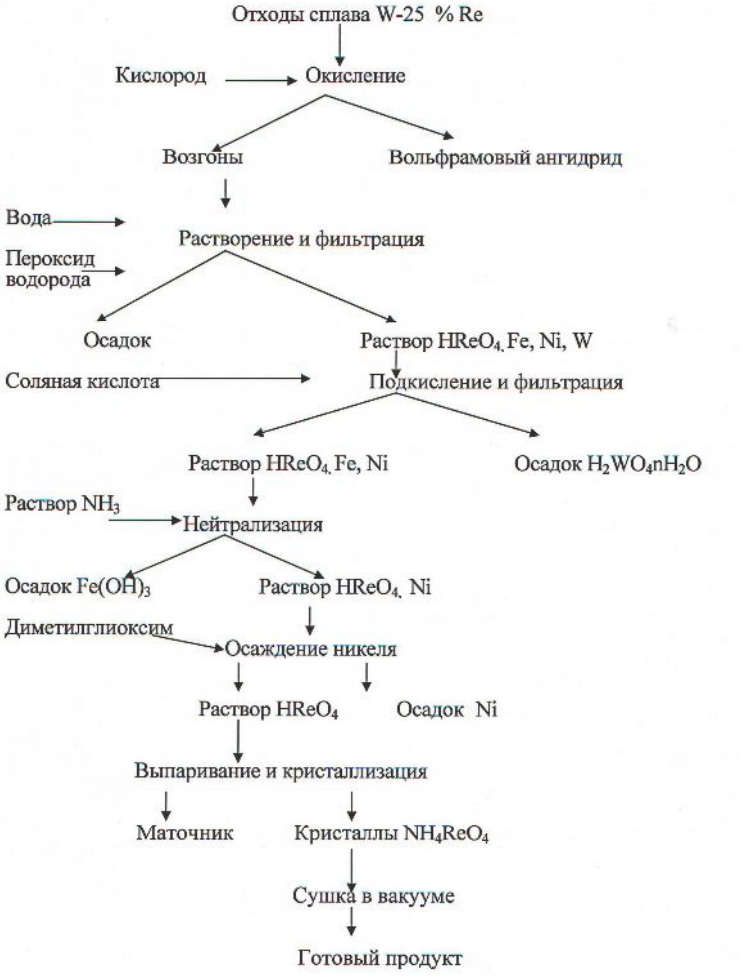


Рис. 35. Технологическая схема переработки отходов W-Re сплавов, содержащих значительное количество примесей

При окислении молибденовых сплавов на окисляемой поверхности первоначально образуется двойной слой оксидов. Внутренняя часть слоя состоит из тонкой, плотно прилегающей к поверхности материала пленки низших оксидов молибдена и рения. Внешняя часть слоя представляет собой триоксид молибдена. При температуре плавления эвтектической смеси MoO_2 – MoO_3, (выше 777 °С) образуется жидкая фаза, стекающая с поверхности сплава.

При этом происходит очищение поверхности сплава, и скорость окисления резко возрастает. Одновременно происходит самопроизвольное повышение температуры в результате экзотермических реакций, что вызывает интенсивную сублимацию продуктов реакции (особенно Re_2O_7).

Это также способствует повышению скорости процесса окисления материала. Так, при 800 °С скорость окисления отходов сплава МР-20 в полтора раза, а для МР-47 почти в три раза выше скорости окисления отходов индивидуального молибдена.

В производственных условиях процесс окисления отходов сплавов с низким и высоким содержанием рения (МР-10 и МР-47) рекомендуется проводить при температурах 920–950 и 820–850 °С соответственно в специальных вертикальных реакторах. Так, при скорости потока кислорода 300 л/ч степень извлечения рения составляет 87 %. При этом вместе с плавом оксидов молибдена теряется 3–4 % Re, а в возгонах содержится 1–3 % Mo. Полученный оксид рения может быть очищен ректификацией при атмосферном давлении и 362 °С. Выход чистых фракций 92 %. В кубовом остатке концентрируются примеси K, Mo, Fe и др. Таким образом, последний способ может быть использован практически в любом производстве и обеспечивает получение чистых соединений рения. Тугоплавкие металлы (W, Mo), входящие в состав сплавов, также могут быть выделены и использованы в соответствующем производстве.

Весьма привлекательными для переработки отходов сплавов, содержащих редкие элементы, являются методы галогенирования, например, хлорирования и фторирования.

Процесс хлорирования для переработки отходов производства рения, заключающийся во взаимодействии металла с хлором и последующей гидрометаллургической переработкой получающегося хлорида рения, может быть с успехом использован и для переработки отходов вольфрам-рениевых сплавов.

При хлорировании этих материалов образуются два хлорида: пентахлорид рения ($T_{кип}$ = 330 °С) и гексахлорид вольфрама ($T_{кип}$ = 337 °С). Поскольку температуры кипения этих хлоридов близки, то в возгонах образуется смесь хлоридов, и, следовательно, конденсат будет представлять собой смесь данных хлоридов в соотношении, соответствующем их составу в исходном материале. Это не позволяет использовать метод ректификации для их разделения. Для разделения рения и вольфрама используют гидрометаллургические методы. Процесс хлорирования предварительно подготовленных отходов вольфрам-рениевых сплавов проводят при 650–750 °С. В этих условиях степень хлорирования достигает 98–99 %. При переработке сплава ВР-20 в конденсате содержится, %: 13,7–18,5 $ReCl_5$ и 88,0–81,5 $WC1_6$.

После отделения осадка в фильтрате содержится около 9 г/л рения и 0,5–1,0 г/л вольфрама. Извлечение рения из конденсата в фильтрат составляет 90–97 %.

Более эффективное разделение рения и вольфрама с одновременным концентрированием рения можно осуществить методом экстракции ТБФ, а затем из аммиачного реэкстракта выделить перренат аммония. При этом общее извлечение вольфрама и рения достигает 92 %.

Для разделения рения и вольфрама конденсат обрабатывают водой в присутствии окислителя – пероксида водорода. В результате весь рений переходит в раствор в виде рениевой кислоты, а хлорид вольфрама гидролизуется с образованием осадка вольфрамовой кислоты:

$$3ReC1_5 + 6H_2O + 3H_2O_2 = 3HReO_4 + 15HC1; \quad (35)$$

$$WC1_6 + 4H_2O = H_2WO_4 + 6HC1. \quad (36)$$

При хороших технологических показателях следует отметить громоздкость оборудования для хлорной технологии, а также токсичность и агрессивность хлора и хлоридов тугоплавких металлов, что вызывает необходимость использовать для изготовления аппаратов специальные коррозионноустойчивые материалы.

Методы хлорирования применимы и для переработки других отходов, например, ниобиевых сплавов.

В производстве тугоплавких металлов все большее внимание уделяется фторидному способу переработки. Прогрессивность фторидной технологии состоит в создании замкнутого цикла с переработкой всех отходов. Процесс фторирования отходов сплавов (металлов) осуществляют элементарным фтором. Образовавшиеся фториды восстанавливают при низких температурах (300–400 °С) водородом для получения покрытия или порошка металла. Фторид водорода, который при этом выделяется, подвергают электролитическому разложению в расплаве гидрофторида калия с получением фтора и водорода.

В качестве фторирующих агентов использовались - элементарный фтор, пентафторид брома (BrF_5) и трифторид хлора ($C1F_3$). Термодинамические расчеты показали, что как рений, так и вольфрам (молибден) должны подвергаться фторированию всеми перечисленными агентами в интервале температур 400–900 °С (табл. 11). Наиболее эффективным фторирующим агентом является элементарный фтор.

Реакция фторирования начинается при 200 °С и сопровождается значительным выделением тепла. С повышением температуры скорость фторирования резко возрастает.

Необходимо отметить, что замена хлора элементарным фтором позволяет снизить температуру процесса, что облегчает подбор материалов для изготовления аппаратуры.

Таблица 11

Изменения энергии Гиббса ΔG для реакций фторирования при различной температуре Т, К.

Реакция	-ΔG, кДж/моль, при Т, К		
	400	700	900
$Re + 2F_2 = ReF_4$	807,0	712,2	665,3
$Re + 3F_2 = ReF_6$	1053,4	988,7	924,4
$W + 2F_2 = WF_4$	940,7	845,0	793,2
$W + 3F_2 = WF_6$	1150,5	1065,6	1010,1
$Mo + 2F_2 = MoF_4$	955,4	861,3	806,1
$Mo + 3F_2 = MoF_6$	1571,0	1493,3	1438,2

Способы электрохимического растворения отходов.

Для переработки отходов рениевых сплавов широко используется электрохимический метод. Этот метод не требует сложной аппаратуры, которая может быть изготовлена из обычной стали. Процесс электрохимического растворения отходов, содержащих рений, целесообразно вести в щелочных растворах (гидроксида натрия или аммиака), так как образующиеся соли рения, вольфрама и молибдена хорошо растворимы в воде. Электролиз проводят при постоянном токе при температуре 70–80 °С, напряжении 30–40 В и силе тока от 50 до 120 А. Анодом являются отходы сплавов, помещенные в корзину из нержавеющей стали. Анодный процесс протекает с образованием перренат-ионов по суммарной реакции:

$$A|\ Re^0 + 4O^- - 7e = ReO_4^- + 4H^+. \qquad (37)$$

Из полученного раствора рений выделяют в виде перрената калия (или аммония).

Процесс электрохимического растворения отходов сплавов ВР составов; а) 93,2 % W и 4,85 % Re; б) 88,71 %, W и 5,02 % Re можно осуществлять в 10 %-ном содовом или 5 %-ном растворе едкого натра. Выход тока составляет 90–99 %. Электро-

лит, после растворения сплава, профильтровывают и к фильтрату добавляют 25 %-ный раствор хлорида калия для последующей кристаллизации перрената калия. Из маточного раствора осаждают искусственный шеелит ($CaWO_4$) добавлением хлорида кальция.

Аналогичный режим применяют и для переработки отходов сплавов ВР-5. В результате электрохимического процесса получают раствор с содержанием 15–40 г/л Re и 150–200 г/л WO_3, из которого осаждают перренат калия и затем вольфрамовую кислоту.

Использование в качестве электролита раствора едкого натра позволяет получать выход тока (анодный) рения, вольфрама или молибдена близкий к 100 % и не зависящий от исходной концентрации NaOH в электролите и температуры. Электрохимическое растворение вольфрам-рениевого сплава проводят при температуре 30–40 °С и анодной плотности тока от 2000 до 5000 А/м^2. На аноде протекают реакции растворения вольфрама и рения, а на катоде – выделение водорода:

$$A|\ W^0 - 6e + 2Na^+ + 8OH^- = 4H_2O + Na_2WO_4; \quad (38)$$

$$A|\ Re^\circ - 7e + Na^+ + 8OH^- = NaReO_4 + 4H_2O; \quad (39)$$

$$K|\ 2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-. \quad (40)$$

Электролит, после фильтрации от анодного шлама, количество которого не превышает 1 %, а потери рения с ним – не более 0,3 % (массы растворившегося материала), направляют на осаждение вольфрама в виде малорастворимого вольфрамата кальция. Осаждение проводят из горячего раствора гидроксидом кальция.

Необходимо отметить, что процесс электролиза можно вести до полного использования едкого натра. При этом получаются концентрированные растворы солей рения, вольфрама или молибдена, максимальная концентрация которых в конце электролиза лимитируется растворимостью вольфрамата (молибдата) натрия и может составить – 400 г/л.

Для перевода вольфрама в более технологичную вольфрамовую кислоту используют обработку 20 %-ной азотной кислотой (избыток от стехиометрического 250 %) при температуре 90 °С. В осадок переходит не менее 98,0 % вольфрама.

Рений из раствора выделяют в виде перрената аммония, осаждением аммиачной водой. Извлечение рения 96–97 %.

При анодном растворении сплавов процесс протекает в условиях непрерывного изменения состава электролита, что должно приводить к постоянному изменению потенциалов. Следует сказать, что стандартные анодные потенциалы вольфрама и молибдена имеют близкие значения (в электролите, содержащем 50 г/л NaOH, для вольфрама он равен – 0,380, а для молибдена – 0,332 В). Стандартный потенциал рения значительно отличается от приведенных выше величин и составляет 0,038 В. Для сплавов (W-Re или Mo-Re) эта же характеристика имеет промежуточное значение. Растворение отходов сплавов Mo-Re протекает со скоростью, приближающейся к скорости растворения индивидуального рения, т. е. равной примерно 30–40 г/(дм^{2}ч). Скорость растворения вольфрам-рениевых сплавов несколько ниже.

Более перспективны способы совместного выделения солей рения и вольфрама (молибдена) с последующим восстановлением их водородом и получением металлических порошков, которые после соответствующей корректировки могут быть использованы для производства сплавов W-Re и Mo-Re требуемых марок.

На предприятиях электронной промышленности в качестве электролита используют главным образом раствор аммиака с некоторыми добавками для повышения электропроводности, что обеспечивает более короткий технологический процесс получения смеси аммонийных солей. Растворение отходов, помещенных в анодную корзину, осуществляют при плотности тока 3000–4000 А/м^2. Насыщение электролита проводят до содержания 120–140 г/л WO_3 и 10–40 г/л Re (в зависимости от состава исходных отходов).

Для создания хорошего электроконтакта и компактности отходы предварительно подготавливают к растворению. Порошкообразные отходы и проволоку брикетируют. Проволочные отходы перед брикетированием режут механическими ножницами и смешивают тонкую и толстую проволоки. Отходы прутков и штабиков рубят на куски, размеры которых не превышают 400 мм. При компоновке анода брикеты из проволоки, порошкообразных материалов чередуют с отходами компактного металла.

Процесс электрохимического растворения завершается по достижении насыщения электролита. После отстаивания электролит фильтруют и направляют в выпарной аппарат для концентрирования. Полученный раствор охлаждают, в результате чего кристаллизуется смесь вольфрамата и перрената аммония, которую восстанавливают водородом. После корректировки содержания рения в смеси порошков их направляют в основную ветвь технологии для приготовления компактных сплавов.

Данный способ может быть использован и для переработки отходов молибден-рениевых сплавов.

Для интенсификации процесса электрохимического растворения отходов сплавов, содержащих тугоплавкие редкие металлы, было предложено использовать электролизёр с подвижными насыпными анодами. Показано, что при переходе от компактных и насыпных анодов к подвижным насыпным анодам скорость растворения сплавов возрастает в 4–5 раз и при этом в процессе электролиза остаётся практически постоянной. Электрохимическую переработку отходов сплавов W-Nb, Mo-Nb, Mo-Re, W-Re рекомендуется проводить в щелочном растворе электролита, содержащего 20 % NaOH.

4.4. Переработка отходов многокомпонентных сплавов

Переработка отходов вольфрамовых сталей и твёрдых сплавов. Отходы быстрорежущих сталей (окалина, обрезки кромки после прокатки, стружка, пыль от заточки стального инструмента) перерабатывают по схемам, предусматривающим сплавление с содой или обработку их горячим раствором NaOH. Раствор вольф-

рамата натрия после очистки от примесей направляют на осаждение искусственного шеелита или вольфрамовой кислоты.

Для переработки отходов стружки быстрорежущих сталей используют также методы порошковой металлургии. Стружку измельчают в вихревой или вибрационной мельницах и полученный порошок восстанавливают в токе осушенного водорода при 600–700 °С для удаления примеси кислорода (0,3 %). Затем порошок прессуют в заготовки, которые спекают при 1250 °С и подвергают ковке. Пористость полученного материала практически равна нулю. Инструменты, изготовленные из данного материала, имеют более высокую стойкость, чем из первичной стали. Это объясняется меньшей величиной зерен сложных карбидов вольфрама и железа.

В настоящее время кусковые отходы инструментальных твердых сплавов базируются на карбидах вольфрама, титана и тантала или на смеси указанных соединений с добавлением связующего металла – кобальта и представляют собой неиспользованные части пластинок инструмента, их осколки, бракованные изделия производства и др. Переработка таких отходов может быть осуществлена хлорным методом. Подготовленные отходы хлорируют смесью хлора с диоксидом углерода при 850–900 °С. Образовавшиеся хлориды вольфрама ($WC1_6$) и кобальта ($CoC1_2$) конденсируют раздельно и направляют на получение порошков металлов (водородное восстановление) или оксидов.

Для переработки кусковых отходов неперетачиваемых пластин твердых сплавов разработан способ, основанный на разрушении сплава при его контакте с расплавленным цинком. Кусковые отходы твердого сплава и цинк загружают в тигель, который помещают в печь и нагревают до 500–600 °С. При этом происходит расплавление цинка и кобальт из твердого сплава переходит в расплав. Процесс сопровождается объемным расширением материала и приобретением им губчатой структуры. Из полученного материала отгоняют цинк (при 900 °С), который и конденсируется в приемнике. Оставшийся карбид вольфрама (или вольфрам-титановые карбиды) вместе с кобальтом измельчают в шаровых мельницах, получая порошок с микронным

размером частиц. При этом частицы карбида вольфрама в порошке сохраняют исходную (до переработки) структуру. Полученную смесь повторно используют для производства твердого сплава.

В ряде случаев, чтобы материал приобрёл губчатую структуру и легко подвергался измельчению, используют высокотемпературную обработку лома при 1000 °С в неокислительной среде с углеродсодержащим восстановителем.

Распространенным способом переработки кусковых отходов твердых сплавов является их сплавление с $NaNO_3$. Процесс ведут при 800–900 °С. Плав измельчают и выщелачивают водой. Затем раствор вольфрамата натрия отделяют фильтрацией от нерастворимого осадка, содержащего оксид кобальта, и перерабатывают по известной технологии с получением паровольфрамата аммония.

Возможна также переработка кусковых отходов твёрдых сплавов по схеме, предусматривающей окисление кислородом при 900–1000 °С с последующим выщелачиванием WO_3 из продукта обжига растворами соды или щелочи.

При использовании двух последних схем в качестве побочного продукта получают концентрат кобальта, который является сырьём для его получения (рис. 36). По данной схеме концентрат кобальта хлорируют хлористым аммонием в диапазоне температур 400–450 °С в течение 40 мин при массовом отношении концентрата и NH_4C1, равном 1:2. Эффективность хлорирования составляет, %: Co – 98, Mn– 99, Ca– 95, Cu – 90, Fe – 74, A1 – 40, Ti, Nb, Ta – 0.

Затем материал последовательно измельчают в валковой дробилке и в дезинтеграторе, после чего подвергают выщелачиванию соляной кислотой при отношении Т:Ж = 1:2. Оптимальное значение pH = 0,6.

При этом кобальт переходит в раствор на 97,3 %. В результате получают раствор дихлорида кобальта, содержащий, г/л: Co – 75,0; Fe – 10,7; Mn – 9,52; Ca – 5,77; Mg – 2,70; K – 6,50; Na – 20,0; Cu – 1,85; Ni – 0,64; Pb – 0,60; Zn – 0,29 и твердый остаток, представляющий собой загрязненный Ti-Nb-Ta – кон-

центрат с содержанием, масс. %: 27,4 Ti и 18,6 (Ta+Nb). Раствор, содержащий дихлорид кобальта, доводят 25 %-ным раствором аммиака до pH 9,4 и аэрируют. В результате выпадает осадок гидроксидов железа и марганца. При этом в осадок переходит 98,5 % Fe и 91 % Mn.

Следует отметить, что с гидроксидами частично соосаждается и кобальт, потери которого составляют от 12 до 48 % в зависимости от полноты отмывки осадка водой или аммиаком. Затем к раствору добавляют концентрированную соляную кислоту и проводят кристаллизацию $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$. Степень извлечения кобальта достигает 99 %. Осадок $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$, отделяют от раствора и разлагают аммиачной водой при отношении Т:Ж =1:7 (при температуре 65 °С). Осадок $Co_2O_3*2H_2O$ отфильтровывают, сушат и восстанавливают с целью получения порошка кобальта. Суммарная степень извлечения кобальта – 90 %.

Таким образом, способ хлорирования кобальтового концентрата путем спекания с NH_4Cl позволяет осуществить комплексную переработку сырья и извлекать все редкие металлы.

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

Описаны различные способы переработки пылевидных отходов: окислительный обжиг с последующим сплавлением 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 WO_3, выщелачивание растворами NaClO, хлорирование пылевидных отходов.

Необходимо отметить, что во всех предлагаемых технологических вариантах переработки отходов пылевидных абразивных материалов для улучшения экономических показателей предусматривается использование SiC (карборунда) в производстве огнеупоров.

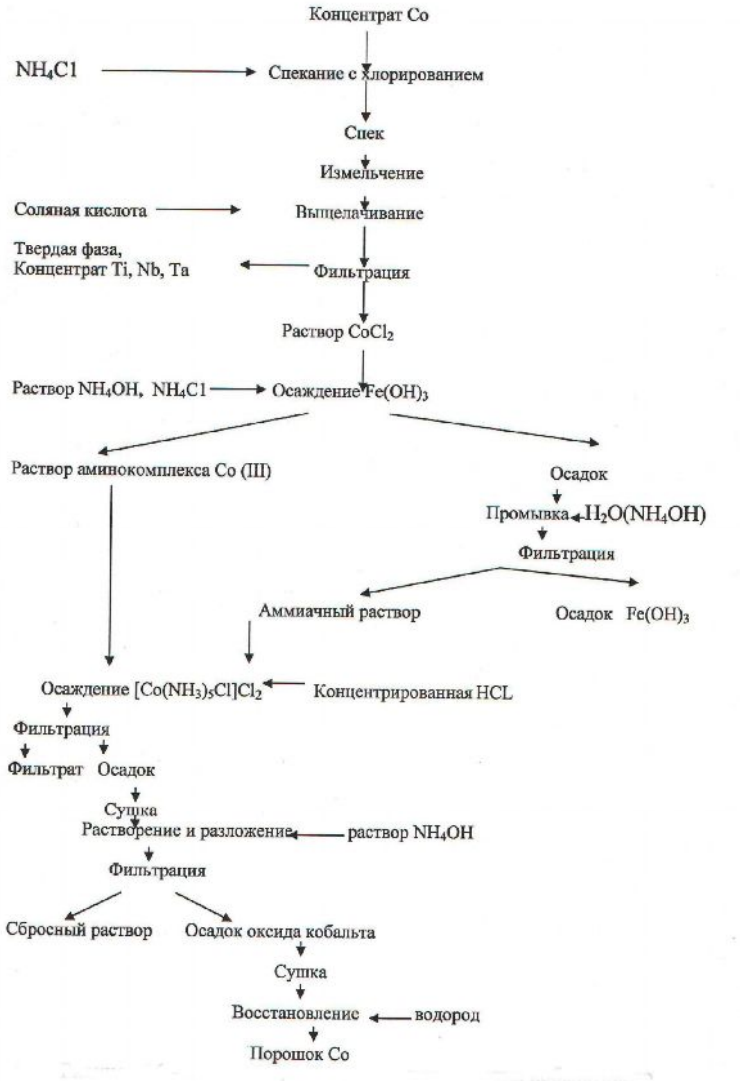


Рис. 36. Технологическая схема переработки кобальтового концентрата – продукта переработки отходов твердых сплавов

Технологическая схема переработки пылевидных отходов сочетает методы обогащения и гидрометаллургии. На первом этапе переработки основная масса карборунда (31 % от исходной массы пыли) отделяется путём сухой магнитной сепарации. При этом в магнитной фракции концентрация вольфрама повышается в 1,4 раза. Извлечение составляет 94 %. Затем с целью дальнейшего обогащения магнитную фракцию в течение 2 ч обрабатывают серной кислотой при температуре 70–80 °С. В результате большая часть железа и кобальта переходит в раствор, из которого после выпаривания кристаллизуют $FeSO_4$.

Промытый и высушенный вольфрамовый концентрат содержит, масс. %: 25,5 WO_3, 0,8 S, 0,54 Cu, 3,7 Fe, 0,1 Co и используется в производстве ферровольфрама. Суммарное извлечение вольфрама составляет 90 %.

Отходы, образующиеся при магнитной сепарации, – карборундовый продукт (60,8 % SiC, 28,2 % $A1_2O_3$, 6,7 % SiO_2) – направляют на изготовление каолиновых огнеупоров. Этот способ переработки абразивных пылевидных отходов, по-видимому, наиболее экономичный. Однако его показатели могут быть значительно улучшены при обеспечении извлечения из сернокислых растворов вольфрама и кобальта.

Отходы никелевого сырья, например, твердосплавные пластины, стружка, обрезки и другие, в состав которых входят (масс. %): 30–60 Ni, 5–15 Сг, 0,5–5,0 W, 0,5–50,0 Мо, как правило, перерабатываются по технологической схеме, предусматривающей, по существу, только одну пирометаллургическую операцию – электроплавку на ферроникель. Плавку осуществляют в трёхфазных электродуговых печах. Электропечь выбрана в связи с тем, что температура жидкой ванны должна быть около 1700 °С и иметь восстановительную атмосферу. Шихта состоит из пластин, резаной витой стружки, обрезков металла, высечки, лома и т. п. Учитывая сложный состав шихты и наличие большого содержания в ней примесей, вводят твёрдый окислитель. В качестве последнего могут быть использованы высокожелезистая руда, окалина, оксид никеля, способствующие селективному окислению примесей:

$$3NiO + 2Cr = Cr_2O_3 + 3Ni; \quad (41)$$

$$3Fe_2O_3 + 2Cr = Cr_2O_3 + 6FeO; \quad (42)$$

$$Fe_2O_3 + Fe = 3FeO \text{ и т. д.} \quad (43)$$

Соотношение между металлическими и кислородсодержащими отходами определяется расчетным путем и составляет 1:3, 1:5. Шихта металлических отходов составляется по наиболее трудно удаляемой примеси – молибдену. В процессе плавки образуется ферроникель. Примеси в виде оксидов хрома, вольфрама, молибдена и некоторое количество железа (FeO) переходят в шлак. Шлакообразующим компонентом является кремнезем.

После получения кондиционного ферроникеля с поверхности металла удаляют шлак, который сливают (сгребают) в металлические изложницы и охлаждают.

Следует отметить, что в процессе проведения плавки возможно селективное разделение примесей. Для этого процесс образования шлака разбивают на две-три стадии. Учитывая, что наиболее легко окисляемой примесью является хром, то первые шлаки получаются высокохромистыми (1–2 % Ni, 15–20 % Cr_2O_3). В результате содержание хрома в металле снижается до 1,5–2,5 %. Вольфрам и молибден в шлак переходят в незначительном количестве, так как шлаки кислые. На второй стадии в шихту вводят дополнительную порцию окислителя в виде оксида никеля и получают второй шлак, который содержит, масс. %: 3–8 WO_3, 2–4 MoO_3, 3–7 Cu_2O_3. Вольфрам и молибден присутствуют в шлаке в виде $CaWO_4$ и $CaMoO_4$ и используются для их извлечения.

Одним из возможных способов переработки металлических отходов с высоким содержанием никеля, кобальта и других металлов служит окислительно-сульфидирующая плавка, в основе которой лежит различное отношение металлов к кислороду и сере. В процессе плавки в присутствии сульфидирующего агента никель, кобальт и большая часть железа переходят в штейн в виде сульфидов. Хром, вольфрам и молибден при этом окисляются и переходят в шлак. В качестве сульфидирующего агента может быть использован также пирит или штейн. Плавку целе-

сообразно проводить в дуговой электропечи, а в качестве окислителя использовать кислород. Для извлечения вольфрама и молибдена из шлака его спекают с содой.

Имеются предложения осуществлять переработку упомянутых выше отходов путём их плавки в электропечах при температуре 1500–1550 °С с сульфатами щелочных металлов на штейн и шлак.

Описан также метод переработки металлических отходов жаропрочных сталей с использованием жидкого магния. Расплавленный магний хорошо экстрагирует никель, вольфрам и молибден. Железо растворяется незначительно. Экстракция осуществляется в электропечи при 700 °С. Затем сплав поступает на дистилляцию. Возгон магния возвращается в голову процесса, а в твердом остатке остаются железо, никель, вольфрам и молибден, которые направляют на стадию разделения. К недостаткам процесса следует отнести низкую скорость растворения (0,4– 2,0 мм/ч). Кроме того, материал, поступающий в переработку, должен иметь сильно развитую поверхность. Его крупность не должна превышать 3 мм. Способ сложен для промышленного исполнения, так как требуется герметичное оборудование.

Следует отметить, что многие из рассмотренных способов пока не нашли практического применения. К числу реальных способов следует отнести процессы, предусматривающие совместную переработку вторичного и первичного сырья.

В отдельных случаях отходы никелевых сплавов целесообразно перерабатывать по *гидрометаллургической схеме.* При этом металлы-спутники, присутствующие в сплавах, можно перевести в раствор или оставить в нерастворимом остатке. При растворении в растворах серной кислоты вместе с никелем растворяются железо, алюминий, марганец, кобальт. В нерастворимом осадке практически полностью остаются вольфрам, молибден, хром. Растворы поступают на очистку от примесей вместе с сульфатными растворами переработки первичного сырья.

Известны способы электрохимического растворения металлических отходов с высоким содержанием никеля. Они предусматривают предварительное плавление металлических отходов

и отливку анодов. В качестве электролита обычно используют солянокислый раствор. Процесс электрохимического растворения анодов ведут при плотности тока около 1000 А/м^2. При этом в раствор переходят никель, хром и частично молибден. Основная часть молибдена вместе с вольфрамом и железом переходит в шлам состава, масс. %: 30 Ni, 11 W, 6 Mo, остальное – железо. Металлы из электролита выделяют одним из следующих способов – сорбцией, экстракцией, гидролизом и т. д. Шлам подвергают окислению и спеканию с содой с последующим извлечением вольфрама и молибдена.

В связи с большим расходом электроэнергии этим способом экономически целесообразно перерабатывать только сплавы с высоким содержанием никеля.

Ещё одним отходом, содержащим никель, кобальт, вольфрам и молибден, является шлам, образующийся при электрохимической обработке никелевых сплавов в растворе хлорида натрия. Шлам содержит, масс.%: 17,0 Ni, 3,7 Co, 1,2 Mo, 1,6 W, 2,4 Cu и до 50 % NaCl. В небольших количествах (до 0,5–1,5 %) в нем присутствуют железо, алюминий, ванадий, титан, кремний. Шлам имеет влажность 60–70 %. В течение года такого шлама накапливается 5000–7000 т.

Существует несколько вариантов переработки данного шлама. По одному из них шлам сушат при 100–120 °С, измельчают, смешивают с содой (расход соды составляет 20 % от массы сухого шлама) и обжигают при 800–900 °С. Полученный огарок подвергают выщелачиванию при 50 °С и отношении Т:Ж=1:2. При этом в раствор переходит 89 % W и 99 % Mo. В твердом остатке содержится до 35–40 % Ni. Выделение металлов из раствора и твердого остатка трудностей не представляет. Данный способ может быть отнесен к группе традиционных способов.

Рекомендуется проводить выщелачивание шлама растворами серной кислоты. Оптимальные условия процесса выщелачивания (pH=2,9–3,0, температура 50 °С, время 2 ч) позволяют извлекать в раствор до 94–96 % никеля и кобальта (в сумме). При этом молибден и вольфрам на 92– 95 % остаются в нераствори-

мом остатке, который содержит 7–10 % Mo и 10–14 % W и может быть переработан по известным схемам.

Использование гидрометаллургических способов для переработки сложных по составу отходов никель-кобальтовых сплавов показывает их перспективность. Однако в лучшем случае одновременно с никелем извлекается только кобальт. Все остальные металлы-спутники теряются со шлаком, растворами, кеками.

Переработка отходов индийсодержащих сплавов, в которых индий сочетается главным образом со свинцом и оловом, реже – с кадмием и галлием. Поэтому перед переработкой отходы предварительно сортируют по видам сплава. Свинцовые сплавы и сплавы индия с оловом (или кадмием) перерабатывают раздельно, хотя основные стадии переработки идентичны.

Первой стадией переработки любых отходов данного вида может быть электрохимическая очистка – анодное рафинирование с использованием водного электролита или электролита из солевого расплава, а также амальгамное рафинирование. Для анодного рафинирования отходы сплавов проходят специальную подготовку – их измельчают, а затем брикетируют. В результате электрохимического процесса индий, содержащийся в аноде, переходит в электролит, а затем выделяется на катоде. Примеси концентрируются в анодных остатках и частично в электролите.

Процесс амальгамного рафинирования состоит из ряда последовательных операций: получение амальгамы → анодное разложение амальгамы→ выделение индия на катоде. Амальгама может быть получена анодным растворением отходов в ртути под слоем воды или разбавленной серной кислоты. При этом роль анода играют индиевые отходы, а катодом служит ртуть. Вследствие высокой растворимости индия в ртути, которая значительно превышает растворимость свинца, олова и примесей других металлов, концентрация этих металлов в амальгаме значительно ниже, чем в исходном материале.

Ряд металлов-примесей (Al, Ti, щелочные металлы) не переходит в амальгаму.

Использование амальгамного способа для переработки отходов сплавов индия позволяет отделить примеси от индия, не разрушая амальгаму (рис. 37). Для вытеснения из амальгамы менее благородных примесей ее обрабатывают кислым раствором, содержащим ионы индия. При этом цинк, таллий, алюминий обмениваются в амальгаме на индий:

$$mM(Hg) + nIn_3^+ = nIn(Hg) + mM^{n+}. \qquad (44)$$

Для удаления кадмия в раствор вводят бромид-ионы. Потенциалы индия и кадмия, близкие в солянокислой среде, в бромидной среде за счёт комплексообразования кадмия принимают другие значения, что способствует его переходу из амальгамы в раствор. Обычно применяют 5 моль/л раствора бромида калия (натрия), подкисленного бромистоводородной кислотой, в котором растворяют индий. Обработку раствором ведут при перемешивании в течение 5 – 6 ч при 65 – 70 °С. Более благородные примеси выводятся при охлаждении амальгамы до 10 °С. Благодаря значительной разнице в растворимости индия и других металлов в ртути такие металлы, как Cu, Pb, Sn, образуют твердую фазу и легко отфильтровываются на пористом стеклянном фильтре.

После очистки амальгаму подвергают электролитическому разложению. При анодном разложении амальгамы (анодом является амальгама, катодом – чистый индий) на катоде выделяется индий, а менее благородные металлы остаются в электролите. В качестве электролита используют солянокислые растворы, содержащие хлориды индия и аммония. Обе стадии амальгамного рафинирования – растворение в ртути и разложение амальгамы – реализуют в одном электролизере, применяя биполярный ртутный электрод. При использовании многосекционного электролизера степень очистки возрастает.

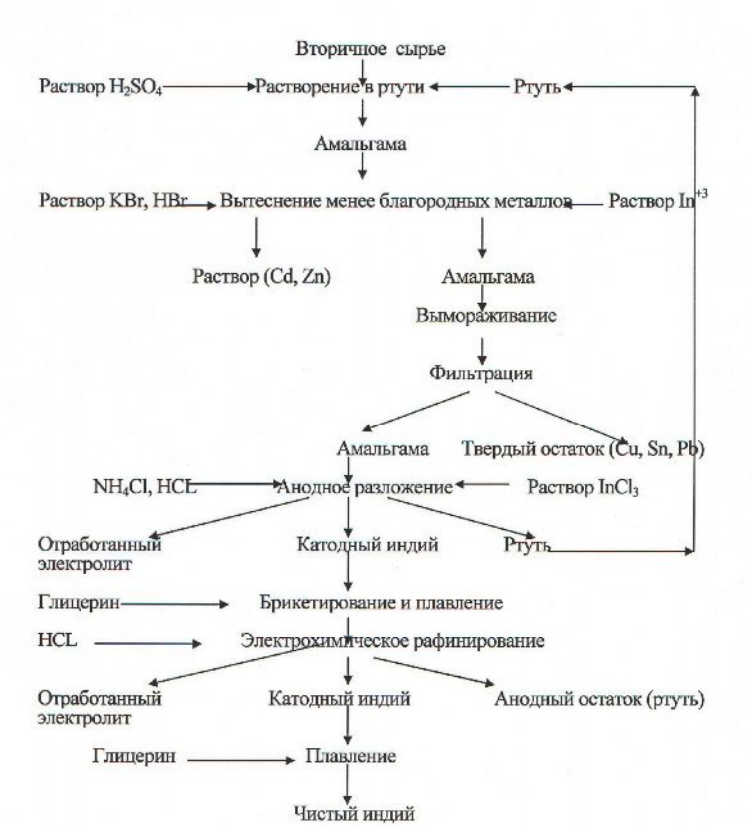


Рис. 37. Технологическая схема извлечения индия из вторичного сырья амальгамным методом

Недостатки амальгамного метода – токсичность ртути и загрязнение индия ртутью. Применение этого метода оправдывается только в случае сочетания переработки отходов с основным производством чистого индия, в котором используют амальгамное рафинирование.

Электрохимическая переработка отходов сплавов индия с применением водного электролита позволяет получать катодный металл с различным содержанием примесей, количество и

концентрация которых зависят от состава перерабатываемых отходов. Поэтому целесообразнее использовать в качестве электролита солевой расплав, в котором разница между электродными потенциалами индия, олова и свинца больше, чем в водных растворах. В этой связи на катоде осаждается индий, свободный от данных металлов. В качестве солевого электролита обычно используют хлориды цинка, индия, аммония. В процессе электролиза в солевом расплаве накапливаются примеси кадмия, таллия и низшие хлориды индия. Для более эффективной очистки индия от свинца и олова процесс электролитического рафинирования повторяют.

Анодные остатки (содержат до 5 % In) переплавляют под слоем хлоридов солей. Плавку осуществляют при температуре 320–340 °С. Индий при этом переходит в солевой расплав, из которого его извлекают по обычной гидрометаллургической схеме, включающей выщелачивание, осаждение гидроксида индия, растворение в соляной кислоте, цементацию.

Отработанный электролит представляет собой плав хлоридов, насыщенный низшими соединениями индия, которые при растворении в воде диспропорционируют. В результате этого около 60 % индия выделяется в виде губки. Остальное количество индия, находящегося в растворе в виде хлорида, извлекают цементацией цинковой пылью.

Операцию более глубокой очистки катодного индия от кадмия и таллия осуществляют путём его переплавки под раствором йода и йодистого калия в глицерине. Для удаления галлия и германия катодный индий обрабатывают расплавом гидроксида калия при 250 °С. Для получения индия высокой чистоты применяют кристаллизационные методы. Следует сказать, что на стадии очистки индия этими методами образуется много побочных продуктов, из которых индий извлекают и возвращают в основной цикл производства.

Переработка отходов предприятий радиотехнической и электронной промышленности (контакты, микросхемы, припой и др.), содержащих никель, медь, олово, свинец, благородные и другие металлы, предусматривает комплексное извлечение всех

ценных компонентов. С этой целью используют различные гидро- и пирометаллургические процессы: электролиз, выщелачивание, обжиг, дистилляцию и др. В качестве примера рассмотрим переработку сплава (припоя), состав которого, масс. %: 60,0– 67,3 Sn, 27,6– 32,5 Pb, 2,0– 2,1 Au, 1,9– 2,4 Ag и до 3,0 % (в сумме) Cu, Sb, Bi, Ni, Fe, Si.

Предложено несколько способов. Припой перерабатывают электролитическим методом. Процесс проводят в электролизере с трёхмерным растворимым анодом. Измельченный сплав засыпают в анодную корзину, снабженную мешалкой и токоподводом из нержавеющей стали. В качестве катода используют стержень из титана. Электролитом служит раствор гидроксида натрия (150 г/л) с температурой 50– 60 °С. Анодная плотность тока 800– 1000 А/м^2. Продолжительность процесса 5–6 часов. На катоде осаждается олово с содержанием основного компонента 99 %. Извлечение олова из анодного продукта составляет 93– 95 %. Благородные металлы концентрируются в анодном шламе, который затем перерабатывается традиционными методами.

Следует отметить, что увеличение продолжительности процесса электролиза способствует растворению свинца. Этот факт может быть использован в случае необходимости получения в качестве катодного продукта сплава олова со свинцом. Предложена комбинированная схема переработки вторичных оловянно-свинцовых сплавов, предусматривающая две основные стадии: вакуумную дистилляцию и последующий гидрометаллургический передел или как вариант – дистилляцию и электролиз (рис. 38).

На первой стадии сплав подвергают вакуумной дистилляции при температуре 1100±50 °С и остаточном давлении в аппарате 1,3 Па. При этом степень извлечения свинца в возгон составляет 96– 97 %, а концентрация благородных металлов в кубовом остатке (кеке) увеличивается примерно в 1,5 раза.

На последующей стадии переработки кек-сплав, масс. %: 87,3 Sn, 3,5 Ag, 3,2 Au, 1,3 Pb – обрабатывают 25–30 %-ным раствором соляной кислоты. Нерастворимый остаток отделяют от раствора путём фильтрации. Полученный раствор подверга-

ют упариванию и направляют на кристаллизацию дихлорида олова ($SnCl_2$– $2H_2O$).

При использовании процесса электролитического растворения кека олово получают в виде компактного металла.

Нерастворимый остаток (или электролитический шлам), представляющий собой концентрат благородных металлов (состав, масс. %: 32,7 Ag, 29,9 Au, 14,0 Sn и 12,2 Pb), перерабатывают традиционными методами.

4.5. Переработка отходов интерметаллических сплавов типа $A^{III}B^{V}$

Развитие радиоэлектроники и электроники привело к созданию и выпуску большого количества различных полупроводниковых материалов, в первую очередь интерметаллических соединений типа $A^{m}B^{v}$ (GaAs, GaP, GaSb, GaN), обладающих широким диапазоном полупроводниковых свойств. На основе этих соединений выпускают различные полупроводниковые приборы и интегральные схемы.

Интерметаллические соединения получают в виде монокристаллов или в виде эпитаксиальных пленок, осаждаемых на подложку, которой обычно является монокристаллический галлий. Синтез интерметаллических соединений сложен в технологическом и аппаратурном отношениях. На стадии синтеза образуются отходы соединений нестехиометрического состава, содержащие помимо галлия также мышьяк, фосфор и сурьму.

В процессе вытягивания монокристаллов чистого соединения или соединения с легирующими добавками, например, селена, теллура (донорные добавки) и цинка, кадмия (акцепторные добавки), отходами являются начальные и конечные части слитков, остатки в тигле от вытягивания монокристалла, бракованные поли- и монокристаллы арсенида галлия, а также пластины. При резке монокристаллов на пластины и изделия получается пульпа, состоящая из порошкообразного арсенида галлия и основы режущего инструмента. Примерный состав пульпы, масс. %: 45 Ga, 45 As и 10 % – основа инструмента. По-

тери галлия при резке составляют 20– 25 %. Кроме того, перед загрузкой в тигель для вытягивания монокристалла интерметаллическое (поликристаллическое) соединение подвергают операции травления. Растворы после травления также содержат галлий. Следует отметить, что значительное количество травильных растворов и кусковых отходов получается при нанесении эпитаксиальных пленок всех упомянутых интерметаллических соединений. Переработка таких отходов организована во многих странах. Из них ежегодно извлекают до 30 т галлия. Учитывая, что приблизительно 70 % производимого галлия расходуется на получение арсенида галлия, то ниже в качестве примера будут рассмотрены методы, используемые для переработки отходов, содержащих GaAs.



Рис. 38. Схема переработки вторичных, оловянно-свинцовых сплавов (припоев)

Кусковые отходы арсенида галлия содержат примеси различных элементов. В первую очередь это селен, теллур, цинк (легирующие элементы) и элементы, входящие в состав припоев (никель, железо, индий и др.). Переработка этих отходов сводится к извлечению и очистке галлия и мышьяка. Для данного вида отходов предложен ряд методов переработки, некоторые из которых внедрены в промышленность.

Один из методов переработки основан на термической диссоциации арсенида галлия. Метод применим только для неокисленных форм GaAs. В результате диссоциации арсенида галлия образуется мышьяк, который обладает значительным давлением пара при температурах выше 500 °С. В то же время давление пара галлия очень мало, что позволяет отделить его от мышьяка.

Термическую диссоциацию арсенида галлия проводят при 1050 °С и остаточном давлении 1,33 Па. После отгонки мышьяка содержание его в галлии составляет $<1x10^{-4}$ % и прямое извлечение достигает около 93 %). Примеси (селен, теллур цинк, сурьма) концентрируются в конденсате, т. е. в мышьяке, а железо, никель, индий – в галлии. Квалификация галлия соответствует техническому продукту, который может быть подвергнут дальнейшей очистке обычным методом. Учитывая, что мышьяк сильно загрязнен и требует дополнительной переработки, на большинстве предприятий его не утилизируют (рис. 39).

В ряде случаев для выделения и разделения галлия и мышьяка используют окислительный метод. На воздухе арсенид галлия начинает окисляться при 600 °С**,** причём в присутствии паров воды скорость окисления резко увеличивается, и при использовании увлажнённого порошка GaAs процесс окисления можно проводить при 300– 400 °С. Продукты окисления содержат оксиды галлия, мышьяка, арсенат галлия ($GaAsO_4$) и мышьяк:

$$2GaAs + 3O_2 = Ga_2O_3 + As_2O_3; \quad (45)$$

$$2GaAs + 1{,}5O_2 = Ga_2O_3 + 2As; \quad (46)$$

$$GaAs + 2O_2 = GaAsO_4; \quad (47)$$

$$2GaAs + As_2O_3 = Ga_2O_3 + 4As. \quad (48)$$



Рис. 39. Технологическая схема переработки отходов арсенида галлия методом термической диссоциации

Как видно из химической схемы процесса, окислителем, помимо кислорода служит и оксид мышьяка (Ш). Последний, обладая высоким давлением пара, переходит в возгоны. В возгоны также переходят оксиды селена и теллура. Большинство же примесей концентрируются в оксиде галлия.

Элементарный мышьяк выделяют путём хлорирования полученного оксида с последующим восстановлением его хлорида. Для извлечения металлического галлия из оксида его подвергают сплавлению с содой. Из спёка галлий выщелачивают в виде галлата натрия, раствор отфильтровывают и направляют на электролитическое выделение металлического галлия (рис. 40).

Преимущество этой технологии заключается в том, что она применима для отходов арсенида галлия, содержащих любые примеси. Кроме того, сам процесс окисления прост и технологичен. К недостаткам метода следует отнести образование большого количества содержащих мышьяк растворов и в допол-

нительных операциях, необходимых для получения мышьяка, галлия и очистки галлия от примесей.

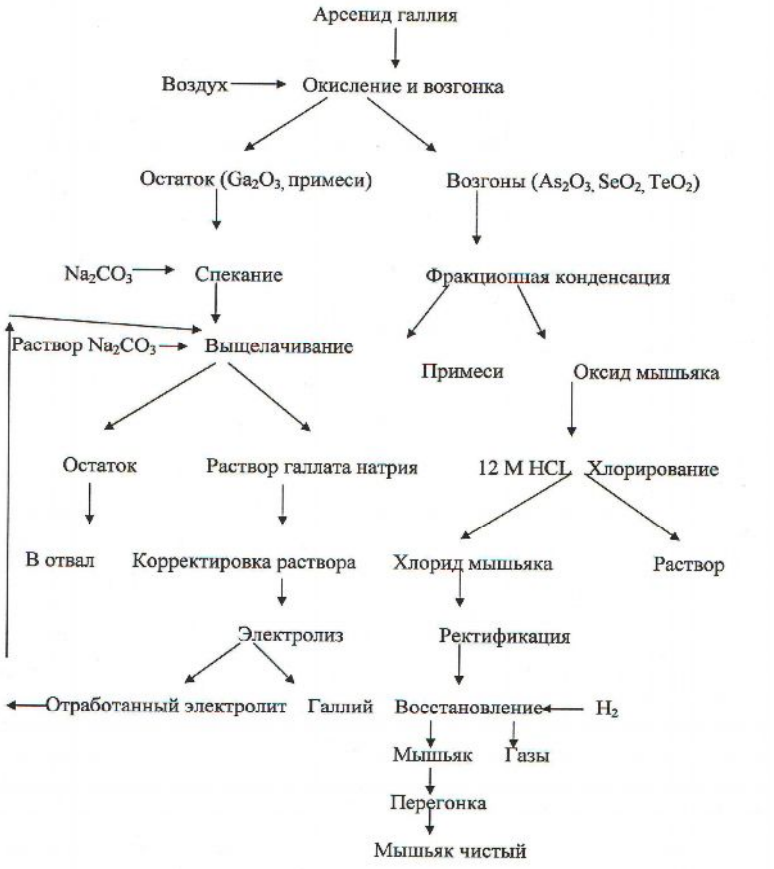


Рис. 40. Технологическая схема переработки отходов арсенида галлия методом окисления

Существенное различие в температурах кипения хлоридов галлия и мышьяка может быть реализовано для их разделения в случае использования хлорного метода переработки отходов арсенида галлия.

Сочетание процессов хлорирования с ректификацией хлоридов позволяет эффективно извлекать как галлий, так и мышьяк из отходов арсенида галлия. Арсенид галлия хлорируется при низких температурах:

$$GaAs + 3Cl_2 = AsCl_3 + GaCl_3. \quad (49)$$

В процессе хлорирования большая часть мышьяка переходит в парогазовую фазу и отгоняется вместе с легколетучими соединениями кремния, селена, серы. В кубовом остатке вместе с хлоридом галлия концентрируются примеси хлоридов железа, цинка, никеля, индия и др. Полученные хлориды галлия и мышьяка подвергают ректификации, а затем хлорид мышьяка восстанавливают водородом с получением элементарного мышьяка высокой чистоты. Технологический процесс переработки хлорида галлия более сложен. Обычно для выделения металлического галлия применяют электрохимические методы.

С этой целью хлорид галлия подвергают гидролизу. Затем гидроксид галлия растворяют в растворе едкого натра, с получением электролита (100 г/л Ga_2O_3 и 100–200 г/л NaOH), который используют для электролитического выделения галлия или его цементации. Полученный металлический галлий требует кристаллизационной очистки. Следует отметить, что хлориды галлия и мышьяка могут быть непосредственно использованы в производстве эпитаксиальных пленок арсенида галлия.

Различные варианты переработки арсенида галлия хлорным методом можно применять и при переработке других интерметаллидов.

При всех видимых достоинствах комбинации процессов хлорирование-ректификация данный вариант имеет существенные недостатки, ограничивающие применение этой технологии: токсичность и агрессивность хлора и хлоридов галлия и мышьяка. Поэтому для осуществления метода требуется аппаратура, изготовленная из стекла, кварца или фторполимерных материалов.

Эффективным способом вскрытия отходов, содержащих арсенид и фосфид галлия, является сплавление их с щелочами

(NaOH, KOH). Реакции сопровождаются выделением большого количества водорода, что может привести к взрыву:

$$GaP + 4NaOH + O_2 = NaGaO_2 + Na_3PO_4 + 2H_2; \quad (50)$$

$$GaAs+4NaOH+O_2=NaGaO_2+Na_3AsO_4+2H_2. \quad (51)$$

В случае недостатка щелочи и кислорода фосфор и мышьяк могут окисляться до элементарного состояния или образовывать промежуточные соединения (P_2O_3, As_2O_3), которые также могут воспламеняться на воздухе:

$$2GaP+2NaOH+O_2=2NaGaO_2+2P+H_2; \quad (52)$$

$$4GaP+4NaOH+3O_2=4NaGaO_2+2P_2O_3+2H_2. \quad (53)$$

Существенным недостатком процесса следует считать увеличение вязкости расплава за счет образования тугоплавких соединений – галлата и фосфата (арсената) натрия. Увеличение вязкости расплава приводит к затруднению выделения образующихся газообразных продуктов и разбрызгиванию расплава.

Существует целый ряд методов извлечения галлия из отходов производства арсенида галлия, не нашедших пока практического применения. К ним относятся: 1) разложение арсенида галлия в соляной кислоте с применением окислителей (H_2O_2, MnO_2, $FeCl_3$, Cl_2); 2) анодное растворение арсенида галлия из щелочного раствора при анодной плотности тока $D < 2$ мА/см^2.

Таким образом, из рассмотренных способов переработки отходов арсенида галлия наиболее технологичными являются: а – термическая диссоциация; б – сплавление с щелочью в присутствии окислителя; в –хлорирование с последующей ректификацией.

4.6. Переработка отходов оксидных материалов

Переработку отходов оксидных материалов рассмотрим на примере отходов галлий-гадолиниевых гранатов $Gd_3Ga_5O_{12}$(ГГГ),

которые образуются при обработке (резке, шлифовке) монокристаллических пластин.

Для переработки данного вида отходов предложены способы, основанные на кислотном разложении или сплавлении отходов с последующим селективным извлечением гадолиния и галлия.

При использовании способа, основанного на кислотном разложении, отходы, содержащие 54 % Gd_2O_3 и 46 % Ga_2O_3, измельчают до 200 мкм и разлагают в большом избытке концентрированной азотной (64 %-ной) или соляной (36 %-ной) кислотами при длительном кипячении и затем разделяют элементы экстракцией (рис. 41). Полученный раствор содержит, г/л: 150 Ga_2O_3 и 176 Gd_2O_3 и направляется на стадию экстракции. Процесс растворения можно ускорить, если использовать автоклавное выщелачивание.



Рис. 41. Схема переработки отходов галлий-гадолиниевых гранатов разложением азотной кислотой

Процесс разделения галлия и гадолиния может быть осуществлён с помощью анионообменных экстрагентов типа аминов, и нейтральных – типа трибутилфосфата. При экстракции аминами из азотнокислых растворов гадолиний переходит в органическую фазу в виде комплексного аниона $[Gd(NO_3)_{3+n}]^n$ – (анионообменный механизм). В случае использования трибу-

тилфосфата экстракция гадолиния протекает по гидратосольватному механизму. В обоих случаях галлий остается в водной фазе. При экстракции из солянокислых растворов, наоборот, в органическую фазу будет переходить галлий, а гадолиний останется в водной фазе.

Установка для переработки азотнокислых растворов состоит из каскадов экстракции, промывки и реэкстракции. Экстракционный каскад содержит шесть ступеней, а реэкстракционный – четыре. Органическая фаза циркулирует последовательно через все каскады. Исходный раствор, содержащий галлий и гадолиний, подают в экстракционный каскад противоточно экстрагенту. В тот же каскад направляется раствор из промывного каскада, наличие которого создает условия для более полного разделения компонентов. Выводимый из экстракционного каскада раствор – рафинат – практически не содержит гадолиния. Из экстракта, поступающего в реэкстракционный каскад, извлекают гадолиний. Для этого в каскад вводят разбавленный раствор азотной кислоты.

В качестве экстрагентов применяют: третичный амин $[R_3N\text{-}CH_3]^+X^-$ (Alamine-336), в котором радикал имеет от 8 до 10 атомов углерода (в нитратной или хлоридной форме соответственно), в виде 0,5 моль/л раствора в многоатомном спирте и 50 % трибутилфосфат в керосине. Процесс экстракции гадолиния из азотнокислых растворов протекает по реакциям:

$$n[R_3\text{-}CH_3]NO_3 + [Gd(NO_3)_{3+n}]^{n-} = [R_3N\text{-}CH_3]_nGd(NO_3)_{3+n} + nNO_3^- \quad (54)$$

$$[Gd(NO_3)_{3+n}]^{n-} + n(H_3OnH_2O^+) + 3nТБФ = [nH_3OnH3ТБФ]_n + [Gd(NO_3)_{3+n}], \quad (55)$$

а экстракция галлия из солянокислых растворов – по реакциям:

$$[R_3 - CH_3]C1 + [GaCl_4] = [R_3NCH_3]GaCl_4 + Cl^- ; \quad (56)$$

$$GaCl_4^- + H_3OnH_2O^+ + 3ТБФ = [H_3OnH_2O3ТВО]GaCl_4. \quad (57)$$

Соотношение органической и водной фаз составляет $V_0:V_В$ = 5,85:1,00. Количество промывного раствора 0,14–0,18 объема исходного раствора. При реэкстракции отношение фаз $V_В : V_o$ = 1,0:5,85. Таким образом, концентрации чистых растворов галлия

и гадолиния практически не отличаются от их концентраций в исходном растворе. В качестве промывного раствора при переработке азотнокислых растворов используют 30 %-ный раствор нитрата аммония, а в случае солянокислых растворов 0,1 моль/л соляной кислоты. Реэкстракцию осуществляют 0,1 моль/л раствором азотной или 0,1 моль/л раствором соляной кислоты соответственно. Выход оксидов галлия и гадолиния в чистые растворы составляет 99 %. Полученные водные растворы галлия и гадолиния используют для выделения их оксидов стандартными методами.

При использовании способа, предусматривающего сплавление отходов ГГГ с щелочью, их сначала измельчают, предварительно нагрев до 1050–1100 °С и резко охладив в воде. Это приводит к появлению внутренних напряжений и облегчает их измельчение. Процесс разложения измельченных отходов проводят в стальных тиглях в расплаве гидроксида калия при температурах 420–460 °С:

$$2Gd_3Ga_5O_{12} + 10KOH = 10KGaO_2 + 3Gd_2O_3 + 5H_2O. \qquad (58)$$

Окончание взаимодействия фиксируется по окончании выделения пузырьков пара. Расплав вместе с нерастворимым осадком выливают в изложницу. Спёк направляют на операцию выщелачивания водой. При обработке водой галлий в виде тетрагидроксогаллата калия переходит в раствор, а гадолиний и примесь железа остаются в осадке. Осадок отфильтровывают и растворяют в 6 моль/л HC1. После их растворения на фильтре остается осадок неразложившихся ГГГ, который промывают водой, сушат и возвращают на стадию измельчения или разложения. Гадолиний из солянокислого раствора осаждают щавелевой кислотой. Оксалат прокаливают при 800 °С и получают Gd_2O_3. Железо образует со щавелевой кислотой хорошо растворимые в воде комплексные оксалаты и остается в растворе. Галлий из щелочного раствора выделяют электролизом на жидком галлиевом катоде, с нерастворимым никелевым анодом. Степень разложения отходов, главным образом, зависит от крупности ГГГ и

соотношения реагирующих веществ. Максимальное извлечение галлия в металл составляет 79 %, гадолиния в оксид – 90 %. В оптимальных условиях количество невскрытого остатка составляет 6–9 % исходного. Основными недостатками данной технологии являются высокий расход гидроксида калия и низкий выход тока при электрохимическом выделении галлия, особенно на конечной стадии при низких концентрациях металла. Поэтому было предложено после вскрытия извлекать галлий электроэкстракцией непосредственно из щелочного галлатного расплава (рис. 42).

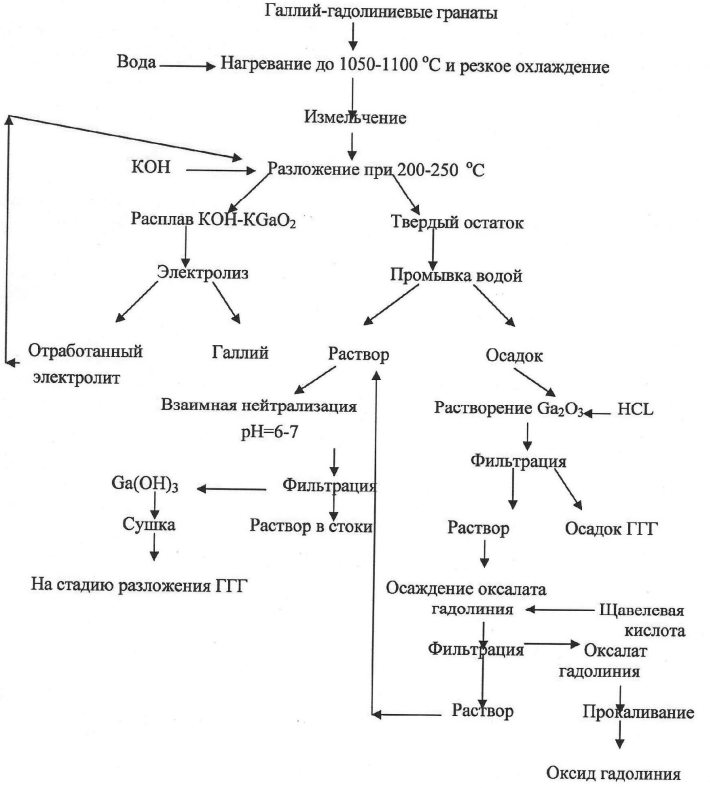


Рис. 42. Схема переработки галлий-гадолиниевых гранатов

В результате электролиза на жидком галлиевом катоде из галлатного расплава удается выделить более 90 % галлия с выходом тока 64–70 %. Отработанный электролит – расплав КОН, содержащий <1 % галлия, можно возвратить на стадию разложения отходов галлий-гадолиниевых гранатов, а твердый остаток, содержащий гадолиний, переработать по гидрометаллургической схеме, описанной выше.

Таким образом, оригинальный подход к проблеме разложения и электрохимического извлечения галлия непосредственно из щелочного расплава позволяет интенсифицировать процесс переработки отходов галлий-гадолиниевых гранатов, значительно повысить выход тока, уменьшить объем щелочных растворов и удельный расход гидроксида калия.

4.7. Переработка дезактивированных (отработанных) катализаторов

Катализаторы, содержащие платиновые металлы, рений, ванадий, молибден или никель на $A1_2O_3$, силикагеле или углеродном носителе, широко используются в отраслях химической (синтез азотсодержащих соединений) и нефтехимической (процессы гидрирования и дегидрирования) промышленности, применяются в устройствах для дожигания отработанных выхлопных газов автомобилем и некоторых других областях. Содержание палладия в различных марках катализаторов изменяется от 0,4 до 5,0 %, а концентрация платины, рутения и рения колеблется в пределах 0,1–0,5 %. Учитывая значительные объёмы образующихся дезактивированных катализаторов, их следует рассматривать как важнейшее вторичное сырьё для производства платиновых металлов, рения, ванадия, молибдена и никеля.

В процессе эксплуатации катализаторы дезактивируются в результате науглероживания или подвергаются действию каталитических ядов (соединения серы, мышьяка и др.). В некоторых случаях отравление катализаторов обратимое и их удаётся активировать, проводя высокотемпературную регенерацию.

В других случаях отравление необратимо и катализаторы необходимо перерабатывать для извлечения ценных компонентов.

Для переработки дезактивированных, содержащих палладий, катализаторов разработано большое количество гидро- и пирометаллургических методов. Существующие способы переработки катализаторов можно разделить на две большие группы: *а* – с разрушением основы, *б* – без разрушения основы.

Для переработки катализаторов группы *а* (с разрушением основы) используют процессы вскрытия в растворах и расплавах, высокотемпературного хлорирования и окислительного обжига для выжигания носителя углерода. При этом ценные компоненты концентрируются в твёрдом остатке. При переработке катализаторов группы *б* применяют методы, основанные на селективном химическом растворении платиновых металлов и рения или метод концентрирования ценных компонентов в металлах-коллекторах (Al, Fe, Ni, Cu, Pb и др.) с последующим разделением методом ликвации или купелирования. Существуют также методы полного вскрытия катализаторов, когда и ценные компоненты, и материал основы переходят в раствор или расплав. Как правило, на первой стадии переработки применяют окислительный обжиг для удаления органических примесей и изменения модификации носителя (γ-$A1_2O_3$ - α-$A1_2O_3$). Ниже рассмотрены примеры переработки отработанных и дезактивированных катализаторов различных видов.

Рассмотрим процесс переработки дезактивированного палладиевого катализатора на углеродной основе, схема которого приведена на рис. 43.

Основными стадиями процесса являются окислительный обжиг, выщелачивание и электролиз.

Окислительный обжиг проводят в подовых или тоннельных печах при температуре 400–600 °С в течение 4–6 часов. Основная реакция:

$$C + O_2 = CO_2 . \qquad (59)$$

Степень выгорания углерода 90–95 %. Концентрация палладия в огарке повышается до 3–10 %. Повышение температуры

обжига до 800–1000 °С повышает скорость процесса, но при этом начинает выделяться ядовитый оксид углерода (CO_2 + C ↔CO). Полученный в результате обжига огарок выщелачивают 6 моль/л раствором соляной кислоты в присутствии окислителя – газообразного хлора. Процесс ведут при температуре 70–80 °С. Суммарное извлечение палладия в раствор на стадиях выщелачивания, фильтрации и промывки с учётом оборота достигает 99 %.

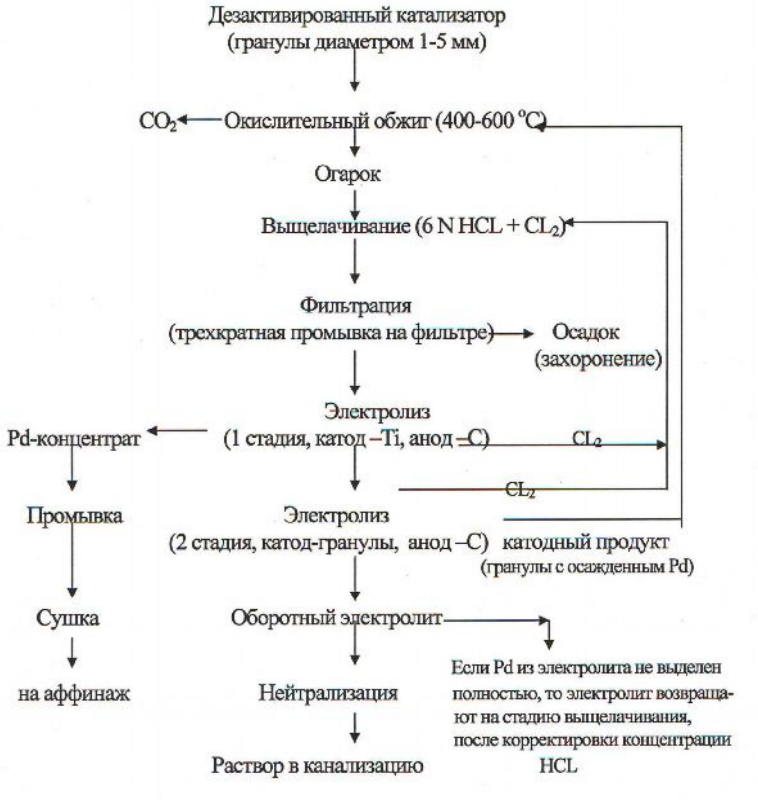


Рис. 43. Схема переработки дезактивированного палладиевого катализатора на углеродной основе

Процесс электролиза раствора, содержащего палладий, проводят в две стадии. На первой стадии используют катод из полированного листового титана и графитовый анод. На катоде происходит выделение порошкообразного палладия (К| $PdCl_4^{2-}$ + $2e$ = Pd° + $4Cl^-$), а на аноде – газообразного хлора, который направляют на стадию выщелачивания огарка.

Извлечение палладия на первой стадии электролиза составляет 92–94 %. Дальнейшее выделение палладия на титановом катоде из малоконцентрированного электролита становится невыгодным из-за низкого выхода тока. Поэтому обеднённый электролит направляют на стадию выщелачивания или на вторую стадию электролиза, где в качестве катода используется трёхмерный электрод с высокоразвитой поверхностью (графитовые гранулы – часть исходного катализатора). Гранулы с осаждённым палладием возвращают в первую стадию. Использование трёхмерного электрода снижает вероятность выделения водорода и позволяет повысить извлечение палладия (с учётом оборота гранул) до 98,5–99,0 %.

В случае необходимости электролиз может быть заменён процессом цементации палладия на алюминии или цинке. Следует помнить, что в этом случае раствор после цементации не может быть возвращён в рецикл, так как загрязнён ионами металла-цементатора.

При переработке отходов катализаторов, носителем которых является оксид алюминия, при выборе технологической схемы следует учитывать условия, в которых он эксплуатировался. Если температура, при которой он работал или его регенерировали, не превышала 900 °С, то носитель остаётся в исходной растворимой модификации (γ-Al_2O_3). В этом случае может быть рекомендована технологическая схема (рис. 43), в которой на первой стадии предусматривается растворение Al_2O_3. Если же катализатор эксплуатировали или регенерировали при температуре выше 900 °С, то γ-Al_2O_3 переходит в химически устойчивую форму α-Al_2O_3 – корунд. В этом случае используют технологическую схему (рис. 44), основанную на селективном растворении палладия. Ниже рассмотрим оба варианта.

По первому варианту (рис. 44) растворение гранул отработанного катализатора осуществляют в эмалированном реакторе с мешалкой при температуре 90–95 °С 7–8 моль/л раствором соляной кислоты в присутствии окислителя пероксида водорода или хлора:

$$Pd + 4HC1 + 2H_2O_2 = PdCl_4^{2-} + 4H_2O; \quad (60)$$

$$A1_2O_3 + 6HC1 = 2A1C1_3 + 3H_2O. \quad (61)$$

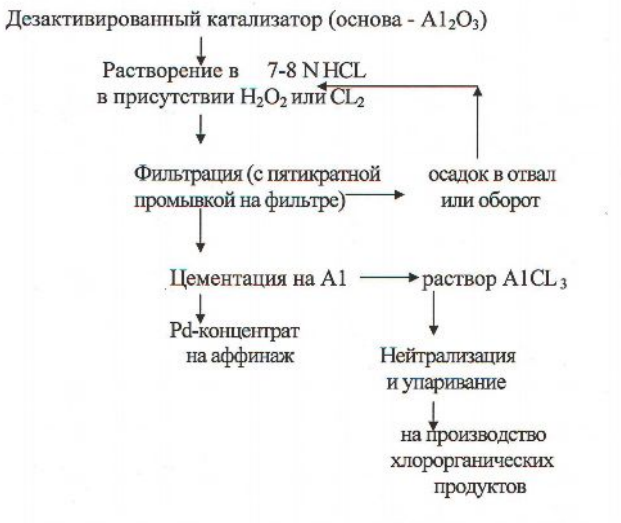


Рис. 44. Схема переработки дезактивированных палладиевых катализаторов на носителе $A1_2O_3$ (вариант 1)

В результате в раствор переходит от 92 до 95 % массы носителя – $A1_2O_3$ и палладий. В случае если остаток от растворения после промывки содержит более 2–3% палладия от исходного, его возвращают на стадию растворения.

Выделение палладия из раствора проводят методом цементации. Для этой цели используют алюминиевые листы. Соотношение Pd:Al = 1:8 по сравнению со стехиометрическим количеством. Избыток алюминия необходим, так как кроме основной

реакции цементации ($3Pd^{2+} + 2Al = 3Pd + 2Al^{3+}$) идёт реакция взаимодействия алюминия с соляной кислотой ($Al + HCl = AlCl_3 + H_2$).

Палладиевый концентрат, содержащий от 25 до 50 % Pd, направляют на аффинаж, а раствор, после цементации содержащий хлорид алюминия и избыток соляной кислоты, нейтрализуют гидроксидом алюминия или отходами металлического алюминия и подвергают упариванию для уменьшения объёма в 2–3 раза. Данный продукт используют на предприятиях органического синтеза.

По второму варианту (рис. 45) отработанный палладиевый катализатор прокаливают при температуре 950 °С для выжигания органических примесей, которые накапливаются в процессе его эксплуатации и вызывают трудности на стадиях выщелачивания и фильтрации. Кроме того, носитель практически полностью переходит в форму α-Al_2O_3, нерастворимую в соляной кислоте.

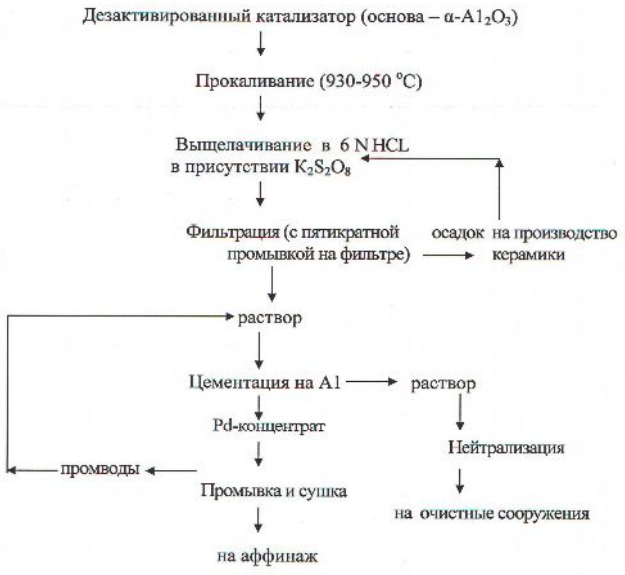


Рис. 45. Схема переработки дезактивированных палладиевых катализаторов на носителе α-Al_2O_3 (вариант 2)

Продукт после прокаливания обрабатывают раствором соляной кислоты (6 моль/л) при отношении Т:Ж =1:4 и температуре 70 °С для перевода палладия в раствор. Процесс ведут при интенсивном перемешивании в течение 3–4 ч, периодически добавляя окислитель, персульфат калия (или пероксид водорода).

Извлечение палладия в раствор, с учётом промывных вод, составляет 98,0–98,7 %. Растворимость Al_2O_3 не превышает 10–12 %.

Палладий из раствора выделяют цементацией.

Следует отметить, что технологические схемы, разработанные для переработки алюмопалладиевых катализаторов, могут быть использованы и для переработки алюмоплатиновых дезактивированных катализаторов. Необходимо только повысить температуру выщелачивания до 85–90 °С, а концентрацию соляной кислоты до 6–8 моль/л. Из раствора платину выделяют цементацией на алюминиевых листах. Использование электролиза для извлечения платины из разбавленных растворов ограничено из-за низкого выхода тока.

В рассмотренных примерах переработки дезактивированных катализаторов, содержащих палладий или платину, как правило, используют гидрометаллургические методы. Последние характеризуются многостадийностью, образованием больших объёмов кислых или щелочных растворов и т. д. Кроме того, при извлечении платиновых металлов путём цементации на металлическом алюминии как в кислых, так и в щелочных растворах наблюдается высокий расход металла-цементатора.

Пирометаллургические методы лишены большинства отмеченных недостатков. В качестве примера рассмотрим схему переработки дезактивированных алюмопалладиевых катализаторов, основными стадиями которой являются высокотемпературный обжиг, электроэкстракция и электрорафинирование.

По данной схеме, на первой стадии, дезактивированные алюмопалладиевые катализаторы подвергают прокаливанию на воздухе при температуре 800 °С. Это приводит к выгоранию органических примесей и практически полному окислению палладия до его оксида, который вместе с основой (Al_2O_3) растворяют в криолите. В процессе электроэкстракции алюминия пал-

ладий восстанавливается на катоде и практически полностью концентрируется в черновом алюминии (на 98–99 %).

Следует отметить, что в процессе обжига катализаторов при температуре 1000 °С и выше, по-видимому, происходит частичное восстановление палладия до металла, который после растворения носителя ($A1_2O_3$) в криолите остаётся в объёме расплава в виде мелкодисперсного порошка. Порошкообразный палладий медленно осаждается на дно электролитической ванны, что снижает скорость его перехода в катодный металл (черновой алюминий).

Следующей стадией переработки является электрохимическое рафинирование чернового алюминия с целью получения алюминия высокой степени чистоты и выделение палладиевого концентрата в виде анодного сплава.

Процесс электрорафинирования осуществляют в хлоридно-фторидном электролите, состава, масс. %: 60 $BaC1_2$, 4–5 NaCl, 19–24 $A1F_3$, 12–17 NaF, при температуре 750–1000 °С и катодной плотности тока 10 кА/м^2.

Следует отметить, что концентрация палладия в анодном сплаве определяется температурой процесса и составляет 11 % (масс.) при 750 °С и 17 % (масс.) при 1000 °С. Дальнейшее повышение температуры вызывает выделение твёрдого осадка (анодный сплав), обогащенного палладием (40–60 %). Анодный сплав по составу практически соответствует соединению $PdAl_3$. Основными примесями являются железо, никель, хром и другие, присутствующие в исходном катализаторе и перешедшие в процессе электроэкстракции в черновой алюминий. Поэтому на последующей стадии анодный сплав обрабатывают 10 %-ным раствором гидроксида натрия для удаления алюминия – основной составляющей сплава. Потери палладия с растворами выщелачивания не превышают 0,01 %. Палладиевый концентрат содержит более 80 % Pd и направляется на аффинаж. Алюминатный раствор после выщелачивания подвергают гидролизу, выделяют гидроксид алюминия, который после прокаливания возвращают на стадию электроэкстракции.

Необходимо отметить некоторые достоинства данной технологии:

1) возможность одновременного получения палладиевого концентрата (80 % Pd) и алюминия высокой степени чистоты (А97, А99);

2) высокая производительность процесса;

3) высокое извлечение палладия (>98 %) в концентрат;

4) небольшие объёмы промышленных стоков.

Учитывая, что основной сферой потребления рения является производство биметаллических платинорениевых катализаторов, ниже рассмотрим методы переработки этих более сложных по составу дезактивированных катализаторов (на носителе $A1_2O_3$).

В настоящее время доля первичного рения, используемого в этих катализаторах, составляет примерно 65 % от его общего потребления. Всего в производстве катализаторов расходуется до 75 % получаемого рения. Таким образом, только около 10 % рения в виде вторичного металла возвращается в производство катализаторов в результате их переработки.

Отработанные Al-Pt-Re катализаторы являются наиболее масштабным Re-содержащим вторичным сырьём. Их переработка предусматривает комплексное извлечение рения и платины. Так, использование для переработки отходов Al-Pt-Re катализаторов окислительного обжига является наиболее простым решением перевода рения в газовую фазу, в виде Re_2O_7, имеющего низкую температуру кипения. Для последующего извлечения платины могут быть рекомендованы процессы гидрохлорирования и электролиза. Данный вариант используется только при переработке бракованного, не бывшего в эксплуатации Al-Pt-Re катализатора. Дезактивированный катализатор, например, использовавшийся в процессе риформинга, содержит значительное количество органических примесей и элементарного углерода, поэтому при окислительном обжиге до 1000 °С не происходит полного окисления рения до Re_2O_7 и перевода его в газовую фазу. Углерод и органические соединения создают восстановительную атмосферу, при которой рений частично

окисляется до низших степеней окисления, например, Re_2O_3, ReO_2, обладающих меньшим давлением пара по сравнению с рениевым ангидридом. При увеличении температуры (1100–1200 °С) и времени обжига могут образовываться высокотемпературные карбиды или алюминаты рения. В этой связи для переработки дезактивированных Al-Pt-Re катализаторов разработаны специальные технологические схемы, отличающиеся операциями вскрытия, разделения платины и рения и выделения их из растворов. Для селективного выщелачивания платиновых металлов, как правило, применяют соляную кислоту с окислителями, поскольку ионы хлора способствуют переводу в раствор платиновых металлов за счет комплексообразования. Для вскрытия и перевода в раствор основы – оксида алюминия – применяют как кислые, так и щелочные растворы. Ниже рассмотрены два способа переработки Al-Pt-Re катализаторов, отличающихся операцией вскрытия.

В заключение рассмотрим методы переработки отработанных, не содержащих платиновых металлов, ванадий-молибденовых и молибденово-никелевых катализаторов. Ванадиевые катализаторы широко используются в нефтяной и химической промышленностях. Всего в настоящее время производят более 20 видов ванадиевых катализаторов, на изготовление которых расходуется более 500 т V_2O_5 в год.

Наиболее распространенный в настоящее время катализатор СВД (гранулированный), представляющий собой смесь природного диатомита (инфузорная земля) с сульфо- или пиросульфованадатом калия. Содержание V_2O_5 в катализаторе не менее 6 %, при содержании K_2O не менее 8,7 %. Диаметр гранул составляет 4,5–5,5 мм при содержании фракции мельче 4 мм не более 5,0 % и крупнее 6,0 мм – не более 2,0 %.

Следует отметить, что отработанные ванадиевые катализаторы имеют в своем составе повышенное содержание щелочей и серы. Высокое содержание серы определяется двумя факторами. Во-первых, при производстве самих катализаторов используют сульфидные соединения, а во-вторых, при химических процессах (например, в производстве серной кислоты)

происходит осаждение серы и ее соединений на контактной поверхности катализатора. Поэтому содержание ванадия в отработанных катализаторах меньше, чем в исходных.

В настоящее время существует несколько способов переработки дезактивированных ванадиевых катализаторов. Все они основаны на использовании гидрометаллургических процессов, обеспечивающих формирование растворимых соединений ванадия, с последующим их переводом в раствор.

Дезактивированные ванадий-молибденовые катализаторы перерабатывают по схеме, включающей обжиг для удаления углеводородов и сульфидов. Полученный огарок подвергают сначала мокрому размолу в шаровой мельнице, а затем выщелачиванию раствором гидроксида натрия. Процесс выщелачивания осуществляют непрерывно в автоклаве при повышенной температуре и давлении. В ряде случаев при выщелачивании для окисления пульпы применяют перемешивание сжатым воздухом. При этом в раствор переходят ванадат и молибдат натрия и некоторое количество алюмината натрия. Разделение жидкой и твердой фаз и противоточную промывку осуществляют в трехстадийной системе корзиночных центрифуг. Перед извлечением ванадия из осветленного раствора удаляют растворимые алюминаты. С этой целью к раствору добавляют серную кислоту, что приводит к осаждению гидратированного оксида алюминия, который отфильтровывают, промывают и удаляют из системы. Осветленный и очищенный раствор ванадата и молибдата натрия поступает в непрерывный цикл осаждения ванадия. Избирательное осаждение метаванадата аммония проводят из охлажденного раствора сульфатом аммония.

Для извлечения ванадия из отработанных катализаторов разработана технология, которая включает операции выщелачивания в присутствии восстановителя – ионов ванадия (III), гидрохимическую активацию носителя, экстракцию ванадия Д2ЭГФК, реэкстракцию раствором серной кислоты (1 моль/л) и осаждение гидратированного пентаоксида ванадия. Процесс восстановления ванадия до степени окисления (III) осуществляют в многокамерном биполярном электролизере. Данная технология обеспечивает выход ванадия в готовую продукцию до 94,2 %.

Необходимо отметить, что использование указанных способов переработки в производстве феррованадия затруднительно в связи с недостаточным содержанием ванадия в катализаторах. Поэтому известный интерес представляют альтернативные способы переработки дезактивированных ванадиевых катализаторов. Например, в доменном процессе при выплавке литейного ванадийсодержащего чугуна в шихту добавляют некоторое количество катализаторов для повышения содержания ванадия. Наиболее рациональным является путь использования добавок отработанных катализаторов при агломерации шламов феррованадиевого производства. Однако при этом возникают сложности из-за ввода в шихту щелочей и серы. Следует сказать, что вопрос удаления серы может быть решен при проведении процесса агломерации, предусмотрев необходимые мероприятия по контролю содержания оксида серы, выбрасываемого в атмосферу с газами.

4.8. Переработка лома изделий электронной техники

Вторичное сырье и отходы, образующиеся в электронной промышленности, содержащие редкие и благородные металлы, весьма разнообразны. Это могут быть относительно однородные материалы: некондиционные металлы, полупроводники и их соединения, обрезки, сколы, лом пластин из легированных и нелегированных полупроводниковых материалов, шлифпорошки, травильные и промывные растворы и др. Переработку таких отходов обычно проводят на предприятиях- производителях полупроводниковых материалов на базе существующего технологического оборудования. Некоторые технологические схемы переработки таких отходов были рассмотрены выше. Сложнее обстоит дело с переработкой бракованных микросхем, которые кроме полупроводниковых материалов могут содержать цветные (Cu, Al, Pb, Sn, Zn), благородные (Ag, Au, Pd), редкие (Ta, W, Nb) металлы и керамику. Еще больше усложняется задача, когда необходимо перерабатывать некондиционные или отслужившие срок эксплуатации электронные приборы. К вышепере-

численным материалам прибавляются ещё пластмассы, резина, композитные материалы, черные металлы. При этом концентрация ценных компонентов снижается, а объем перерабатываемого сырья увеличивается. В этом случае огромное значение приобретают процессы измельчения и обогащения. Применение современных методов обогащения позволяет сконцентрировать ценные компоненты в небольших объемах, сделать состав сырья более однородным, удобным для дальнейшей переработки. Один из вариантов комплексной переработки лома электронных изделий представлен на рис. 46.

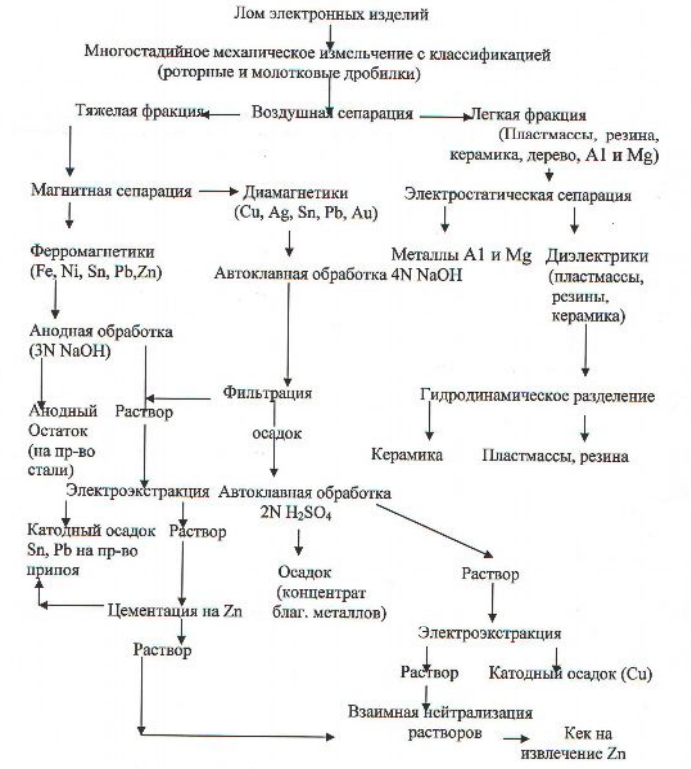


Рис. 46. Принципиальная схема переработки лома электронных изделий

Первые стадии переработки лома электронных изделий связаны с операциями измельчения и обогащения. При переработке изделий, имеющих большие объемы, операции измельчения могут предшествовать процессы пакетирования или прессования. Измельчение электронных изделий обычно проводят в роторных или молотковых дробилках с классификацией и возвратом крупной фракции на начальную стадию. Оптимальная крупность частиц после измельчения составляет 1–3 мм. Для разделения сложного многокомпонентного вторичного сырья применяют различные методы обогащения: воздушную сепарацию, гидродинамическое обогащение, электростатическую сепарацию, магнитную сепарацию, флотацию и др. Продуктами обогащения являются фракции: ферромагнитная металлическая, немагнитная, диамагнитная металлическая, а также фракции, содержащие легкие металлы A1 и Mg, керамику, пластмассы и резину. Все вышеперечисленные фракции могут быть реализованы в различных отраслях производств. Так, например, керамику используют в производстве строительных материалов, а легкие металлы – в производстве Al-Mg сплавов (дюралюминия).

Для извлечения цветных металлов (Sn, Pb, Zn), попавших в магнитную фракцию с частицами изделий пайки, её подвергают электрохимической анодной обработке в щелочном растворе. В результате электрохимической обработки олово, свинец и цинк переходят в раствор:

$$A|\ Sn^{\circ} - 2e + 4OH^{-} = [Sn(OH)_4]^{2-}; \quad (62)$$

$$A|\ Pb^{\circ} - 4e + 6OH^{-} = [Pb(OH)_6]^{2-}; \quad (63)$$

$$A|\ Zn^{\circ} - 2e + 4OH^{-} = [Zn(OH)_4]^{2-}. \quad (64)$$

По мере накопления Sn, Pb, Zn осаждаются на катоде. Следует отметить, что полное электрохимическое выделение этих металлов из электролита малоэффективно из-за низкого выхода тока и большого расхода энергии при низких концентрациях Sn, Pb и Zn, поэтому окончательное извлечение олова и свинца осуществляют цементацией металлическим цинком. Цементат

объединяют с катодным осадком и направляют на производство припоев.

В щелочном электролите нерастворимые ферромагнитные металлы Fe, Ni, Co отделяют от электролита и направляют на производство высококачественных нержавеющих сталей. Для переработки диамагнитной фракции используют двухстадийную автоклавную обработку: сначала обрабатывают 2 моль/л раствором NaOH при температуре 120–125 °С и давлении 0,4–0,5 МПа, а затем– 1 моль/л раствором H_2SO_4 при 130 °С и давлении 0,5–0,7 МПа. В результате щелочной автоклавной обработки Sn, Zn, Pb, Al, Sb переходят в раствор, откуда их извлекают электроэкстракцией или цементацией, а оборотный щелочной раствор направляют на стадию взаимной нейтрализации. При сернокислотной, автоклавной обработке в раствор переходят медь, небольшие количества железа и никеля, которые не полностью перешли в магнитную фракцию при магнитной сепарации. Раствор подвергают электроэкстракции для выделения меди. Твердый остаток, после автоклавной сернокислотной обработки, является концентратом благородных металлов и содержит, %: 3–15 Ag, 0,4–4,0 Au, 0,2–2,0 Pt, 0,5–7,0 Pd, и идет на аффинаж благородных металлов.

Главными достоинствами рассмотренной схемы переработки лома электронных изделий является достаточно полная утилизация всех компонентов вторичного сырья, включая пластмассы, резину и керамику. Альтернативные методы переработки, например, основанные на пирометаллургических процессах, не позволяют извлечь перечисленные выше компоненты. В процессе переработки они переходят в шлак или газовую фазу. Следует отметить, что и с экологической точки зрения данная технология более совершенна, поскольку при ее осуществлении минимальное количество вредных продуктов поступает в окружающую среду. В заключении рассмотрим один из вариантов (рис. 47) переработки сложного многокомпонентного материала, полученного после гравитационного обогащения и магнитной сепарации лома изделий электронной техники, в состав которого входят, масс.%: 0,3 Ag, 0,1 Au, 0,01 Pt, 0,02 Pd, 0,2 Ta,

0,3 W и в качестве основы 64 Cu, 14 Fe, 6 Sn. Кроме указанных компонентов продукт содержал незначительные количества керамики (1–3 %) и пластмасс (1–2 %).

Переработку осуществляют электрохимическим методом с контролируемым анодным потенциалом. Электролиз лома проводят в электролизёре с подвижным насыпным анодом в две стадии. Электролитом служит 10 %-ный раствор серной кислоты. На первой стадии контролируемый анодный потенциал составляет 0,55 В, на второй – 0,45–0,50 В. Порозность составляет 0,25–0,3.

Учитывая, что присутствие непроводящих частиц снижает скорость анодного растворения электронного лома во времени, анодный остаток после первой стадии электролиза подвергают переплавке под слоем буры при 1200 °С с последующей грануляцией. После второй стадии электролиза получают концентрат, содержащий, масс.%: 5,8 Ag, 1,7 Au, 0,3 Pt, 0,4 Pd, 3,7 Ta, 4,9 W, а в качестве катодного продукта – 99,65 %-ную медь. Извлечение в концентрат серебра составляет 94,8 %, золота, тантала и платины – 98,6–98,9 %, палладия и вольфрама –96,5–97,9 %.

4.9. Переработка жидких видов производственных отходов

Сточные воды являются самым многотоннажным отходом промышленного производства. Сброс производственных сточных вод в водоемы одновременно вызывает загрязнение окружающей среды и приводит к безвозвратным потерям значительных количеств ценных компонентов, в первую очередь кислот, щелочей, металлов и их солей. При этом крайне нерационально используются не только сырьевые и энергетические ресурсы, но и запасы пресной воды и в целом биологические и рекреационные ресурсы.

По степени загрязнённости жидкие производственные отходы можно подразделить на четыре основные группы:

- *промывные воды* – характеризуются низкой концентрацией ценных компонентов, низкой кислотностью или щёлочностью и могут содержать токсичные неорганические (Hg, As, Cd)

и органические вещества;

-*маточные растворы* – характеризуются низкой концентрацией ценных компонентов, высоким солевым фоном, различной кислотностью и щёлочностью;

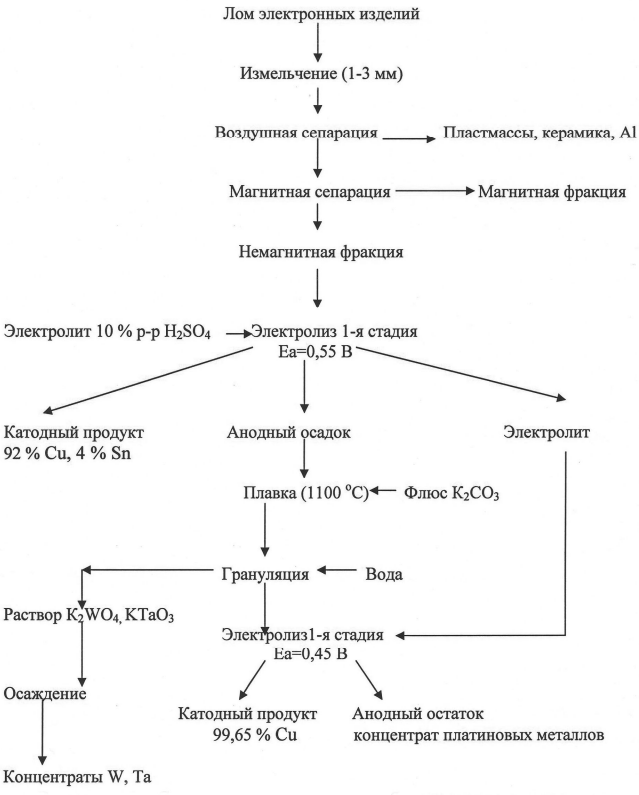


Рис. 47. Схема извлечения редких, благородных и цветных металлов из лома электронных изделий

-*сбросные электролиты* – имеют относительно высокий солевой фон и содержат повышенную концентрацию ценных компонентов. В широких пределах может изменяться концентрация кислот (щелочей). Сбросные электролиты могут содер-

жать токсичные неорганические соединения (CrO_3, цианиды, фторбораты), твёрдые частицы и органические соединения (пассивирующие добавки, поверхностно-активные вещества и продукты их разложения);

-травильные растворы – характеризуются высокой концентрацией кислот (щелочей), высоким содержанием редких, цветных и благородных металлов и имеют высокий солевой фон. В них могут присутствовать органические вещества, например, ингибиторы, а также токсичные вещества (CrO_3, As).

По существующим оценкам основная масса загрязнителей (70–80 % от их общего количества) поступает в водоемы при залповом сбросе относительно небольших объемов концентрированных сточных вод.

В настоящее время на большинстве предприятий слабо загрязненные и концентрированные сточные воды объединяют и единым потоком направляют на очистные сооружения. Очистка, как правило, осуществляется путем осаждения малорастворимых в воде соединений (например, гидроксидов). Одновременно проводится нейтрализация присутствующих в них кислот и щелочей. Для этих целей используют $Ca(OH)_2$, Na_2CO_3, H_2SO_4 и коагулянты $A1_2(SO_4)_3$ и $Fe_2(SO_4)_3$. При этом все растворимые соединения, в том числе и большая часть минеральных солей, проходят очистные сооружения транзитом.

Очистка больших объёмов сточных вод с помощью реагентов имеет ряд существенных недостатков: практически неизбежна потеря ценных компонентов, повышенный расход реагентов, в том числе на нейтрализацию растворов, необходимость захоронения образующегося шлама, высокая минерализация воды, что затрудняет её повторное использование. Кроме того, методы осаждения, в большинстве случаев, не обеспечивают необходимой степени очистки сбросных вод, что вызывает необходимость их дополнительного разбавления.

Радикальным решением проблемы является разработка и внедрение на промышленных предприятиях систем использования воды в замкнутом цикле, обеспечив предва-

рительно вывод из неё ценных компонентов в виде товарных продуктов или вторичного сырья.

Сточные воды, содержащие редкие элементы, образуются на их производстве, или же на предприятиях, применяющих редкие элементы для получения из них готовых изделий. Поэтому сточные воды могут очень сильно различаться по составу. Как правило, сточные воды редкометалльной промышленности более простые по составу, чем сточные воды полупроводниковой, радиоэлектронной и машиностроительной отраслей, так как последние помимо редких элементов содержат множество других металлов и веществ. Например, на предприятиях, производящих V_2O_5, имеются стоки после выделения оксида ванадия (V), которые помимо ванадия содержат большое количество марганца и незначительные количества H_2SO_4, SiO_2, Fe, A1 и др. Стоки полупроводниковых заводов гораздо более сложные. В них входят ещё промводы, отработанные электролиты и травильные растворы. Так, в технологии производства полупроводниковых приборов при изготовлении деталей из германия после их шлифования применяют травящую полировку. В результате в отработанных травильных растворах содержится германий. Кроме того, в состав любого травильного раствора входят окислитель (азотная кислота, пероксид водорода или гексацианоферрат калия), растворитель (растворы кислот и щелочей) и стабилизатор (ускоритель или замедлитель) реакции.

Учитывая, что травильные растворы имеют разнообразный и сложный состав, а содержание германия в них колеблется в широких пределах и зависит также от разбавления промывным раствором или водой, выделение германия представляет собой сложную задачу. Кроме того, задача осложняется еще и тем, что все травильные растворы, как правило, усредняют.

Для переработки сточных вод, содержащих редкие, благородные и цветные металлы, используют реагентные, экстракционные, сорбционные и электрохимические методы. Выбор того или другого метода определяется составом раствора и свойствами извлекаемого элемента.

Реагентные методы, как правило, позволяют изменить pH раствора и выделить редкие элементы в виде трудно-растворимых соединений.

В отечественной практике, в частности при переработке фторсодержащих пероксидных травильных растворов, наиболее широко используют процесс соосаждения германия с $Fe(OH)_3$. С этой целью в травильный раствор вводят железоаммонийные квасцы и щелочной реагент. Данный метод в отличие от других не требует предварительного удаления фтор-ионов. Следует отметить, что дорогие железоаммонийные квасцы могут быть заменены более дешевым техническим железным купоросом, так как в указанных растворах Fe (II) окисляется до Fe (Ш) в течение 1-2 мин и при подщелачивании раствора до pH 6-9 происходит соосаждение германия с Fe(OH). Расход осадителя, обеспечивающий количественный переход германия в железогидратный осадок, зависит от концентрации германия в исходном растворе (в пределах 200-500 мг/л Ge достаточен 5-6 кратный молярный избыток осадителя). При переработке более богатых германий содержащих растворов расход осадителя уменьшается.

При извлечении германия из отходов имеет большое значение его содержание в получаемом осадке (концентрате). Концентрат может быть обогащен германием путем его многократного возвращения в технологический цикл. Так, при проведении процесса в три стадии: на первой - к определенному объему раствора (V_1) с известной концентрацией германия прибавляют оптимальное количество осадителя (m_1), перемешивают 5-10 мин, прибавляют гидроксид натрия до pH 7-8, перемешивают суспензию 2 часа и оставляют до осветления. Осветленный раствор декантируют, а к железогидратному осадку добавляют новую порцию травильного раствора ($V_2=V_3=V$), перемешивают 30 мин. К суспензии добавляют навеску осадителя [$m_2=(2/3)m_1$; $m_3=(2/3)m_2$] и повторяют операции осаждения, как на первой стадии. При этом германий практически полностью извлекается из травильного раствора. Содержание германия в концентрате достигает 14 %. В сбросных водах его концентрация менее 0,4 мг/л.

Подобные методы могут быть использованы и для очистки ванадиевых сбросных вод, после выделения V_2O_5.

Известны способы очистки сточных вод от ванадия путём осаждения коллективного осадка с помощью $FeSO_4$ при pH 6,5-8,0 или выделения ванадата железа при pH 5,5-6,2. К сожалению, данные методы дороги и имеют низкую эффективность. Высокая степень очистки достигается при использовании известкового молока, но при этом получается объемный плохо фильтруемый осадок с низким содержанием ценного компонента. Поэтому реагентные методы очистки сточных вод стараются по возможности заменять более прогрессивными – экстракционными и ионообменными, использование которых позволяет выделить чистые соединения редких элементов, а не концентраты.

Экстракционные методы широко используют для извлечения ванадия и марганца из сточных вод. Для извлечения ванадия (V) из слабокислых растворов предложен новый класс экстрагентов – алкилфеноламиноформальдегидные олигомеры (БАФФО). Максимальное извлечение ванадия наблюдается в диапазоне pH 2,2–3,1. Так, при экстракции ванадия из раствора, содержащего 10,0 г/л V_2O_5 при V_0:V_B = 1:1 и pH = 2,60 в течение 5 мин 0,5 моль/л раствор БАФФО в октане с добавкой 12,5 % октанола позволяет извлекать до 97,6 % ванадия. Стадию реэкстракции ванадия из органической фазы осуществляют растворами щелочей или аммиака. Емкость экстрагента по ванадию – 29,0 г/л и марганцу – 18,0 г/л.

Для экстракционного извлечения и разделения ванадия и марганца из сбросных растворов производства оксида ванадия (V) был рекомендован БАФФО. Данная схема позволяет провести полное разделение ванадия и марганца. Остаточная концентрация ванадия в сбросном растворе менее 0,1 мг/л. Извлечение ванадия 99,8% при чистоте продукта 99–99,5 %.

Экстракционный метод может быть использован для очистки растворов хлорида натрия от лития, полученных при переработке литиевых катализаторов органического синтеза. Подобные растворы содержат 13,9–14,4 NaCl, 1,67–2,44 г/л лития и имеют pH 10,95–11,89. В качестве экстрагента был предложен

р-третбутилфенолформальдегидный олигомер (БФФО), содержащий 9–13 % метилольных групп.

Для предотвращения разбавления раствора и экстракции натрия, а также более глубокой очистки хлорида натрия от лития в качестве экстрагента была использована Na-форма олигомера. За 4 ступени экстракции можно значительно (в 270 раз) снизить концентрацию лития в растворе хлорида натрия и извлечь литий в органическую фазу на 99,5 %.

Литий из органической фазы можно реэкстрагировать слабыми растворами минеральных кислот, однако, в этом случае реэкстрагируется и натрий, содержащийся в органической фазе. Поэтому реэкстракция кислотами является нецелесообразной. Для данной системы в качестве реэкстрагента предложены насыщенные растворы карбоната или гидрокарбоната натрия. Более полная реэкстракция лития наблюдается при использовании гидрокарбоната натрия. Выделение лития из реэкстракта осуществляют нагреванием раствора до кипения. При этом происходит разложение $LiHCO_3$ до карбоната лития, который выпадает в осадок.

Проверка экстракционной схемы переработки хлоридных натрий-литиевых растворов показала, что олигомер БФФО позволяет успешно очистить раствор хлорида натрия от лития (степень реэкстракции лития 98 %) и получить в качестве товарных продуктов хлорид натрия и карбонат лития. Степень извлечения лития составляет 99 %.

Экстракционный метод может быть также использован и для переработки отработанных медных травильных растворов, как аммиачных, так и хлоридных, например, растворов, содержащих хлорид меди (II), соляную кислоту, пероксид водорода. Такие травильные растворы (вместо аммиачных) широко применяются в производстве печатных плат, так как обеспечивают существенно большую ёмкость по меди и высокую скорость травления.

В процессе травления плат протекают следующие реакции:

$$Cu + CuC1_2 = 2CuC1; \qquad (65)$$

$$2CuC1 + H_2O_2 + 2HC1 = 2CuC1_2 + 2H_2O. \qquad (66)$$

При этом в травильном растворе происходит накопление меди (I) и снижение концентрации пероксида водорода. По мере накопления Cu^+ скорость процесса травления замедляется и рабочий раствор необходимо направить на переработку с целью удаления меди (I).

Травильные медные растворы, образующиеся при производстве печатных плат, имеют примерно следующий состав, г/л: 200–340 $CuC1_2$ 130–350 HC1, 10–16 H_2O_2.

Существуют две альтернативные технологические схемы переработки таких травильных растворов: экстракционная и электрохимическая.

При переработке солянокислого травильного раствора экстракционным методом происходит селективное извлечение в органическую фазу хлорида меди (I). В рафинате остаются хлорид меди (II), соляная кислота и пероксид водорода. Этот раствор после корректировки концентрации пероксида водорода может повторно использоваться для травления меди.

Реэкстракцию проводят раствором 0,5 моль/л серной кислоты. В результате получают раствор, содержащий 120–180 г/л сульфата меди и 50–70 г/л серной кислоты, который является прекрасным электролитом для получения медной фольги. Следует отметить, что незначительные количества органического экстрагента, оставшегося в электролите улучшают качество осаждаемой меди за счёт катодной пассивации.

Электроэкстракцию меди проводят в барабанном электролизёре с вращающимся полированным титановым цилиндрическим катодом, на котором осаждается качественная медная фольга, и свинцовым анодом, на котором выделяется кислород и вырабатывается H_2SO_4. Медную фольгу используют в производстве печатных плат, а обеднённый по меди электролит направляют на стадию реэкстракции. Данную технологию можно отнести к разряду малоотходных. Она позволяет возвращать в рецикл практически все образующиеся при переработке продукты.

Ионообменные методы пригодны для выделения германия из травильных растворов. Однако наличие пероксида водорода в растворе требует предварительной подготовки, которая сводится к разрушению пероксида водорода путём длительного кипячения. Процесс значительно ускоряется в присутствии катализатора – пиролюзита (MnO_2). Следует учитывать, что при этом pH раствора должен быть близок к pH = 7 и не содержать окислителей. Поэтому перед сорбцией его нейтрализуют и обрабатывают пиролюзитом при кипячении до полного разложения окислителя. Сорбентом служит анионит АН-31 в хлоридной форме. Обменная емкость при pH = 7 для раствора, содержащего 0,5 г/л Ge, составляет 120 мг/г. С повышением содержания германия в исходном растворе обменная емкость возрастает. Элюирование легко осуществляется 8–10 %-ным раствором едкого натра. Концентрация германия в выходных фракциях элюата возрастает примерно в 40 раз по отношению к исходному раствору. Элюат с малым содержанием германия направляют в оборот (рис. 48).

Концентрат выделяют, нейтрализуя щелочной элюат соляной кислотой до pH 8,7–9,2. Осадок отфильтровывают и сушат. Основной примесью является натрий (10 %). Содержание других примесей, %: 0,3 Si; 0,03 A1; 0,01 Mg и Ca; 0,001–0,003 Fe, Mn, Cu и Pb; 10^{-4} Sn и Ti; 10^{-5} Ag.

В маточных растворах после осаждения концентрата содержится 0,15–0,30 г/л Ge, что соответствует не более 1,5 % потерь. Эти растворы присоединяют к растворам, поступающим на сорбцию.

Ионообменную сорбцию можно применять и для извлечения вольфрама из сточных вод. Одним из источников образования щелочных сточных вод, содержащих вольфрам, являются прокатные цеха. Для удаления микротрещин, оксидных пленок и других дефектов, образующихся при прокате, вольфрамовые пластины подвергают травлению в расплаве NaOH. При травлении поверхностный слой металла и оксидные пленки, растворяясь, переходят в раствор, образуя вольфрамат натрия, часть которого застывает на поверхности пластин. Затем пластины промывают водой, вследствие чего и образуются щелочные сточные воды, содержащие гидроксид и вольфрамат на-

трия. Содержание вольфрама (VI) в этих водах резко меняется в течение смены и зависит от качества расплава и пластин, поступающих на травление, продолжительности выдержки пластин в расплаве, температуры расплава и т. п. Например, в течение суток содержание вольфрама в растворах менялось от 20 до 100 мг/л. В среднем содержание компонентов составляет, мг/л: W – 50, Na –120 и pH = 9–10.

Такие сбросные воды могут быть пущены в водооборот лишь после извлечения из них не только ценных компонентов, но и всех растворимых веществ. С целью удаления натрия используют катионит КУ-2х8 в водородной форме. В результате водородного катионирования pH исходного раствора падает с 10 до 2,5. Поэтому контроль процесса сорбции натрия можно вести по изменению pH раствора. После удаления натрия раствор подают на ионообменное извлечение вольфрама на аниоците АВ-17.

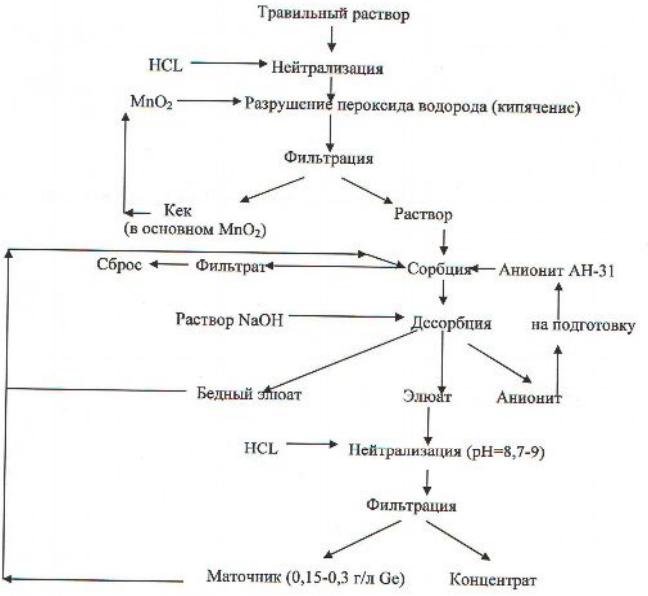


Рис. 48. Схема переработки травильных растворов с применением ионного обмена

Насыщенный катионит подвергают обработке 3 %-ным раствором соляной кислоты. В результате данной операции основная часть натрия переходит в богатый элюат, который выводят из процесса. Десорбцию вольфрамат-ионов осуществляют смесью растворов 10 %-ного хлорида натрия и 3 %-ного гидроксида натрия. При этом степень десорбции 100 %, а концентрация вольфрама в богатой фракции элюата повышается примерно в 100 раз по сравнению с исходным раствором. Полнота извлечения вольфрама зависит в основном от способа переработки элюатов, который и определяет в целом рентабельность ионообменной технологии очистки. Для осаждения вольфрама (VI) в виде вольфрамата кальция полученный волъфрамсодержащий элюат нагревают до температуры кипения и в него подают хлорид кальция.

В результате ионообменной очистки промывных вод участка травления вольфрамового проката получается очищенная вода, которая используется в обороте, и вольфрамат кальция.

Ионообменный метод предложен также для переработки индиевых электролитов, в которых индий связан с нитротриацетатом (НТА). Из раствора с содержанием индия 1 г/л его сорбируют анионитом IRA-400 в хлоридной форме на установке, состоящей из трех колонн. В двух первых колоннах происходит последовательная сорбция, а в третьей – элюирование 10 %-ным раствором хлорида натрия, подкисленным соляной кислотой до pH = 2. В элюат извлекается 98 % индия. Из элюата (30 г/л In) индий выделяют цементацией на алюминиевых листах в виде губки.

Ионный обмен используют и в технологии рения для его извлечения из маточных растворов, остающихся после кристаллизации перрената калия, а также из различных промывных вод и бедных растворов, содержащих 0,02–0,5 г/л Re. Рений в растворе находится в виде аниона ReO_4^-, и для его сорбции применяют только аниониты. Несмотря на то, что емкость сильноосновных смол значительно выше, для сорбции рения из бедных растворов (до 0,1 г/л Re), целесообразно применять слабоосновные аниониты типа АН-21, АН-2Ф, с которых элюирование ре-

ния осуществить значительно легче. Для элюирования можно применять растворы соды или аммиака. Как правило, применяют технологию, использующую слабоосновный анионит АН-21-16 в хлоридной форме. Процесс протекает в двух последовательно соединенных колонках с переключением на третью после насыщения смолы в первой. Объемная емкость по рению 20–30 %. После промывки насыщенной смолы деионизированной водой рений элюируют 5–6 %-ным раствором аммиака. Полученный раствор (15–20 г/л Re) выпаривают и при охлаждении кристаллизуют перренат аммония.

В настоящее время длительный процесс выпаривания может быть с успехом заменён электродиализом. При прохождении постоянного тока через раствор, содержащий соль рения, малогидратированный перренат-ион мигрирует в анодное пространство, где с продуктами анодного разложения воды образует рениевую кислоту. При этом может быть достигнуто значительное концентрирование рения в анолите (до 100 г/л), что способствует сокращению технологических растворов и благоприятствует дальнейшей переработке анолита. Применение ионообменных мембран позволяет не только интенсифицировать процесс, но и препятствует обратной диффузии ионов. Процесс можно вести непрерывно, подпитывая диализат (в средней камере) исходным раствором. Из раствора рениевой кислоты (анолита) выделяют чистый перренат аммония, добавляя аммиак. В случае если в растворе анионной камеры содержится аммиак, после охлаждения непосредственно выпадает перренат аммония.

В промышленном масштабе NH_4ReO_4 выделяют из элюата на электродиализной установке с ионообменными мембранами марок МК-40 и МА-40. Напряжение на электродах (катод – нержавеющая сталь, анод – платинированный титан) составляет 100–190 В при силе тока 6,5–8,0 А. Исходный аммиачный раствор (чаще всего элюат после десорбции), содержащий ~ 3 г/л Re, заливают одновременно в анионную и катионную камеры, затем они циркулируют через электродиализатор. В процессе электродиализа анолит разогревается до 50–60 °С, что предотвращает кристаллизацию перрената аммония.

Электродиализ проводят в две стадии. На первой концентрация Re в анолите доводится до 17–20 г/л, на второй в качестве исходного раствора используют анолит нескольких циклов, что позволяет повысить концентрацию рения до 50–60 г/л. Этот раствор сливают, охлаждают до 20–25 °С отделяют выпавший перренат аммония, содержащий 70 % Re. Маточный раствор возвращают в цикл.

Электрохимические методы очистки сточных вод могут быть реализованы в трёх вариантах: электродиализ, цементация на более активном металле, или электроэкстракция.

Методы цементации и электроэкстракции применяют, например, для выделения индия из отработанного электролита и раствора после диспропорционирования. При электролитическом рафинировании индия в электролите скапливаются примеси электроотрицательных элементов, особенно возрастает концентрация олова и свинца. От примесей электролит очищают, используя комбинацию из методов электроэкстракции, цементации или сорбции. Электроэкстракция используется для очистки от металлов, более электроположительных, чем индий, катионы которых разряжаются на катоде при использовании малых плотностей тока (очистной электролиз).

Одним из источников платиновых металлов являются маточные растворы аффинажного производства. Следует, однако, отметить, что низкие концентрации платиновых металлов и высокая концентрация соляной кислоты в промышленных растворах делают использование процесса электролиза в традиционном варианте практически неэффективным. В этой связи применение для извлечения платиновых металлов из маточных растворов аффинажного производства трёхмерных катодов из графитовой ткани ТН-14 и графитизированного войлока является весьма привлекательным. При этом учитывается то, что стоимость графитовой ткани и графитизированного войлока достаточно велика, а оптимальным способом регенерации катодного осадка благородных металлов является сжигание. Поэтому для снижения расхода углеродных материалов было предложено проводить электролиз в две стадии. На первой стадии электролиза используют электролизер с плоским титановым катодом, на

котором осаждается до 90 % платиновых металлов. Процесс доизвлечения платиновых металлов из раствора (электролита) осуществляют на второй стадии в электролизёре с трёхмерными проточными катодами из графитизированного войлока. Технологическая схема переработки маточных растворов аффинажного производства приведена на рис. 49.

В аффинажном производстве после осаждения образуются следующие маточные растворы: хлороплатината аммония (№ 1), хлоропалладоамина (№ 2) и черновой платины (№ 3). Все они различаются содержанием платиновых металлов, железа, соляной кислоты и хлорида аммония.

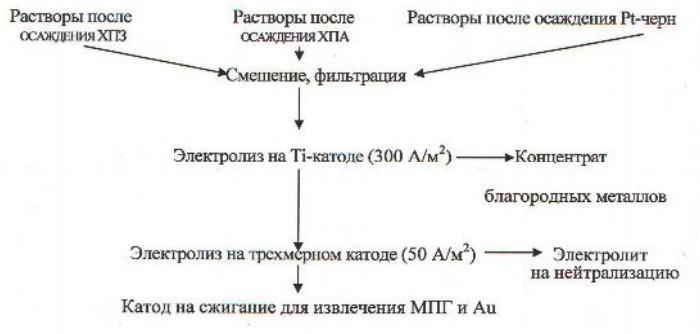


Рис.49. Схема переработки маточных растворов аффинажного производства

Наиболее богатым является раствор № 3, где суммарное содержание платиновых металлов достигает – 1300 мг/л, а в растворах № 1(ХПА) и № 2(ХПЗ) – порядка 500 мг/л. Содержание соляной кислоты в этих растворах колеблется в пределах от 20 до 130 г/л, а хлорида аммония – от 60 до 740 г/л.

На первой стадии процесс электролиза проводят при плотности тока 300 А/м^2. В растворах № 1 и № 2 концентрация платины снижается до 20–30 мг/л, палладия до 2–4 мг/л, а иридия и родия – 1–3 мг/л. При тех же условиях в растворе № 3 содержание платины снижается до 100–120 мг/л, а палладия до 4–6 мг/л.

Вторая стадия проводится в электролизёре фильтрпрессного типа с трёхмерным катодом при габаритной плотно-

сти тока 40–50 А/м^2 и скорости циркуляции электролита 0,6 л/ч. В результате концентрация суммы металлов платиновой группы (МПГ) в отработанном электролите менее 1 мг/л.

Таким образом, по данной технологии удаётся извлекать до 98 % платиновых металлов и одновременно сконцентрировать платиновые металлы в катодном осадке.

Наиболее интересными разработками последних лет следует считать технологии переработки растворов, в основе которых лежит комбинация экстракционных и электрохимических методов. Сочетание этих методов позволяет проводить глубокую очистку растворов от примесей, осуществлять разделение и выделение платиновых металлов, в том числе из растворов, содержащих органические вещества.

В заключении рассмотрим процесс переработки хлоридных травильных медьсодержащих растворов методом электролиза и переработку промывных вод процесса никелирования.

Основной технологической операцией, на которой базируется данный процесс, является электролитическое выделение меди из солянокислого раствора (рис. 50). Для предотвращения выделения на аноде хлора процесс проводят в электролизере, анодное и катодное пространства которого разделены катионнообменной мембраной.



Рис. 50. Схема электрохимической переработки отработанных солянокислых медьсодержащих травильных растворов

В анодную камеру подают 5 %-ный раствор серной кислоты и на свинцовом аноде происходит выделение кислорода:

$$A|6H_2O\text{-}4e=O_2 + 4H_3O^+. \quad (67)$$

Солянокислый травильный медьсодержащий раствор подают в катодную камеру, где на титановом катоде происходит выделение компактного осадка меди:

$$K|Cu^+ + e = Cu^\circ; \quad (68)$$
$$K|Cu^{2+} + 2e = Cu^\circ. \quad (69)$$

Восстановление меди происходит преимущественно из Cu^+, поскольку первая реакция имеет более положительный стандартный электродный потенциал $E^\circ = 0{,}521$ В. Для второй реакции $E^\circ = 0{,}337$ В. Получение компактного плотного осадка обеспечивается разбавлением электролита до суммарной концентрации хлоридов меди 100–120 г/л и введением в него 10 ppt желатина.

Отработанный раствор католита после корректировки концентрации пероксида водорода и меди (II) возвращают на стадию травления.

По сравнению с экстракционной схемой данная схема имеет меньше технологических стадий и не использует экстрагентов, но она не позволяет получать сразу товарную фольгу.

Промывные воды, образующиеся при никелировании, являются одним из наиболее характерных примеров данного вида отходов. Для извлечения из них никеля могут быть использованы методы электроэкстракции на катодах с высокоразвитой поверхностью или электрофлотации. Выбор способа определяется концентрацией никеля и наличия примесей. При концентрации никеля 0,5–5,0 г/л применяется электроэкстракция, а при 50–100 мг/л – электрофлотация.

Процесс электрофлотации основан на флотации твёрдых частичек нерастворимых соединений (гидроксидов или фосфатов) пузырьками газа H_2, O_2, образующихся при электролизе воды на катоде и аноде, разделенных мембраной. В процессе элек-

тролиза, изменяя плотность тока на электродах, можно регулировать pH раствора и скорость выделения пузырьков газа, необходимых для эффективной флотации. Введение в раствор небольших количеств (2–5 мг/л) флокулянтов (ВК-1 или полиакриламид) или коагулянтов ($FeCl_3$) улучшает кинетику процесса и повышают извлечение никеля в виде $Ni(OH)_2$. Степень извлечения никеля может быть увеличена, если использовать Na_3PO_4, так как растворимость фосфата никеля меньше растворимости гидроксида никеля. Применяя электрофлотацию из раствора, содержащего 50–100 мг/л никеля, можно получить раствор с концентрацией никеля менее 1 мг/л. При этом извлечение никеля достигает 98 %.

4.10. Переработка хлоридных солевых отходов

В процессе переработки лопаритового концентрата методом хлорирования в хлораторе образуются высококипящие хлориды редкоземельных элементов, которые концентрируются в расплаве хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов и являются источником для получения редкоземельных металлов. Парогазовая смесь, состоящая из низкокипящих хлоридов и оксихлоридов ниобия, тантала, титана, железа, алюминия, а также редкоземельных металлов, тория, урана, продуктов их распада, непрореагировавших частиц лопарита и кокса, направляется из хлоратора в систему конденсации и очистки.

При орошении парогазовой смеси расплавом отработанного электролита магниевого производства, основой которого является хлорид калия, происходит очистка хлоридов титана, ниобия и тантала от примесей. По мере накопления в расплаве примесей его сливают. Плав является радиоактивным отходом производства и подлежит переработке или захоронению.

Существует схема переработки плава солевого оросительного фильтра (СОФ), которая состоит из следующих технологических стадий: растворение плава в воде, изоморфное соосаждение изотопов радия и других радиоактивных элементов с сульфатом бария (при смешении хлорида бария с серной кислотой), нейтрализация раствора известковым молоком, фильтрация, сушка осадка и захоронение радиоактивного осадка на спецполигоне.

Данная технология переработки плава СОФ имеет много недостатков, например, образование большого объёма трудно-фильтруемых радиоактивных осадков, большие капитальные затраты на строительство спецхранилищ для радиоактивных отходов, потери ниобия, тантала, редкоземельных металлов с осадком захоронения, опасность попадания радиоактивных продуктов в почву и водоёмы и т. д.

Были предприняты попытки по совершенствованию данной технологии, которые не привели к положительным результатам.

В этой связи предложена схема переработки плава СОФ (рис. 51), в основу которой положен процесс электроэкстракции с использованием жидкого цинкового катода.

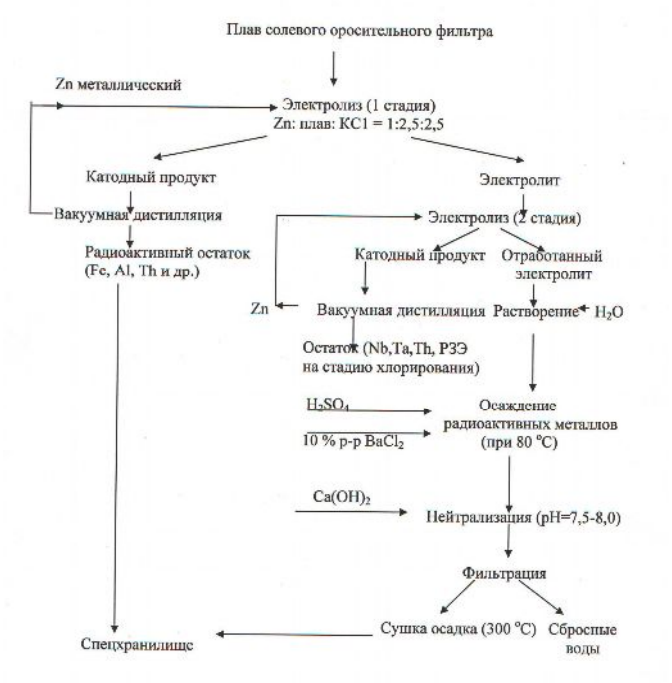


Рис. 51. Схема переработки плава солевого оросительного фильтра (СОФ)

Следует отметить, что жидкие катоды из цинка, свинца, олова, алюминия и магния широко применяют в процессах электрохимического выделения металлов из расплавленных сред. Достоинством жидких катодов является то, что выделяемый металл, растворяясь в жидком катоде, снижает свою активность, а это, в свою очередь, приводит к значительной деполяризации по сравнению с твёрдым электродом и существенному увеличению выхода тока.

Так, при осаждении редкоземельных металлов иттрия и гадолиния, тория и циркония на жидком цинковом катоде процесс электролиза идёт с выходом тока, близким к 100 %.

По предлагаемой схеме процесс электролиза плава СОФ ведут в две стадии.

На первой стадии процесс электролиза осуществляют при соотношении в расплаве компонентов Zn: плав: КС1 = 1:2,5:2,5 и i_k = 5 kA/м^2. В результате получают катодный продукт, который после выделения цинка вакуумной дистилляцией направляют в спецхранилище, и электролит, который идёт на вторую стадию электролиза. Процесс ведут i_k = 10 kA/м^2. Катодный продукт подвергают вакуумной дистилляции для отделения цинка, а остаток возвращают на стадию хлорирования. Часть отработанного электролита (50 %) возвращают на первую стадию электролиза, а вторую его часть направляют на стадию растворения с последующим осаждением радиоактивных компонентов, нейтрализацией раствора и отделения осадка фильтрацией. Осадок после сушки направляют в спецхранилище, а фильтрат в систему сбросных вод.

Следует отметить, что осадок хорошо фильтруется, а его объём в 2–3 раза меньше объёма, получаемого при переработке СОФ без электрохимической обработки. Кроме того, при использовании данной схемы удаётся возвратить в процесс на стадию хлорирования до 88 % редкоземельных элементов и до 98 % ниобия и тантала.

Контрольные вопросы:

1. Принцип действия установки для дробления легковесного металлолома.
2. Принцип действия линии переработки моторного лома.
3. Принцип действия линии переработки отходов деформируемых и литейных сплавов цветных металлов.
4. Переработка лома радиаторов и аккумуляторов.
5. Переплавка как метод переработки вторичных металлсодержащих отходов.
6. Хлорирование как метод переработки вторичных металлсодержащих отходов.
7. Основные переделы технологической схемы переработки лома иридиевых тиглей.
8. Карбонил-процесс (или карбонилирование).
9. Способ непосредственного окисления отходов.
10. Переработка твердых индиевых отходов.
11. Электрохимический способ (электролиз в расплаве) для переработки титановых отходов.
12. Электрохимическое растворение металлических отходов.
13. Способы электрохимического растворения отходов.
14. Основные переделы технологической схемы переработки вольфрамовых сплавов способом окисления кислородом.
15. Основные переделы технологической схемы переработки отходов W-Re сплавов, содержащих значительное количество примесей.
16. Окислительные методы для переработки молибденовых и рениевых сплавов.
17. Переработка отходов вольфрамовых сталей и твёрдых сплавов.
18. Переработка кобальтового концентрата – продукта переработки отходов твердых сплавов.
19. Переработка отходов никелевого сырья.
20. Переработка вторичных, оловянно-свинцовых сплавов (припоев).
21. Извлечение индия из вторичного сырья амальгамным методом.
22. Технологическая схема переработки отходов арсенида галлия методом окисления.

23. Технологическая схема переработки отходов арсенида галлия методом термической диссоциации.

24. Получение интерметаллических соединений.

25. Условия проведения термической диссоциации арсенида галлия.

26. Основные переделы технологической схемы переработки отходов галлий-гадолиниевых гранатов разложением азотной кислотой.

27. Химизм процесса экстракции гадолиния из азотнокислых растворов.

28. Извлечение галлия электроэкстракцией непосредственно из щелочного галлатного расплава.

29. Способы переработки катализаторов.

30. Способ переработки дезактивированного палладиевого катализатора на углеродной основе.

31. Переработка дезактивированных палладиевых катализаторов на носителе $A1_2O_3$ (вариант 1).

32. Переработка дезактивированных палладиевых катализаторов на носителе $A1_2O_3$ (вариант 2).

33. Способы переработки дезактивированных ванадиевых катализаторов.

34. Основные технологические переделы принципиальных схем переработки лома электронных изделий.

35. Схема извлечения редких, благородных и цветных металлов из лома электронных изделий.

36. Химизм и достоинства схем переработки лома электронных изделий.

37. Схема электрохимической переработки отработанных солянокислых медьсодержащих травильных растворов.

38. Схема переработки маточных растворов аффинажного производства.

39. Схема переработки травильных растворов с применением ионного обмена.

40. Схема переработки плава солевого оросительного фильтра.

41. Недостатки и пути совершенствования технологической схемы переработки плава солевого оросительного фильтра.

ГЛАВА 5. УТИЛИЗАЦИЯ И ЗАХОРОНЕНИЕ ОТХОДОВ

5.1. Общие вопросы утилизации отходов

Ресурсосберегающие технологические процессы

Несмотря на колоссальные затраты, прогрессивное законодательство и большую воспитательную работу среди населения, направленные на защиту окружающей среды от вредных выбросов и отходов производства и потребления, изменить ситуацию в мире, сохраняя прежние принципы хозяйствования и построения технологических процессов, не удается. Среднегодовой ущерб в США от загрязнения окружающей среды по оценкам специалистов составляет 3–5 % валового национального продукта. Вместе с тем и отечественный, и зарубежный опыт убеждают: своевременные инвестиции в природоохранную деятельность могли бы быть в несколько раз меньше тех средств, которые тратит общество на восполнение нанесенного ущерба (если он вообще может быть восполнен). Капитальные вложения на эти цели по некоторым оценкам окупаются в 1,3 раза быстрее, чем в целом по народному хозяйству. Срок окупаемости малоотходных ресурсосберегающих технологий в США составляет от года до пяти лет, что объясняется большой долей стоимости сырья и материалов в себестоимости готовой продукции. Именно поэтому сокращение расхода ресурсов дает экономический и экологический эффекты.

Резервы ресурсосбережения при комплексной переработке сырья и использовании отходов весьма значительны. Энергоемкость производства алюминия из вторичного сырья в 20 раз ниже, чем из первичного, а стали – в 4 раза. В нефтепереработке выбросы низкопотенциального тепла составляют до 80 % расходуемой энергии, а в теплоэнергетике – до 50–70 %. Существует тесная взаимосвязь между экономией энергии и загрязнением окружающей среды, поэтому снижение энергоемкости так же, как и материалоемкости продукции, дает ощутимый экологический эффект.

В хозяйственном цикле добыча – обработка – потребление – утилизация восполнение потерь в основном осуществляются за счет добытых первичных материальных ресурсов. В настоящее время

при производстве стали ВМР (вторичные материальные ресурсы) составляют 30 %, при производстве бумаги 25 %, цветных металлов 20 %. В то же время капитальные вложения, необходимые для переработки вторичного сырья, примерно в четыре раза меньше, чем при получении продукции из первичного.

Очевидно, что необходимо вкладывать средства в безотходные технологические процессы, которые сберегают сырьевые и энергетические ресурсы и вместе с тем обеспечивают высокое качество продукции.

Ресурсосберегающая технология – такая организация производства, при которой отходы сведены к минимуму и перерабатываются в реальные ВМР. По определению Европейской экологической комиссии ООН по малоотходной технологии, безотходная технология – это такой способ производства продукции, при котором наиболее рационально и комплексно используются сырье и энергия в цикле сырьевые ресурсы – производство – потребление – ВМР. При этом любое воздействие на окружающую среду не нарушает ее нормального функционирования. Важно отметить, что полный цикл включает и стадию потребления. При ресурсосберегающей технологии предполагается создание оптимальных технологических схем с замкнутым материальным и энергетическим потоками. Однако еще не для всех производств разработаны промышленные технологии рационального использования ресурсов, не созданы экономические и юридические предпосылки для этого. Такая задача должна быть и будет решена, так как альтернативы такому подходу сегодня уже нет.

Ресурсосберегающие технологии позволяют:

1. Снизить размер ущерба, наносимого окружающей среде выбросом отходов. Например, утилизация жидких и твердых хлорсодержащих отходов металлургической переработки титансодержащих концентратов позволяет на 45 % снизить выброс хлора в окружающую среду.

2. Уменьшить площади земель, занятых накопителями, свалками отходов.

3. Уменьшить загрязнение окружающей среды от переработки первичного сырья, "компенсирующего" неиспользование ВМР, содержащихся в отходах, а также тепла, содержащегося во вторич-

ных энергетических ресурсах (ВЭР). Так, утилизация диоксида серы на металлургических и химических предприятиях не только уменьшает загрязнение окружающей среды, но и позволяет сократить добычу серы.

Очень важно максимально полное вовлечение в цикл полимерных отходов, поскольку оно не только дает возможность уменьшить расход нефти и газа на синтез полимеров, но и снижает нагрузку на окружающую среду, так как в атмосферных условиях полимеры разлагаются очень медленно.

4. Снизить термическое загрязнение окружающей среды (в случае использования ВЭР).

5. Сократить выбросы в окружающую среду при производстве продукции из вторичных ресурсов по сравнению с использованием первичного сырья (за счет исключения из технологической цепочки ряда звеньев). Например, при выплавке 1 т стали из металлолома по сравнению с ее производством из железной руды загрязнение атмосферного воздуха уменьшается на 86 %, использование воды – на 40 %, объем твердых отходов сокращается на 97 %; при производстве картона или бумаги из макулатуры загрязнение атмосферы уменьшается на 37 %, воды – на 25 – 44 %.

6. Сократить количество топлива, сжигаемого на электростанциях, в котельных, промышленных печах, и соответственно уменьшить объемы загрязнений, связанных как с продуктами сгорания сэкономленного эквивалентного количества топлива, так и с его добычей, подготовкой и транспортировкой.

Широкое применение во всех отраслях народного хозяйства ресурсосберегающих технологий может стать решающим фактором улучшения экологической обстановки в стране. Эти технологии, окупаясь в короткий срок, могут обеспечить наибольший выход конечного продукта в расчете на единицу исходного сырья, а учитывая высокую степень автоматизации таких процессов, и в расчете на единицу трудозатрат.

Несмотря на то, что наиболее продуктивным способом защиты окружающей среды является создание новых ресурсосберегающих технологий, старые технологии также имеют значительные резервы экономии природных ресурсов, которые заключаются в:

- замене исходного сырья на более совершенное, которое дает меньше отходов, не изменяя качество конечного продукта. Например, применение в окрасочном производстве водоразбавляемых красок взамен красок на основе органических растворителей;

- изменении конечного продукта без ухудшения его потребительских свойств. Например, применение для изготовления липких аппликаций бумажной основы вместо полимерной, содержащей в своем составе токсичные продукты;

- изменении технологического процесса изготовления продукта. Так, организация непрерывной работы оборудования взамен периодической резко сокращает отходы и выбросы в атмосферу в процессе перегрузки оборудования и транспортировки промежуточных продуктов;

- усовершенствовании оборудования. Например, применение более совершенных систем сбора и очистки смазывающе-охлаждающих жидкостей, применение ЭВМ, позволяющих наиболее рационально раскраивать и вырубать детали из листовых и рулонных материалов;

- усовершенствовании эксплуатации и обслуживания оборудования, обеспечивающем снижение количества отходов, в том числе брака. Например, своевременная заточка инструмента, организация планово-предупредительных ремонтов, исключающих поломку оборудования и аварийные выбросы рабочих сред.

Во всех случаях подход, при котором исключаются или уменьшаются отходы производства, должен быть приоритетным по сравнению с технической политикой, направленной на переработку, обезвреживание или захоронение отходов. Говоря о приоритетах в деле охраны окружающей среды от отходов, следует расположить различные способы их ликвидации в таком порядке:

- предотвращение или сокращение загрязнений в источнике их образования;

- использование отходов производства;

- перевод отходов в безопасное для человека и природы состояние;

- захоронение отходов в полностью безопасных контейнерах.

Как известно, важнейшие научно-технические решения находятся на стыке наук. Разработка ресурсосберегающих технологий не является в этом смысле исключением. Положительные результаты (сокращение объемов потребляемого сырья, комплексность его переработки, малоотходность, экологичность) легко прослеживаются на примере разработки новейших технологий химических и химико-биологических процессов горно-химического производства.

Примерами могут служить методы обогащения угля пиролизом (США), химические методы добычи медных руд, химические методы обогащения (Россия); метод щелочной обработки торфов и бурых углей с получением гумата натрия – физиологически активного стимулятора роста сельскохозяйственных растений (Россия) и др. Химические технологии создают основу для более глубокого преобразования минерального сырья. Эта особенность еще ярче проявляется по мере перехода к более сложным химико-биологическим процессам. Воздействие на сырье при этом осуществляется не на молекулярном, как при химических технологиях, а на субатомном уровне. Примерами химико-биологических технологий могут служить: бактериальное выщелачивание металлов из руд с получением меди, свинца, цинка; бактериальное извлечение ценных металлов из сточных вод с получением урана, хрома, селена, ванадия, вольфрама, молибдена; бактериальное выщелачивание органической и неорганической серы из каменного угля; биологическое получение гуммуссодержащих суспензий из бурого угля путем воздействия поликультурой (ассоциацией микроорганизмов), представляющее собой создание искусственной почвы; методы бактериальной очистки вод и почв от загрязнения нефтепродуктами.

Последовательное использование новых технологий в горно-химическом производстве позволяет резко сократить количество образующихся отходов и затраты на производство готовой продукции.

Комплексное использование сырья и материалов в условиях территориально-промышленных комплексов

Сама природа минерального сырья обусловливает необходимость комплексной его переработки. Максимально полное использование сырья возможно только при объединении в единую структуру нескольких перерабатывающих предприятий. Следовательно,

для рационального использования сырьевых ресурсов необходимо создание территориальных межотраслевых производственных объединений, состоящих из предприятий разных отраслей.

При этом происходит соединение в единый комплекс производств разных отраслей промышленности, представляющих собой либо последовательные ступени обработки сырья (например, выплавка чугуна из руды и передел чугуна в сталь, а далее, может быть, производство тех или иных готовых изделий из стали), либо играющих вспомогательную роль по отношению друг к другу (например, обработка побочных продуктов, производство предметов упаковки и т. д.).

Вопрос о необходимости комбинирования предприятий поднимали многие исследователи. В 40–50-е годы Н.Н. Колосовский, работая над проблемой формирования Прибайкальского комплекса, сделал ряд выводов и предложений по использованию природных ресурсов, которые связаны с комбинированием производств. Кратко их можно охарактеризовать следующим образом.

1. Географическая группировка предприятий в родственные технологические сочетания в пределах территории промышленной зоны.

2. Расположение промышленных предприятий с учетом направлений движения сырья, отходов и побочных продуктов производства.

3. Технологическое комбинирование производственных процессов (энергетическое, сырьевое и др.).

4. Экономическое сочетание производств путем взаимного обмена продуктами производства.

5. Организация в необходимых случаях общих энергетических, транспортных, сортировочных и распределительных станций.

6. Создание общей для всех производств инфраструктуры.

Комплексное использование имеющихся ресурсов путем комбинирования различных производств позволяет использовать отходы одного производства в качестве исходного сырья для другого.

Региональный подход к переработке материальных и энергетических ресурсов способствует сокращению потерь сырья, материалов, энергии, снижает транспортные расходы и трудозатраты, расширяет ассортимент продукции, изготавливаемой из используемого сырья.

Создание в регионе комбинированных производственно-хозяйственных систем, включающих в себя группу предприятий различных отраслей промышленности, вызывает необходимость формирования общей технологической цепи. В этом случае возможна разработка региональной технологии, которая представляет собой совокупность технологий отдельных производств, размещенных на данной территории и связанных между собой задачей максимального использования исходного сырья с наименьшими затратами.

Современная политическая ситуация, при которой регионам предоставлена большая самостоятельность, создает благоприятные предпосылки для реализации такой технической политики.

Зарубежный опыт рационального использования вторичных материальных ресурсов

Учитывая грозящую людям и окружающей среде опасность от накопления отходов и нерационального использования сырьевых ресурсов, многие страны уделяют этой проблеме значительное внимание, используя все возможные средства: экономические, юридические, воспитательные. Это позволило многим странам уже к середине 80-х годов достичь значительных успехов в деле переработки основных видов отходов.

В США государственное регулирование как на федеральном, так и на штатном уровнях играет все более заметную роль в стимулировании производства вторичного сырья из отходов. Ежегодные расходы правительства и предприятий США на защиту окружающей среды от загрязнений уже превысили 90 млрд. долларов, причем 60 % этой суммы расходуется самими предпринимателями. Это объясняется не столько их высоким чувством долга перед обществом и грядущими поколениями, сколько реальной необходимостью, вытекающей из действующего в стране законодательства.

Принятый в США в 1976 г. закон о борьбе с твердыми отходами (с поправками 1980 и 1984 гг.) ориентирует на производство из них вторичных материалов. В стране действуют стандарты по обязательному минимальному содержанию вторичного сырья в товарной продукции. В настоящее время изучается рыночная конъюнктура вторичных материалов, экономические и технологические барьеры, препятствующие их применению, новые области их использования и

т. д. Федеральное правительство отменило ранее существовавшие дискриминационные тарифные ставки на транспортировку вторичного сырья, изменило систему сортности материалов, чтобы поощрять использование вторичных ресурсов, приняло решение об определенной доле вторичного сырья при закупке металлов в государственные запасы, приняло закон о запрете на захоронение отходов, произведенных не на территории данного штата.

Еще более активно действуют правительства некоторых штатов, в которых установлена высокая плата за захоронение отходов, в результате чего увеличилось потребление вторичного сырья. В штате Нью-Джерси принят законопроект о 50 % -ной налоговой скидке на производственное оборудование, на котором изготавливается продукция, содержащая не менее 50 % вторичных материалов.

Наиболее важным экономическим стимулом переработки отходов является то обстоятельство, что утилизация становится самым дешевым способом борьбы с отходами. В США запрещена организация новых открытых свалок, а захоронение и сжигание отходов с учетом соблюдения всех экологических норм оказываются в три раза дороже, чем их переработка во вторичное сырье.

Большое внимание уделяется проблеме отходов в странах ЕЭС, стратегия которых заключается в:

- предотвращении образования отходов;
- рециклировании отходов и вторичном использовании материалов;
- оптимизации конечной обработки отходов;
- регламентации транспортировки отходов;
- проведении мероприятий по реабилитации окружающей среды.

Эта стратегия нашла отражение в ряде директив ЕЭС, принятых в начале 90-х годов.

Особое внимание в странах ЕЭС уделяется следующим мероприятиям:

- пересмотру номенклатуры сырья и материалов, используемых в производстве той или иной продукции, с предпочтением экологически безопасных заменителей;
- пересмотру технологических процессов в целях разработки более безопасных для окружающей среды;

- воспитанию населения в духе рационального потребления;
- разработке новых технологических процессов, позволяющих повторно включать материалы в производственный цикл после их первичного использования;
- включению экологических параметров в стандарты качества продукции.

В Западной Европе переработкой отходов занимаются главным образом малые и средние предприятия, на которых работают 3,5 млн. человек. Они утилизируют более 37 % твердых отходов. В последние несколько лет наметилась тенденция к укрупнению таких предприятий.

В ближайшие годы в странах Западной Европы ожидается дальнейшее развитие отрасли по переработке отходов и соответствующий рост занятости, что окажет благоприятное воздействие на экономику в целом. В странах ЕЭС стоимость работ по переработке отходов оценивается в 9 % ВВП, однако темпы роста составляют 20 % в год.

Больших успехов в деле рационального природопользования добилась Япония. Известно, что эта страна по большинству видов сырья и топлива сильно зависит от импорта. Именно поэтому в Японии уделяют проблеме переработки отходов чрезвычайное внимание. Уже к 1985 г. в японской промышленности утилизировалось до 60 % отходов.

Начальным толчком к более широкой утилизации отходов в Японии явилась необходимость принятия безотлагательных мер для решения проблемы загрязнения окружающей среды, которая со всей остротой встала на рубеже 60–70-х годов. Положение усугублялось тем, что накопление отходов в огромных количествах делало непригодными для жизни и хозяйственной деятельности обширные земельные участки, которые в условиях крайней ограниченности территории Японии являются остродефицитными.

Для улучшения экологической ситуации государством были предприняты огромные усилия: в 1967 г. был утвержден Основной закон об охране окружающей среды, в 1971 г. создано Управление по окружающей среде, в 1973 г. – специальный правительственный

центр "За чистую Японию", вся деятельность которого направлена на повышение эффективности утилизации отходов.

Расширению использования вторичных сырьевых ресурсов в стране содействуют также такие промышленные ассоциации, как Всеяпонская федерация промышленных отходов (создана в 1978 г.), Японская ассоциация по освоению неиспользуемых ресурсов (создана в 1980 г.) и др.

Для стимулирования работ по переработке отходов государство использует финансовые, законодательные и административные меры. Немалое значение придается и пропаганде необходимости рециклирования ресурсов как среди предпринимателей, так и среди населения.

Под промышленными отходами, согласно японскому законодательству, понимаются отходы, возникающие в процессе производственной деятельности, в том числе зола, шлаки, отработанные масла, кислотные, щелочные отходы, пластмассы и др. При этом особо выделяются отходы, образующиеся в обрабатывающей промышленности: бумажные, текстильные, резиновые, древесные, металлические, стеклянные, доменный шлак, лом бетона и др.

В 1976 г. к закону об охране окружающей среды был принят ряд поправок. В качестве основополагающего принципа зафиксировано, что переработка отходов должна осуществляться предприятиями-производителями отходов, а перепоручение ее специализированным предприятиям имеет лишь вспомогательное значение. По закону производители несут ответственность за переработку отходов, возникших в результате их хозяйственной деятельности. При этом указывается, что перепоручать переработку отходов можно только специализированному предприятию, обладающему соответствующей технологией.

В Японии существуют стандарты переработки и ликвидации вредных промышленных отходов. Например, в целях предотвращения загрязнения морей и океанов стандарты запрещают затопление таких отходов. В случае их захоронения требуется, чтобы они были изолированы от водных ресурсов, поступающих в общественное потребление, и от подземных вод.

В сфере переработки отходов в Японии сложилась весьма активно действующая организационная система, деятельность которой опирается на финансовую помощь государства, стимулирующую развитие отраслей по переработке отходов.

Благодаря последовательному проведению экологической политики в настоящее время кризисное состояние окружающей среды в Японии преодолено. Успехи в области рециклирования ресурсов, достигнутые Японией за сравнительно короткий срок (к середине 80-х годов), наглядно видны из данных табл. 12. Среди отраслей промышленности наибольшей степенью использования отходов отличаются деревообрабатывающая, транспортное машиностроение, черная металлургия, мебельная промышленность, в которых утилизируется от 70 до 95 % всех отходов, полиграфия (около 60 %) и электроэнергетика (свыше 50 %).

В целом по обрабатывающей промышленности Японии обработке подвергается более половины всех образующихся отходов (52,3 %). О том, какую экономию сырья дает утилизация отходов в Японии, можно судить по следующим данным. Использование каждой тонны вторичного алюминия заменяет более 5 т основного сырья и вспомогательных материалов. Производство 1 т бумаги и картона из макулатуры высвобождает 4,7–5,6 $м^3$ древесины и 165– 200 $м^3$ воды. Производство алюминия, стали и бумаги из вторичного сырья позволяет экономить соответственно 97; 74 и 70 % энергии по сравнению с производством из первичного сырья, сократить импорт бокситов, лесоматериалов, металлических руд, нефти и газа.

Таблица 12

Степень утилизации промышленных отходов в Японии, %

Вид отходов	1973	1976	1979	1983
Металлические	97,4	97,0	98,7	97,5
Доменный шлак	29,6	60,3	81,4	75,1
Текстильные	15,4	53,8	40,2	50,6

Продолжение табл.12

Вид отходов	1973	1976	1979	1983
Макулатура	21,7	49,2	35,6	43,8
Отработанные масла	25,7	43,0	24,8	24,6
Древесные	32,1	38,3	22,3	95,2
Пластмассовые	27,0	38,1	25,8	24,4
Зола	34,0	32,4	23,3	42,9
Резиновые	0,3	30,8	19,3	25,9
Стеклянные и керамические	26,1	30,7	36,5	37,9
Строительные	0,6	6,4	1,6	10,0
Пыль	-	-	75,1	64,7
В среднем	16,2	49,5	54,6	58,5

В Японии считают, что основные направления рециклирования отходов сводятся к:

- созданию систем замкнутого цикла производства;
- повторному использованию отходов по первоначальному назначению без дополнительной переработки;
- утилизации отходов в качестве сырья для изготовления исходного продукта (макулатуры для выработки бумаги, металлолома для выработки стали);
- использованию отходов для получения какой-либо товарной продукции (сжигание для получения энергии, компостирование для получения удобрений);
- использованию отходов для получения насыпных территорий, дамб, дорог и т. п.

В ходе организации работ по рециклированию отходов как отрасли хозяйства органами государственной власти Японии решались следующие проблемы:

1. Привлечение рабочей силы для предприятий по сбору и транспортировке отходов осуществлялось с помощью государства и органов местного самоуправления.

2. Обеспечение стабильности спроса достигалось нормированием обязательных добавок вторичного сырья к первичному.

3. Обеспечение стабильности цен и прибыли мелких предприятий, занятых переработкой отходов, достигалось установлением и поддержанием средних, но стабильных цен на отходы.

4. Организация хранения собранных отходов и полученного в результате их переработки вторичного сырья обеспечивались оказанием предприятиям (как правило, не имеющим в начале своей деятельности больших средств) помощи в покупке земельных участков.

5. Поддержание качественных показателей достигалось введением государственных стандартов как на сами отходы, так и на продукты их переработки, что облегчило сбор, переработку отходов и реализацию продуктов их рециклирования.

6. Удешевление транспортировки отходов обеспечивалось разработкой специального, в том числе трубопроводного, транспорта и других рациональных методов их перемещения.

Решение всех этих проблем на государственном уровне позволило Японии резко снизить загрязнение окружающей среды, уменьшить расход первичных материальных и энергетических ресурсов и способствовало дополнительной занятости населения.

Таким образом, на примере ряда развитых стран можно видеть, что ресурсосбережение и утилизация отходов, а в идеальном случае организация экономики на принципах рециклирования – реальный шанс общества в сохранении природной среды и ее ресурсов, а следовательно, и выживания.

В нашей стране эти вопросы нашли свое отражение в «Экологическом кодексе Республики Казахстан», разделы которого приведены в приложении 2.

Возможности и пределы утилизации отходов

Использование вторичных ресурсов вместе с положительными имеет и отрицательные стороны. Негативные последствия увеличения доли вторичного сырья и замены первичного сырья отходами, проявившиеся в ряде отраслей, свидетельствуют о том, что их применение должно быть оптимальным. С этим столкнулись при переходе на замкнутый пароводяной цикл в теплоэнергетике, в системах оборотного водоснабжения, в производстве картона и др.

Стремление максимально замкнуть пароводяной цикл на ТЭС потребовало глубокого обессоливания воды, обезжелезивания конденсата и добавления в питательную воду фосфатов, аминов, гидразина и других присадок, от которых в дальнейшем требуется очищать продувочную воду парогенераторов. Переход от испарителей к ионообменным установкам для очистки технологической воды создал проблему обезвреживания промежуточных продуктов, образующихся в процессе химической очистки воды ТЭС.

В производстве картона замыкание цикла водоснабжения ухудшило качество продукции: на картоне стали появляться "высолы" - пятна от накопления в бумажной массе солей, что исключило его применение в таре для пищевых продуктов, уменьшило прочность коробок и т.д. Увеличение использования отходов в пищевой промышленности привело к снижению вкусовых качеств продукции.

Применение осадков сточных вод в качестве удобрений вызвало накопление фитотоксичных тяжелых металлов в почве, усилило накопление кадмия в растениях. Вследствие этого внесение таких осадков в почву рекомендовано делать не чаще одного раза в пять лет и применять их лишь для удобрения лугов.

Не рекомендовано использование кислых гудронов в асфальтовых покрытиях в черте населенных пунктов вследствие загрязнения воздуха ароматическими углеводородами. Использованию отхода флотации угля для мелиорации почв должна предшествовать проверка его на наличие канцерогенных свойств.

По мере увеличения доли вторичного сырья в материальных циклах идет накопление примесного вещества, например, в стали, выплавленной из металлолома, накапливаются медь, цинк, кобальт. В целлюлозной массе за счет макулатуры уменьшается доля длинного волокна, что постепенно приводит к снижению прочностных свойств бумаги. Поэтому становятся необходимыми, как и в системе оборотного использования воды, "продувка" и "подпитка" цикла. Поступление примесных веществ в цикл может быть ограничено путем рафинирования

вторичного сырья. Кроме того, необходимо учитывать расходы энергии на утилизацию материалов. Если увеличение степени утилизации отходов в два раза (с 25 до 50 %) требует роста затрат энергии в 2,5 раза, то для увеличения степени утилизации с 50 до 75 % необходимо затратить энергии уже в пять больше. Дальнейшее увеличение степени утилизации обходится неизмеримо дороже, поскольку затраты энергии увеличиваются экспоненциально.

Из этой закономерности следует вывод о принципиальной недостижимости 100 %-ной утилизации отходов. Речь может идти об оптимальной, экономически целесообразной в данный момент технического развития общества степени утилизации отходов производства и потребления.

Пределы возможного использования вторичных материалов определяются факторами снижения качества выпускаемой продукции и эффективностью производства.

Окончательное решение о целесообразности и объемах использования отходов следует принимать на основе анализа следующих данных:

- баланса материалов с учетом как прямого, так и косвенного их расхода;
- баланса энергии с учетом как прямого, так и косвенного ее расхода;
- баланса влияния на окружающую среду с учетом факторов прямого и косвенного воздействия;
- капиталовложений на реализацию применяемого процесса;
- производственных расходов на эксплуатацию.

Только на основе указанных данных можно получить объективную оценку преимуществ и недостатков различных способов утилизации отходов и определить пределы их утилизации.

Таким образом, на современном этапе развития человечества одним из основных требований становится ресурсосберегающее отношение к природе.

В связи с этим важнейшее значение для рационального ресурсопользования имеет утилизация отходов, образующихся в сфере производства и потребления и являющихся во многих случаях ценным сырьем для изготовления товарной продукции. Переработка отходов

производства и комплексное использование природного сырья наиболее полно могут быть реализованы в рамках территориально-промышленных комплексов, о чем свидетельствует и отечественный и зарубежный опыт организации работ по утилизации отходов.

Политика охраны окружающей среды от загрязнения, основанная на обезвреживании отходов, должна уступить место политике ресурсосбережения, основанной на комплексном использовании сырья, максимальном вовлечении в хозяйственный оборот вторичных ресурсов, ускоренном внедрении малоотходных технологий и утилизации отходов производства и потребления.

Технологии будущего, основанные на принципах ресурсосбережения, должны сводить к минимуму образование и выброс в окружающую среду газообразных, жидких и твердых производственных отходов.

Опыт природоохранной деятельности показывает, что экологические проблемы достаточно сложны и не могут быть решены оперативно и однозначно. Ограничивающим фактором являются, прежде всего, экономические возможности общества. Поэтому главнейшая задача научно-технического прогресса – поэтапное создание ресурсосберегающих технологий, обеспечивающих не только снижение количества отходов, но и экономию материально-энергетических ресурсов. Это технологии ближайшего будущего, без которых оптимальное решение экологических проблем невозможно.

5.2. Утилизация полупродуктов цветной металлургии

5.2.1. Пылеулавливание

Цветная металлургия является одной из отраслей, в которых технологические процессы сопровождаются образованием значительного количества пыли. Для большинства технологических аппаратов в нормальном режиме работы 8–10 % от массы загружаемых материалов уносятся в виде пыли с потоком отходящих газов. Существуют такие металлургические процессы и аппараты, в которых пылевынос достигает 35–40 % и более. Содержание пыли в отходящих газах достигает сотен граммов в кубическом метре.

Очистка отходящих газов от пыли необходима для предотвращения загрязнения окружающей среды и сокращения потерь ценных компонентов сырья. Более того, в ряде технологических процессов, таких как вельцевание, фьюмингование и пироселекция, ценные компоненты извлекаются в газовую фазу в виде возгонов. Ниже приведены данные о выносе пыли или переходе металлов в пыль (% по массе) в различных пирометаллургических процессах получения меди, свинца, цинка и никеля (табл. 13).

Таблица 13

Пылевынос в основных технологических процессах

Процесс, агрегат	Пылевынос, % от массы шихты	Переход металла в пыль
Медь		
Обжиговые печи: многоподовые кипящего слоя	 5–15 35–45	 – –
Шахтная плавка: первичное сырье вторичное сырье	 2–8 3–4	 – 45,0 Zn
Плавка во взвешенном состоянии	6–7	–
Отражательная плавка	1,0	24,5 Pb, 0,9 Cu
Конвертирование: штейнов черновой меди	 – –	 1,0–3,3 Cu 65,8 Zn, 32,8 Pb, 50,8 Sn
Свинец		
Агломерационные машины	–	2,1 Pb
Шахтная плавка	0,5–1,0	0,5–2,0 Pb
Цинк		
Обжиговые печи	30–40	–
Вельцевание	-	92,0 Zn, 85,0 Pb
Никель		
Шахтная плавка окисленных руд	–	2–4 Ni
Конвертирование	2–2,5	–
Обжиг	8–10	–

Отходящие газы, содержащие пыль, – это дисперсные системы, в которых сплошной фазой является газ, а дисперсной – твердое вещество. Такие дисперсные системы называются аэрозолями. Свойства аэрозолей определяются свойствами сплошной и дисперсной фаз. Сплошная газовая фаза характеризуется плотностью, вязкостью, различным химическим составом. Твердые частицы дисперсной фазы имеют различную крупность, форму, химический состав, плотность.

Дисперсный состав пыли представляют обычно в виде интегральных или дифференциальных кривых распределения частиц по размерам. Различают крупнодисперсную пыль с размерами частиц более 10 мкм и мелкодисперсную с размерами менее 10 мкм. Возгоны имеют размеры менее 1 мкм.

В зависимости от источника пыли ее частицы имеют различную форму.

Неправильная форма частиц характерна для пыли, образующейся при дроблении и измельчении твердых материалов; пыль плавильных и обжиговых печей имеет частицы округлой формы с оплавленными гранями. Возгоны содержат сферические частицы. В некоторых технологических процессах возможно образование волокнистых частиц.

Химический состав пылей металлургического производства определяется технологическим процессом, являющимся источником пыли. В большинстве случаев пыль, образующаяся при загрузке материалов в металлургические печи, по своему химическому составу близка к составу исходной шихты. Возгоночные процессы приводят к образованию возгонов, в которых наблюдается повышенное содержание летучих компонентов.

Плотность пыли определяется ее составом. Для практики большое значение имеет также насыпная масса пыли, которая в 2,5 раза для крупной и в 2 раза для мелкой пыли меньше плотности. Чем больше плотность частиц пыли отличается от плотности сплошной газовой фазы, тем лучше условия для разделения аэрозолей.

При осаждении в неподвижный слой пыль способна уплотняться, слеживаться, при этом насыпная масса слежавшейся пыли

увеличивается в 1,2–1,5 раза по сравнению с насыпной массой свежеосажденной пыли. Особенно это характерно для волокнистых пылей.

При движении частиц пыли в газовом потоке происходит процесс коагуляции, при этом мелкие частицы слипаются между собой и образуются более крупные. Частицы размером более 0,1 мкм коагулируют вследствие столкновений между собой при движении в турбулентном газовом потоке, частицы с размером более 100 мкм практически не коагулируют. Чем больше скорость движения газового потока, тем выше его турбулентность и лучше условия для коагуляции частиц пыли. Возгоны, полученные в технологическом процессе, более склонны к коагуляции, нежели пыль, полученная при механическом измельчении материалов. Явление столкновения капель жидкости, находящихся в газовом потоке во взвешенном состоянии, называется коалесценцией.

Выбор метода очистки газов от пыли определяется свойствами очищаемого газа и пыли. Наиболее широко применяются следующие физические принципы:

1. Выделение под действием силы тяжести.
2. Выделение под действием центробежной силы, возникающей при изменении направления газового потока.
3. Столкновение частиц пыли под воздействием силы инерции.
4. Фильтрация.
5. Мокрое пылеулавливание.
6. Электрическая очистка газов.

1. Выделение под действием силы тяжести

Запыленный газ вводят в камеру, имеющую площадь поперечного сечения большую, чем площадь газохода. При этом скорость движения газового потока резко уменьшается, и создаются условия выделения частиц пыли из потока под действием силы тяжести. Для того чтобы частица пыли могла осесть на дно пылеосадительной камеры, необходимо время, равное

$$h/\nu_п = Lbh/V = L/\nu, \qquad (70)$$

где ν – скорость движения газа в сечении пылекамеры;

bh – площадь сечения пылекамеры;

$\nu_п$ – скорость падения частицы в газе;

L, b, h – соответственно длина, ширина и высота сечения пылекамеры;

V – секундный объем газа.

Для частиц сферической формы малого размера скорость падения определяется по формуле Стокса:

$$\nu_п = gd^2\rho/18\mu , \qquad (71)$$

где d – размер частицы пыли; ρ – плотность материала частицы;

g – ускорение свободного падения;

μ – вязкость газа.

Приближенный расчет пылевой камеры (рис. 52) сводится к определению необходимой площади осаждения, т. е. площади дна камеры и полок. Пыль представляет собой полидисперсную систему, в состав которой входят частицы разных размеров. Наименьшую скорость осаждения имеют частицы наименьшего размера, поэтому пылекамеры рассчитывают по наименьшему заданному размеру частиц, подлежащих выделению из газового потока.

Задавшись размером частиц, находят скорость их осаждения и, зная объем отходящих газов, определяют площадь осаждения. Скорость горизонтального движения газового потока в камере принимают 1–2 м/с, размеры поперечного сечения b и h выбирают примерно одинаковыми.

Для более полного улавливания частиц пыли в камере следует увеличить площадь осаждения. С этой целью внутри камеры размещают горизонтальные или наклонные полки на расстоянии 100–300 мм по вертикали. Для удаления накопившейся пыли полки делают поворотными, по наклонным полкам периодически ударяют с помощью встряхивающего устройства. Известны также примеры использования промывки.

Пылевые камеры обладают небольшим гидравлическим сопротивлением, просты по конструкции и в эксплуатации, но обладают большими размерами и характеризуются низкой эффективностью очистки: общая степень улавливания составляет не более

30–40 %. По этой причине пылевые камеры заменяют на более эффективные устройства очистки газов.

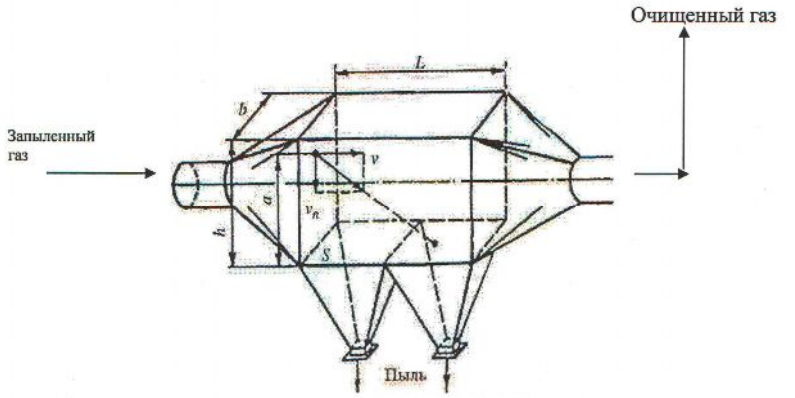


Рис. 52. Пылевая камера

2. Выделение под действием центробежной силы

Изменение направления движения газового потока, содержащего частицы пыли, порождает центробежную силу, приложенную к частицам пыли. Величина силы зависит от массы частицы *m,* ее скорости движения W и радиуса кривизны траектории R.

$$F_ц = m\mathrm{W}^2/R. \qquad (72)$$

Использование центробежной силы положено в основу конструкции циклонов, являющихся одним из наиболее распространенных типов пылеулавливающих устройств, применяемых для очистки газов от пыли крупностью более 5 мкм. Корпус циклона выполнен в виде вертикально расположенного цилиндра, нижняя часть которого заканчивается конусом (рис. 53). Для подвода газа в верхней части корпуса имеется патрубок прямоугольного сечения, расположенный тангенциально (по касательной) к поверхности цилиндра. Очищенные газы выходят из циклона через вертикальную трубу круглого сечения, расположенную коаксиально (соосно) по отношению к корпусу.

Поток запыленных газов при входе в циклон начинает вращаться в пространстве между цилиндрической поверхностью корпуса и центральной выходной трубой, образуя внешний вращающийся вихрь. При этом центробежной силой частицы пыли отбрасываются к стенкам цилиндрической части циклона.

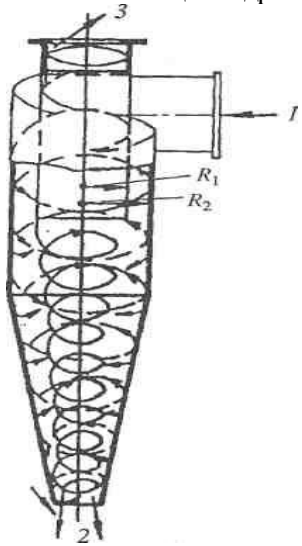


Рис. 53. Схема работы циклона:
1 – вход газа; 2 – уловленная пыль; 3 – выход газа

Внешний вихрь, опускаясь к конической части циклона, меняет направление и движется вверх, образуя внутренний вихрь. Частицы пыли, достигшие стенок циклона, перемещаются в нижнюю коническую часть и выносятся через пылеотводящий патрубок.

Рассмотрим влияние различных факторов на степень улавливания пыли в циклоне.

Увеличение скорости газа на входе в циклон способствует улучшению улавливания пыли, однако при значительных скоростях рост КПД циклона уменьшается и даже начинает снижаться. Это связано с образованием завихрений, срывающих уже осажденные частицы со стенки циклона, а также с дроблением скоагулированных агрегатов из частиц пыли. Оптимальные значения скорости газа на входе в циклон должны составлять 20–25 м/с, но не менее 15 м/с.

Увеличение размеров частиц и их плотности способствует росту эффективности очистки. Циклоны наиболее эффективны для очистки газов, содержащих относительно крупные фракции пыли.

Уменьшение диаметра циклона способствует сокращению пути, который проходит частица пыли до осаждения, а также увеличению действующей центробежной силы. В этой связи целесообразно использовать циклоны диаметром не более 800–1000 мм. При большом объеме очищаемых газов это приводит к росту скорости газа на входе в циклон; в таком случае поток газов пропускают через несколько параллельно работающих циклонов (групповые циклоны и мультициклоны).

Вязкость газа растет при повышении температуры, снижая эффективность очистки.

Циклоны выпускаются серийно на специализированных предприятиях, их конструкции унифицированы. Задача технолога состоит в выборе циклона нужного типоразмера для обеспечения заданной степени очистки газа с учетом его объема, расхода и дисперсного состава пыли.

Циклоны обеспечивают удовлетворительную степень очистки газов от крупных частиц пыли; например, степень улавливания пыли размером 100 мкм составляет 91–98 % (в зависимости от типа и диаметра корпуса циклона), частицы с размером 10 мкм улавливаются на 70–90 %, а мелкие фракции пыли размером 5 мкм – не более чем на 40–65 %. Температура газа может превышать 400 °С, при этом, однако, внутреннюю поверхность циклона необходимо футеровать огнеупорным кирпичом, а выходную трубу изготовлять из жаропрочной стали или керамики. При умеренной температуре газов (около 100 °С) эта температура должна быть выше точки росы, для чего корпус циклона покрывают теплоизоляцией. Циклоны работоспособны как под разрежением, так и под давлением газа до 2,5 кПа. При большом давлении или разрежении необходимо обеспечить герметичность циклона для предотвращения подсосов или утечки газа.

Для обеспечения большой производительности циклоны объединяют в группы по 2–8 элементов при прямоугольной компоновке и до 14 элементов при круговой. Циклоны в группе работают парал-

лельно, имея общие входной и выходной газоходы и бункер для пыли. Объединение циклонов в группы позволяет обеспечить достаточную производительность при небольшом диаметре циклонов, что способствует увеличению степени улавливания пыли. В частности, для группы из 8 циклонов типа ЦН диаметром 800 мм обеспечивается производительность до 50 тыс. $м^3$/ч по газу.

3. Инерционные пылеуловители

Работа инерционных пылеуловителей основана на возникновении сил инерции, приложенных к частицам пыли, при резком изменении направления движения газового потока, несущего пыль.

Жалюзийные пылеуловители (рис. 54), основным элементом которых является жалюзийная решетка, расположенная под углом к направлению газового потока, применяются наиболее часто. Решетка состоит из ряда наклонно установленных пластин. Огибая пластины, струи газа резко изменяют направление движения, проходят на другую сторону решетки и движутся в прежнем направлении.

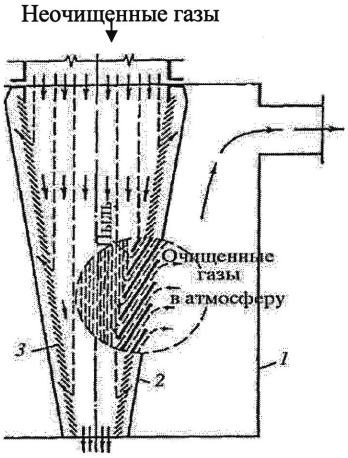


Рис. 54. Жалюзийный пылеуловитель:
1 – короб; 2 – ребра; 3 – кольца

Частицы пыли, встречаясь с пластинами решетки, стремятся сохранить по инерции первоначальное направление движения, не огибают пластину, а отражаются в сторону, противоположную движению газов, опять поворачивают по направлению газового потока, ударяются о следующую пластину и т. д.

В результате газы, прошедшие через решетку, очищаются, а газы, оставшиеся по другую сторону решетки, обогащаются пылью. Эта часть газового потока, около 10 % от всего объема, направляется для дальнейшей очистки.

Эффективность очистки газов в инерционных пылеуловителях ниже, чем в циклонах. Оптимальная скорость газового потока составляет 10–15 м/с, температура газа допускается до 600 °С. Область их применения ограничивается предварительной очисткой газов с частицами пыли крупнее 20 мкм.

4. Фильтрация

В цветной металлургии нашли широкое применение методы улавливания пыли, основанные на фильтрации газа через пористые материалы: кокс, кварц, фильтровальные ткани. Типичным аппаратом этого типа являются рукавные фильтры, в которых используются ткани из различных волокон: шерстяных, хлопковых, синтетических и стеклянных. Применяются также и нетканые материалы, такие как фетр и войлок.

Волокна фильтровальной ткани или иных фильтрующих материалов образуют пространственную решетку, через которую проходит поток очищаемого газа. Механизм улавливания частиц пыли основан не на отсеивающем действии фильтровального материала, как это происходит при просеивании порошков через сита. Фильтр способен задерживать частицы, размеры которых значительно меньше размера пор.

Запыленный газовый поток несет частицы разного размера. Проходя слой фильтрующего материала, например ткани, газовый поток встречает на пути волокна и изменяет свое направление, обтекая их.

Крупные частицы при этом отклоняются от направления потока под действием сил инерции и могут столкнуться с волокнами ткани, подойдя к ним настолько близко, что прилипнут к ним.

У мелких частиц сила инерции мала, поэтому они продолжают следовать за газовым потоком, огибая волокна. Однако, чем меньше масса и размер частицы пыли, тем больше она подвержена влиянию сил броуновского движения, под действием которых частица движется в случайном направлении и может столкнуться с волокном, прилипая к его поверхности. При значительной турбулентности газового потока осаждению частиц способствуют также вихревые потоки.

Движение потока газа через ткань приводит к появлению электростатического заряда на поверхности волокон и частиц пыли. Знак и величина заряда зависят от свойств волокон и частиц пыли. Наличие заряда на поверхности волокон и частиц пыли также способствует улавливанию частиц пыли.

В начальный момент фильтрования, когда ткань чистая, преобладают указанные причины осаждения пыли и формируется первичный слой осадка на фильтре. При этом размер пор уменьшается, и в дальнейшем возможно улавливание пыли, основанное на отсеивающем эффекте, когда размер пор уменьшится и станет меньше размера частиц. Эффективность очистки при этом возрастает, но вместе с этим растет и гидравлическое сопротивление фильтра. Для обеспечения длительной работы фильтра необходимо периодически удалять уловленную пыль, т. е. регенерировать фильтровальный материал. Интервал времени между циклами фильтрования и регенерации может быть от 3–4 мин до нескольких часов. Для регенерации проводят обратную продувку, либо встряхивают фильтровальную ткань.

В цветной металлургии наиболее широко применяются рукавные фильтры (рис. 55), в которых фильтрующим элементом служит бесшовный рукав из фильтроткани диаметром 125–300 мм (наиболее часто 220 мм).

Рукава группируют в плане прямыми рядами или в шахматном порядке и подвешивают вертикально в корпусе фильтра. Длина рукавов обычно составляет от 2 до 4 м и ограничена размерами корпуса по высоте. Поверхность фильтрования одного рукава около 2 м^2, а общая поверхность фильтрования (определяемая по требуемой производительности фильтра по объему очищаемых газов в 1 час) зависит от числа параллельно работающих рукавов в фильтре и достигает 280–560 м^2 для фильтров типа РФГ. Выпускаются также укруп-

ненные рукавные фильтры типа УРФМ с площадью фильтрации до 2300 м^2. Принципиальных отличий в конструкции фильтров РФГ и УРФМ нет.

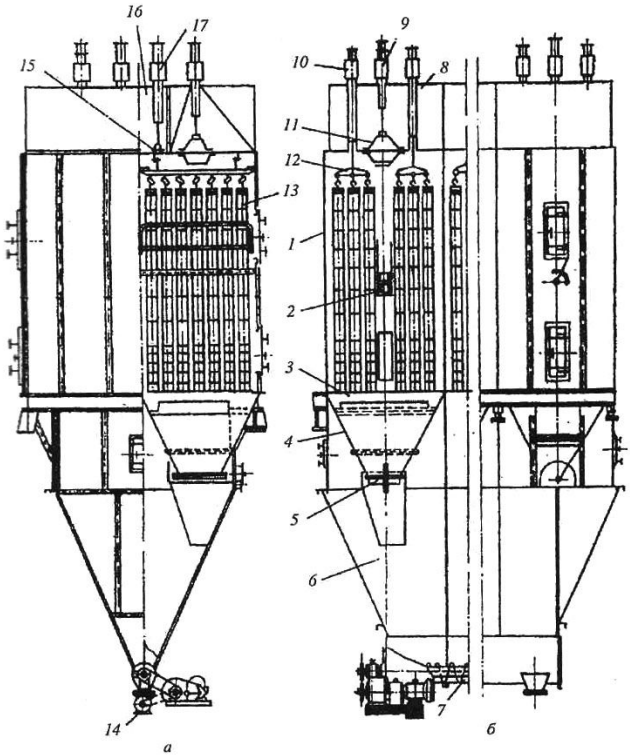


Рис. 55. Рукавный фильтр:
а – поперечный разрез; б – продольный разрез;
1 – корпус; 2 – площадка для обслуживания; 3 – распределительная решетка; 4 – бункер; 5 – затвор; 6 – общий бункер; 7 – шнек; 8 – коллектор чистого газа; 9, 17 – пневмоцилиндры клапанов; 10 – пневмоцилиндр встряхивающий; 11, 15 – клапаны; 12 – подвеска рукавов; 13 – рукав; 14 – затвор

Поток газа направляют в нижнюю часть рукавов, верхний конец которых подвешен к устройству для встряхивания и регенерации.

Корпус фильтра разделен внутри на секции, в нижней части которых имеются бункеры для сбора пыли. Регенерация фильтров осуществляется механическим встряхиванием и/или обратной продувкой.

Рукавные фильтры применяются на предприятиях цветной металлургии для улавливания возгонов, образующихся при вельцевании цинковых кеков и фьюминговании шлаков, в процессе пироселекции. Поскольку фильтроткани, используемые в фильтрах, имеют низкую рабочую температуру, требуется предварительное охлаждение газов, для чего используют поверхностные охладители. С этой же целью направляемые на очистку газы смешивают с холодным воздухом, охлаждают в котлах-утилизаторах или скрубберах с впрыскиванием воды.

5. Мокрое пылеулавливание

В основе мокрого пылеулавливания лежит взаимодействие частиц пыли с жидкостью, которое осуществляется несколькими способами:

- запыленный газовый поток вводится в аппарат и промывается жидкостью или ударяется о ее поверхность. Частицы пыли удаляются из газового потока вследствие их столкновения с каплями жидкости или ее поверхностью. К данной группе относят полые скрубберы, турбулентные пылеуловители, скрубберы ударного действия;

- частицы пыли захватываются пленкой жидкости, распределенной по поверхности насадки внутри аппарата. На этом принципе работают мокрые циклоны и скрубберы с насадкой;

- запыленный газовый поток вводится в слой жидкости и дробится на пузыри. При их движении частицы пыли захватываются на поверхности пузырей жидкостью и вымываются из газа. Этот принцип положен в основу конструкции барботажных и пенных аппаратов.

Мокрая очистка газов осуществляется в скрубберах различных конструкций. Скруббер представляет собой вертикальную башню, внутреннее пространство которой заполнено насадкой – кусковым материалом, керамическими или стальными кольцами. Полые скрубберы работают без насадки.

В скрубберы с насадкой поток газов вводится обычно снизу, а в верхнюю часть вводится и распыляется промывная жидкость. При

встречном движении потока газов и жидкости, стекающей по поверхности насадки, создаются хорошие условия для контакта частиц пыли с жидкостью и выделения пыли из газового потока. Промывную жидкость, в качестве которой преимущественно используют воду, выводят через нижнюю часть скруббера. Интенсивность орошения составляет 5–20 $м^3$/ч на 1 $м^2$ скруббера.

В полых скрубберах поток газов направляют сверху вниз; жидкость распыляют через форсунки диаметром 1–2 мм под давлением до 2 МПа, расход жидкости зависит от температуры газов и составляет от 0,3 до 0,5 $м^3$ на 1000 $м^3$ газа. Гидравлическое сопротивление полых скрубберов невелико и составляет 10–12 мм вод. ст., для скрубберов с насадкой сопротивление на порядок больше. Степень очистки газа в скрубберах зависит от размера частиц пыли: для возгонов она невелика и составляет 25–60 %. Крупные фракции пыли с размерами свыше 5 мкм улавливаются на 70 % и более.

Принцип улавливания пыли на смоченной поверхности используется также в мокрых циклонах типа ЦС–ВТИ. Конструкция такого циклона отличается от обычной наличием устройства для подачи воды для непрерывного орошения внутренней стенки. Расход воды составляет 0,1–0,2 $дм^3$ на 1 $м^3$ газа при давлении 0,01–0,15 МПа. Подача воды позволяет снизить унос осажденной пыли со стенок циклона газовым потоком; степень улавливания пыли при этом увеличивается и достигает 95 % для частиц размером 20 мкм и более. Гидравлическое сопротивление циклонов этого типа составляет 60–85 мм вод. ст. Для обеспечения различной производительности по газу выпускают циклоны ЦС–ВТИ диаметром от 0,5 до 1,6 м.

В барботажных и пенных аппаратах (рис. 56) поток очищаемого газа дробится на пузыри.

Пенные аппараты отличаются тем, что скорость подачи газа превышает скорость свободного всплывания пузырей в жидкости. При этом в аппарате создается слой газожидкостной пены, в котором и происходит улавливание пыли. Оба типа аппаратов достаточно эффективны: пыль с размерами частиц более 5 мкм улавливается на 90 %. Основной их недостаток заключается в уносе брызг, что приводит к коррозии газоходов. Кроме того, достаточно сложно

обеспечить равномерное распределение газа и жидкости и стабильность пенного режима в аппарате.

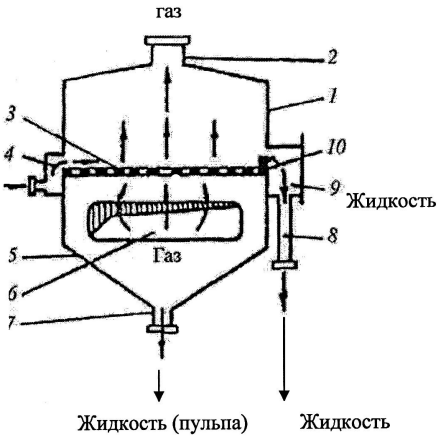


Рис. 56. Барботажный аппарат:
1 – корпус; 2 – патрубок для вывода газа; 3 – решетка; 4 – приемная коробка; 5 – бункер; 6 – диффузор для ввода газа; 7 – штуцер для стока жидкости или пульпы; 8 – трубопровод для слива жидкости; 9 – сливная коробка; 10 – порог

Принцип действия скрубберов ударного действия основан на ударе о поверхность жидкости газового потока, выходящего из сопла со скоростью 35–55 м/с с образованием завесы из капель жидкости, где и происходит улавливание пыли. Уровень жидкости в аппарате на 2–3 мм ниже кромки выходного сопла. Эти аппараты широко применяют для улавливания пыли из газов сушильных барабанов и других агрегатов с высокой эффективностью улавливания пыли (порядка 97–98 %). Расход воды в скруббере ударного действия составляет около 0,2 $дм^3/м^3$ газа.

В скоростных турбулентных пылеуловителях (СПУ) для очистки газа используют следующие принципы: вода, вводимая в поток запыленных газов, движущихся с высокой скоростью (обычно 70–100 м/с), дробится на мелкие капли. Необходимая для этого энергия заимствуется в основном у газового потока.

Высокая степень турбулентности газового потока способствует коагуляции частиц пыли с каплями жидкости. Относительно крупные капли жидкости вместе с частицами пыли затем улавливаются в простейших пылеуловителях типа мокрого циклона.

Для разгона газового потока в газоход встраивают конфузор, цилиндрическую горловину и диффузор, образующие трубу Вентури. Скоростной распылитель типа трубы Вентури и мокрый циклон в комплексе и составляют СПУ.

Распылитель изготовляют литым из чугуна или сварным. Оптимальные углы раскрытия конфузора и диффузора составляют 25–28° и 6–8° соответственно. Длина горловины принимается равной 0,15–0,5 от ее диаметра. Воду в распылитель подают через радиальные или осевые форсунки под давлением 0,2–0,3 МПа, ее расход составляет около 1,1 $дм^3/м^3$ газа.

Следует отметить, что СПУ являются одним из наиболее эффективных типов пылеуловителей, степень очистки газа в них достигает 98–99 % при остаточной запыленности 0,1–0,2 $г/м^3$. Расход энергии на очистку газов в СПУ также невелик и составляет 5–6 кВт-ч на 1000 $м^3$ газа.

6. Электрическая очистка газов

Процесс очистки запыленных газов в электрофильтре можно разделить на три основных стадии: зарядку частиц; движение заряженных частиц к электродам; осаждение частиц на электродах.

При работе электрофильтра на его электроды подается высокое напряжение. Электроды выполняются в виде цилиндров и проволоки, натянутой по оси внешнего электрода (рис. 57).

Электрическое поле между электродами неоднородно, напряженность поля вблизи центрального электрода выше, чем у поверхности внешнего электрода. Газ, находящийся между электродами, содержит некоторое количество ионов и свободных электронов. Под действием поля ионы и электроны движутся к соответствующим электродам, встречая на своем пути нейтральные атомы газа. Скорость их движения зависит от напряженности поля, и при некоторой ее величине скорость ионов становится достаточной для ударной ионизации атомов газа. Количество ионов лавинообразно возрастает.

В однородном электрическом поле это приводит к возникновению дугового разряда между электродами.

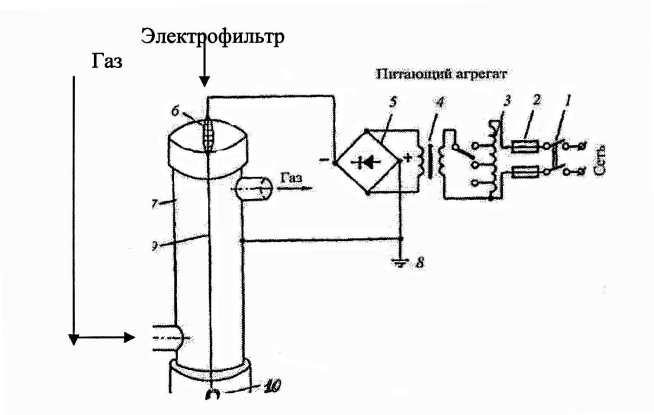


Рис. 57. Принцип действия электрофильтра:
1 – рубильник; 2 – предохранитель; 3 – регулятор напряжения; 4 – повышающий трансформатор; 5 – выпрямитель; 6 – изолятор; 7 – осадительный электрод; 8 – заземление; 9 – коронирующий электрод; 10 – груз

Электрическое поле в электрофильтре имеет максимальную напряженность у поверхности центрального электрода, и условия для ударной ионизации атомов газа создаются лишь в этой области. Явление ионизации газа в неоднородном электрическом поле называется коронным разрядом, который проявляется возникновением свечения вокруг центрального электрода, легким потрескиванием и появлением характерного запаха озона и оксидов азота, если разряд происходит в воздухе. Электрод, возле которого возникает коронный разряд, называют коронирующим, а второй электрод – осадительным.

Частицы пыли, находящиеся в области коронного разряда, получают электрический заряд. Обычно коронирующий электрод находится под отрицательным потенциалом 40–60 кВ, и частицы пыли получают отрицательный заряд. В электрическом поле на отрицательно заряженные частицы действует сила, направленная к осади-

тельному электроду. Частицы пыли движутся под действием этой силы и осаждаются на поверхности осадительного электрода.

Величину напряженности поля, при которой возникает коронный разряд, называют критической напряженностью. При большей напряженности поля область короны увеличивается, достигая осадительного электрода. При этом возникает искровой или дуговой разряд между электродами, и работа электрофильтра нарушается. Питающий агрегат электрофильтра должен помимо получения высокого (до 100 кВ) напряжения обеспечивать автоматическое поддержание критической напряженности поля.

Электрофильтры классифицируются:

- по направлению потока газов (горизонтальные и вертикальные);
- по форме осадительных электродов (трубчатые и пластинчатые);
- по числу последовательно расположенных электрических полей (одно- и многопольные);
- по числу параллельно работающих секций (одно- и многосекционные);
- по состоянию улавливаемой пыли (сухие, когда очистка от пыли осуществляется при температуре выше точки росы газа, и мокрые, когда пыль улавливается во влажном виде).

Корпус электрофильтра выполняют из листовой стали, бетона, кирпича, листового свинца и других материалов в зависимости от температуры газов и их агрессивности. В нижней части корпус имеет бункеры для сбора уловленной пыли. Внутреннее пространство корпуса разделено на секции по числу полей.

В корпусе фильтра размещают систему осадительных и коронирующих электродов. Осадительные электроды представляют собой трубу круглого или шестигранного сечения (в трубчатых электрофильтрах) либо пластины, выполненные из листового металла, профилированного листа или панелей, образованных прутками металла. Осадительные электроды могут быть изготовлены из углеродистой стали, свинца, титана или винипласта (в мокрых электрофильтрах). Коронирующие электроды представляют собой проволоку, натянутую по оси трубчатых осадительных электродов или параллельно поверхности пластинчатых осадительных электродов. Для повышения напряженности поля вблизи коронирующего электрода и облегчения

возникновения коронного разряда эти электроды выполняют из колючей проволоки и проволоки четырехгранного сечения.

Для удаления осажденной пыли осадительные электроды сухих электрофильтров периодически встряхивают с помощью специального механизма. Частота встряхивания зависит от условий работы электрофильтра: начальной запыленности газа, его скорости и др. В мокрых электрофильтрах уловленную пыль удаляют промывкой.

Для питания электрофильтров используют повысительно-выпрямительные электроагрегаты, обеспечивающие получение постоянного тока напряжением до 100 кВ при токе 400–1600 мА. Питающие агрегаты позволяют поддерживать на электродах фильтра оптимальное напряжение для коронного разряда.

5.2.2. Переработка и обезвреживание отходящих газов

На предприятиях цветной металлургии образуется значительное количество отходящих газов, содержащих оксиды серы, азота, фтор, хлор, сероводород. Утилизация этих газов перед выбросом в атмосферу актуальна с позиций комплексного использования сырья и защиты воздушного бассейна от загрязнения.

Законодательством предусмотрена санитарная охрана атмосферного воздуха, направленная на обеспечение необходимой чистоты окружающей среды на уровне, безопасном для жизни и здоровья человека. Установлены научно обоснованные санитарные нормы.

Предельно допустимые концентрации вредных газообразных веществ в воздухе населенных мест (максимальная разовая $C_{мр}$ и среднесуточная $C_{сс}$), а также в воздухе рабочей зоны ($C_{рз}$) в мг/м^3 приведены в табл. 14.

Наиболее эффективным средством борьбы с газообразными выбросами является их очистка. Однако, как показала практика, значительные сокращения выбросов могут быть достигнуты непосредственно в технологических процессах.

Таблица 14

ПДК вредных газообразных веществ в воздухе

Газы	$C_{мр}$	$C_{сс}$	$C_{рз}$
Оксид углерода (CO)	5,0	3,0	20,0
Оксид азота ($N0_x$)	0,085	0,085	5,0
Диоксид серы ($S0_2$)	0,5	0,05	10,0
Хлор ($C1_2$)	0,1	0,03	0,1
Хлористый водород (HC1)	0,02	0,02	5,0
Фтористые соединения	0,02	0,005	-
Сероводород (H_2S)	0,008	0,008	-

Одной из важных задач является использование металлургических серосодержащих газов, особенно на предприятиях, перерабатывающих медное, никелевое, свинцовое и цинковое сырье. Наиболее трудной проблемой является переработка больших объемов газов с низким содержанием оксидов серы (<3,5 % $S0_2$), поскольку их использование для производства серной кислоты или химических продуктов технически сложно и экономически нецелесообразно.

Утилизацию серосодержащих газов осуществляют следующим образом:

- совершенствование технологии металлургического производства, применение кислорода, строительство газоохлаждающих сооружений (котлов-утилизаторов, испарительного охлаждения), реконструкция газоотводящих систем, организация циркуляции газов и т. д.;

- модернизация действующих сернокислотных производств с применением двойного контактирования и промежуточной абсорбции газов;

-организация производства элементной серы из газов, содержащих более 10 % SO_2 в районах, где затруднена реализация серной кислоты;

- обогащение слабоконцентрированных газов за счет их смешивания с более концентрированными или сжигания в них элементной серы;

- организация санитарной очистки газов.

Производство серной кислоты

Основным методом утилизации серосодержащих газов (3,5– 4,0 % $S0_2$) на предприятиях цветной металлургии является производство из них серной кислоты. Контактная схема предусматривает каталитическое окисление SO_2 до SO_3 с последующим присоединением воды.

Используют ванадиевые катализаторы типа БАВ (барий алюмованадиевый) и СВД (сульфованадиевый на диатомите), содержащие 6–8 % V_20_5 и работающих при 710–870 К.

Диоксид серы в газовой смеси восстанавливает ион ванадия (V) до иона V(IV), а кислород, находящийся в газовой смеси, вновь окисляет последний до иона V(V):

$$2V^{5+} + O^{2}- + SO_2 = 2V^{4+} + SO_3\,, \qquad (73)$$

$$1/2O_2 + 2V^{4+} = 2V^{5+} + O^{2}-\,. \qquad (74)$$

Газы должны быть тщательно очищены от пыли и вредных примесей (тумана серной кислоты, соединений мышьяка, селена, фтора, ртути и др.), которые являются «ядами» для катализатора и снижают качество товарной серной кислоты.

Технологические газы имеют температуру до 620 К и содержат до 30–50 мг/м^3 пыли. Пыль осаждают в сухих электрофильтрах, проводят несколько стадий промывки газов растворами серной кислоты. Осаждение тумана и паров осуществляется в мокрых электрофильтрах, затем следуют увлажнение газа и повторная очистка в мокрых электрофильтрах.

От As_2O_3, SeO, HF и SiF_4 газы очищают промывкой растворами серной кислоты. Из промывных растворов и конденсата мокрых электрофильтров примеси осаждаются чаще всего за счет снижения

их растворимости при охлаждении либо за счет изменения концентрации промывной кислоты. Селен из растворов может быть также осажден за счет восстановления SeO_2 до Se° диоксидом серы. Возможен вывод из промывных растворов соединений мышьяка и фтора химическим путем:

$$As_2O_3 + 2H_2S = As_2S_3\downarrow + 3H_2O, \quad (75)$$

$$K_2SO_4 + H_2SiF_6 = K_2SiF_6\downarrow + H_2SO_4. \quad (76)$$

В газах, получаемых при переработке полиметаллических руд, возможно содержание Hg до 0,015 %. Необходимость удаления ртути обусловлена только требованиями к качеству товарной серной кислоты. Очистку проводят после сухих электрофильтров, промывая газы раствором $HgC1_2$:

$$Hg + HgC1_2 = Hg_2C1_2\downarrow. \quad (77)$$

Осадок Hg_2C1_2 окисляют хлором, получая оборотный хлорид ртути (II), часть которого поступает на извлечение металлической ртути.

Реакция окисления SO_2 до SO_3 экзотермическая. Количество выделяемого тепла зависит от концентрации компонентов газовой смеси. При оптимальной концентрации SO_2 7,0–7,5 % выделяющегося тепла достаточно для того, чтобы подогревать газовый поток, непрерывно поступающий в контактный аппарат, до 700–720 К.

Катализатор полностью или частично заменяют каждые 3–5 лет.

Проконтактировавшая газовая смесь охлаждается в теплообменниках и холодильниках и поступает в абсорбционное отделение, где происходит поглощение SO_3 олеумом и концентрированной серной кислотой. После очистки от брызг серной кислоты газ выбрасывают в атмосферу. Контактный способ обеспечивает утилизацию не более 95–98 % SO_2, а отходящие газы чаще всего требуют санитарной очистки. Схемы с двойным контактированием и промежуточной абсорбцией SO_3 (ДК/ДА) обеспечивают степень окисления 99,5–99,7 %, а содержание SO_2 в отходящих газах – 0,02–0,05 %, что удовлетворяет санитарным нормам (рис. 58).

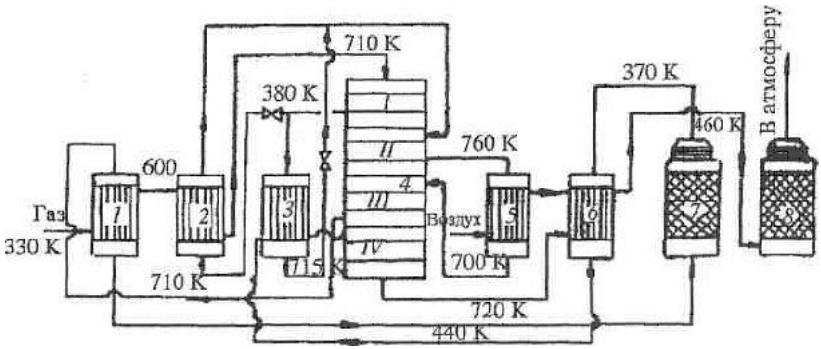


Рис. 58. Схема процесса с двойным контактированием и промежуточной абсорбцией (ДА/ДК):
I–IV – слои катализатора; 1–3, 5,6 – теплообменники; 4 – контактный аппарат; 7 – промежуточный абсорбер; 8 – конечный абсорбер

Процесс окисления диоксида серы на катализаторе проводят в две стадии, причем после первой стадии образовавшийся SO_3 поглощается в отдельном абсорбере. Это ведет к сдвигу равновесия при окислении и увеличению отношения O_2 к SO_2 в оставшемся газе, что обеспечивает значительный рост степени окисления газа по всей технологической схеме.

Получение элементной серы

Переработка газов с получением элементной серы представляет интерес как с точки зрения производства продукции, имеющей широкий спектр использования, так и в плане экологической безопасности транспортировки.

Сернистые газы можно восстанавливать до элементной серы с помощью различных восстановителей (природный газ, оксид углерода (II), сероводород) и катализаторов на основе оксида алюминия.

Аппаратура и требования подготовки газа к процессу восстановления, например метаном, аналогичны используемым при контактном окислении в производстве серной кислоты.

Восстановление протекает при 1090–1365 К согласно реакции

$$3CH_4 + 5SO_2 = 3CO_2 + 4H_2O + 2H_2S + 1{,}5S_2 \qquad (78)$$

в теплообменных насадочных башнях и реакторе с насадкой-катализатором. Затем газ пропускают через конденсатор. В результате извлекается около 40 % всей серы. После конденсатора газы направляются в двухступенчатую печь, где в присутствии катализатора SO_2 взаимодействует с сероводородом:

$$SO_2 + 2H_2S = 3S + 2H_2O. \qquad (79)$$

Газ, выходящий из последнего конденсатора, сжигают при температуре 750 К и выбрасывают в атмосферу. Состав сбросного газа, %*:* 0,7 SO_2; 0,5 H_2; 0,05 H_2S; 0,08 CO; остальное – углекислый газ, азот, кислород, пары воды.

Товарная сера содержит не менее 99,5 % S при содержании примесей не более, %: 0,00004 As_2O_3; 0,05 C; 0,05 H_2SO_4; 0,006 Cl^-, 0,1 золы.

Известны варианты производства серы за счет создания восстановительной атмосферы в аптейке печи при использовании жидкого (некоторые фракции нефти) или твердого (угольная пыль) восстановителя. Отходящие газы охлаждают, очищают от пыли, после чего сера конденсируется, а далее газ перерабатывают по схемам каталитического превращения промежуточных продуктов восстановления (COS, CS_2, H_2S) в элементную серу.

Из металлургических газов извлекают до 35–90 % S, однако отходящие газы не удовлетворяют санитарным нормам и требуют дальнейшего обезвреживания.

Санитарная очистка отходящих газов

В условиях цинкового производства очистка слабоконцентрированных сернистых газов может осуществляться отработанным цинковым электролитом, содержащим сульфат марганца, в присутствии которого растворенный кислород энергично окисляет SO_2 до SO_3, при этом достигается 80 % очистки газов от SO_2.

Поскольку получаемый раствор поступает на выщелачивание огарка, не требуется дополнительного расхода нейтрализатора. В этом случае необходимо поддержание баланса по серной кислоте в цикле производства цинка.

В качестве абсорбента SO_2 из газов может быть использована водная суспензия оксида цинка. Образующийся сульфит цинка окисляется кислородом воздуха до сульфата, который может быть выведен из технологической схемы в товарный продукт. Газ, содержащий до 0,1 % SO_2, может быть очищен до остаточной концентрации 0,01 %.

Наиболее распространен *известковый метод.* Его преимуществами являются простота технологической схемы, доступность реагентов, невысокие капитальные затраты, возможность переработки газов без предварительного охлаждения и тонкой очистки от пыли. Газ, предварительно очищенный от крупной пыли, поступает в скруббер, где орошается суспензией известняка:

$$SO_2 + CaCO_3 = CaSO_3\downarrow + CO_2. \qquad (80)$$

Осадок поступает в циркуляционный сборник или выводится из схемы и направляется в отвал. Маточные растворы возвращаются в сборник, куда поступает свежая известняковая суспензия. Очищенный от SO_2 газ выбрасывается из скруббера через каплеуловитель в атмосферу. Степень очистки газа достигает 85 %, и коэффициент использования известняка около 50 %. При применении в качестве сорбента $Ca(OH)_2$ степень очистки возрастает до 90 %, однако это более дорогой реагент.

Очистка газов может быть реализована циклически, когда основной реагент регенерируется, а уловленный SO_2 выделяется в концентрированном виде.

В основе *магнезитового метода* лежит связывание диоксида серы оксидом магния:

$$SO_2 + MgO = MgSO_3. \qquad (81)$$

Сульфит магния, взаимодействуя с диоксидом серы, образует бисульфит:

$$MgSO_3 + SO_2 + H_2O = Mg(HSO_3)_2, \qquad (82)$$

и далее возможна реакция

$$Mg(HSO_3)_2 + MgO = 2MgSO_3 + H_2O. \quad (83)$$

Под действием кислорода происходит частичное образование сульфата, однако в присутствии ингибитора (парафенилендиамина) образование сульфата можно ограничить.

Сульфит магния выпадает в виде кристаллов, которые выводят из суспензии, их сушат, прокаливают при 1070–1170 К, регенерируя оксид магния:

$$MgSO_3 = MgO + SO_2. \quad (84)$$

Газ, содержащий 18–19 % SO_2, направляют на получение серной кислоты или элементной серы.

Магнезитовый метод позволяет очищать газы, имеющие температуру 370–420 К, и отличается пониженной агрессивностью рабочих растворов. По экономическим показателям применение оксида магния в циклическом методе имеет преимущества перед использованием других нейтрализаторов (ZnO, CaO, NH_4OH).

Используемое при утилизации серосодержащих газов оборудование работает в весьма агрессивных средах. При выборе конструкционного материала (углеродистая сталь, легированные стали, чугуны, титан) для изготовления аппаратов и коммуникаций помимо коррозионной устойчивости руководствуются экономическими соображениями и доступностью материалов. Часто металлические поверхности дополнительно защищают внутренней футеровкой.

Очистка газов от хлористого водорода. Простейшим способом улавливания HC1 является промывка газов водой с получением соляной кислоты. При высоком содержании HC1 в газах возможно получение товарной соляной кислоты (примерно 27 % HC1). Процесс сопровождается выделением значительного количества тепла.

Улавливание HC1 проводят в последовательно установленных скрубберах со сборными баками, внутри которых размещаются холодильники.

Очистку газов с малой концентрацией HC1 проводят в скрубберах суспензией извести. При наличии щелочных отходов целесообразно использовать их для орошения скрубберов.

Очистка газов от хлора. Хлор образуется при вскрытии сырья редких металлов в хлораторах, при электролизе хлоридных расплавов, осаждении кобальта из растворов. Наиболее распространенным способом очистки газов от хлора является промывка их в скрубберах с суспензиями гидроксида кальция или магния:

$$2Cl_2 + 2Ca(OH)_2 = Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2H_2O. \qquad (85)$$

Полученные растворы $Ca(OCl)_2$ и $Mg(OCl)_2$ перед сбросом в отвал обрабатывают соляной кислотой или нагревают с катализатором (соли никеля или меди).

В производстве кобальта санитарную очистку отходящих газов осуществляют растворами NaOH или Na_2CO_3. Получаемые растворы гипохлорита натрия возвращают в технологический цикл.

Очистка газов от фтористого и кремнефтористого водорода. Эти соединения выделяются на криолитовых заводах и могут служить для производства плавиковой кислоты и фтористого натрия. При получении плавиковой кислоты используют противоток в каскаде из 4–5 скрубберов с охлаждаемыми сборными баками. Все элементы установок выполнены из кислотоупорных материалов. Более полной очистки достигают при промывке газов раствором соды. Получаемые растворы можно использовать в производстве криолита.

Аналогичные системы используют и при улавливании кремнефтористоводородной кислоты.

Очистка газов от сероводорода. Обычно количество этих газов и концентрация H_2S в них невелики. Для санитарной очистки газ промывают в скрубберах содовым раствором (25–30 г/дм^3 Na_2CO_3).

Очистка газов от оксидов азота. Наиболее простым способом очистки газов от NO_x является их промывка в скрубберах водными растворами щелочей. Известно термическое разложение оксидов азота с выделением N_2 и O_2, например, в плазматроне в присутствии восстановителей при температурах около 1210 К. Наиболее перспективным представляется селективное восстановление оксидов азота аммиаком при 520–570 К в присутствии ванадиевого катализатора (V_2O_5). Достигаемая степень очистки составляет 85–90 %.

Гидрометаллургические способы переработки сырья, содержащего цветные металлы, где в качестве окислителя используется азотная кислота (получение азотнокислых солей, выщелачивание сульфидных материалов, приготовление электролита в аффинаже серебра и пр.), сопряжены с выделением токсичных оксидов азота. Образующаяся газовая фаза характеризуется высоким содержанием продуктов восстановления нитрат-иона и относительно небольшим объемом, что позволяет реализовать вариант химического подавления выделения оксидов азота по следующим суммарным реакциям:

$$6NO_2 + 3H_2O = 4HNO_3 + 2NO + H_2O, \quad (86)$$

$$2NO + 3NH_4NO_3 = 3N_2 + 2HNO_3 + 5H_2O. \quad (87)$$

Процесс реализуется при давлении выделяющейся газовой фазы менее 0,05 МПа и температуре 360–380 К.

5.2.3. Переработка редкометалльных пылей

Одним из продуктов пирометаллургической переработки сырья являются запыленные газы. Содержание и состав пылей определяются типом обрабатываемого сырья и параметрами операции (температура, окислительно-восстановительные условия, удельный расход реакционного газа). Запыленные газы подвергают очистке с целью сокращения потерь ценных элементов и загрязнения окружающей среды. Грубая пыль, уловленная в газоходах, котлах-утилизаторах, пылевых камерах, циклонах, мало отличается по составу от обрабатываемого сырья, и ее, как правило, возвращают на приготовление шихты.

Особый интерес представляют тонкие пыли, образующиеся при переработке полиметаллических материалов (пироселекция медного вторсырья, фьюмингование свинцово-цинковистых и оловянных шлаков, вельцевание цинксодержащих кеков, электротермическая обработка шлаков) и улавливаемые электрофильтрами, рукавными фильтрами.

В этих пылях концентрируются возгоняемые элементы (цинк, свинец, кадмий, индий, германий, рений и др.). Особенностями их

являются сложные химический (табл. 15) и фазовый составы, представленные простыми и сложными оксидами, сульфидами, металлической фазой; а также высокая дисперсность, наличие токсичных и агрессивных элементов (хлора, фтора, ртути, мышьяка). Многие тонкие пыли являются сырьем для извлечения редких элементов.

Комплексная переработка пыли предполагает использование самостоятельной технологии (электротермической, гидрометаллургической).

При электротермической обработке получают металлический цинк (98 % Zn) и свинец (98 % Pb); невысокая чистота металлов, повышенный выход оборотных материалов, заметный расход электроэнергии (до 4,5–4,8 тыс. кВт-ч/т шихты) – все это относится к недостаткам способа.

Таблица 15

Состав тонких пылей, %

Процесс	Zn	Pb	Cd	As	Sb	S
1. Шахтная плавка свинцового агломерата	12–20	55–65	1,0–2,0	7–15	0,2	3–5
2. Фьюмингование свинцовых шлаков	53–60	10–20	0,01	0,3–1,0	0,1–0,2	2–4
3. Вельцевание цинковых кеков	60–70	5–15	0,5–1,0	–	–	–
4. Конвертирование медных штейнов	9–13	40–45	0,2–0,4	0,7–2,0	0,1	7–9
5. Фьюмингование оловянных шлаков	20–25	23–25	–	0,5–1,0	12	2–3

Гидрометаллургическая технология включает следующие стадии: «вскрытие (выщелачивание) – очистка раствора – селективное извлечение металлов или их соединений». Иногда используют предварительную подготовку пыли:

- обогащение пирометаллургическим способом (вельцевание, пироселекция, электротермия); выход получаемых возгонов значительно сокращается, а содержание в них цинка, свинца, кадмия, редких элементов возрастает в 3,0–3,5 раза;

- грануляция и прокалка при 920–970 К для удаления хлора, фтора и увеличения выхода растворимых форм металлов; фтор достаточно полно удаляют отмывкой раствором соды.

В зависимости от фазового состава тонких пылей используют разнообразные приемы вскрытия сырья, обеспечивающие селективность и полноту извлечения ценных элементов:

- сернокислотное двухстадийное противоточное выщелачивание при переработке высокоцинковистых пылей;
- щелочное выщелачивание для отделения мышьяка (NaOH, NH_3), сурьмы Na_2S), рения (NaOH);
- сульфатизацию, автоклавное выщелачивание – для обработки пылей с повышенным содержанием труднорастворимых соединений металлов (сульфидов, сложных оксидов и др.);
- электрохимическое выщелачивание – при переработке пылей с большим содержанием свинца.

Наибольшее значение имеет технология переработки высокоцинковистых пылей, основанная на использовании сернокислых растворов и во многом аналогичная технологии переработки цинкового огарка.

Цинк, медь, редкие металлы (In, T1, Ge, Cd) на 85–95 % переходят в раствор. Свинец, олово, сурьма, висмут, селен, теллур, основная часть мышьяка, железа концентрируются в кеке. Выход его зависит от состава пылей и обычно в 3–4 раза меньше их массы. В кеке содержится, %: 50–60 Pb, 0,2–0,4 Sn, 2–6 Sb, 0,3–0,4 Cd, до 1,0 Cu, Fe, SrO_2, 3–6 As. Поскольку основным компонентом кека является свинец, его чаще всего направляют на свинцовые заводы. Возможна самостоятельная комплексная переработка свинцовых кеков, обеспечивающая получение свинца, сплавов (баббиты, припой) химических соединений.

При повышенном содержании силикатов в пылях в ходе их выщелачивания образуется гелиевая фаза кремниевой кислоты, которая осложняет отстаивание и фильтрацию пульп. Для ускорения отстаивания оптимизируют конечную кислотность, вводят флокулянты (например, 0,3–1,5 кг полиакриламида на 1 т цинка).

Типичный состав раствора, г/дм^3: 70–90 Zn, 1,3–3,0 Cd, 1–3 Cu, по 0,5–1,5 Fe, As.

Для извлечения сопутствующих элементов и очистки раствора чаще всего используют:

- нейтрализацию и окисление (pH = 4–5,0, 340–350 К, окислитель – воздух или пиролюзит);
- цементацию (310–320 К, 1,0 ч, pH = 5,0, цинковая пыль крупностью 150 мкм) для осаждения меди, кадмия;
- химическое осаждение (таннин или дубовый экстракт, 300 К, 4–7 г/дм^3 H_2SO_4, 90–100 кг/кг Me) – для осаждения германия при его количествах более 20 мг/дм^3;
- сорбцию на древесном угле для удаления органических соединений; очистку от хлора проводят при 320 К, pH–1,0, порошком меди в течение 5–6 ч;
- извлечение рения сорбцией на активированном угле, сильноосновных анионитах или экстракцией с последующей десорбцией (или реэкстракцией) аммиаком и получением перрената аммония;
- извлечение индия и германия экстракцией Д2ЭГФК в керосине из растворов, содержащих до 100 г/дм^3 H_2SO_4.

Цинк осаждают в форме карбоната (350 К, 1,0 ч, pH = 7,7–7,9, 300 г/дм^3 соды); затем его прокаливают, получая продукт для нужд лакокрасочной промышленности. При выпарке растворов в печи КС (510–530 К в слое, $[Zn]_0$ = 100–120 г/дм^3, расход воздуха – 1000 м^3/(м^3 пода·ч), тепловая нагрузка циклонной топки – 18,5х10^6 кДж/(м^3·ч)) получают одноводный цинковый купорос.

Гидрометаллургические технологии, несмотря на громоздкость и большую энергоемкость, обеспечивают комплексное использование сырья с получением одноименных товарных продуктов, что определяет их особую перспективность. Эффективное использование пылей остается одной из проблем в совершенствовании технологии переработки полиметаллического сырья.

5.2.4. Переработка электролитных шламов

Выход, свойства, состав шламов зависят от состава перерабатываемых анодов, условий электролиза и колеблются в широких пределах, %: 15–35 Cu, 3–12 Se, 0,5–4 Te, 6–20 Ni, 2–15 Pb, 0,5–5,0 As, 4–10 Sb, 1–4 Sn, 4–24 Ag, 0,5–1,8 Au. Плотность шламов 4,9–6,2 г/см^3, содержание фракции 100 мкм достигает 88–97 %. Шлам представлен

нерастворимыми оксидами и солями (NiOMeO, $PbSO_4$, SnO_2nH_2O, CuC1, AgC1) селенидами (Ag_2Se, CuAgSe), теллуридами (Ag_2Te, CuTe, Au_2Te), сложными соединениями типа $3Cu_2O4NiOSb_2O_3$, $3PbOAs_2O_5$, $nPbOSb_2O_5$. Шламы от электролиза вторичной меди отличаются значительно меньшим содержанием благородных металлов, селена, теллура. Как правило, шламы подвергают обезмеживанию:

- обработке в аэрированных сернокислых растворах при 350–360 К. Эту операцию проводят в аппаратах с турбинным перемешивающим устройством;

- предварительной сушке шлама на воздухе при 400–420 К, что ускоряет обезмеживание в 5–7 раз.

Более интенсивным методом является сульфатизирующая разварка: шлам обрабатывают 70 % H_2SO_4 при 410–420 К в течение 6–8 ч и затем проводят водное выщелачивание; в результате более 90 % Cu и Ni переходит в раствор. Растворы после обезмеживания шлама направляют в цикл электролиза или на получение медного и никелевого купороса.

Весьма перспективен вариант автоклавного обезмеживания медеэлектролитных шламов, который осуществляется: 390–480 К и давлении кислорода 0,3–0,5 МПа. Повышенные температуры или длительность операции до 6–8 ч используют при обработке шламов с большим (8–15 %) содержанием никеля с целью вскрытия труднорастворимых сложных оксидов. Через 2–4 ч в раствор извлекается до 97–99 % Cu и 90–95 % Ni, однако при этом заметная часть теллура до 50–70 % и частично серебро переходят в раствор, что предопределяет отдельные операции по осаждению этих элементов.

Обезмеженный шлам (1–3 % Cu) подсушивают (W = 12 %), смешивают с реагентами, оборотной пылью, гранулируют, обрабатывают в шахтной печи при 920–970 К, используя подогретый воздух. Возгоны, содержащие SeO_2, улавливаются щелочным раствором в аппаратах эжекционно-пенного типа. Получаемый раствор селенита натрия обрабатывают алюминием и осаждают селен; для более полного его извлечения проводят аэрацию раствора и разрушают селениды. Осадок аморфного селена шихтуют с 10–15 % селитры и плавят при 470–520 К на металл.

Остаток от выщелачивания селена переплавляют с получением серебряно-золотого сплава 86–92 % Ag, 8–9 Au и содовых теллури-

стых шлаков. Последние дробят, выщелачивают при 350–360 К, осаждают из раствора цветные металлы сульфидом натрия из осветленного раствора (г/дм^3, 40–60 Te, 8–5 Se, 30-40 NaOH), электрохимически осаждают теллур при плотности тока 200 700 А/м^2, температуре 290–300 К, скорости циркуляции раствора 70–85 дм^3/мин. Получают концентрат, содержащий 90–95 % Te и 1–2 % Se. Этот продукт растворяют в 12 %-ном растворе щелочи; теллур осаждают алюминиевым порошком по схеме, аналогичной селеновой ветви. Осадок промывают водой, растворами щелочи, кислоты, сушат и переплавляют на металлический теллур.

Аффинаж сплава проводят по хлорному или электролитическому методам. В первом случае расплав при 1420 К обрабатывают хлором в течение 1–3 ч. Неблагородные металлы и серебро образуют легковесную хлоридную фазу или возгоняются, а золото остается в донном продукте (получают золото не выше 996-й пробы). Для извлечения серебра хлоридную фазу обрабатывают 1–2 суток раствором серной кислоты при 360–370 К в присутствии железа. После переплавки получают серебро 994– 996-й пробы. Хлорный аффинаж является дешевым способом, однако при этом используется токсичный реагент, получают металлы невысокой чистоты, теряется часть серебра с золотом.

Наиболее совершенным способом аффинажа считается электролиз. Отливают аноды массой 15–20 кг, готовят раствор нитрата серебра (150 г/дм^3 Ag, pH = 1,0). Аноды помещают в чехол-диафрагму, катоды изготавливают из титановой пластины.

Электролиз проводят при 300–310 К, плотности тока 300–600 А/м^2, интенсивном перемешивании электролита.

Коэффициент использования тока составляет 94–96 %, напряжение на ванне 0,7–2,5 В, расход электроэнергии 300–600 кВт-ч/т серебра. Катодный осадок промывают 2–3 %-ной HNO_3, горячей водой, сушат, плавят, получая серебро пробы 999,7–999,9.

В анодном шламе содержание золота достигает 50–80 %.

Шлам обрабатывают последовательно азотной кислотой, смесью 10 %-ного раствора гипохлорита и перманганата калия, концентрированной соляной кислотой. Остаток плавят и отливают аноды

массой 2–7 кг. Катоды – золотой лист толщиной 0,1–0,25 мм. В электролите содержится 100–200 г/дм^3 Au.

Электролиз ведут в фарфоровых ваннах при 320–330 К, плотности тока 800–1500 А/м^2, напряжении 1 В; катоды разгружают 3–4 раза в сутки, их промывают горячей водой, соляной кислотой, затем опять водой; высушенные катоды плавят в индукционной печи, чистота получаемого золота пробы 999,8–999,9.

Анодный шлам отмывают от электролита, отделяют скрап, который возвращают на плавку анодов. Остаток направляют на селективное извлечение платиновых металлов с использованием сорбции. Технологии переработки обезмеженного шлама отличаются сложностью и громоздкостью, повышенными газо- и пылевыделениями, большими потоками оборотных материалов. Перспективны автоклавные сернокислотные щелочные технологии. На зарубежных предприятиях сохраняет значение способ осаждения селена из щелочных растворов с помощью диоксида серы как более дешевый и селективный, хотя экономически менее выдержанный процесс.

Для отгонки селена, плавки на золото-серебряный сплав используют вращающийся конвертор с верхним дутьем, куда одновременно подгружают и лом драгоценных металлов.

Иногда теллур осаждают в форме теллурида меди (I), что является товарным продуктом.

Уделяют внимание попутному извлечению других ценных элементов (сурьмы, висмута, олова, свинца), что позволит повысить комплексность использования сырья и рентабельность технологии.

5.2.5. Переработка шлаков

На предприятиях цветной металлургии ежесуточно перерабатывают тысячи тонн руды, концентратов, вторичного сырья, при этом получают отвальные и оборотные шлаки в количествах, близких к массе перерабатываемого сырья. При отражательной плавке медных и медно-цинковых концентратов выход шлаков составляет 70–80 %, при электроплавке – около 55 %, при шахтной плавке окисленных никелевых руд 95–100 % от массы переработанной шихты. Только при плавке свинцовых концентратов выход шлаков

не превышает 30–40 % от массы агломерата, но эти шлаки содержат 15–22 % оксида цинка, 2–3 % свинца, до 1 % меди.

В отвалах свинцовых заводов Казахстана насчитывается более 10 млн. т шлаков, содержащих в среднем, %: 8,7 Zn, 0,65 Cu, 1,45 Pb, 28 Fe. Это соответствует 900 тыс. т цинка, 70 тыс. т меди, 150 тыс. т свинца, 3 млн. т железа. В шлаках практически всегда присутствуют благородные, платиновые редкие металлы.

Отсюда следует, что шлаки медных и свинцовых заводов, находящиеся в отвалах и практически не используемые, нельзя считать отвальными, так как содержание в них цветных металлов такое же или значительно больше, чем в добываемых рудах. В настоящее время к промышленным относят медные руды, содержащие 0,4–0,5 % Cu, свинцово-цинковые с 0,7 % Pb и 1,5 % Zn, железные, содержащие 20 % Fe. С непрерывным совершенствованием обогащения руд эти пределы снижаются.

Разработанные и реализованные на предприятиях технологии комплексной переработки шлаков дают возможность получать дополнительные тысячи тонн меди, цинка, свинца, олова, сотен тысяч тонн стали, а также значительных количеств редких и благородных металлов. При переработке шлаков после извлечения из них цветных металлов и железа будут получаться конечные известково-силикатные шлаки, которые являются хорошим сырьем для производства шлаковаты, литых шлаковых изделий, цемента, удобрений.

По химическому составу шлаки могут быть условно разделены на 4 группы:

1. Шлаки свинцовой и оловянной плавок, некоторые шлаки медной плавки, содержащие летучие компоненты (цинк, свинец, олово) в таких количествах, что извлечение их экономически выгодно без полной комплексной переработки и извлечения всех ценных компонентов.

2. Шлаки медной плавки, содержащие менее 5 % цинка и свинца, с небольшой концентрацией меди и высокой – железа. Переработка этих шлаков целесообразна при извлечении цветных металлов, железа, силикатной составляющей.

3. Никелевые шлаки и часть медных, в которых небольшое содержание цветных металлов и железа, что делает их извлечение нерациональным. В связи с этим возможна прямая перера-

ботка данных шлаков на строительные материалы.

4. Шлаки и съемы от плавки вторичного сырья, литья цветных металлов и сплавов на обрабатывающих и машиностроительных заводах, характеризующиеся высоким (20–70 %) содержанием цветных металлов. Их использование всегда экономически обоснованно.

Известно большое количество способов извлечения цветных металлов из шлаков. Их можно разделить на две группы: возгоночные процессы, пригодные для извлечения летучих металлов или летучих соединений металлов (свинец, цинк, кадмий, олово), и способы, применяемые для извлечения металлов с высокой температурой кипения (медь, никель, кобальт).

Выделение из шлака цинка и других летучих компонентов (табл. 16) связано с вытеснением оксида цинка из силикатов, ферритов и шпинелей более основным оксидом – оксидом кальция – и с последующим восстановлением свободного оксида восстановителем:

$$2ZnO{\cdot}SiO_2+CaO+CO=2Zn+CaO{\cdot}SiO_2+CO_2. \quad (88)$$

Образующееся металлическое железо также способствует более полной отгонке цинка:

$$ZnO{\cdot}Fe_2O_3+Fe+CO=Zn+3FeO+CO. \quad (89)$$

Таблица 16

Летучесть металлов и их соединений

Металлы и их соединения	Температура кипения, К	Температура начала улетучивания, К
Цинк	1179	823
Сернистый цинк	2070–2170	1453
Оксид цинка	–	1473
Свинец	1798	1173
Оксид свинца (II)	1745	1023–1073
Сульфид свинца	1358	1073
Олово	2703	Выше 1670
Сульфид олова (II)	1503	1273
Оксид олова (II)	1623	1273

$$ZnO+Fe=Zn+FeO, \quad (90)$$
$$ZnS+Fe=Zn+FeS. \quad (91)$$

Выделение из шлаков меди, никеля, кобальта, благородных металлов связано с необходимостью коагуляции мелких включений сульфидов в более крупные агрегаты, а также сульфидированием оксидов меди, никеля, кобальта. Осаждение диспергированных в шлаковом расплаве сульфидов идет в основном за счет восстановленного железа и сернистого железа.

С повышением температуры ускоряются возгоночные процессы, достигается наибольшая полнота разрушения магнетита, повышается жидкотекучесть расплава, улучшаются условия коагуляции взвешенных включений ценных металлов, растет скорость их осаждения и перехода в донную фазу.

Таким образом, для комплексной переработки шлаков необходимо использовать аппараты, которые бы обеспечивали сочетание возгоночных, восстановительных процессов с процессами плавления, сульфидирования и отстаивания расплавов.

В большей степени этим требованиям отвечают электропечи.

Электротермия шлаков

Электротермической переработке можно подвергать твердые и жидкие шлаки.

На предприятиях осуществляют обеднение в электропечах конвертерных шлаков никелевого и медно-никелевого производства. Их усредненный состав, %: до 3 Ni; до 2,5 Cu, 0,15–0,7 Co, 45–50 Fe, 20–28 SiO_2, 3–4 $A1_2O_3$, 1–2 MgO, 1,5–3 S. Вследствие высокого содержания железа эти шлаки характеризуются повышенной плотностью (4 г/см^3), они легкоплавки и при температуре выше 1370 К достаточно жидкотекучи. Содержание магнетита в шлаках 10–30 %. Магнетит ухудшает свойства шлаков, увеличивает растворимость в них цветных металлов. Магнетит в шлаках может быть разрушен действием различных восстановителей: углерода, железа, кремния, сульфида железа.

Схема переработки конвертерного шлака никелевого производства показана на рис. 59. Конвертерный шлак заливают в электропечь, где выдерживают под слоем углеродистого восстановителя

при одновременном контакте с сульфидным расплавом. Последний либо заливают в печь в виде рудного штейна, либо он получается в ней в результате плавления загруженного сульфидизатора (пирита). Таким образом, сульфидная фаза является извлекающей для кобальта и других цветных металлов.

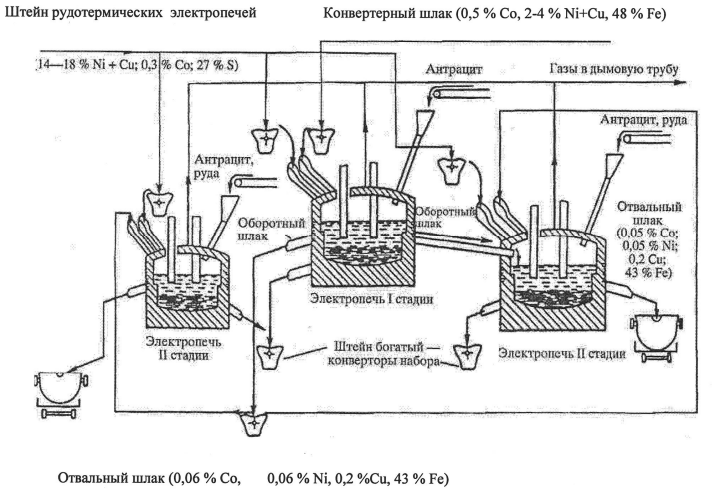


Рис. 59. Схема электропечного обеднения конвертерных шлаков

Для обеднения используют круглые трехэлектродные печи: площадью пода 12,6 м^2, диаметр электродов 600 мм, уровень расплава до 1500 мм, в том числе штейна до 400 мм. Удельная производительность – 6–8 т/(м^2-сут), расход электроэнергии – 320–370 кВт-ч/т шлака. В обедненном шлаке, %: 0,04–0,06 Ni, 0,05–0,06 Co.

Переработка жидких конвертерных шлаков, получаемых при продувке медно-никелевых штейнов, отличается от вышеописанной тем, что полученный при обеднении шлаков кобальтсодержащий штейн возвращают вновь в конвертер. Этим достигают максимального извлечения Co, Ni, Cu в медно-никелевый файнштейн.

В общем виде этот процесс состоит в следующем. Конвертерный шлак, получаемый при продувке медно-никелевых штейнов, ковшами заливают в электропечь и поддерживают постоянным его объем в печи. Для этого по мере выпуска обедненного шлака в печь добавляют небольшими порциями свежий исходный шлак. Под слой шлака заливают штейн рудной электроплавки или загружают твердые сульфидные материалы (чаще медно-никелевую руду).

На поверхность шлака загружают углеродистый восстановитель – коксовую мелочь или каменный уголь слоем 100–200 мм, количество которого поддерживают постоянным за счет подачи новых порций. Подвижный, скользящий контакт твердого углеродистого восстановителя с жидким шлаком в основном и обеспечивается конвективным движением расплава в электропечи от погруженных в него электродов.

Более эффективное извлечение из шлака кобальта, никеля, меди достигают при электропечном обеднении в две последовательные стадии – шлак, выпускаемый из печи первой стадии, заливают в печь второй стадии.

На первой стадии восстанавливается магнетит, и шлак отстаивается от взвешенных сульфидных частиц, что обеспечивает более эффективное протекание процесса обеднения на второй стадии. Первая стадия обеднения снижает содержание Co в шлаке от 0,40–0,55 до 0,25–0,32 %, Ni – от 0,6–0,8 до 0,22–0,30 %, Cu – 0,5–0,6 до 0,30–0,40 %; температура шлака при выпуске 1520–1570 К.

На второй стадии, где разогревают шлак до температур 1570–1620 К, идет более глубокое обеднение. Содержание никеля и кобальта в конечных шлаках измеряется сотыми долями процента: (0,04–0,05 % Ni, 0,06–0,07 % Co, 0,15–0,20 % Cr). При обеднении 1 т конвертерного шлака расходуют 300–400 кг рудного штейна, 35–50 кг коксовой мелочи, 350–400 кВт-ч электроэнергии. В обогащенный штейн (12–14 % Ni, 7–8,5 % Cu, 1,9–2,1 % Co) из конвертерного шлака извлекают 82–87 % Ni, 93–97 % Cu, 70–79 % Co).

Электротермический способ комплексной переработки шлаков медеплавильного производства состоит из нескольких стадий. На первой стадии из расплавленных цинксодержащих шлаков (0,3–0,5 % Cu, 2,6–4,0 % Zn) при температуре около 1670 К, добавке

3 % восстановителя и 10 % извести (от массы шлака) отгоняют летучие компоненты. В последующем в электропечь загружают 10 % сульфидизатора и таким образом в штейн извлекают медь и благородные металлы. После обеднения получают шлак (0,095 % Cu, 1,5 % Zn) и бедный (2–4 % Cu) штейн. Последний можно использовать для обеднения конвертерных шлаков в присутствии восстановителя.

На второй стадии обедненный шлак подвергают восстановительной плавке на чугун с расходом кокса 11–12 % и извести 25–30 % от массы шлака. В результате плавки получают чугун 0,25–0,35 % Cu, 0,8–1,2 % C и отвальный шлак, %: 0,03 Cu, 0,03 Zn, 5,9 Fe. Полученный шлак может быть использован для производства шлаковаты или цемента. Чугун направляют на рафинирование. Недостатки способа: получение бедного штейна (до 4 % Cu); большой расход электроэнергии, достигающий 1000–1500 кВт-ч/т твердого шлака; низкое качество получаемого чугуна.

Разработан электротермический способ обеднения шлаков с помощью карбида кальция. Процесс ведут с получением медножелезистого металлического сплава и отвального шлака (0,1 % Cu). Металлический сплав рекомендуется использовать в качестве износостойкого материала для изготовления шаров, стержней, броневплит мельниц, импеллеров и статоров флотомашин. Расход карбида кальция на восстановление оксидов железа составляет 16–18 % от массы шлака или 16 % кокса и 27 % известняка (из этих компонентов CaC_2 образуется непосредственно в электропечи), расход электроэнергии – 1300 кВт-ч/т шлака.

Из-за вышеуказанных недостатков ни один из способов электротермической переработки шлаков медеплавильного производства не нашел промышленной реализации.

Для переработки цинксодержащих шлаков (7–18 % Zn, 1– 3,0 % Pb, 0,6–1,1 % Cu) свинцовоплавильных заводов, помимо фьюмингования, используют электротермию и вельцевание.

Наиболее рационально такие шлаки перерабатывать в герметически закрытых электропечах. Это позволяет в одну стадию не только возгонять цинк из шлака, но и получать его в виде металлического.

В электропечь загружают предварительно высушенный твердый или заливают расплавленный шлак, подают кокс на поверхность ванны и осуществляют восстановительный процесс. Парогазовую смесь, содержащую цинк, направляют в конденсатор, где цинк из парообразного состояния переходит в жидкий металл. Его подвергают ликвационному разделению и рафинированию, затем разливают в чушки и отправляют потребителю.

Цинк, не сконденсировавшийся в металл, улавливают в виде цинковой пыли в пылеуловителях или осаждают на поверхности цинковой ванны конденсатора в виде дроссов, периодически удаляемых из конденсатора. Эти полупродукты являются оборотными. Электропечные газы, в которых содержание CO доходит до 90 %, являются токсичными и взрывоопасными. Их промывают в скруббере и используют как топливо в различных металлургических агрегатах. Такая высокая концентрация CO в газах необходима для максимального ускорения реакций восстановления оксидов и предотвращения окисления паров цинка, в частности диоксидом углерода:

$$Zn + CO_2 = ZnO + CO. \qquad (92)$$

Для переработки цинксодержащих шлаков используют прямоугольные 3- или 6-электродные печи, диаметр графитированных электродов – до 750 мм. Площадь пода печей – 30–150 м^2, мощность печного трансформатора – 3–10 МВА.

Необходимость проведения восстановительного процесса при температуре 1620–1670 К определяет жесткие требования к материалу стен. При плавке агрессивных, железистых, жидкотекучих шлаков доступные огнеупоры малоустойчивы, поэтому стены сооружают из охлаждаемых водой кессонов, что усложняет конструкцию печи.

К электропечи примыкает конденсатор разбрызгивающего типа. Конденсатор представляет собой прямоугольную стальную камеру, футерованную внутри огнеупорным кирпичом. Ванна конденсатора заполнена жидким цинком. По длинной стороне конденсатора через его свод в ванну опущены 2 или 3 импеллера, разбрызгивающие цинк. Температура цинка в ванне автоматически поддерживается около 820 К погруженными в нее холодильниками. Парогазовая смесь, по-

ступающая из электропечи в конденсатор, пронизывается обильным дождем из капель холодного жидкого цинка и быстро охлаждается. Это предотвращает окисление паров цинка оксидом углерода (II), и 90 % цинка конденсируется в жидкий металл, который по мере накопления выпускается в ликвационную печь. После ликвации получают цинк, содержащий, %: 96,7 Zn, 1,1 Pb, 0,15 Cd, 0,018 Fe.

Показатели электротермического процесса во многом определяются составом перерабатываемого шлака и степенью отгонки цинка из него.

При плавке твердого шлака, содержащего, %: 12,5 Zn, 1,6 Pb, 0,6 Cu, 23 Fe, 20 SiO_2, 20 CaO, 1,6 S, получены следующие технические показатели:

Производительность печи по шлаку, т/($м^2$-сут)…… 1,6
Расход электроэнергии, кВт-ч/т шлака ..... ……. 1200
Расход кокса, % к шлаку..... 2,5
Степень возгонки цинка, %..... 80
Извлечение свинца, % ……. 74
Содержание металлов в отвальном шлаке, %:
цинк..... ……. 2,5
свинец..... ……. 0,19
медь ..... ……. 0,36
Содержание металлов в штейне, %:
цинк..... …….. 1,4
свинец..... …….. 2,6
медь ..... ……..9,3

Достоинствами данной технологии переработки цинковистых шлаков являются:

- возможность получения в одну стадию готовых продуктов - металлического цинка и свинца, штейна и отвального шлака;
- отсутствие топочных газов, простота их очистки и использования;
- невысокий расход кокса;
- возможность полной механизации и автоматизации процесса.

К числу недостатков относятся относительно невысокая скорость возгонки цинка и, как следствие, низкая удельная производительность, неэкономичность при высокой стоимости эле-

ктроэнергии, получение цинка низкого качества, необходимость тщательной герметизации агрегата.

Электротермическая переработка шлаков, особенно цинксодержащих, в значительной степени может быть усовершенствована и интенсифицирована за счет использования природного газа (газоэлектротермия) или применения дутьевых пламенных агрегатов. При этом резко возрастает интенсивность перемешивания шлакового расплава, улучшается контакт шлака с восстановителем, возрастает скорость возгонки цинка и других летучих компонентов, создаются условия для коалесценции мелких капелек сульфидов и металлов.

Вельцевание шлаков

Процесс вельцевания основан на взаимодействии шлака с восстановителем. Осуществляют его в трубчатой вращающейся печи. Твердая шихта, перекатываясь по стенам печи, нагревается до температуры 1370–1470 К, при этом идет восстановление оксидов цинка, свинца, редких элементов. Пары металлов возгоняются и в пространстве над шихтой вновь окисляются в оксиды, которые уносятся газами в пылеуловительную систему.

Медь и благородные металлы, содержащиеся в шихте, не возгоняются и практически полностью остаются в твердом остатке – клинкере. При вельцевании происходит образование жидкого штейна и металлического расплава, преимущественно состоящего из свинца. Штейно-металлический расплав в основном собирается под слоем шихты у разгрузочного конца печи.

С повышением температуры растет скорость восстановления оксидов цинка, свинца, но при слишком высокой температуре (выше 1470 К) наблюдается спекание и частичное расплавление шихты, что приводит к большому настылеобразованию и расстройству процесса.

Из-за легкоплавкости шлаков для предотвращения спекания и образования жидкой фазы в шихту добавляют большое количество коксика (50–55 % от массы шихты), который при вельцевании служит теплоносителем, восстановителем, уплотнителем шихты и одновременно поглотителем расплава.

Максимум коксика расходуют при легкоплавкой шихте (шлаке), и в этом случае процесс в дополнительной подтопке не нужда-

ется. В случае недостатка теплоты в разгрузочном конце печи устанавливают мазутную или газовую горелку, и горячие топочные газы проходят через печь вместе с технологическими газами.

В состав шихты вельцевания входят цинксодержащие шлаки свинцовых и медных заводов, цинковые кеки, окисленная цинковая руда, другие отходы цинкового и свинцового производства. Переработку только одних шлаков практикуют редко.

Крупность металлсодержащих компонентов шихты не должна превышать 3–5 мм, а коксика – 15 мм.

Готовая шихта непрерывно загружается в печь, занимая около 15 % ее поперечного сечения. Длительность прохождения шихты через печь – 2,5–3,5 ч.

Для вельцевания используют вращающиеся трубчатые печи длиной 30–90 м, диаметром от 2 до 4,5 м, углом наклона к горизонту 3–5°, частотой вращения 0,75–1,0 мин$^{-1}$. Печь футерована огнеупорным кирпичом. Температура в разгрузочной части печи должна достигать 1470 К, а температура газов на выходе из печи – 770–870 К.

При переработке гранулированного шлака шахтной свинцовой плавки, содержащего, %: 9–13 Zn, 1,4–2,5 Pb, 0,7–1,0 Cu, в вельц-печи длиной 41 м расход коксика составил 42–45 % от массы шлака. В результате были получены возгоны, %: 62,5 Zn, 11 Pb, 0,08 Cd, 0,09 Cu, 2,40 C, 0,05 In, 0,001 Ge. Извлечение в возгоны цинка 93–97 %, свинца 90–92 %. Состав клинкера, %: 0,40–0,85 Zn, 0,05–0,10 Pb, 0,65 Cu, 16,2 C. Суммарный выход возгонов составляет 20–25 %, а клинкера – 85 % от массы шлака. Удельная производительность печи – 1,2–1,4 т/(м^3-сут).

Достоинства вельцевания: высокое извлечение цинка в возгоны, непрерывность процесса, простота его осуществления. К недостаткам относятся низкая производительность, большой расход кокса, трудности при эксплуатации печи из-за образования настылей, получение большого количества клинкера, переработка которого затруднена.

Введение в шихту вельцевания 10–15 % твердых шлаков и их совместная переработка с цинковыми кеками, пылями и другими цинксодержащими материалами являются технологически и экономически обоснованными.

Флотация шлаков

Флотацию используют на многих зарубежных и отечественных заводах для извлечения цветных металлов из конвертерных шлаков и шлаков автогенных процессов медеплавильного производства.

Суть флотации шлаков та же, что и флотационного обогащения руд – вскрыть дисперсные включения сульфидов цветных металлов за счет воздействия реагентов и воздуха, отделить их от шлакообразующих компонентов и получить соответствующий концентрат.

Для успешного проведения флотации шлака необходима его предварительная термическая подготовка – медленное охлаждение, цель которого получить более крупные зерна сульфидов и других соединений. Кристаллизацию шлаков осуществляют в прудках слоем 300–350 мм или в изложницах разливочных машин. В последнем случае на разливочной машине одновременно охлаждают и транспортируют шлак к флотационной установке.

Термически подготовленный шлак дробят в три стадии и в мельницах самоизмельчения доводят до крупности 95–98 % класса (0,05–0,07 мм), после чего флотируют с применением соответствующих реагентов.

При флотации конвертерных шлаков (3,0–3,5 % Cu) получают медный концентрат (20–30 % Cu) с извлечением в него 85–90 % меди и в хвосты 0,2–0,4 % Cu.

При флотации шлаков кислородно-факельной плавки получают медный концентрат и хвосты с содержанием меди 10,3–25,0 и 0,10–0,22 % соответственно. Извлечение меди в концентрат составляет 86–89,5, драгоценных металлов – 90–93 %.

Флотационный способ переработки конвертерных шлаков и шлаков автогенной плавки обеспечивает высокое извлечение меди и благородных металлов, но требует замедленного охлаждения больших объемов шлаков, его весьма тонкого измельчения. Кроме того, извлечение при флотации побочных металлов (цинка, никеля, кобальта) значительно ниже, чем меди. Менее удовлетворительные результаты дает флотация при переработке шлаков, получаемых при сильно окислительной автогенной плавке сульфидных медных кон-

центратов. Этим объясняется более широкое применение для шлаков взвешенной плавки электротермического способа обеднения.

Появление на обогатительных фабриках незагруженного дробильно-помольного и флотационного оборудования позволяет перерабатывать богатые шлаки медеплавильного производства в отдельной самостоятельной ветви или в смеси с рудой.

Определенные перспективы имеют гидрометаллургические способы переработки шлаков. Исследованы следующие их схемы: выщелачивание растворами серной кислоты, сульфата железа (III), автоклавное аммиачно-карбонатное и сернокислотное выщелачивание, бактериальное растворение. Извлечение меди в раствор колеблется в пределах 50–90 %, при этом растворы получают бедными – 1–5 г/дм^3 Cu, что усложняет их переработку.

Переработка шлаков вторичной цветной металлургии

Для выплавки сплавов на медной основе из вторичного сырья применяют отражательные и индукционные электрические печи. Несмотря на небольшой выход шлаков (3–10 % от массы шихты), высокое содержание в них свободных и ошлакованных металлов приводит к переходу значительных количеств цветных металлов в оборотные шлаки. Практически все шлаки с предприятий вторичной металлургии, заводов по обработке цветных металлов, машиностроительных заводов совместно с другим медьсодержащим вторсырьем перерабатывают восстановительной шахтной плавкой на черную медь. При этом извлекают не более 60 % цинка, теряют 45–50 % олова и значительное количество свинца. Достаточно полно в этом процессе извлекают медь (95–96 %).

В шлаках от производства сплавов из вторичного сырья содержание металлического сплава колеблется от 6,5–12 % (при получении бронз) до 15–35 % (при выплавке латуней). Среднее содержание в этих шлаках цветных металлов (в металлической и ошлакованной формах) следующее, %: 15–35 Cu, 10–40 Zn, 0,5–1,2 Pb, 0,1–1,1 Sn. Шлаки характеризуются небольшим содержанием железа (4–10 %), повышенным количеством оксида натрия (до 10–12 %), фтора (5–8 %), глинозема (до 22 %), что резко их отличает от обычных шлаков цветной металлургии.

Основная часть меди присутствует в шлаках в механически запутавшихся корольках металла и сплава – 70–80 % от общего содержания. Остальное количество меди представлено оксидами и в меньшей степени сульфидами.

Минералогические формы цинка более разнообразны, что объясняется повышенной концентрацией цинка в шлаках и присутствием его преимущественно в оксидном виде (68–85 %). Силикатные соединения цинка ($2ZnOSiO_2$, $2CaOZnOSiO_2$), наряду со стеклом, являются основной частью шлаков. В шлаках практически всегда содержится цинковая шпинель $ZnOA1_2O_3$.

До 80–85 % всего олова представлено металлической формой, находящейся в сплаве с медью. Свинец в шлаках приблизительно поровну распределен между металлической и оксидной составляющими.

Исследованиями и испытаниями показано, что наиболее рациональна отдельная, самостоятельная переработка бронзолатунных шлаков электро-термическим способом. Электроплавка шлаков с добавкой 5–6 % коксика и 8–10 % извести (или 15–20 % известняка) от массы шлаков позволяет получать отвальные шлаки с содержанием 0,15–0,35 % Cu, 2,0–3,5 % Zn, следы – свинца и олова.

Получаемый сплав, выход которого 15–30 % от массы шлаков, по составу соответствует черновым бронзам. Содержание в нем железа до 0,9 %. Для предотвращения загрязнения сплава железом следует ограничить отгонку цинка из шлака до 2,5–3,0 % (интенсивный переход железа в сплав происходит в том случае, когда остаточная концентрация цинка в шлаке составляет 1,5 % и менее).

Получающиеся возгоны содержат, %: 73–77 Zn, 0,15–0,25 Cu, 0,6–1,1 Pb, 0,07–0,11 Sn, 0,14–0,20 C1, 0,15 Fe и могут использоваться в различных отраслях промышленности.

При электротермической переработке бронзолатунных шлаков обеспечивается их обеднение до состояния отвальных в одну стадию. Нелетучие металлы переходят в сплав, который является одним из компонентов шихты при производстве товарных бронз.

По сравнению с плавкой шлаков в шахтных печах при электротермии значительно возрастает извлечение олова и свинца в сплав и переход цинка в возгоны. В сплав переходит, %: до 98 Cu,

87–90 Sn, 80–83 Pb и 6–10 Zn. Из шлаков отгоняется 82–88 % Zn, около 10 % Sn и до 20 % Pb. Расход электроэнергии составляет 1000–1100 кВт-ч/т твердого шлака.

Переработка оловосодержащих конвертерных шлаков в смеси со вторичными материалами, включающая восстановительную шахтную плавку и конвертирование черной бронзы, характеризуется недостаточно высоким извлечением цветных металлов в товарную продукцию. В этой технологии в черновую бронзу извлекают, %: 93 Cu, около 60–65 Sn, 60 Pb. Шлаки, образующиеся при выплавке черной бронзы (1–1,5 % Cu, 6–14 % Zn, 0,25–0,45 % Sn), требуют дополнительной доработки.

Более полное извлечение ценных составляющих из оловосодержащих конвертерных шлаков и вторичного медьсодержащего сырья обеспечивается при их электротермической переработке. В испытаниях использовали конвертерный шлак, %: 32,4 Cu; 3,49 Sn; 5,32 Zn; 4,54 Pb; 6,32 SiO_2; 0,7 CaO. Коллектором (извлекающей фазой) служили латунные отходы крупностью 2–4 мм (73 % Cu; 20,6 % Zn, 1,3 % Sn).

При электроплавке шлаков в смеси с коллектором соотношение 1:(0,7–1) соответственно при расходе коксика и кварца по 10 % от массы шихты достигается достаточно полное извлечение цветных металлов в продукты плавки. Извлечение меди из конвертерного шлака и коллектора в сплав 97,5–98,0 %, распределение олова между сплавом и вторичным шлаком 88,5–89,5 % и 2,2–2,9 % соответственно. В сплав и возгоны переходит 89–92 % цинка. Полученные сплавы содержат, %: 86–87 Cu; 2–4 Sn; 2,5–5 Zn; 0,5–1,2 Fe; 2–3 Pb и соответствуют черновым бронзам. Конечные (вторичные) шлаки являются отвальными, %: 0,3–0,4 Cu; 0,03–0,15 Sn; 1,8–2,0 Zn.

Расход электроэнергии при плавке твердых конвертерных шлаков и латунных материалов составляет 800–900 кВт-ч/т шихты. При электротермической доработке оловосодержащих конвертерных шлаков по сравнению с их плавкой в шахтной печи прямое извлечение олова в бронзу увеличивается на 15–20 %, меди на 5,0–5,5 %. Общее извлечение цинка в возгоны и бронзу возрастает на 20–25 %. Эффективность технологии может быть повышена при переработке жидких конвертерных шлаков, что позволит полезно использовать

аккумулированное в них тепло и исключить затраты на складирование шлаков и их последующую подготовку к плавке.

Внедрение электротермических способов обеднения шлаков от переработки лома и отходов цветных металлов сдерживается дефицитом и высокой стоимостью электроэнергии.

Использование шлаков для производства строительных материалов

Отвальные шлаки цветной металлургии используют для производства литых изделий (плиты, трубы, блоки), получения шлаковатных термоизоляционных материалов, вяжущих материалов для бетона и др.

Литые шлаковые изделия обладают высокой механической прочностью, химической стойкостью, повышенной износостойкостью против истирания, поэтому их можно использовать в различных отраслях промышленности и в строительстве.

В зависимости от состава отвального шлака и характера отливаемых изделий для литья используют только шлак или шлак с различными добавками (кварцевый песок, отвальный шлак ферросплавного производства, карбид кальция, нефелиновый концентрат и др.). Доля добавок к шлаку может доходить до 40 %.

Из отвального шлака шахтных печей, содержащего, %: 0,19 Cu; 18 Fe; 40 SiO_2; 12 $A1_2O_3$; 17 CaO; 6,6 MgO, отливают брусчатку с размерами 280x140x140 мм и массой 21 кг. Технология получения этого строительного материала такова: на подготовленную площадку (слой шлакового щебня, коксика и мелкого шлака) укладывают формы из листового железа, в которые заливают шлак. Шлак в формах выдерживают в течение 3 суток. Подготовка основания и укрытие отлитых изделий обеспечивают медленное охлаждение (50–70 град/ч) и получение мелкокристаллической структуры. Брусчатка отличается высокой прочностью на сжатие ($1,8–10^4$ Н/см^2) и малой истираемостью (0,11 см^3/см^2).

Для литья шлаковых труб используют центробежные машины и туннельные печи длиной 20–30 м для их термообработки.

Например, отливают трубы длиной 500 мм, диаметром 150–200 мм и толщиной стенок 20–26 мм. Такие трубы применяют в горной промышленности.

Шлаковые плиты хорошо шлифуются и полируются и могут быть использованы в качестве дешевого отделочного материала.

Наиболее широко отвальные шлаки используют для получения из них шлаковой ваты и шлаковатных изделий. Шлаковая вата представляет собой материал, состоящий из тончайших стекловидных нитей диаметром от 5 до 80 мкм и длиной 5–100 см. Благодаря воздушным прослойкам, между волокнами шлаковая вата обладает высокими теплоизоляционными свойствами.

Шлаковату получают продуванием через жидкий шлак пара или воздуха под давлением 0,6–1,0 МПа.

Исходным сырьем для получения минераловатных изделий может служить отвальный жидкий шлак рудной электроплавки медно-никелевого сырья, %: 44–46 SiO_2, 5,8–8 $A1_2O_3$, 20–22,5 FeO, 20 MgO, 3,6–3,8 CaO. Для улучшения качества шлаковаты вводят поверхностно-активную кремнеземистоглинистую щелочную добавку – нефелиновый концентрат в количестве 20–22 % от массы шлака. Это позволяет приблизить состав шлакового расплава к составу базальтового расплава, из которого получают высококачественную минеральную вату.

Состав шлакового расплава после добавки нефелинового концентрата, %: 45 SiO_2; 9–13 $A1_2O_3$; 18–22 FeO; 16,5–17,5 MgO; 2,5–3,5 CaO; 3,5 Na_2O+K_2O.

Схема производства шлаковой ваты и шлаковатных плит дана на рис. 60. В электропечь цилиндрической формы емкостью 140 т и мощностью 28 МВА заливают шлак и загружают нефелиновый концентрат. Расплав разогревают до температуры 1520–1550 К. Расплав из летки поступает на центробежно-дутьевой агрегат производительностью 2,5 т (0,89 $м^3$ расплава) в час. Раздув расплава осуществляют паром под давлением 0,6–0,8 МПа.

Образование шлаковаты происходит в следующей последовательности. Вытекающий из печи расплав направляют в лоток центрифуги, откуда он стекает внутрь вращающейся чаши и разбрызгивается под действием центробежной силы. Брызги шлака подхватываются струями пара и выносятся в камеру волокноосаждения (13,8х4,6х4,3 м) в виде тонких волокон. По дну камеры передвигает-

ся транспортер, на сетку которого и осаждается шлаковая вата благодаря разрежению, создаваемому дымососом.

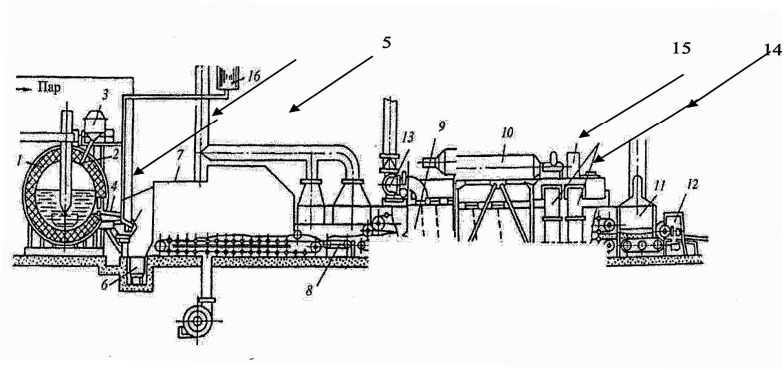


Рис. 60. Схема установки для производства шлаковаты:
1 – электропечь (миксер); 2 – люк для загрузки добавок; 3 – кюбель; 4 – желоб для слива шлака; 5 – центрифуга; 6 – тележка; 7 – камера волокнообразования; 8 – транспортер; 9 – камера полимеризации; 10 – электрокалорифер; 11 – камера охлаждения; 12 – ножи для резки плит; 13 – всасывающий эксгаустер; 14 – воздуховоды; 15 – дымосос; 16 – резевуар для раствора фенолового спирта

Далее шлаковату передают промежуточным транспортером для отвердения в камеру полимеризации с температурой 440– 460 К. Туда же подают фенол-спиртовый раствор, который склеивает минеральные волокна. При выходе из этой камеры обжатый верхним транспортером, отвердевший и уплотнившийся ковер разрезают на плиты. Мягкие и полужесткие теплоизоляционные плиты размером 1000х500х60 (90) мм применяют в домостроении.

На основе получения литых плит и шлаковаты возможна организация производства шумопоглощающих, термоизоляционно-отделочных плит, гидрофобных и термостойких изделий и т. д.

В настоящее время для производства шлаковаты используют всего 0,3–0,4 % отвальных шлаков цветной металлургии.

5.2.6. Утилизация производственных стоков
Химическая очистка стоков

Основными методами химической очистки сточных вод являются нейтрализация и окисление, которые могут применяться самостоятельно перед подачей стоков в систему оборотного водоснабжения, а также перед спуском их в водоем или в городскую канализационную сеть. Их применение целесообразно перед биологической или физико-химической очисткой стоков, а также для глубокой очистки стоков с целью их дезинфекции, обесцвечивания или извлечения из них различных компонентов. Химическим методам отдается предпочтение при локальной очистке производственных сточных вод.

Нейтрализация. Реакция нейтрализации происходит между гидратированными ионами водорода и ионами гидроксила, содержащимися соответственно в сильных кислотах и основаниях: $H^+ + OH^- = H_2O$. В результате концентрация каждого из этих ионов становится равной той, которая свойственна самой воде (около pH = 7).

Практически подвергать нейтрализации следует сточные воды с pH менее 6,5 или более 8,5. Особую опасность представляют кислые стоки, которые встречаются значительно чаще, чем щелочные. Концентрация кислот в сточных водах обычно не превышает 3 %.

Применяют следующие способы нейтрализации:

- взаимную нейтрализацию кислых и щелочных сточных вод;
- нейтрализацию реагентами (растворы кислот, негашеная и гашеная известь, кальцинированная и каустическая сода, аммиак);
- фильтрование через нейтрализующие материалы (известь, известняк, доломит, магнезит, обожженный магнезит, мел).

Нейтрализация сточных вод путем добавления реагентов применяется в том случае, если на предприятиях имеются только кислые или только щелочные сточные воды, либо в случае невозможности обеспечить взаимную нейтрализацию. Этот метод наиболее широко используют для нейтрализации кислых сточных вод.

Выбор реагента при этом зависит от вида кислот и их концентрации (табл. 17), а также от растворимости солей, образующихся в результате химической реакции. Для нейтрализации ми-

неральных кислот применяют чаще всего известь в виде пушонки или известкового молока и карбонаты кальция или магния в виде суспензии. Эти реагенты достаточно дешевы и общедоступны, но имеют ряд недостатков: регулирование их дозировки сложно и требует устройства усреднителей перед нейтрализационной установкой и большого реагентного хозяйства.

Таблица 17

Удельный расход реагентов для нейтрализации 100 %-ных кислот и щелочей, кг/кг

Щелочь	Кислота			
	серная	соляная	азотная	уксусная
Известь:				
негашеная	0,31	0,59	0,21	0,22
гашеная	0,58	1,02	0,35	0,38
Сода:				
кальцинированная	1,16	2,10	0,71	0,77
каустическая	0,67	1,21	0,41	0,45
Аммиак	0,12	0,22	0,073	-

Скорость реакции между раствором кислоты и твердыми частицами суспензии относительно невелика и зависит от размера частиц и растворимости образующегося соединения, поэтому окончательное значение pH в жидкой фазе устанавливается по истечении некоторого времени (10–15 мин). Это, прежде всего, относится к стокам, содержащим сильные кислоты (H_2SO_4, H_2SO_3), кальциевые соли которых труднорастворимы в воде. При нейтрализации сильных кислот необходимо устраивать отстойники-шламонакопители.

Количество реагента G (кг) при нейтрализации кислых сточных вод рассчитывают с учетом осаждения присутствующих в стоках солей тяжелых металлов:

$$G=k(100/B)Q(aA+b_1C_1+b_2C_2+\ldots b_nC_n). \qquad (93)$$

где k – коэффициент запаса расхода реагента по сравнению с теоретическим, равный для известкового молока 1,1, для известкового теста и сухой извести 1,5;

B – количество активной части в товарном реагенте, %;
Q – количество сточных вод, подлежащих нейтрализации, $м^3$;
$C_1...C_n$ – концентрации металлов в сточных водах, $кг/м^3$;
a – удельный расход реагента для нейтрализации, кг/кг;
A – концентрация кислоты или щелочи, $кг/м^3$;
$b_1…b_n$ – расход реагентов для осаждения металлов, кг/кг (табл. 18).

Таблица 18

Удельный расход реагентов для удаления металлов, кг/кг

Металл	Реагент			
	CaO	$Ca(OH)_2$	Na_2CO_3	NaOH
Цинк	0,85	1,13	1,6	1,22
Никель	0,95	1,26	1,8	1,36
Медь	0,88	1,16	1,66	1,26
Железо	1,00	1,32	1,9	1,43
Свинец	0,27	0,36	0,51	0,38

При нейтрализации сернокислых сточных вод кальцийсодержащим реагентом образуется сульфат кальция (гипс):

$$H_2SO_4 + Ca(OH)_2 = CaSO_4\downarrow + 2H_2O, \quad (94)$$

$$H_2SO_4 + CaCO_3 = CaSO_4 + H_2O + CO_2, \quad (95)$$

который кристаллизуется из разбавленных растворов в виде соли $CaSO_4 2H_2O$; ее растворимость при 273–313 К составляет 1,76–2,11 $г/дм^3$. Недостатком метода нейтрализации серной кислоты известью является образование пересыщенного раствора гипса (коэффициент пересыщения достигает 4–6), выделение которого из сточной воды продолжается до нескольких суток, что приводит к зарастанию трубопроводов и аппаратуры. Присутствие в сточных водах высокомолекулярных органических соединений повышает устойчивость пересыщенных растворов гипса, поскольку эти соединения сорбируются на гранях кристаллов сульфата кальция и препятствуют их дальнейшему росту.

Для уменьшения коэффициента пересыщения используется рециркуляция осадка сульфата кальция. Концентрация ионов кальция в сточной воде уменьшается при увеличении дозы рециркулирующего осадка; продолжительность перемешивания этой пульпы должна быть не менее 30 минут. Для уменьшения зарастания трубопроводов нейтрализованными известью стоками применяют промывку, увеличивают скорость транспортирования, а также заменяют металлические трубопроводы на пластмассовые.

Окисление. Окислительный метод очистки применяют для обезвреживания сточных вод, содержащих токсичные примеси (цианиды) или соединения, которые нецелесообразно извлекать из сточных вод, а также очищать другими методами (сероводород, сульфиды).

Обезвреживание сточных вод хлором или его соединениями – один из самых распространенных способов их очистки от ядовитых цианидов, содержание которых в сточных водах колеблется от 20 до 100 мг/дм^3. Цианид-ионы CN^- окисляют в нетоксичные цианаты CNO^-, которые затем гидролизуют с образованием ионов аммония и карбонатов либо окисляют до элементного азота и диоксида углерода:

$$CN^- + 2OH^- + C1_2 = CNO^- + 2Cl^- + H_2O; \quad (96)$$

$$2\ CNO^- + 4OH^- + 3C1_2 = 2CO_2\uparrow + 6Cl^- + N_2\uparrow + 2H_2O; \quad (97)$$

$$CNO\text{-} + 2H_2O = NH_4^+ + CO_3^{2-}. \quad (98)$$

При введении в воду хлор гидролизуется, образуя хлорноватистую и соляную кислоты:

$$C1_2 + H_2O = HClO + HC1. \quad (99)$$

В сильнокислой среде (pH < 4) равновесие этой реакции сдвинуто влево, и в воде присутствует молекулярный хлор. Образовавшаяся хлорноватистая кислота диссоциирует на гипохлорит-ион ClO^- и ион водорода H^+. Хлорноватистая кислота и ионы гипохлорита образуются также при растворении в воде гипохлоритов кальция или натрия и хлорной извести.

Окисление цианидов хлором проводят только в щелочной среде, поскольку при снижении pH возможно прямое хлорирование цианида с образованием токсичного хлорциана:

$$CN^- + C1_2 = CNCl \uparrow + Cl^- . \quad (100)$$

Более безопасным и экономически целесообразным является окисление цианидов гипохлоритами в щелочной среде (pH = 10–11) хлорной известью, гипохлоритами кальция или натрия:

$$CN^- + C10^- = CNO^- + Cl^- . \quad (101)$$

Реакция протекает быстро (1–3 мин) и полно. Образующиеся цианаты постоянно гидролизуют.

Значительно чаще, чем хлорсодержащие реагенты, для окисления сульфидных сточных вод применяют кислород; в нейтральной среде (pH = 7,0–7,5) протекают реакции:

$$2H_2S + 2O_2 = S_2O_3^{2-} + 2H^+ + H_2O; \quad (102)$$
$$8H_2S + 9O_2 = 2S_4O_6^{2-} + 4H^+ + 6H_2O; \quad (103)$$
$$H_2S + 2O_2 = SO_4^{2-} + 2H^+; \quad (104)$$
$$2HS^- + 2O_2 = S_2O_3^{2-} + H_2O; \quad (105)$$
$$2HS^- + 4O_2 = SO_4^{2-} + 2H^+. \quad (106)$$

В процессе окисления величина pH раствора понижается, возможно образование элементной серы. С повышением температуры и давления кислорода скорость реакции и степень окисления сульфидов и гидросульфидов увеличивается. Теоретически на 1 г сульфидной серы расходуется 1 г кислорода. Для полного окисления стоков с концентрацией сульфид-иона 0,05 г-ион/дм^3 при 350–370 К и 0,1–0,8 МПа требуется 5,4 кг кислорода или 28 м^3 воздуха на 1 м^3 растворов; продолжительность контакта при этом составляет 1 минуту.

Более сильным окислителем, чем кислород, является озон; он разрушает в водных растворах уже при нормальной температуре многие органические вещества и примеси. При 0,1 МПа и 273 К растворимость его в воде составляет 0,4 г/дм^3. При наличии кислот и солей растворимость озона в воде увеличивается, а при наличии щелочей – уменьшается. Озон диссоциирует в водных растворах с об-

разованием атомарного кислорода. Скорость распада возрастает с увеличением солесодержания, значений pH и температуры воды.

По сравнению с другими окислителями, например хлором, озон имеет ряд преимуществ: его можно получать непосредственно на очистных установках, причем сырьем служит технический кислород или атмосферный воздух; он не увеличивает солевой состав очищаемых вод, не загрязняет воду продуктами реакции; процесс легко поддается полной автоматизации.

Озон получают путем тихого (короткого) электрического разряда в воздухе между двумя электродами при напряжении 5–25 тысяч вольт. Расход электроэнергии на получение 1 кг озона не превышает 43–57 кВт-ч. Озон вводят в обрабатываемый раствор барботированием, противоточной абсорбцией с помощью эжекторов или роторных механических смесителей.

Физико-химическая очистка производственных стоков

Наиболее распространенными являются коагуляция, ионный обмен, выпаривание и кристаллизация, а также сорбция, флотация, экстракция, диализ, магнитная обработка, электрокоагуляция и электрофлотация. Их применяют как самостоятельно, так и в сочетании с химическими и другими методами.

Электрохимическая обработка целесообразна при очистке концентрированных и небольших объемов стоков; при этом не требуется разбавления сточных вод, не увеличивается их солевой состав, доизвлекаются ценные примеси, упрощается эксплуатация сооружений и технология и ее автоматизация по сравнению с методами реагентной обработки. Основные недостатки метода: значительные энергетические затраты и необходимость периодической регенерации электродов.

При очистке стоков электрохимическими методами на аноде в зависимости от солевого состава стоков и условий электролиза выделяются кислород и галогены, окисляются некоторые органические вещества. На катоде происходит выделение газообразного водорода, восстановление ионов металлов и органики.

В качестве анода используют электролитически нерастворимые материалы (уголь, графит, магнетит, диоксиды свинца, марганца, рутения), нанесенные на титановую основу. Катодом служит свинец,

цинк и легированная сталь. Определяющим параметром при электрохимическом окислении является плотность тока.

При электролизе отработанных травильных растворов, содержащих $FeSO_4$ и свободную H_2SO_4, регенерируется 80–90 % серной кислоты и получается порошкообразное металлическое железо (25–50 кг из 1 м^3 раствора). При электролизе щелочных сточных вод, содержащих цианиды, на аноде цианид-ионы окисляются с образованием цианат-ионов и далее – диоксида углерода:

$$CN^- + 2OH^- - 2e = CNO^- + H_2O, \quad (107)$$

$$2\,CNO^- + 4OH^- - 6e = 2CO_2\uparrow + N_2\uparrow + 2H_2O. \quad (108)$$

В целях повышения электропроводности сточных вод, снижения расхода электроэнергии и интенсификации процесса окисления в них добавляют минеральные соли. Наиболее эффективно добавление хлорида натрия (5–10 г/дм^3), который разлагается с выделением на аноде атомов хлора, участвующих в процессе окисления:

$$2Cl^- - 2e = Cl_2\uparrow, \quad (109)$$

$$Cl_2 + CN^- + 2OH^- = CNO^- + 2Cl^- + H_2O. \quad (110)$$

Электролиз сточных вод проводят при электродной плотности тока 30–100 А/м^2 и объемной плотности 13 А/дм^3. Удельный расход электроэнергии для обеспечения 100 %-ной очистки от цианидов (при начальном содержании 200 г/м^3) составляет 0,2 кВт-ч на 1 г цианид-иона. При этом на катоде в виде осадков утилизируется до 80 % общего количества цветных металлов, содержащихся в сточных водах.

Коагуляция – это слипание частиц коллоидной системы при их столкновениях в процессе теплового движения, перемешивания или направленного перемещения во внешнем силовом поле. Образуются агрегаты, в которых первичные частицы соединены силами межмолекулярного взаимодействия непосредственно или через прослойку окружающей среды.

Сточные воды обычно содержат коллоидные частицы (0,001–0,1 мкм), мелкодисперсные частицы (0,1–10,0 мкм), а также частицы размером 10 мкм и более; лишь последние достаточно легко удаляют механическими способами. Под влияни-

ем добавляемых веществ (коагулянтов), например, солей алюминия и железа, в результате их гидролиза образуются малорастворимые в воде основные соли гидроксиды, которые сорбируют в своей развитой хлопьевидной поверхности коллоидные и мелкодисперсные вещества и оседают при благоприятных гидродинамических условиях:

$$A1_2(SO_4)_3 + 2H_2O = 2AlOHSO_4\downarrow + H_2SO_4; \quad (111)$$

$$FeC1_3 + 2H_2O = Fe(OH)_2C1\downarrow + 2HC1; \quad (112)$$

$$2FeSO_4 + 2H_2O = (FeOH)_2SO_4\downarrow + H_2SO_4; \quad (113)$$

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3\downarrow. \quad (114)$$

Минимальный расход коагулянтов достигают в диапазоне оптимальных величин pH: для $A1(OH)_3$ – 4,5–7,0; для $Fe(OH)_2$ – 8,5–10,5, а для $Fe(OH)_3$ – 4,0–6,0, нейтрализуя образующиеся в процессе гидролиза кислоты известью или щелочами.

Скорость и эффективность процесса коагуляции зависят от состава сточных вод, их температуры, интенсивности перемешивания и последовательности введения реагентов. Дозы коагулянтов в среднем составляют 0,5–1,0 г/м^3. Так, введение полиакриламида (1 г/м^3) в сточные воды металлургического завода сокращает требуемую площадь радиальных отстойников почти в 2 раза.

Очистка вод, содержащих мелкодисперсные и коллоидные частицы, может происходить при их пропускании через электролизер с анодом, изготовленным из алюминия или железа (электрокоагуляция); материал анода постепенно растворяется, образует гидроксиды и коагулирует.

Растворение в воде 1 г алюминия эквивалентно введению 6,3 г $A1_2(SO_4)_3$, а 1 г железа – введению 3,6 г $Fe_2(SO_4)_3$ или 2,9 г $FeC1_3$. Теоретический расход электроэнергии для растворения 1 г алюминия – 12 Вт-ч, а 1 г железа – 2,9 Вт-ч. Плотность тока рекомендуется не более 10 А/м^2, расстояние между электродами – не более 20 мм, а скорость потока между электродами – не менее 0,5 м/с.

Компактность установок, отсутствие реагентного и складского хозяйства, простота обслуживания являются достоинством метода. Однако значительные расходы электроэнергии и металла, являющиеся следствием образования оксидной пленки на поверхности электродов, их механического загрязнения примесями сточных вод,

а также нагревание обрабатываемой сточной воды ограничивают область применения этого метода.

Электрокоагуляционная установка (рис. 61) при продолжительности контакта сточных вод в электрическом поле 15–30 с и пропускной способности 1,5–3 $м^3$/ч на 1 $м^2$ площади поверхности электродов одного полюса на 99 % осаждает взвеси (при их исходной концентрации 05–0,8 г/$дм^3$).

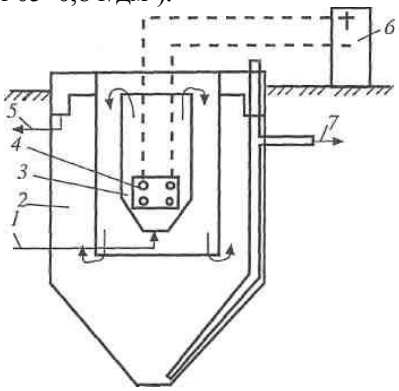


Рис. 61. Электрокоагуляционная установка:
1 – подача сточных вод; 2 – отстойник;
3 – резервуар-электрокоагулятор; 4 – пакет стальных электродов;
5 – выпуск отработанных сточных вод; 6 – выпрямитель;
7 – выпуск осадка

Ионный обмен. Гетерогенный ионный обмен, или ионообменная сорбция – процесс обмена между ионами, находящимися в растворе, и ионами, присутствующими на поверхности твердой фазы – ионита. Очистка сточных вод методом ионного обмена позволяет извлекать ценные примеси (хром, цинк, свинец, медь, ртуть и другие металлы) до предельно допустимых концентраций.

Важнейшими свойствами ионитов являются их поглотительная способность, определяемая обменной емкостью – количеством грамм-эквивалентов ионов, которое может поглотить 1 $м^3$ ионита до начала проскока поглощаемых ионов в фильтрат, а также их обрати-

мость, т. е. возможность проведения реакции в обратном направлении, что и лежит в основе их регенерации (табл. 19).

Если катиониты находятся в Н- или Na-форме, обмен катионов будет проходить по реакциям (Me^+ – катион, находящийся в сточной воде; [К] – сложный комплекс катионита):

$$Me^+ + H[K] = Me[K] + H^+, \quad (115)$$

$$Me^+ + Na[K] = Me[K] + Na^+, \quad (116)$$

а регенерация смолы осуществляется промывкой кислотой (при Н-катионите) или раствором хлористого натрия (при Na-катионите):

$$2Me[K] + H_2SO_4 = 2H[K] + Me_2SO_4, \quad (117)$$

$$Me[K] + NaC1 = Na[K] + MeC1. \quad (118)$$

Поскольку сточные воды характеризуются сложным составом, большое значение имеет селективность поглощения ионов. Для каждого вида катионита установлены ряды катионов по энергии их вытеснения.

Таблица 19

Характеристики некоторых ионитов

Иониты	Размер зерен, мм	Обменная емкость, г·экв/м		
		при Н-катионировании	при Na-катионировании	по SO_4^{3-}
Катиониты				
Сульфоуголь СМ–1	0,3–0,8	250	450	–
Сульфоуголь СК–1	0,5–1,1	200	350	–
Катионит КУ–1	0,3–1,5	300	300	–
Катионит КУ–2	0,3–1,0	800	800	–
Аниониты				
АН–2ФН	0,3–1,6	–	–	700
АН–18х8	0,3–1,6	–	–	1000
АВ–17х8	0,2–0,8	–	–	800

Например, для катионита КУ-2:

$$H^+ < Na^+ < Mg^{2+} < Zn^{2+} < Co^{2+} < Cu^{2+},$$
$$< Cd^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Pb^{2+} < Ba^{2+}.$$

Слабоосновные аниониты поглощают анионы сильных кислот ([А] – сложный органический комплекс анионита):

$$2[A]OH + H_2SO_4 = [A]_2SO_4 + 2H_2O. \quad (119)$$

Для большинства анионитов справедлив следующий ряд по поглощающей способности: $SO_4^{2-} > NO_3^{2-} > Cl^-$. Регенерация слабоосновных анионитов достигается фильтрованием через них 2–4 %-ных водных растворов NaOH, Na_2CO_3 или NH_4OH:

$$[A]_2SO_4 + 2NaOH = 2[A]OH + Na_2SO_4. \quad (120)$$

Выпаривание и кристаллизация. Выпаривание сточных вод применяют для увеличения концентрации содержащихся солей и ускорения последующей кристаллизации. Оно может быть простым, а также одно- и многоступенчатым под вакуумом. Простое выпаривание проводят в открытых резервуарах с помощью пара низкого давления (370–380 К), что вызывает его большой расход. При выпаривании под вакуумом, уменьшающим температуру кипения раствора и расход тепла, в качестве источника тепла используют отработанный пар; однако вакуумные выпарные установки более сложны в аппаратурном оформлении и при эксплуатации.

Кристаллизация применяется при обработке и обезвреживании небольших количеств концентрированных сточных вод (например, радиоактивных). Кристаллизаторы бывают периодического действия с естественным охлаждением за счет испарения воды, периодического действия с перемешиванием, искусственным охлаждением и непрерывного действия.

Термоокислительный метод. Термоокислительный метод обезвреживания сточных вод – парофазное окисление («огневой» метод), при котором сточную воду, вводимую в распыленном состоянии, обрабатывают продуктами горения топлива (1170–1270 К). При этом испаряется вода, органические примеси сгорают, а мине-

ральные примеси образуют твердые или расплавленные частицы и выводятся из рабочей камеры печи или с дымовыми газами.

5.3. Захоронение отходов

Одним из наиболее распространенных способов удаления отходов является их захоронение. В принципе, захоронению должна подвергаться только та часть отходов, которая остается после их переработки тем или иным способом, а также те отходы, которые сегодня невозможно или экономически нецелесообразно утилизировать. Однако в действительности подвергается захоронению значительная часть отходов, которые можно было бы при достигнутом уровне технологии переработать с большой пользой для общества.

5.3.1. Полигоны для захоронения отходов

Захоронение отходов должно происходить на специально организованных полигонах. Полигоны для захоронения отходов являются природоохранными сооружениями, предназначенными для регулярного централизованного сбора, удаления, обезвреживания и хранения неутилизируемых отходов. Количество и мощность полигонов для каждого региона обосновываются технико-экономическими расчетами.

В странах ЕЭС полигоны для захоронения отходов подразделяются на полигоны для опасных, бытовых и инертных отходов. Данная классификация является в значительной мере условной, так как не всегда можно провести четкую грань между опасными, неопасными и инертными отходами, поскольку эта грань может изменяться во времени под воздействием различных факторов.

Захоронения твердых бытовых отходов должны отвечать санитарным правилам, предъявляемым к устройству и содержанию полигонов для твердых бытовых отходов.

Захоронению на полигонах подлежат неутилизируемые токсичные отходы I, II и III классов, т. е. чрезвычайно опасные, высокоопасные и умеренно опасные.

В соответствии с действующими строительными нормами, в составе полигонов должно быть три объекта, которые могут находиться на разных площадках: 1) цех для обеззараживания и первоначальной обработки отходов с целью их полного обезвреживания или снижения класса опасности, а также сокращения объемов отходов, подлежащих захоронению; 2) участок захоронения отходов; 3) гараж специализированной автотехники, предназначенной для перевозки и захоронения отходов.

При организации полигонов для захоронения отходов важное значение имеют:

- правильный выбор площадки;
- создание необходимых инженерных сооружений;
- порядок заполнения полигона отходами;
- глубина предварительной обработки отходов;
- проведение мониторинга окружающей среды;
- контроль за образованием, сбором и транспортировкой биогаза;
- контроль за образованием, сбором и удалением фильтрата.

В соответствии с современными требованиями захоронение отходов должно быть оборудовано следующими отдельными инженерными сооружениями:

- уплотненным основанием из минеральных слоев в комбинации с искусственными материалами;
- проездами;
- сооружениями по сбору просачивающейся воды и ее очистке;
- сооружениями по сбору и утилизации выделяющегося газа;
- сооружениями по защите ландшафта с помощью рекультивации земель.

Полигоны размещают в свободных от застройки, открытых, хорошо проветриваемых незатопляемых местах, на которых возможно выполнение необходимых инженерных работ. Вокруг полигона на расстоянии не менее 3000 м должна быть создана санитарно-защитная зона.

Полигон может располагаться на расстоянии не менее 200 м от сельскохозяйственных угодий и транзитных магистральных дорог и не менее 50 м от лесных массивов.

Место захоронения должно располагаться на незначительном удалении от главных транспортных магистралей и быть связано с ними дорогой хорошего качества.

Дефицит площади для захоронения отходов вблизи крупных городов можно уменьшить путем организации сети перегрузочных станций, где отходы будут сортироваться, измельчаться и накапливаться по видам. Это позволит сократить их объем и использовать для захоронения более удаленные полигоны.

Полигоны размещаются на участках со слабофильтрующими грунтами (глина, суглинок, сланцы и т. д.), имеющими коэффициент фильтрации не более 0,00001 см/с. Уровень грунтовых вод при их наибольшем подъеме должен составлять не менее 2 м от нижнего уровня захороняемых отходов (как правило, заглубленного на 7–15 м).

Главными конструктивными элементами участка захоронения отходов являются герметизирующая облицовка, защитный облицовочный слой, дренажный слой для фильтрата и верхнее покрытие. Для обеспечения герметичности применяют минеральные (глиняные) покрытия, полимерные пленочные материалы (например, полиэтилен высокого давления), покрытия из асфальтобетона, а также усиление почвы бентонитом.

Захоронение должно быть оборудовано надежной системой сбора и удаления фильтрата. Для обеспечения хорошего дренажа на все основание хранилища поверх герметизирующего покрытия укладывают высокопористый слой какого-либо материала, например щебня.

Для обеспечения надежного контроля, регулирования и ограничения выделения из хранилища фильтрата большое значение имеет верхнее покрытие, которое также выполняется из минерального сырья (глины) или из полимерной пленки. Дренажные трубы размещают на расстоянии не более 20 м друг от друга.

Перед организацией полигона следует определить состав отходов, так как он влияет на объем инженерных мероприятий, которые необходимо выполнить при создании упорядоченного захоронения, отвечающего требованиям охраны окружающей среды.

Существуют два основных типа захоронения: подземное и наземное.

Подземные захоронения – шахты, пустоты, скважины, старые нефтяные поля и другие выработки – используются в основном для размещения опасных и радиоактивных отходов.

Наземные захоронения различных видов (рис. 62) используют для размещения бытового и строительного мусора, а также промышленных отходов с точно учтенным небольшим содержанием токсичных компонентов.

Захоронения отвального типа имеют следующие преимущества:

- основание захоронения расположено на земной поверхности;
- имеется хорошая возможность контроля за уплотнением размещаемого материала;
- отвод вод происходит без использования насосов;
- возможность контроля за состоянием дренажных систем.

Недостатки захоронений отвального типа:

- сложность оценки устойчивости откосов, особенно при большой высоте захоронения;
- высокие сдвиговые напряжения на основании откосов;
- необходимость использования специальных строительных конструкций для повышения устойчивости захоронения;
- эстетическая нагрузка на ландшафт.

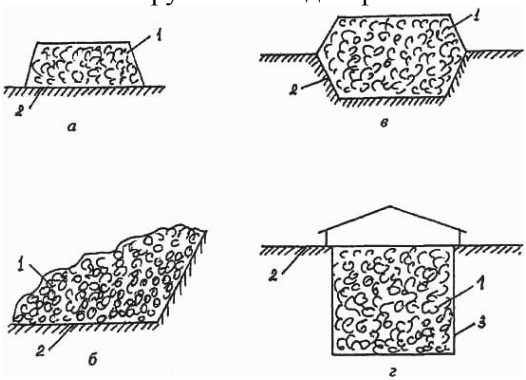


Рис. 62. Виды захоронений отходов:
а – отвальный тип захоронения; б – захоронение на склонах; в – захоронение в котлованах; г – захоронение в подземном бункере; 1 – отходы; 2 – гидроизоляция; 3 – бетон

Захоронения на склонах, в отличие от рассмотренных захоронений отвального типа, требуют дополнительной защиты тела захоронения от сползания и смыва водой, стекающей по склону. Защита осуществляется с помощью строительных конструкций.

Захоронение в котлованах в меньшей степени влияет на ландшафт и не создает опасности, связанной с устойчивостью. Однако оно требует отвода вод с помощью насосов, так как основание расположено ниже поверхности земли. Такое захоронение создает дополнительные трудности для гидроизоляции боковых склонов и основания захоронения отходов, а также требует постоянного контроля за дренажными системами.

Захоронения в подземных бункерах по всем параметрам более удобны и экологически чисты, однако из-за больших капитальных затрат на их сооружение они могут использоваться только для удаления небольших количеств отходов. Подземное захоронение широко используется для изоляции радиоактивных отходов, так как позволяет при определенных условиях обеспечить радиоэкологическую безопасность на весь требуемый период и является наиболее экономически эффективным способом обращения с ними. Не вдаваясь в подробности организации подземных хранилищ радиоактивных отходов, следует заметить, что наиболее сложной является проблема выбора места захоронения с оптимальными геологическими условиями.

Укладка отходов на полигоне должна осуществляться слоям толщиной не более 2 м при обязательном уплотнении, обеспечивающем наибольшую компактность и отсутствие пустот, что особенно важно при захоронении крупногабаритных отходов.

Уплотнение отходов при захоронении необходимо не только для максимального использования свободного пространства, но и для уменьшения последующего оседания тела захоронения. Кроме того, рыхлое тело захоронения, имеющее плотность ниже 0,6 т/м, усложняет контроль за фильтратом, так как в теле неизбежно возникает множество каналов, затрудняющих его сбор и удаление.

Степень компактности отходов зависит от используемого оборудования, природы отходов и способа их размещения. Для компактирования отходов применяют обычные дорожные машины, такие

как бульдозеры на гусеничном ходу мощностью от 50 до 120 кВт, катки КМ–305, а также специальные тяжелые компакторы со стальными зубчатыми колесами. Использование компакторов позволяет уплотнять тело захоронения до 0,7–0,8 т/м.

Послойное перекрытие всего основания небольшими слоями отходов равномерной толщины более целесообразно, чем укладка отходов на всю высоту захоронения, но на отдельных участках.

Однако иногда, прежде всего по экономическим соображениям, заполнение хранилища производят посекционно. Основными причинами секционного заполнения являются необходимость разделения различных типов отходов в пределах одного полигона, а также стремление к уменьшению площадей, на которых образуется фильтрат.

При оценке устойчивости тела захоронения следует различать внешнюю и внутреннюю устойчивость. Под внутренней устойчивостью понимают состояние самого тела захоронения (устойчивость бортов, устойчивость к вспучиванию); под внешней устойчивостью понимают устойчивость основания захоронения (оседание, раздавливание). Недостаточная устойчивость может повредить дренажную систему и гидроизоляцию. Оседание возможно из-за следующих причин:

- вытеснения воды из влажных отходов;
- увеличения объема пустот вследствие истечения биогазов, образующихся в результате микробиологических процессов;
- дробления отходов за счет механических нагрузок.

Некоторые специалисты считают, что уложенный слой отходов после компактирования должен ежедневно пересыпаться грунтом, что позволяет снизить опасность переноса инфекций грызунами и птицами, а также исключить загрязнение местности при ветреной погоде. При больших площадях полигона это не всегда выполняется из-за технических и экономических трудностей. Более выгодно использование для временного укрытия тела захоронения полимерных пленок, синтетических разрушающихся пен и других материалов.

После завершения захоронения его необходимо гидроизолировать сверху и провести рекультивацию земель. Такие захоронения должны быть защищены от дальнейшего проникновения осадков и просачивания. Делается это не сразу после завершения захоронения,

а по завершению биологических процессов в его теле и при полном прекращении выделения газов. В противном случае закрытое захоронение может превратиться в бомбу замедленного действия.

Если при захоронении отходов на неорганизованных свалках не выполняются современные требования по гидроизоляции, то они могут являться источником загрязнения грунтовых вод и почвы. Для гидроизоляции существующих свалок разработана технология создания боковых и горизонтальных барьеров вокруг старой свалки. Боковая изоляция создается путем бурения вертикальных скважин, в которые нагнетаются специальные материалы, блокирующие боковую миграцию вредных веществ из тела хранилища отходов.

Если загрязненные воды соединяются с глубоколежащими водоносными пластами, то требуется дополнительная изоляция основания свалки с помощью горизонтальных скважин, которая осуществляется бурением с открытой стороны (если она имеется) котлована, либо бурением наклонных скважин. В качестве гидроизолирующих материалов применяются озокерит (продукт экстракции бурого угля) либо жидкое стекло и другие силикатные материалы.

Важным элементом управления полигоном захоронения отходов является мониторинг окружающей среды, целью которого является определение любых нежелательных видов воздействия на нее для принятия своевременных корректирующих действий. Объектами мониторинга являются воздух и биогаз, грунтовые воды и фильтрат, почва и тело захоронения. Объем мониторинга зависит от вида отходов и устройства полигона.

В связи с катастрофической нехваткой в нашей стране полигонов промышленных отходов, оборудованных с учетом правил, практикуется захоронение промышленных отходов совместно с твердыми бытовыми отходами. Предельное количество промышленных отходов, допускаемое для складирования на полигонах бытовых отходов, нормируется документом, утвержденным Главным санитарным врачом.

Основное условие приема промышленных отходов на эти полигоны – соблюдение санитарно-гигиенических требований по охране атмосферного воздуха, почвы, грунтовых и поверхностных вод.

Главным критерием приема промышленных отходов являются состав фильтрата при pH = 5–10 и температуре 10–40 °С, неспособность отходов к взрыву, самовозгоранию, выделению ядовитых газов, интенсивному пылению. Их влажность должна быть не более 85 %. Предельные количества промышленных отходов, которые можно складировать на полигонах ТБО, зависят от их класса опасности. Так, отходы, относящиеся к IV классу опасности, принимаются без ограничений и могут использоваться как изолирующие материалы. Водная вытяжка токсичных веществ из этих отходов соответствует фильтрату ТБО, а биохимическая и химическая потребность в кислороде не превышает 300 мг/л.

Промышленные отходы III и IV классов опасности, водная вытяжка которых по содержанию токсичных веществ также соответствует ТБО, но имеет значения биохимической и химической потребности в кислороде 3400–5000 мг/л, принимаются к совместному с ТБО захоронению с ограничением. Их масса не должна превышать 30 % от массы ТБО. Некоторые виды промышленных отходов, относящихся к III–IV классам опасности, также ограниченно принимаемые к захоронению на полигонах ТБО, требуют специальных условий захоронения или предварительной подготовки в месте образования.

При этом суммарное количество всех промышленных отходов IV и III классов опасности, принимаемых к захоронению на полигоне ТБО, не должно превышать 100 т на 1000 $м^3$ ТБО. Не допускаются к захоронению на полигонах бытовых отходов такие промышленные отходы, которые способны к самовозгоранию за счет химических реакций в толще складируемой массы или выделяют пары и газы, образующие с воздухом или газами полигона взрывоопасные или ядовитые смеси.

Все отходы, принимаемые к захоронению на полигоне, должны иметь паспорт с технической характеристикой отходов, кратким описанием мер безопасного обращения с ними при сжигании и захоронении.

Горючие отходы сжигаются на полигоне в специальных печах при температуре около 1000 °С. Схема полигона показана на рис. 63.

5.3.2. Использование биогаза из захоронений отходов

Захоронение подверженных гниению отходов в поверхностных хранилищах неизбежно ведет к образованию биогаза, являющегося продуктом анаэробного разложения, протекающего внутри массы захороненных отходов.

Основным компонентом биогаза является метан, но в нем содержатся и другие вещества, наносящие урон окружающей среде: сероводород и галогенсодержащие углеводороды. Энергетический потенциал биогаза составляет 21 МДж/м^3. При наличии непроницаемого верхнего слоя повышается возможность горизонтальной миграции газа из зоны захоронения.

Биогаз необходимо отводить для того, чтобы предотвратить его миграцию с полигона, так как он токсичен и взрывоопасен. Его опасность распространяется не только на территорию полигона, но и за ее пределы в связи со значительным объемом образования.

Методы контроля и отвода биогаза в настоящее время достаточно разработаны и за рубежом широко используются. Газ обычно отсасывается и направляется на сжигание в открытом факеле или при значительных количествах и соответствующем качестве утилизируется. Сбор биогаза осуществляется из вертикальных скважин, пробуренных на месте уже заполненных хранилищ, или горизонтальных скважин-коллекторов, сооруженных в процессе складирования отходов.

В пробуренный ствол скважины на глубину не менее 10 м (лучше 20–30 м) помещается перфорированная в нижней части стальная труба. Затрубное пространство хранилища заполняется гранулированным материалом. Верхняя часть затрубного пространства бетонируется для предотвращения поступления в скважину воздуха. Типичное оборудование для сбора биогаза состоит из всасывающего трубопровода, диафрагменного расходомера и задвижки для регулирования потока.

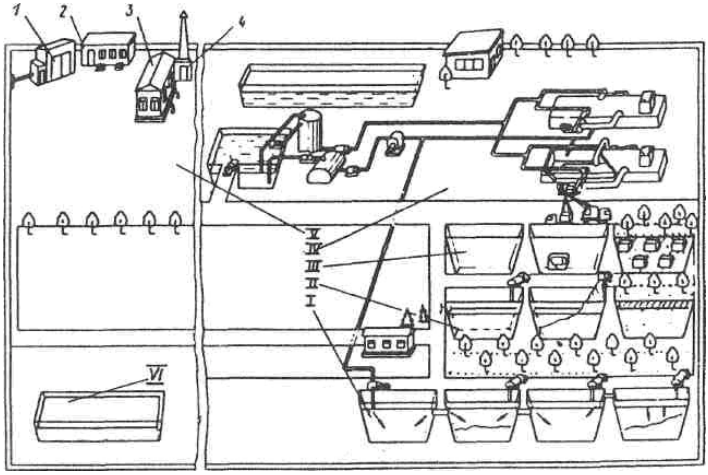


Рис. 63. Схема полигона для обработки и захоронения промышленных отходов:

I – участок обезвреживания неорганических отходов; II – участок захоронения негорючих органических отходов; III – участок захоронения особо вредных отходов; IV – участок термического обезвреживания отходов; V – административный участок; VI – гараж;
1 – КПП и весовая; 2 – химическая лаборатория;
3 – административное здание; 4 – котельная

На количество образующегося биогаза влияют:

- состав, возраст, плотность, температура и влажность отходов;
- площадь, глубина, способы эксплуатации и рекультивации хранилища отходов;
- водный баланс хранилища.

В наиболее простом случае газы могут собираться и направляться по трубопроводам потребителю в качестве топлива.

Другим простым вариантом использования биогаза является сжигание его в специальных установках для получения электроэнергии. Это могут быть газовые двигатели с искровым зажиганием, газовые турбины. Газовые двигатели позволяют создавать маломощные установки. Наиболее целесообразно приме-

нение двухтактных газовых двигателей без впускающих и выпускающих клапанов.

Газовые турбины эффективны при мощности более 2 МВт; к.п.д. их составляет 32 %. Более дорогостоящим является получение высококачественного газа. Это требует удаления неметановых компонентов, что достигается химическими или физическими методами сепарации.

Поскольку биогаз может содержать сероводород и галогенпроизводные углеводороды, то для использования в качестве топлива для газовых двигателей необходима его очистка. По методу фирмы "Карбо-Тех" (Германия) очистка биогаза проводится в две стадии. На первой стадии извлекается сероводород, а на второй удаляются галогенсодержащие углеводороды.

В обеих стадиях в качестве очищающего вещества используется активный уголь. В первой он играет роль катализатора при превращении сероводорода в элементарную серу. Процесс протекает по реакции

$$2H_2S+0_2=2H_20+2S. \qquad (121)$$

Остаточное содержание сероводорода после прохождения газом первой стадии очистки равно 5 мг/м^3.

Активный уголь, на котором осаждается элементарная сера, периодически заменяется на свежий. На второй стадии активный уголь играет роль адсорбента. По достижении емкости насыщения активный уголь со второй стадии восстанавливается путем десорбции адсорбированных галогенсодержащих углеводородов. Десорбция проводится с помощью пара, нагретого до 130 °С, парогазовая смесь конденсируется, а конденсат утилизируется.

Для выработки 1 МВт энергии необходима подача биогаза в количестве 525 м^3/ч. Считают, что одна скважина дает 80 м^3/ч газа.

Высокая плотность мусора позволяет извлекать газ с большой скоростью. Обычная свалка может выдавать газ в течение 10–12 лет. Максимум производительности приходится на четвертый год, затем происходит медленное ее снижение.

После окончания эксплуатации скважины, т. е. когда сбор образовавшегося биогаза становится экономически неэффективным

(так как концентрация метана становится слишком низкой), необходим контроль за его образованием и обезвреживанием. Один из способов обезвреживания заключается в окислении метана воздухом в поверхностных слоях почвы в присутствии бактерий. В результате образуется углекислый газ, который диффундирует из почвы в атмосферу.

Одно из первых в США захоронений отходов с выработкой биогаза площадью 14 га функционировало с 1978 г. по 1985 г. В нем находились вперемешку 1 млн. т мусора и 0,5 млн. т промышленных отходов. Свалка давала 60 млн. $м^3$ газа в год, или 6 868 $м^3$/ч. Полный ресурс мощности такой свалки составил 13,1 МВт. С 1983 г. фирма "Блю Серкл" (США) применяла газ из хранилищ отходов для обжига цемента. Другое хранилище. "Стоун" (США), имеет площадь 40 га, объем полости 10 млн. $м^3$, глубину от 25 до 45 м. Продуктивность хранилища 7 500 $м^3$ газа в 1 ч при содержании метана 50 %, что позволяет получить электроэнергию в количестве 5–7 МВт с применением двигателей электроискрового зажигания и газовых турбин, а также тепловую энергию от отработанных газов.

Установка состоит из 20 скважин, соединенных трубопроводом длиной 2200 м, газокомпрессорной станции, включающей три поршневых компрессора, водяного холодильника, градирни и КИП. Газ транспортируется потребителю по трубопроводу на расстояние 5 000 м.

В 1985 г. в США работало более 30 установок, использовавших биогаз, вырабатываемый на полигонах отходов.

В Германии имеется в частной коммерческой эксплуатации ряд установок малой мощности, вырабатывающих электроэнергию путем сжигания биогаза из хранилищ отходов. В Великобритании имеются установки по обжигу цемента и кирпича, использующие биогаз из хранилищ мусора.

К настоящему времени накоплен значительный практический опыт по использованию биогаза из хранилищ мусора и отходов.

5.3.3. Захоронение отходов в море

Одним из методов захоронения промышленных отходов является сброс их в море. Захоронение отходов в море снижает нагрузку на литосферу, поэтому является вполне перспективным для ряда отходов, которые не оказывают отрицательного влияния на флору и фауну моря. Следует сразу отметить, что такому захоронению подлежат отходы, которые не могут нанести ущерб окружающей среде. Захоронение таких отходов проводится различными способами: путем сброса из резервуаров барж, перевозимых буксирами, с помощью трубопроводов, удаленных в море на десятки километров, или же с помощью упаковки и сброса отходов в герметичных контейнерах.

Одним из наиболее распространенных способов захоронения отходов в море является использование барж для транспортировки отходов к месту захоронения. Стоимость названных способов захоронения отличается в десятки раз. Наиболее высока стоимость трубопроводной технологии сброса отходов в море, но даже она вдвое ниже стоимости утилизации отходов путем сжигания.

Захоронение отходов в море является экономически нецелесообразным в случае значительного удаления (более 1000 км) источника образования отходов от морского побережья. При сбросе жидких и илообразных отходов в море происходит многократное разбавление их водой, приводящее практически к полному рассеиванию отходов в водной среде. Скорость рассеивания зависит от плотности отходов, скорости движения баржи и скорости сброса отходов.

Интересен предложенный за рубежом способ захоронения море отходов в пластиковых контейнерах, которые затапливаются в прибрежных водах на участках, предназначенных для создания земель с насыпным грунтом для последующей рекультивации и строительства. По этому способу отходы сбрасываются в специальные пластиковые контейнеры большой емкости, временно размещенные в бассейнах-накопителях, и промываются водой для очистки от водорастворимых фракций (после чего вода подается в общую систему очистных сооружений). Заполненные контейнеры транспортируются в места захоронения, где засыпаются землей с целью создания участков рекультивированной земли.

Заслуживает внимания технология захоронения отходов в море, предложенная одной из американских фирм, по которой твердые отходы измельчаются, сортируются с целью извлечения полезных компонентов, брикетируются, упаковываются в герметичную полимерную тару и транспортируются баржой к месту захоронения.

Окисляющая и динамическая способность вод мирового океана позволяет рассеивать и перерабатывать большое количество органических и минеральных отходов. Однако способность океана к переработке отходов не бесконечна, а потому может применяться захоронение отходов лишь весьма ограниченно.

Сбрасываемые в море материалы можно подразделить на три основные группы: 1) промышленные отходы; 2) бытовые отходы (включая осадки сточных вод) и 3) грунт, вынутый при дноуглубительных работах, который может содержать различные промышленные отходы, сбрасываемые вместе со сточными водами. В мировой практике объем сбрасываемых грунтов составляет 80 % от всех захоронений в море.

Основной опасностью, вызываемой сбросом отходов в море, является ухудшение качества морской воды, возможное негативное воздействие на жизнь в море. Наиболее нежелательным фактором захоронения отходов в море является их токсическое влияние на морские организмы и накопление в них.

Наиболее безопасно сбрасывать отходы в глубоководные морские впадины, которые можно рассматривать как созданные природой геофизические места свалки. Время прохождения через толщу воды частиц отходов на глубину до 1000 м очень мало (от нескольких минут до нескольких десятков минут), так что влияние течения на перенос сбрасываемых в море отходов невелико. Однако очень мелкие частицы (диаметром 0,001 мм) могут находиться во взвешенном состоянии бесконечно долго, что объясняется поднятием глубинных вод на поверхность со скоростью 1 см в день. Если даже сбрасываемые отходы инертны, то сброс таких мелких частиц может привести к помутнению морской воды на больших площадях.

Запрещен сброс в море следующих веществ и материалов: галогенорганических веществ, ртути и ее соединений, кадмия и его соединений, пластмасс, рыболовных сетей, тросов, сырой нефти и

продуктов ее очистки, токсичных и патогенных материалов. Правилами также установлено, что захоронение мышьяка, свинца, меди, цинка и их соединений, кремнийорганических соединений, цианидов, фторидов и некоторых других требует специального разрешения санитарных органов.

Контрольные вопросы:

1. Классификация методов очистки газов от пыли. Критерии выбора пылеуловителя.
2. Преимущества и недостатки циклонов в сравнении с другими пылеулавливающими аппаратами.
3. Перечислите случаи, когда применяют аппараты «мокрого» пылеулавливания.
4. Классификация электрофильтров, их преимущества и недостатки, области применения.
5. Обоснуйте необходимость переработки газов, образующихся в производстве цветных металлов.
6. Способы (схема) утилизации серы из серосодержащих газов.
7. Приведите пример реализации цикличного способа санитарной очистки серосодержащих газов.
8. Характеристика основных групп шлаков, образующихся при плавке рудного и вторичного сырья цветных металлов.
9. Назовите основные методы комплексной переработки шлаков, физико-химические принципы извлечения из шлаков ценных составляющих.
10. Назовите основные технико-экономические показатели, которые учитывают при выборе способа переработки шлаков различными методами.
11. Перечислите требования к шлакам, условия их подготовки при организации получения строительных материалов. Получение из шлаков литых изделий, шлаковой ваты.
12. Охарактеризуйте метод нейтрализации отходов и назовите область его применения.
13. Сущность окислительного метода очистки.

14. Цель применения коагулянтов при очистке стоков, существующие коагулянты и принцип их действия.

15. Поглотительная способность сорбента.

16. Сравните известные способы утилизации тепла отходящих газов, применяемые аппараты.

17. Приведите примеры использования кессонирования и перечислите условия эффективной его реализации.

18. Перечислите недостатки в существующих способах утилизации тепла шлаковых расплавов.

19. Условия, учитывающиеся при выборе способа утилизации вторичных энергоресурсов.

20. Организация полигона для захоронения отходов.

21. Перечислите типы и виды захоронения отходов.

22. Использование биогаза из захоронений отходов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Букин В.И., Игумнов М.С. и др.* Переработка производственных отходов и вторичных сырьевых ресурсов, содержащих редкие, благородные и цветные металлы. М.: Оптимер, 2002.

2. *Ласкорин Б.Н. и др.* Безотходная технология переработки минерального сырья. Системный анализ. М.: Недра, 1984.

3. *Гринин А.С., Новиков В.Н.* Промышленные и бытовые отходы. Хранение, утилизация, переработка. М.: Гранд, 2002.

4. *Тарасов А.В., Бессер А.Д., Мальцев В.И.* Металлургическая переработка вторичного цинкового сырья. М., 2004.

5. *Тарасов А.В., Бессер А.Д., Мальцев В.И., Сорокина В.С.* Металлургическая переработка вторичного свинцового сырья. – М., 2003.

6. *Лисин В.С., Юсфин Ю.С.* Ресурсо-экологические проблемы XXI века и металлургия. М.: Высшая школа, 1998.

7. *Худяков И. Ф. и др.* Комплексное использование сырья при переработке лома и отходов тяжелых цветных металлов. М.: Металлургия, 1985.

8. *Набойченко С.С., Н.Г. Агеев, А.П. Дорошкевич и др*. Процессы и аппараты цветной металлургии. 2-е изд., перераб. и доп. – Екатеринбург, 2005. 700 с. (Глава 9. Утилизация).

4. *Бобович Б.Б., Девяткин В.В.* Переработка отходов производства и потребления. М.: Интернметинжиниринг, 2000. 496 с. (Глава 21).

5. *Абалкина И.Л., Соколов В.И.* Утилизация отходов в США: поиски резервов // США: экономика, политика, идеология. 1988. № 7. С.78–86.

6. *Абрамов А.А.* Флотационные методы обогащения: Учебник для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Недра, 1993. 412 с.

7. *Бернадинер М.Н., Шурыгин А.П.* Огневая переработка и обевреживание промышленных отходов. М.: Химия, 1990. 304 с.

8. *Бобович Б.Б.* Переработка промышленных отходов: Учебник для вузов. М.: Интернмет инжиниринг, 1999. 445 с.

9. Вторичные материальные ресурсы цветной металлургии: лом и отходы (образование и использование): Справочник.

М.: Экономика, 1984. 152с.

10. Вторичные материальные ресурсы черной металлургии / *В.Г. Барышников, А.М. Горелов, Г.Ю. Папков и др.*: Справочник. М.: Экономика, 1986. Т.1. – 229 с.; Т.2. – 344 с.

11. *Гиндис Я.П.* Технология переработки шлаков. – М.:Стройиздат, 1991. – 280 с.

12. Заготовка вторичных черных металлов / *Н.Ф. Виноградов, В.Ф. Волобуев, В.М. Комаров и др.*: Справ. изд. М.: Металлургия, 1987. 360 с.

13. *Кармазин В.И., Кармазин В.В.* Магнитные методы обогащения. – М.:Недра, 1984. – 416 с.

14. *Клушанцев Б.В., Косарев А.И., Муйземнек Ю.А.* Дробилки. Конструкция, расчет, особенности эксплуатации. М.: Машиностроение, 1990. 320 с.

15. *Койбаш В.А.,Резняков А.А.* Оборудование предприятий вторичной цветной металлургии. М.:Металлургия,1976. 232 с.

16. Колобов Г.А., Бредихин В.Н., Чернобаев В.М. Сбор и обработка вторичного сырья цветных металлов: Учебн. Для вузов.-М.:Металлургия, 1993.-289 с.

17. Переработка шлаков и безотходная технология в металлургии / *М.И. Панфилов, Я.Ш. Школьник, Н.В. Орининский и др.* М.:Металлургия, 1987. 239 с.

18. *Ситтиг М.* Извлечение металлов и неорганических соединений из отходов: Справочник / Пер. с англ. под ред. *Н.М. Эммануэля*. – М.:Металлургия, 1985. 408 с.

19. *Спиваковский А.О., Дьячков В.К.* Транспортирующие машины: Учеб. пособие. М.: Машиностроение, 1983. 487 с.

20. *Тихоцкая И.С.* Япония: проблемы утилизации отходов. М.:Наука, 1992. 104 с.

21. Утилизация вторичных материальных ресурсов в металлургии / *К.А. Черепанов, Г.И. Черныш, В.М. Динельт и др.*: Учеб. пособие для вузов. М.: Металлургия, 1994. 224 с.

22. *Шевелев Л.Н., Метушевская В.И.* Влияние подготовки и использования металлолома на развитие мировой черной металлургии. М.:Металлургия, 1994. 48 с.

23. *Шуберт Г.* Подготовка металлических материалов:

Ресурсы, классификация, измельчение / Пер. с нем. М.: Металлургия, 1989. 359 с.

24.Официальный сайт Президента РК Н.А. Назарбаева http://www.akorda.kz/: Выступление Президента РК на первом Казахстанском конгрессе по минеральным ресурсам и металлургии. 30.06.2010, Астана.

25.Официальный сайт Президента РК Н.А. Назарбаева http://www.akorda.kz/: Послание Президента РК Н.А. Назарбаева народу Казахстана. 29.01.2010, Астана.

26.Официальный сайт Президента РК Н.А. Назарбаева http://www.akorda.kz/: Выступление Президента РК: принять конкретные меры по эффективному развитию и повышению конкурентоспособности горно-металлургической отрасли. 6.03.2009, Астана.

32. Приказ Министра охраны окружающей среды Республики Казахстан «Об утверждении Классификатора отходов №169-п от 31 мая 2007 г.».

33. Экологический кодекс Республики Казахстан.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Приказ Министра охраны окружающей среды
Республики Казахстан
Об утверждении Классификатора отходов
№ 169-п от 31 мая 2007 г.

КЛАССИФИКАТОР ОТХОДОВ

Настоящий Классификатор отходов (далее – Классификатор) разработан в соответствии со статьей 17 Экологического кодекса Республики Казахстан и определяет перечень отходов, их кодов, характеристик, а также операций по обращению с отходами.

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

1. Классификатор предназначен для использования в системе обращения с отходами, включая учет, контроль, нормирование при обращении с отходами, лицензирование соответствующих видов деятельности, выдачу разрешений на трансграничные перевозки и размещение отходов, проектирование природоохранных сооружений и проведение средозащитных мероприятий, оценки социального, экономического, ресурсно-материального риска и ущерба при возникновении аварий и катастроф.

2. Настоящий классификатор предназначен для специалистов, работа которых связана с отходами производства и потребления, а также для лиц, причастных к практическим операциям по сбору, транспортировке, размещению (складированию, захоронению), обезвреживанию и использованию отходов производства.

3. Классификатор предназначен для определения уровня опасности и кодировки отходов. В случае отсутствия данного вида отходов в классификаторе уровень опасности и кодировка обосновываются в каждом конкретном случае и согласовываются с уполномоченным органом в области охраны окружающей среды.

4. Кодировка отходов учитывает область образования, способ складирования (захоронения), способ утилизации или регенерации,

потенциально опасные составные элементы, уровень опасности, отрасль экономики, на объектах которой образуются отходы

5. Определение уровня опасности и кодировки отходов производится при изменении технологии или при переходе на иные сырьевые ресурсы, а также в других случаях, когда могут измениться опасные свойства отходов.

6. Отнесение отхода к определенной кодировке производится природопользователем самостоятельно или с привлечением физических и (или) юридических лиц, имеющих лицензию на выполнение работ и оказание услуг в области охраны окружающей среды.

7. В соответствии с Базельской конвенцией о контроле за трансграничной перевозкой опасных отходов и их удалением для целей транспортировки, утилизации, хранения и захоронения устанавливаются 3 уровня опасности отходов, согласно приложению 8 к настоящему Классификатору:

1) Зеленый – индекс G;

2) Янтарный – индекс A;

3) Красный – индекс R.

8. Классификация отходов основана на последовательном рассмотрении и определении основных признаков отходов. Классификации подлежат местонахождение, состав, количество, агрегатное состояние отходов, а также их токсикологические, экологические и другие опасные характеристики.

9. Установленные в настоящем стандарте признаки классификации не исключают дополнительных, отражающих отраслевую, региональную или иную специфику отходов.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Кодекс
Республики Казахстан

ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ КОДЕКС РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Оглавление

ОБЩАЯ ЧАСТЬ

Раздел 1. Общие положения
Глава 1. Основные положения

Статья 1. Основные понятия, используемые в настоящем Кодексе

Статья 2. Экологическое законодательство Республики Казахстан

Статья 3. Отношения, регулируемые настоящим Кодексом

Статья 4. Экологические основы устойчивого развития Республики Казахстан

Статья 5. Основные принципы экологического законодательства Республики Казахстан

Статья 6. Основные положения государственного регулирования в области охраны окружающей среды и государственного управления в области использования природных ресурсов

Статья 7. Объекты охраны окружающей среды

Статья 8. Государственный природно-заповедный фонд

Статья 9. Особо охраняемая природная территория

Статья 10. Понятие и виды природопользования

Статья 11. Природопользователи

Статья 12. Основания возникновения и условия осуществления права специального природопользования

Глава 2. Права и обязанности физических лиц, общественных объединений и органов местного самоуправления

Статья 13. Права и обязанности физических лиц в области охраны окружающей среды

Статья 14. Права и обязанности общественных объединений в области охраны окружающей среды

Статья 15. Полномочия органов местного самоуправления в области охраны окружающей среды и природопользования

Глава 3. Компетенция государственных органов в области охраны окружающей среды и природопользования

Статья 16. Компетенция Правительства Республики Казахстан

Статья 17. Компетенция уполномоченного органа в области охраны окружающей среды

Статья 18. Компетенция специально уполномоченных государственных органов

Статья 19. Компетенция местных представительных органов областей (города республиканского значения, столицы) в области охраны окружающей среды

Статья 20. Компетенция местных исполнительных органов областей (города республиканского значения, столицы) в области охраны окружающей среды

Раздел 2. Лицензирование деятельности в области охраны окружающей среды, экологическое нормирование, техническое регулирование в области охраны окружающей среды, оценка воздействия на окружающую среду, экологическая экспертиза, экологические разрешения, экологический аудит

Статья 21. Лицензирование деятельности в области охраны окружающей среды

Глава 4. Экологическое нормирование

Статья 22. Цель экологического нормирования

Статья 23. Нормативы качества окружающей среды и порядок их установления

Статья 24. Целевые показатели качества окружающей среды

Статья 25. Нормативы эмиссий

Статья 26. Технические удельные нормативы эмиссий

Статья 27. Нормативы предельно допустимых выбросов и сбросов загрязняющих веществ

Статья 28. Порядок определения нормативов эмиссий

Статья 29. Иные нормативы состояния природных ресурсов

Глава 5. Техническое регулирование в области охраны окружающей среды

Статья 30. Объекты и процедура подтверждения соответствия в области охраны окружающей среды

Статья 31. Стандарты для подтверждения соответствия в целях обеспечения экологической безопасности

Статья 32. Экологическая маркировка

Статья 33. Экспертный совет по техническому регулированию

Статья 34. Внедрение международных стандартов

Глава 6. Оценка воздействия на окружающую среду

Статья 35. Оценка воздействия на окружающую среду

Статья 36. Обязательность оценки воздействия на окружающую среду

Статья 37. Стадии оценки воздействия на окружающую среду

Статья 38. Порядок проведения оценки воздействия на окружающую среду

Статья 39. Виды воздействий, подлежащих учету в процессе оценки воздействия на окружающую среду

Статья 40. Классификация объектов оценки воздействия на окружающую среду по значимости и полноте оценки

Статья 41. Документация оценки воздействия на окружающую среду

Статья 42. Методическое обеспечение проведения оценки воздействия на окружающую среду

Статья 43. Особенности оценки воздействия на окружающую среду объектов с трансграничным воздействием

Статья 44. Особенности оценки воздействия на окружающую среду для существующих объектов

Глава 7. Экологическая экспертиза

Статья 45. Виды экологической экспертизы

Статья 46. Цели экологической экспертизы

Статья 47. Объекты государственной экологической экспертизы

Статья 48. Органы, осуществляющие государственную экологическую экспертизу

Статья 49. Порядок проведения государственной экологической экспертизы

Статья 50. Сроки проведения государственной экологической экспертизы

Статья 51. Заключение государственной экологической экспертизы

Статья 52. Права руководителей экспертных подразделений, осуществляющих государственную экологическую экспертизу

Статья 53. Эксперт государственной экологической экспертизы

Статья 54. Привлечение внешних экспертов в процессе проведения государственной экологической экспертизы

Статья 55. Реестр проектов нормативных правовых актов, прошедших государственную экологическую экспертизу

Статья 56. Экспертные советы государственной экологической экспертизы

Статья 57. Гласность государственной экологической экспертизы и доступ населения к принятию решений

Статья 58. Порядок рассмотрения разногласий при осуществлении государственной экологической экспертизы

Статья 59. Финансирование государственной экологической экспертизы

Статья 60. Общественная экологическая экспертиза

Статья 61. Организатор общественной экологической экспертизы

Статья 62. Эксперты общественной экологической экспертизы

Статья 63. Права и обязанности заказчика объекта общественной экологической экспертизы

Статья 64. Финансирование общественной экологической экспертизы

Статья 65. Порядок регистрации общественной экологической экспертизы

Статья 66. Заключение общественной экологической экспертизы

Статья 67. Использование результатов общественной экологической экспертизы

Глава 8. Экологические разрешения

Статья 68. Виды экологических разрешений

Статья 69. Разрешение на эмиссии в окружающую среду

Статья 70. Содержание разрешения на эмиссии в окружающую среду

Статья 71. Категории объектов, требующих получения разрешений на эмиссии в окружающую среду

Статья 72. Материалы, представляемые для получения разрешения на эмиссии в окружающую среду

Статья 73. Условия природопользования, включаемые в разрешение на эмиссии в окружающую среду

Статья 74. Сроки подачи заявок, рассмотрения и выдачи разрешения на эмиссии в окружающую среду

Статья 75. Основания для выдачи разрешения на эмиссии в окружающую среду

Статья 76. Сроки действия разрешений на эмиссии в окружающую среду

Статья 77. Отказ в выдаче, приостановление и аннулирование разрешения на эмиссии в окружающую среду

Статья 78. Порядок переоформления разрешения на эмиссии в окружающую среду

Статья 79. Комплексное экологическое разрешение

Глава 9. Экологический аудит

Статья 80. Экологический аудит

Статья 81. Виды экологического аудита и основания для его проведения

Статья 82. Проведение экологического аудита

Статья 83. Решение о проведении обязательного экологического аудита

Статья 84. Особенности проведения обязательного экологического аудита

Статья 85. Требования к экологическим аудиторским отчетам

Статья 86. Порядок рассмотрения отчета обязательного экологического аудита

Статья 87. Экологический аудитор

Статья 88. Экологическая аудиторская организация

Статья 89. Палата экологических аудиторов

Статья 90. Права экологических аудиторов и экологических аудиторских организаций

Статья 91. Обязанности экологических аудиторов и экологических аудиторских организаций

Статья 92. Ограничение права на проведение экологического аудита

Статья 93. Права и обязанности аудируемого субъекта

Статья 94. Аудит систем экологического менеджмента

Раздел 3. Экономическое регулирование охраны окружающей среды и природопользования

Глава 10. Механизмы экономического регулирования охраны окружающей среды и природопользования

Статья 95. Виды механизмов экономического регулирования охраны окружающей среды и природопользования

Статья 96. Мероприятия по охране окружающей среды

Статья 97. Финансирование мероприятий по охране окружающей среды

Статья 98. Планирование мероприятий по охране окружающей среды, финансируемых за счет бюджетных средств

Статья 99. Планирование мероприятий по охране окружающей среды, финансируемых за счет собственных средств природопользователей

Статья 100. Планирование мероприятий по охране окружающей среды, финансируемых за счет иных источников, не запрещенных законодательством Республики Казахстан

Статья 101. Плата за эмиссии в окружающую среду

Статья 102. Обязательные платежи в бюджет за пользование отдельными видами природных ресурсов

Статья 103. Экономическое стимулирование охраны окружающей среды

Статья 104. Предоставление государственной гарантии по негосударственным займам

Статья 105. Рыночные механизмы управления эмиссиями в окружающую среду

Статья 106. Торговля квотами на международном уровне

Статья 107. Экологическое страхование

Глава 11. Экономическая оценка ущерба, нанесенного окружающей среде

Статья 108. Порядок экономической оценки ущерба, нанесенного окружающей среде

Статья 109. Прямой метод экономической оценки ущерба

Статья 110. Косвенный метод экономической оценки ущерба

Раздел 4. Экологический контроль

Глава 12. Государственный контроль в области охраны окружающей среды, охраны, воспроизводства и использования природных ресурсов

Статья 111. Цель и виды государственного контроля

Статья 112. Органы, осуществляющие государственный контроль в области охраны окружающей среды, охраны, воспроизводства и использования природных ресурсов

Статья 113. Задачи государственного экологического контроля

Статья 114. Направления государственного экологического контроля

Статья 115. Организация государственного экологического контроля

Статья 116. Должностные лица, осуществляющие государственный экологический контроль

Статья 117. Права должностных лиц, осуществляющих государственный экологический контроль

Статья 118. Обязанности должностных лиц, осуществляющих государственный экологический контроль

Глава 13. Инспекторские экологические проверки

Статья 119. Понятие, виды и организация инспекторских экологических проверок

Статья 120. Периодичность и сроки проведения инспекторских экологических проверок

Статья 121. Порядок проведения инспекторских экологических проверок

Статья 122. Доступ государственных экологических инспекторов на территорию или в помещение для проведения инспекторской экологической проверки

Статья 123. Результаты инспекторской экологической проверки

Статья 124. Порядок оформления результатов инспекторских экологических проверок

Статья 125. Вспомогательные инструменты инспекторской экологической проверки

Статья 126. Порядок обжалования действий (бездействия) должностных лиц, осуществляющих государственный экологический контроль

Статья 127. Обеспечение конфиденциальности информации при проведении инспекторской экологической проверки

Глава 14. Производственный экологический контроль

Статья 128. Назначение и цели производственного экологического контроля

Статья 129. Порядок проведения производственного экологического контроля

Статья 130. Права и обязанности природопользователя при проведении производственного экологического контроля

Статья 131. Требования к разработке программы производственного экологического контроля

Статья 132. Виды и организация проведения производственного мониторинга

Статья 133. Учет и отчетность по производственному экологическому контролю

Статья 134. Организация природопользователем внутренних проверок

Глава 15. Общественный экологический контроль

Статья 135. Цели и порядок проведения общественного экологического контроля

Статья 136. Информационное и иное взаимодействие

Раздел 5. Экологический мониторинг и кадастры

Глава 16. Мониторинг окружающей среды и природных ресурсов

Статья 137. Государственный экологический мониторинг

Статья 138. Единая государственная система мониторинга окружающей среды и природных ресурсов и ее задачи

Статья 139. Единая информационная система Единой государственной системы мониторинга окружающей среды и природных ресурсов

Статья 140. Содержание Единой государственной системы мониторинга окружающей среды и природных ресурсов

Статья 141. Мониторинг состояния окружающей среды

Статья 142. Мониторинг природных ресурсов

Статья 143. Специальные виды мониторинга

Статья 144. Уровни и наблюдательные сети Единой государственной системы мониторинга окружающей среды и природных ресурсов

Статья 145. Основы функционирования Единой государственной системы мониторинга окружающей среды и природных ресурсов

Статья 146. Финансирование Единой государственной системы мониторинга окружающей среды и природных ресурсов

Глава 17. Государственный учет участков загрязнения окружающей среды

Статья 147. Задачи и принципы ведения учета участков загрязнения окружающей среды

Статья 148. Порядок ведения учета участков загрязнения окружающей среды и их реестры

Глава 18. Государственные кадастры природных ресурсов

Статья 149. Единая система государственных кадастров природных ресурсов

Статья 150. Структура и содержание Единой системы кадастров

Статья 151. Предоставление информации

Глава 19. Государственный кадастр отходов производства и потребления

Статья 152. Государственный кадастр отходов производства и потребления

Статья 153. Цели и задачи Государственного кадастра отходов

Статья 154. Ведение Государственного кадастра отходов

Статья 155. Информация о результатах ведения Государственного кадастра отходов

Глава 20. Государственный кадастр захоронений вредных веществ, радиоактивных отходов и сброса сточных вод в недра

Статья 156. Государственный учет захоронений вредных веществ, радиоактивных отходов сброса сточных вод в недра

Статья 157. Содержание Государственного кадастра захоронений

Статья 158. Ведение Государственного кадастра захоронений

Глава 21. Экологическая информация

Статья 159. Экологическая информация

Статья 160. Деятельность государственных органов и иных юридических лиц по формированию и распространению экологической информации

Статья 161. Государственный фонд экологической информации

Статья 162. Национальный экологический атлас

Статья 163. Доступ к экологической информации

Статья 164. Права и обязанности субъектов в отношении доступа к экологической информации

Статья 165. Сроки и порядок предоставления экологической информации

Статья 166. Плата за предоставление экологической информации

Статья 167. Отказ в предоставлении экологической информации

Глава 22. Учет природопользователей и источников загрязнения окружающей среды

Статья 168. Государственный реестр природопользователей и источников загрязнения окружающей среды

Статья 169. Государственный учет природопользователей и источников загрязнения окружающей среды

Статья 170. Исключение из Государственного реестра природопользователей и источников загрязнения окружающей среды

Статья 171. Взаимодействие государственных органов при осуществлении учета природопользователей и источников загрязнения окружающей среды

Статья 172. Предоставление сведений о природопользователях, имеющих источники загрязнения окружающей среды

Раздел 6. Зоны чрезвычайной экологической ситуации и экологического бедствия

Глава 23. Понятие и порядок объявления отдельных территорий зонами чрезвычайной экологической ситуации или экологического бедствия

Статья 173. Чрезвычайная экологическая ситуация и экологическое бедствие

Статья 174. Порядок объявления отдельных территорий зонами чрезвычайной экологической ситуации или экологического бедствия

Статья 175. Оценка экологической обстановки территорий

Глава 24. Особенности правового регулирования в зонах чрезвычайной экологической ситуации и экологического бедствия

Статья 176. Правовой режим в зонах чрезвычайной экологической ситуации и экологического бедствия

Статья 177. Возмещение вреда лицам, пострадавшим вследствие чрезвычайной экологической ситуации или экологического бедствия

Статья 178. Мониторинг за экологической обстановкой в зонах чрезвычайной экологической ситуации и экологического бедствия

Статья 179. Прекращение действия правового режима зон чрезвычайной экологической ситуации и экологического бедствия

Статья 180. Ответственность за нарушение правового режима в зонах чрезвычайной экологической ситуации и экологического бедствия

Раздел 7. Экологическое образование и просвещение, научные исследования и международное сотрудничество в области охраны окружающей среды

Глава 25. Экологическое образование и просвещение, повышение квалификации специалистов

Статья 181. Цель и основные задачи экологического образования и просвещения, повышения квалификации специалистов

Статья 182. Организационные основы деятельности по экологическому образованию и просвещению, повышению квалификации специалистов

Статья 183. Экологическое образование в организациях образования

Статья 184. Государственная поддержка экологического образования и просвещения

Глава 26. Экологические научные исследования

Статья 185. Цели и задачи экологических научных исследований

Статья 186. Основные направления экологических научных исследований

Статья 187. Требования к проведению экологических научных исследований

Глава 27. Международное сотрудничество Республики Казахстан в области охраны окружающей среды и природопользования

Статья 188. Приоритеты и уровни международного сотрудничества

Статья 189. Принципы международного сотрудничества

Статья 190. Экономическая основа международного сотрудничества

Статья 191. Международная ответственность за экологические правонарушения

Статья 192. Механизм межгосударственного сотрудничества в области охраны окружающей среды и природопользования

Статья 193. Международные договоры

ОСОБЕННАЯ ЧАСТЬ

Раздел 8. Экологические требования при осуществлении хозяйственной и иной деятельности

Глава 28. Общие положения об экологических требованиях

Статья 194. Экологические требования к хозяйственной и иной деятельности и их виды

Статья 195. Порядок разработки и утверждения экологических требований

Статья 196. Учет экологических требований и обязательств при приватизации государственного имущества

Статья 197. Учет экологических требований при банкротстве, реорганизации и ликвидации юридического лица-природопользователя, осуществляющего экологически опасные виды хозяйственной и иной деятельности

Глава 29. Общие экологические требования к хозяйственной и иной деятельности

Статья 198. Экологические требования к проектированию хозяйственных и иных объектов

Статья 199. Общие экологические требования и ответственность природопользователей при вводе в эксплуатацию и эксплуатации хозяйственных и иных объектов

Глава 30. Экологические требования по видам хозяйственной и иной деятельности

Статья 200. Экологические требования к проектированию и строительству населенных пунктов

Статья 201. Экологические требования к размещению предприятий, сооружений и иных объектов

Статья 202. Экологические требования к строительству и реконструкции предприятий, сооружений и других объектов

Статья 203. Экологические требования при эксплуатации объектов промышленности, энергетики, транспорта и связи, объектов сельскохозяйственного назначения и мелиорации

Статья 204. Экологические требования при производстве и эксплуатации автомобильных и иных транспортных средств

Статья 205. Экологические требования к размещению атомных, тепловых и гидроэлектростанций

Статья 206. Экологические требования к военным и оборонным объектам, военной деятельности

Статья 207. Экологические требования при использовании природных ресурсов

Глава 31. Экологические требования при использовании земель

Статья 208. Экологические требования при изменении целевого назначения и переводе земель из одной категории в другую

Статья 209. Экологические требования при зонировании и использовании земель сельскохозяйственного назначения

Статья 210. Экологические требования при зонировании и использовании земель населенных пунктов

Статья 211. Экологические требования при зонировании и использовании земель промышленности, транспорта, связи, обороны и иного несельскохозяйственного назначения

Статья 212. Экологические требования при использовании земель особо охраняемых природных территорий и земель оздоровительного назначения

Статья 213. Экологические требования при использовании земель лесного фонда

Статья 214. Экологические требования при зонировании и использовании земель водного фонда

Статья 215. Экологические требования при зонировании и использовании земель запаса

Статья 216. Экологические требования по оптимальному землепользованию

Статья 217. Экологические требования при использовании земель

Глава 32. Экологические требования при использовании недр

Статья 218. Экологическое основание для проведения операций по недропользованию

Статья 219. Общие экологические требования при использовании недр

Статья 220. Экологические требования при проведении операций по недропользованию

Статья 221. Экологические требования при разведке и (или) добыче подземных вод

Статья 222. Экологические требования при проектировании, прокладке и эксплуатации подводных кабелей и трубопроводов

Статья 223. Экологические требования при проведении операций по недропользованию в пределах предохранительной зоны

Глава 33. Экологические требования при использовании вод

Статья 224. Экологические требования при использовании водных объектов

Статья 225. Экологические требования при сбросе сточных вод

Глава 34. Экологические требования при использовании лесов и иной растительности

Статья 226. Экологические требования при осуществлении рубок промежуточного пользования

Статья 227. Экологические требования при осуществлении лесопользования на участках государственного лесного фонда

Статья 228. Экологические требования при организации лесного хозяйства на участках государственного лесного фонда

Статья 229. Экологические требования при воспроизводстве лесов и лесоразведении

Статья 230. Экологические требования при заготовке, обработке, хранении, перемещении, реализации и использовании лесных семян и посадочного материала для воспроизводства лесов и лесоразведения

Статья 231. Экологические требования при пользовании участками государственного лесного фонда при воспроизводстве лесов и лесоразведении на особо охраняемых природных территориях

Статья 232. Экологические требования при лесопользовании в городских лесах и лесопарках

Статья 233. Экологические требования при охране, защите, воспроизводстве и использовании древесной и кустарниковой растительности на участках государственного лесного фонда, переданных в пользование собственникам земельных участков или землепользователям

Статья 234. Экологические требования при охране, защите, пользовании участками государственного лесного фонда, воспроизводстве лесов на участках государственного лесного фонда, расположенных среди земельных участков других собственников или землепользователей

Статья 235. Экологические требования при охране, защите и использовании защитных насаждений на полосах отвода железнодорожный путей, автомобильных дорог, каналов, магистральных трубопроводов и других линейных сооружений

Глава 35. Экологические требования при использовании животного мира

Статья 236. Экологические требования при общем пользовании животным миром

Статья 237. Экологические требования при размещении, проектировании и строительстве населенных пунктов, предприятий, железнодорожных путей, автомобильных дорог, магистральных трубопроводов, линий электропередач и связи, каналов, плотин, иных сооружений и объектов

Статья 238. Экологические требования при выкашивании тростника и выжигании сухой растительности

Статья 239. Экологические требования при транспортировке, хранении и применении средств защиты растений, минеральных удобрений и других препаратов, используемых в хозяйственной и иной деятельности, создании новых препаратов

Статья 240. Экологические требования при переселении животных в новые места обитания, акклиматизации новых для фауны Казахстана видов животных, реакклиматизации и скрещивании животных, их ввозе в Республику Казахстан и вывозе за ее пределы

Статья 241. Экологические требования при охоте, закреплении охотничьих угодий, охотоустройстве

Статья 242. Экологические требования при рыболовстве, включая добывание водных животных

Статья 243. Экологические требования при использовании полезных свойств и продуктов жизнедеятельности животных

Статья 244. Экологические требования к зоологическим коллекциям

Статья 245. Экологические требования при регулировании численности животных

Статья 246. Экологические требования при ведении охотничьего и рыбного хозяйства

Статья 247. Экологические требования при установлении лимитов и квот на пользование животным миром

Статья 248. Охрана животного мира от вредного влияния продуктов биотехнологии

Глава 36. Экологические требования по охране, воспроизводству, разведению в неволе и полувольных условиях, ограниченному хозяйственному использованию редких и находящихся под угрозой исчезновения видов животных

Статья 249. Перечень редких и находящихся под угрозой исчезновения видов животных

Статья 250. Охрана и воспроизводство редких и находящихся под угрозой исчезновения видов животных, обитающих в состоянии естественной свободы

Статья 251. Пользование редкими и находящимися под угрозой исчезновения видами животных, обитающими в состоянии естественной свободы

Статья 252. Содержание и разведение в неволе или полувольных условиях редких и находящихся под угрозой исчезновения видов животных

Глава 37. Экологические требования на особо охраняемых природных территориях

Статья 253. Экологические требования при использовании особо охраняемых природных территорий

Статья 254. Экологические требования при размещении на особо охраняемых природных территориях населенных пунктов, объектов промышленности, сельского хозяйства и мелиорации, энергетики, транспорта и связи, военных и оборонных объектов и сооружений, не связанных с целями и функционированием особо охраняемых природных территорий

Статья 255. Специальные экологические требования к геологическому изучению, разведке и добыче полезных ископаемых на территории государственных заповедных зон

Глава 38. Экологические требования при осуществлении хозяйственной и иной деятельности в государственной заповедной зоне в северной части Каспийского моря

Статья 256. Границы государственной заповедной зоны в северной части Каспийского моря

Статья 257. Ограничения режима пользования

Статья 258. Экологические требования при осуществлении хозяйственной и иной деятельности в водоохранной зоне

Статья 259. Экологические требования при осуществлении хозяйственной и иной деятельности в предохранительной зоне

Статья 260. Охрана прибрежных вод в северной части Каспийского моря в местах водопользования населения

Статья 261. Экологические требования при осуществлении хозяйственной и иной деятельности в пределах зоны влияния сгонно-нагонных колебаний уровня моря

Статья 262. Общие экологические требования при осуществлении хозяйственной и иной деятельности в государственной заповедной зоне в северной части Каспийского моря

Статья 263. Экологические требования при проведении геофизических работ

Статья 264. Экологические требования при разведке и добыче на море

Статья 265. Экологические требования при проектировании и строительстве нефтегазопроводов

Статья 266. Экологические требования для береговых баз снабжения и объектов береговой инфраструктуры

Статья 267. Экологические требования для судоходства

Статья 268. Экологические требования к консервации и ликвидации объектов нефтяных операций

Статья 269. Мониторинг окружающей среды государственной заповедной зоны в северной части Каспийского моря

Глава 39. Экологические требования к использованию радиационных материалов, атомной энергии и обеспечению радиационной безопасности

Статья 270. Трансграничное перемещение радиоактивных отходов и материалов

Статья 271. Экологические требования при использовании радиоактивных материалов

Статья 272. Экологические требования при хранении и захоронении радиоактивных материалов и отходов

Статья 273. Экологические требования при транспортировке радиоактивных материалов и отходов

Статья 274. Экологические требования к размещению и эксплуатации ядерных установок и объектов, предназначенных для обращения с радиоактивными отходами

Статья 275. Допустимые уровни радиоактивности строительных материалов, минеральных удобрений, мелиорантов и углей

Статья 276. Организация контроля за радиационной обстановкой на территории населенных пунктов, в помещениях жилых и общественных зданий, за радиационной безопасностью стройматериалов, минеральных удобрений, топливно-энергетического сырья и при нефтяных операциях

Статья 277. Требования к обеспечению радиационного контроля металлолома

Статья 278. Порядок осуществления мероприятий при радиационных авариях

Статья 279. Надзор и контроль в области обеспечения радиационной безопасности

Глава 40. Экологические требования при производстве и использовании потенциально опасных химических и биологических веществ, генетически модифицированных продуктов и организмов

Статья 280. Экологические требования при производстве и использовании потенциально опасных химических веществ

Статья 281. Охрана окружающей среды от вредного и неконтролируемого биологического воздействия

Статья 282. Порядок осуществления генно-инженерной деятельности

Глава 41. Экологические требования при определении права собственности на отходы производства и потребления

Статья 283. Право собственности на отходы производства и потребления

Статья 284. Бесхозяйные отходы

Статья 285. Переход права собственности на отходы

Глава 42. Экологические требования при обращении с отходами производства и потребления

Статья 286. Отходы производства и потребления и их виды

Статья 287. Классификация опасных отходов

Статья 288. Общие экологические требования при обращении с отходами производства и потребления

Статья 289. Паспорт опасных отходов

Статья 290. Экологические требования при проектировании деятельности, связанной с обращением с отходами

Статья 291. Экологические требования при строительстве и эксплуатации предприятий, зданий, строений, сооружений и иных объектов, связанных с обращением с отходами

Статья 292. Экологические требования при обращении с коммунальными отходами

Статья 293. Экологические требования при обращении с опасными отходами

Статья 294. Экологические требования при транспортировке опасных отходов

Статья 295. Трансграничная перевозка отходов

Статья 296. Учет в области обращения с отходами

Статья 297. Стимулирование мероприятий по утилизации отходов и уменьшению объемов их образования

Глава 43. Экологические требования к полигонам захоронения и долговременным хранилищам отходов

Статья 298. Места хранения и захоронения отходов

Статья 299. Классы полигонов размещения отходов

Статья 300. Экологические требования к полигонам размещения отходов

Статья 301. Отходы, не приемлемые для полигонов

Статья 302. Твердые и шламообразные промышленные отходы, размещение которых запрещается на полигонах, предназначенных для размещения твердых бытовых отходов

Статья 303. Общие требования для полигонов опасных отходов

Статья 304. Процедуры приема отходов

Статья 305. Контроль и мониторинг в стадии эксплуатации полигона

Статья 306. Процедуры закрытия, рекультивации и мониторинга полигона (части полигона)

Глава 44. Экологические требования к пунктам хранения и захоронения радиоактивных отходов

Статья 307. Радиоактивные отходы и их классификация

Статья 308. Классификация пунктов хранения и (или) захоронения радиоактивных отходов

Статья 309. Экологические требования к пунктам хранения и (или) захоронения радиоактивных отходов

Глава 45. Государственное регулирование деятельности в сфере эмиссии и поглощения парниковых газов

Статья 310. Основные принципы охраны климата и озонового слоя Земли

Статья 311. Государственное управление в области охраны климата и озонового слоя Земли

Статья 312. Программы охраны климата и озонового слоя Земли и мероприятия по их осуществлению

Статья 313. Предельно допустимые выбросы парниковых газов и регламентирование потребления озоноразрушающих веществ

Статья 314. Общие требования к хозяйственной и иной деятельности, допускающей выбросы парниковых газов и озоноразрушающих веществ

Статья 315. Государственный учет источников выбросов парниковых газов в атмосферу и потребления озоноразрушающих веществ

Статья 316. Государственный учет и государственный кадастр потребления озоноразрушающих веществ

Статья 317. Государственная инвентаризация и государственный кадастр парниковых газов

Статья 318. Производственный контроль за парниковыми газами и озоноразрушающими веществами

Раздел 9. Ответственность за экологические правонарушения и разрешение экологических споров

Глава 46. Ответственность за экологические правонарушения и разрешение экологических споров

Статья 319. Виды экологических правонарушений

Статья 320. Ответственность за нарушение экологического законодательства Республики Казахстан

Статья 321. Обязательность возмещения ущерба, нанесенного нарушением экологического законодательства Республики Казахстан

Статья 322. Порядок возмещения вреда, причиненного нарушением экологического законодательства Республики Казахстан

Статья 323. Порядок разрешения экологических споров

Глава 47. Заключительные и переходные положения

Статья 324. Переходные положения

Статья 325. Порядок применения настоящего Кодекса

Статья 326. Порядок введения в действие настоящего Кодекса

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ ……..……3
ГЛАВА 1. ОБРАЗОВАНИЕ И КЛАССИФИКАЦИЯ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ…….……...…..14
1.1. Источники образования вторичного сырья……...……14
1.2. Классификация вторичного сырья…….....…..22
Контрольные вопросы……...…..…38
ГЛАВА 2. ТРАНСПОРТИРОВАНИЕ И ОБОГАЩЕНИЕ ВТОРИЧНОГО МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ……40
2.1. Транспортирование вторичного металлсодержащего сырья …40
2.1.1. Трубопроводный транспорт для перемещения отходов…41
2.1.2. Подъемно-транспортное оборудование для перемещения твердых промышленных отходов……..47
2.1.3. Канатно-подвесной транспорт…….50
2.1.4. Использование автомобильного, железнодорожного и водного транспорта……...51
2.2. Обогащение вторичного металлсодержащего сырья.....54
2.2.1. Методы обогащения твердых видов вторичного сырья…59
2.2.2. Методы обогащения жидких видов вторичного сырья....66
Контрольные вопросы.....75
ГЛАВА 3. ПОДГОТОВКА МЕТАЛЛОЛОМА К ПЕРЕПЛАВУ….76
3.1. Образование металлолома и значение использования вторичных металлов……...76
3.2. Технология и оборудование для подготовки металлолома к переплаву……...81
3.3. Сепарация лома и отходов цветных металлов……..101
Контрольные вопросы……...107
ГЛАВА 4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ ВТОРИЧНОГО МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ…….108
4.1. Технологические схемы переработки лома металлов……..108
4.2. Переработка отходов индивидуальных металлов……...121
4.3. Переработка сплавов на основе редких и благородных металлов……..140
4.4. Переработка отходов многокомпонентных сплавов……..153

4.5 Переработка отходов интерметаллических сплавов типа $A^{III}B^{V}$……..……167
4.6 Переработка отходов оксидных материалов……173
4.7 Переработка дезактивированных (отработанных) катализаторов……178
4.8 Переработка лома изделий электронной техники……189
4.9 Переработка жидких видов производственных отходов….193
4.10 Переработка хлоридных солевых отходов……209
Контрольные вопросы……..212
ГЛАВА 5. УТИЛИЗАЦИЯ И ЗАХОРОНЕНИЕ ОТХОДОВ…214
5.1. Общие вопросы утилизации отходов……...214
5.2 Утилизация полупродуктов цветной металлургии……..229
5.2.1 Пылеулавливание……229
5.2.2 Переработка и обезвреживание отходящих газов……247
5.2.3 Переработка редкометальных пылей……256
5.2.4 Переработка электролитных шламов……259
5.2.5 Переработка шлаков……262
5.2.6 Утилизация производственных стоков……..280
5.3 Захоронение отходов……291
5.3.1 Полигоны для захоронения отходов……..291
5.3.2 Использование биогаза из захоронений отходов……..299
5.3.3 Захоронение отходов в море……...303
Контрольные вопросы……..305
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК ……307
ПРИЛОЖЕНИЕ 1……..310
ПРИЛОЖЕНИЕ 2……..312

Учебное издание

Гусейнова Гюльнара Джалаловна

СБОР И ПЕРЕРАБОТКА ВТОРИЧНОГО МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

Учебник

Нач. РО ИИЦ *З. Губайдулина*
Редактор *З. Губайдулина*
Компьютерная верстка *Л.Т. Касжанова*

Подписано в печать 20.06.2011 г.
Тираж 100 экз. Формат 60x84x 1/16. Бумага типогр. № 1.
Уч.-изд.л. 23,3 Усл. п.л. 21,7 Заказ № . Цена договорная.

Издание Казахского национального технического университета
им. К.И. Сатпаева
Информационно-издательский центр КазНТУ, г. Алматы, ул. Ладыгина, 32

ISBN 978-601-228-260-3

