

## Содержание

Содержание.....	1
Введение.....	2
Вторичная переработка металлов.....	3
Виды металлолома.....	6
Переработка черного лома.....	7
Переработка цветных металлов.....	9
Переработка цветных и редких металлов .....	16
Переработка отходов золота, серебра и платиновых металлов .....	23
Выводы .....	24

## Введение



Переработка (другие термины: вторичная переработка, рециклинг (отходов) (от английского recycling, рециклирование и утилизация отходов) повторное использование или возвращение в оборот отходов производства или мусора.

Наиболее распространена вторичная, третичная и т. д. переработка в том или ином масштабе таких материалов, как стекло, бумага, алюминий, асфальт, железо, ткани и различные виды пластика. Также с глубокой древности используются в сельском хозяйстве органические сельскохозяйственные и бытовые отходы. Утилизация (От лат. Utilis - Полезный Utilitas - Польза) Дословный смысл - Извлечение из отходов пользы.

Природные ресурсы, которые потребляет человечество, можно условно разделить на две части: возобновляемые и невозобновляемые. К возобновляемым ресурсам относятся все те ресурсы, которые можно восстановить с помощью фотосинтеза в обозримый отрезок времени. Речь идёт в первую очередь обо всех видах растительности и тех ресурсах, которые можно из неё получить. К невозобновляемым относятся полезные ископаемые, которые в обозримое геологическое время уже не восстановятся.

Используемые человечеством технологии ориентированы в первую очередь на использование невозобновляемых природных ресурсов. Это нефть, уголь, руды и т.п. При этом их использование технологически влечёт за собой нарушения в окружающем мире: уменьшается плодородие почв и количество пресной воды, загрязняется атмосфера и т.п.

Сегодня, используя сложившиеся технологии, человечество имеет разнообразнейшую структуру всевозможных отходов бытового и промышленного происхождения. Эти отходы, постепенно накапливаясь,

превратились в настоящее бедствие. Правительства развитых стран начинают все большее внимание уделять вопросам охраны окружающей среды и поощряют создание соответствующих технологий. Развиваются системы очистки территорий от мусора и технологии его сжигания. Однако есть достаточно много причин считать, что технологии сжигания мусора являются тупиковыми. Уже в настоящее время затраты на сжигание 1 кг мусора составляют 65 центов. Если не перейти на другие технологии ликвидации отходов, то затраты будут расти. При этом следует иметь в виду, что необходимы такие новые технологии, которые со временем могли бы обеспечить, с одной стороны, потребительские запросы населения, а с другой стороны, сохранность окружающей среды.

Значение вторичной переработки отходов:

1. Ресурсы многих материалов на Земле ограничены и не могут быть восполнены в сроки, сопоставимые со временем существования человеческой цивилизации.
2. Попав в окружающую среду, материалы обычно становятся загрязнителями.
3. Отходы и закончившие свой жизненный цикл изделия часто (но не всегда) являются более дешевым источником многих веществ и материалов, чем источники природные.

## **Вторичная переработка металлов**

Металлолом (металлический лом) — общее, собирательное название различного металлического мусора (пришедших в негодность металлических изделий), утилизируемого или не утилизируемого во вторичном металлургическом цикле. Чаще всего к металлолому относят специально концентрируемый в отведенных местах металлический мусор для последующей переработки (утилизации).

Лом и отходы черных, цветных и редких металлов образуются при обработке деталей, в результате нарушения целостности, технического или

морального износа и других причин выхода из строя изделий и конструкций. Часть металлов рассеивается по технологическим причинам (покрытия, детали конструкций боевого назначения и космических аппаратов, аналитические реактивы и пр.) и в результате механических потерь. Это наиболее ценный из всех видов отходов, поскольку является конечным продуктом сложных технологий и содержит максимальную долю овеществленного труда. Он получил специальное название «вторичные металлы». Переработкой вторичных металлов занимаются четыре мощных организации – Вторчермет, Вторцветмет, Вторредмет и Втордрагмет. Для многих металлов утилизация осуществляется в форме использования в материнских металлургических процессах.

Особенность утилизации металлов состоит в том, что она преследует цель получить их в исходной форме и использовать по прежнему назначению. Это в данном конкретном случае сближает утилизацию с рекуперацией, но, поскольку вторичная металлургия не есть ни то, ни другое, ее часто называют рециклизацией. Последняя исключительно выгодна, поскольку сочетает в себе экономические преимущества и утилизации, и рекуперации.

Например, отходы черных металлов – это не просто вторсырье. Это в полной мере ценный и совершенно необходимый компонент, без которого невозможно выплавить новый металл. Использование черного металлолома резко снижает расход других шихтовых материалов, уменьшает энерго- и трудозатраты и увеличивает съем металла с 1 м<sup>2</sup> пода печи. При этом себестоимость металла снижается за счет исключения затрат на осуществление предшествующих операций подготовки сырья и выплавки металла. В целом капиталоемкость получения металла из вторсырья на порядок ниже, чем из руд.

Экономия энергии при производстве металлов приобретает особое значение в условиях энергетического кризиса, поскольку большинство металлов получают с использованием энергоемких пирометаллургических

или электрохимических процессов. За счет использования металлолома она составляет (%): при получении алюминия – 94, меди – 83, цинка – 78, стали – 74, свинца – 64.

В настоящее время практически 100% стали, цинка, свинца, магния, меди, серебра, золота и от 30 до 60% других металлов перерабатывают предприятия Втормета.

Учитывая несовершенство технологии в отраслях, использующих и перерабатывающих металлы, сырьевая база Втормета будет устойчивой еще долгие годы.

Основные стимулы и выгоды переработки металлолома всех типов:

1. Сокращение нагрузки на месторождения металлов (к настоящему времени сильно истощенные).
2. Улучшение экологической обстановки.
3. Сокращение объёмов топлива для получения важнейших металлов.
4. Уменьшение рассеяния и распыления металлов в глобальном масштабе.

Как отмечено выше, повторное использование металлов и сплавов можно определить как рециркуляцию, поскольку практически один и тот же металл может быть использован в данной сфере производства не два-три, а двадцать-тридцать, а то и 100 раз. Это при том, что на металлургических предприятиях развита и прямая рекуперация, т.е. возврат металлов на переработку в пределах цеха, участка, завода. Таким образом, рециркуляция и рециркуляция реализуются в виде круговорота металлов в цикле производство - потребление - производство.

Существуют три формы потребления металлов: чистые металлы, металлические сплавы и химические соединения. Первые используют для покрытий, для получения эталонов металлов и сплавов, вторые представляют основную форму производственного и бытового потребления, третьи широко используются в различных областях науки, техники и производства.

Производство сплавов преследует цель придания материалам таких уникальных качеств, как тугоплавкость, термостойкость, жаропрочность,

твёрдость, коррозионная стойкость и др. Это сильно осложняет задачи утилизации подобных сплавов, поскольку их, соответственно, трудно расплавить, растворить, окислить, подвергнуть механической обработке. Проблема еще и в том, что многие металлические материалы подвергаются не только техногенному рассеянию, но и тому, что можно было бы назвать конструкционной капсуляцией – сосредоточению ценных металлов внутри трудноразрушаемых конструкций (ракеты, снаряды, капсулы, зонды, приборы и т.п.), поступающих на утилизацию.

#### *Утилизация чистых металлов*

Чистые металлы производят и используют в сравнительно небольших количествах, и они пока что в малой степени теряются за счет рассеяния или механических потерь. К ним относятся платина, золото, вольфрам, молибден, рений и некоторые другие. Классический пример - золото, производство которого за весь исторический период составило 100 тыс. тонн, и почти столько же находится на учете в настоящее время (в последние годы в связи с развитием электронной, космической и военной техники наблюдается незначительная убыль).

#### **Виды металлолома**

Металлолом подразделяют в основном по виду металла, который имеет преимущественное процентное содержание в составе металлолома, или преимущественное экономическое значение при переработке металлолома.

Лом и отходы цветных металлов и сплавов подразделяют по наименованиям металлов; по физическим признакам — на классы; по химическому составу — на группы и марки сплавов; по показателям качества — на сорта. Вторичные чёрные металлы подразделяются по содержанию углерода — на два класса; по наличию легирующих элементов — на две категории; по показателям качества — на 28 видов; по содержанию легирующих элементов — на 67 групп. В хозяйственной деятельности, промышленности и торговле широко используются буквенные обозначения видов и групп металлолома, которые введены ГОСТом СССР.

*Чёрный лом (лом чёрных металлов):*

Железный лом: стружка, окалина, отходы литья, отработавшие срок службы изделия.

Чугунный лом: стружка, отходы литья и др.

Нержавеющий лом: отходы металлообработки, б/у изделия.

*Цветной лом (лом цветных металлов):*

Медный лом: отходы металлообработки, и др отходы.

Лом медных сплавов: отходы из медных сплавов (латунь, бронза, томпак)

Алюминиевый лом: всевозможный лом алюминия и его сплавов.

Магниевый лом: самолетный металлолом.

Титановый лом: самолетный и корабельный лом титановых сплавов.

Свинцовый лом: аккумуляторный и кабельный.

Редкометальный лом: лом сложных сплавов и отходы высокотехнологичных производств.

Полупроводниковый лом: отходы производства электронной промышленности.

*Драгоценный лом (лом драгоценных металлов):*

Золотой лом: отслужившие срок службы ювелирные изделия из сплавов золота, химаппаратура, катализаторы.

Серебряный лом: отслужившие срок службы ювелирные изделия, серебряно-цинковые аккумуляторы, катализаторы, и др.

Лом платиновых металлов: отслужившие срок службы ювелирные изделия, химическая аппаратура, тигли, катализаторы, электронагреватели и др.

### **Переработка черного лома**

Постоянно высокий спрос на лом чёрных металлов обусловлен особенностями технологии выплавки стали. Производство стали в мартеновской печи, кислородном конвертере или электросталеплавильном

агрегате требует обязательного смешения чугуна с подготовленным металлоломом, причём, чем выше марки выплавляемой стали, тем большее количество металлолома требуется.

Сбор и переработка лома чёрных металлов закономерно стала отдельной отраслью чёрной металлургии, а высокие (и постоянно растущие) цены металлолома объясняются не столько увеличением мирового спроса на отечественную сталь, сколько истощением традиционных источников чёрного лома.

Утилизация металлолома на сегодняшний день является достаточно сложной и трудоёмкой задачей. Цены на лом чёрных металлов привлекательны не только промышленным предприятиям, ведущим продажу металлолома машинными и вагонными нормами, но и для населения. Закупка лома у населения ведёт к увеличению доли металла низкой категории в общей массе вторсырья. Увеличенная нагрузка на пресса для металлолома приводит к их усиленному износу и перерасходу лимитов энергопотребления. Рост цен на горюче-смазочные материалы повышает себестоимость тонно-километра и заставляет расходовать на вывоз металлолома больше средств, чем планировалось.

Покупка чёрного лома у промышленных предприятий осложняется низкой заинтересованностью собственников в осуществлении ритмичных поставок. Если в эпоху планового хозяйствования задания по сдаче металлолома исчислялись в процентах от потребляемой металлопродукции и включались в категорию особо важных задач, то теперь трудоёмкость и энергоёмкость процесса делает поставки металлолома невыгодными для большинства предприятий горнодобывающей (к примеру) отрасли. Не помогает и повышенная закупочная стоимость металлолома: машиностроительному предприятию выгоднее рационально использовать металлопрокат, нежели отгружать большие количества лома.

Наносит удар отечественной переработке металлолома и покупка лома металлов зарубежными участниками рынка. И хотя поставки такого рода

строго котируются, значительное количество металла теряется для отечественных сталеплавильщиков безвозвратно.

Несмотря на все сложности, покупка металлолома будет продолжаться столько, сколько будет существовать металлургическая отрасль. Сбор и переработка лома – обязательное звено технологической цепочки производства стали.

Металлолом подразделяют в основном по виду металла, который имеет преимущественное процентное содержание в составе металлолома, или преимущественное экономическое значение при переработке металлолома.

Вторичные черные металлы подразделяются:

по содержанию углерода — на два класса;

по наличию легирующих элементов — на две категории;

по показателям качества — на 28 видов;

по содержанию легирующих элементов — на 67 групп.

Чёрный лом (лом чёрных металлов):

Железный лом: стружка, окалина, отходы литья, отработавшие срок службы изделия.

Чугунный лом: стружка, отходы литья и др.

Нержавеющий лом: отходы металлообработки, б/у изделия.

## **Переработка цветных металлов**

В отечественной литературе под цветными металлами подразумевают в основном медь, цинк, кадмий, никель, кобальт и ртуть. Отдельно от цветных числятся легкие – натрий, калий, магний, кальций и алюминий. Особую группу составляют благородные – золото, серебро и платиноиды. В число редких включают многие d-металлы – титан, цирконий, тантал, ниобий, ванадий, многие из которых в настоящее время перестали оправдывать свое название (титан, ванадий). Группу рассеянных элементов образуют галлий, индий, таллий и некоторые f-металлы, к радиоактивным относятся природные радий, уран, торий и сравнительно недавно полученные

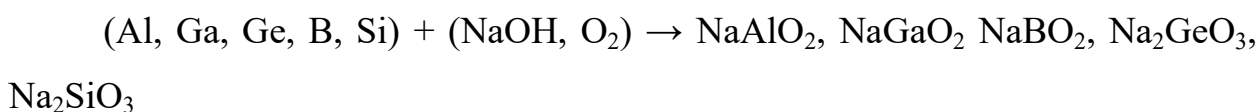
техногенные d- и f-элементы. Кстати, число техногенных элементов стремительно растет, и они тоже претендуют на выделение в особую группу.

Зарубежные авторы делят металлы на две большие группы железные и нежелезные (ferrous metals и nonferrous metals). Такого рода деление затушевывает элементы классификации и систематики, но зато оно отражает крайнюю степень смешанности металлов, которые используются в большинстве случаев в виде сплавов

*Алюминий и его сплавы.*

На основе легких металлов (кроме перечисленных к ним относят также литий, бериллий, скандий и галлий) в сочетании с кремнием и бором получают твердые конструкционные, подшипниковые сплавы и жидкие сплавы – растворители и теплоносители.

Первым этапом их утилизации является разделение кислотных и амфотерных компонентов путем обработки расплавом щелочи в присутствии кислорода:



Более легкие и легкоплавкие щелочные и щелочноземельные металлы скачивают с поверхности ванны и выделяют из расплава электролизом, а соли растворяют в горячей воде, нейтрализуют раствор углекислым газом, отфильтровывают осажденные в результате гидролиза кислоты, после чего фильтрат направляют на упаривание и регенерацию щелочи, а осадок сушат и перерабатывают методами металлотермии.

Вмещающим компонентом большинства легких сплавов является алюминий. Остальные элементы содержатся в следующих количествах (табл. 1).

*Таблица 1. Состав алюминиевых сплавов (% , остальное – алюминий)*

Компонент	Медь	Железо	Магний	Марганец	Кремний
Сплав					

Дюралюминий	2,5 – 5,0	-	0,5 – 2,0	0,5 – 1,2	0,2 – 1,0
Магналий	-	-	10 – 30	-	-
Силумин	-	-	-	-	12 - 14
Склерон	3,0	до 0,5	-	0,6	до 0,5

Рост производства алюминия приводит к двух-трехкратному увеличению вторичных ресурсов из-за роста отходов обработки и широкого использования сплавов в быту и для изготовления тары. В настоящее время вторичный алюминий составляет 20% от объема производства. Основные вторичные ресурсы – это тара, провода, стружка и вышедшие из строя детали, побочные красные шламы (основа – железистые шпинели алюминия), горные глинистые отходы, золы, шлаки и некоторые пороодоотвалы.

Основной процесс утилизации алюминиевых отходов – плавка в горизонтальной ванной печи с подачей лома непосредственно в расплав и погружением его с помощью прижимных валков во избежание переокисления. Однако проблема не только в окислении, а в том, что лом имеет сложный, разнообразный и непостоянный состав. Помимо обычных компонентов алюминиевых сплавов лом может содержать значительные количества никеля, хрома, кальция и титана. Иногда он содержит и неметаллы – фосфор, серу, мышьяк и сурьму. Все это вызывает необходимость его предварительной разделки (ручной, механической, магнитной и электродинамической), Эти операции не только позволяют повысить содержание алюминия в ломе с 70 до 99%, но и удалить примеси, мешающие его последующей обработке и снижающие качество вторичного металла.

Следует отметить, что чисто алюминиевые материалы используются только в электротехнике, а остальной алюминиевый лом – это сплавы или механические сочетания с большим или меньшим содержанием железа.

Поэтому основная проблема утилизации алюминия – это отделение черных сплавов. Значительная часть их отделяется во время предварительной плавки.

Рафинирование алюминия производят в два этапа. На первом металл расплавляют на поверхности искусственного тяжелого расплава (например, сульфида никеля, плотность которого 5,5 кг/дм<sup>3</sup>, температура плавления 8000°С), затем сливают расплав в конвертор, продувая кислород для удаления неметаллов и добавляя раскислители-шлакообразователи (Mg, В, Si) для восстановления остаточного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### *Медь и ее сплавы*

Важнейшим среди тяжелых металлов по праву считается медь. Как и алюминий, она является весьма энергоемким металлом. Большая часть ее используется в электротехнике, где требуется материал высокой степени чистоты, который может быть получен только электролитическим путем. Соответственно, и отходы ее отличаются высокой чистотой. Поэтому утилизация металлической меди очень выгодна экономически.

Процесс состоит из трех стадий – разборка, черновая плавка и рафинирование. Первая стадия преследует цель отделения попутных металлов и неметаллических, в том числе полимерных, компонентов, вторая позволяет получить металл 99%-ной чистоты, третья – очистить до 99,99%.

Основной источник вторичной меди – отходы обработки сплавов (табл. 2).

*Таблица 2. Состав важнейших сплавов меди*

Компоненты Сплавы	Cu	Sn	Be	Al	Si	Zn	Ni	Mn
Бронзы:								
Колокольная	80	20	-	-	-	-	-	-
Фосфористая	91	9	-	-	-	-	-	-
Бериллиевая	94	-	6	-	-	-	-	-
Алюминиевая	80	20	-	-	-	-	-	-
Кремнистая	98	-	-	-	2	-	-	-

Латуни:									
Красная	80	-	-	-	-	20	-	-	
Желтая	50	-	-	-	-	50	-	-	
Белая	20	-	-	-	-	80	-	-	
Прочие:									
Константан	60	-	-	-	-	-	40	-	
Никелин	56	-	-	-	-	13	31	-	
Манганин	84	-	-	-	-	-	4	-	
Нейзильбер	50	-	-	-	-	40	10	-	
Монельметалл	30	-	-	-	-	-	70	-	

Большинство вторичных сплавов обрабатывают гидрометаллургическим методом, переводя в раствор все основные компоненты сплава и затем выделяя их путем электролиза. Для растворения чаще всего используют серную кислоту, а в качестве окислителей - кислород или дихромат калия:



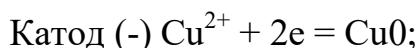
Недостатком этого метода является отсутствие селективности при растворении компонентов сплава, достоинством – высокая скорость реакций и возможность использовать электролиза как на стадиях выделения металлов, так и для регенерации хрома (VI).

Более приемлемым является селективный метод, при котором растворение вначале ведут без окислителя, переводя в раствор менее благородные компоненты сплава (цинк, олово, никель, марганец, бериллий, алюминий), а затем отфильтрованный осадок, содержащий медь, обрабатывают свежим раствором кислоты в присутствии дихромата. Далее медь выделяют из раствора электролизом на медном катоде, после чего заменяют катод, а этот раствор снова подвергают электролизу с целью регенерации хрома.

Другими источниками вторичной меди являются электропровода, автомобильный лом, отработанные катализаторы, травильные растворы, анодные шламы и плавильные шлаки. Каждый из этих видов отходов перерабатывают отдельно, по особой технологии. Смешивание различных видов медного сырья резко осложняет переработку. Напротив, для каждого существует свой метод предварительной, чаще всего механической, разделки.

#### Медь из лома проводов

Текстильную изоляцию выжигают при 4000°C в закрытых печах, чтобы предотвратить окисление, полимерную удаляют путем глубокого охлаждения (криогенная обработка). Оголенные и неизолированные провода прессуют и направляют в переплавку. Полученные слитки подвергают анодному рафинированию:

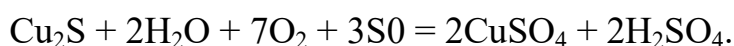


#### Медь из гидроксидных осадков

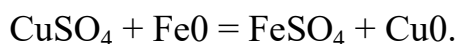
Гидроксид меди растворяют в серной кислоте. Полученный раствор сульфата упаривают и направляют на электролиз.

#### Медь из пылей шахтной плавки

Тонкодисперсный материал, содержащий серу и сульфидную медь, подвергают водному выщелачиванию в автоклавах при температуре 1500°C и давлении 2 мПа:



Медь из раствора осаждают путем цементации на железной стружке:

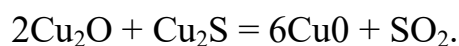
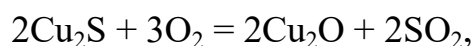


#### Медь из шлаков шахтных печей

В расплавленный шлак добавляют расчетное количество железного колчедана:



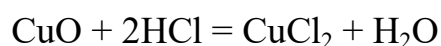
Полученный штейн (расплав сульфида меди) отделяют от более легкого шлака и сливают в кислородный конвертор, в котором протекают две взаимосвязанные реакции:



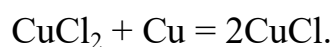
После того как расплав перестает «кипеть» за счет выделения сернистого ангидрида, черновую медь разливают в изложницы и направляют на электролитическое рафинирование.

Медь из отработанных катализаторов

Основная операция – медленный (1% в час) обжиг при 4000°C с целью удаления органики и озоления катализатора. В результате получают оксиды меди, хорошо растворимые в кислотах:

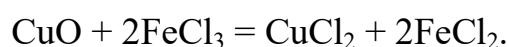
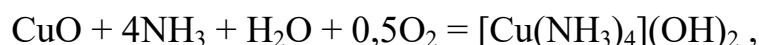


В полученный раствор хлорида двухвалентной меди добавляют медный порошок и получают исходную форму катализатора:



Медь из травильных растворов

После нанесения электронных схем медные платы обрабатывают травильными растворами для удаления остатков медного покрытия. В состав растворов входят аммиак и трехвалентное железо:



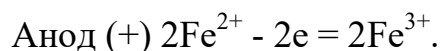
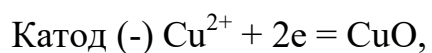
Самый примитивный и распространенный способ утилизации растворенной меди – осаждение гидроксида:

$\text{Cu}^{2+} + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{Ca}^{2+}$ , с которым поступают, как описано выше.

Недостаток этого метода – безвозвратные потери травителей.

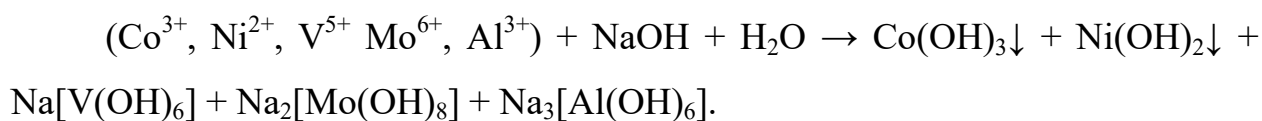
Более современный способ – электрохимическое выделение меди с одновременной регенерацией реагентов-травителей.

Например:



## Переработка цветных и редких металлов

Сплавы кобальта, никеля, ванадия, молибдена и алюминия. Их вначале растворяют в серной кислоте, а затем в раствор добавляют горячую щелочь. При этом основные металлы (кобальт и никель) образуют выпадающие в осадок гидроксиды, а амфотерные (ванадий, молибден, алюминий) – растворимые гидроксокомплексы:



Далее следует фильтрация, после чего промытый осадок растворяют в серной кислоте, и раствор сульфатов направляют на электролиз, а раствор осторожно нейтрализуют кислотой, выделяя и отфильтровывая последовательно осадки  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Молибден из отходов производства

Проволоку и другие изделия окисляют в токе кислорода при  $9000^\circ\text{C}$ , полученный загрязненный  $\text{MoO}_3$  растворяют в аммиаке:

$\text{MoO}_3 + \text{NH}_4\text{OH} = (\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , отфильтровывают раствор молибдата и постепенным выпариванием аммиака получают осадок парамолибдата аммония:

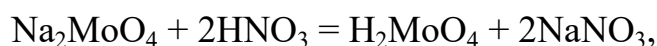
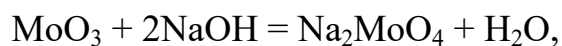


Для получения чистой трехокси молибдена, пригодной для восстановления металла, парамолибдат прокалывают при  $5000^\circ\text{C}$ :



Рассмотренный метод достаточно сложен и пригоден для получения очень чистого продукта. Если требования к чистоте трехокси невысоки, то полученный в результате окисления оксид растворяют в щелочи, молибдат разлагают азотной кислотой, отфильтровывают образовавшуюся  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  и

подвергают ее термическому разложению. Соответствующие уравнения имеют вид:



Молибден из ламп накаливания

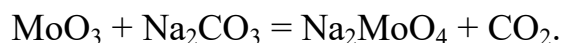
Из него изготавливают держатели вольфрамовых нитей. Дробленые отходы обрабатывают смесью серной и азотной кислот:



Осадок молибденовой кислоты вместе со шламом отфильтровывают и обрабатывают аммиаком, переводя молибден в раствор в виде простого молибдата аммония. Затем молибденсодержащий раствор отфильтровывают от шлама, промывают шлам водой и из полученного раствора осаждают парамолибдат, который затем подвергают термическому разложению по реакции (1).

Молибден из катализаторов

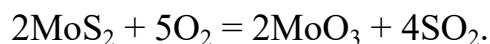
В зависимости от назначения катализаторы могут содержать либо оксид, либо сульфид молибдена (IV). Оксидные отработанные катализаторы сушат, осторожно удаляют основную часть органики и остаток спекают с содой:



Затем в раствор добавляют азотную кислоту:

$\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 2\text{HNO}_3 = \text{H}_2\text{MoO}_4\downarrow + 2\text{NaNO}_3$ , и выделившийся осадок обрабатывают, как указано выше (2).

Сульфидные катализаторы после сушки и удаления органики осторожно обжигают в токе кислорода:



*Утилизация никеля и кобальта*

Основная доля этих металлов расходуется на легирование сталей и получение химических и электрохимических покрытий.

Никель и кобальт из лома нержавеющей стали. Лом возвращают на металлургические заводы.

#### *Утилизация галлия, германия и гадолиния*

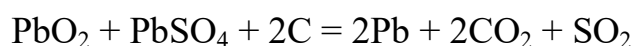
Галлий, германий, гадолиний из элементов запоминающих устройств. Из этих трех металлов два (галлий и германий) амфотерны, и их оксиды реагируют с расплавленными щелочами, образуя галлаты и германаты. Последние растворяются в воде с образованием растворимых гидроксокомплексов, а оксид гадолиния остается в осадке. Его отфильтровывают, промывают водой, растворяют в серной кислоте и переосаждают гидроксид, из которого прокаливанием получают целевой продукт – оксид гадолиния  $Gd_2O_3$ . Оксиды галлия и германия получают, осторожно нейтрализуя гексагидроксокомплексы. При этом вначале выпадает гидроксид галлия, из которого получают оксид  $Ga_2O_3$ , а фильтрат упаривают и к раствору прибавляют кислоту до выпадения гидратированного оксида  $GeO_2 \cdot nH_2O$ .

#### *Утилизация свинца*

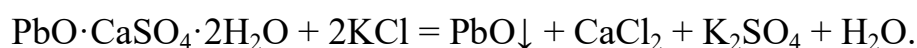
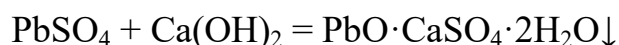
Глобальная проблема этого дорогого и очень токсичного металла состоит в том, что огромные количества его расходуются и, к сожалению, безвозвратно теряются при работе бензиновых двигателей. Прочие виды свинцовых выбросов достаточно легко могут быть утилизированы и обезврежены.

#### *Свинец из лома аккумуляторов*

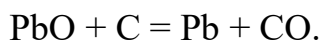
В отработавших свой срок аккумуляторах свинец содержится в трех формах –  $Pb$ ,  $PbO_2$  и  $PbSO_4$ . Все они достаточно эффективно могут быть переработаны путем плавки с восстановителем:



Сульфат, однако, может быть переработан и более экономичным гидрохимическим путем:



Оксид отделяют от раствора, сушат и восстанавливают углем:



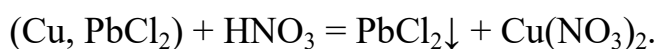
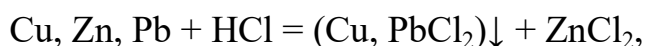
Свинец из припоя

В состав припоя входят растворимые хлориды аммония, цинка и нерастворимый – хлорид свинца. Его выщелачивают водой, отделяют от раствора, сушат и спекают со щелочью в присутствии угля и углекислого газа:



Свинец из стрелбищных почв

Гильзы и пули достаточно легко разделить механически. Далее следует механическое разделение почвы и металлов в гидромеханических разделителях типа лотков или отсадочных машин. Полученные концентраты плавят или подвергают гидрохимической обработке азотной и соляной кислотами:



Полученные соли направляют на электролиз для последовательного выделения цинка, свинца и меди.

#### *Утилизация ртути*

При амальгамации, при электролизе натрия и в ряде других производств ртуть подвергается рекуперации с параллельной демеркуризацией выбросов. Использование ртути для производства промышленных и бытовых приборов приводит к распылению ртути и к необходимости ее утилизации.

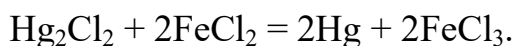
Ртуть из скрапа

Под ртутьсодержащим скрапом следует понимать лом промышленных и бытовых приборов, содержащий металлическую ртуть (термометры, барометры, батарейки, ртутные выпрямители, переключатели, люминесцентные лампы и т. п.). Такого рода материалы измельчают под водой и отмывают ртуть, собирая ее в специальных углублениях промывных

емкостей. Небольшое количество ртути, содержащееся в растворе, осаждают в виде сульфида.

Ртуть из катализаторов

При получении многих органических соединений, например, уксусной кислоты используют катализаторы на основе каломели  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , которая легко восстанавливается при обычных условиях мягкими восстановителями:



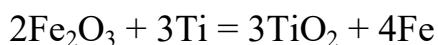
В случае необходимости ее можно и окислить:

$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HgCl}_2$ , отмыть растворимую сулему и снова получить каломель:



*Утилизация титана*

Титан из нержавеющей стали и лома Стали обычно направляют в переплавку, а лом – либо на получение ферротитана, либо в металлургический передел на раскисление металла:

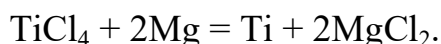


Последнее сопровождается образованием титановых шлаков.

При необходимости титан можно утилизировать в форме ценных химических соединений. Для этого используют гидрохимический метод переработки лома – растворение его в соляной кислоте при нагревании:

$\text{Ti} + 6\text{HCl} + 6\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3 + 3\text{H}_2$ , окисление трехвалентного титана хлором:

$\text{TiCl}_3 + \text{Cl}_2 = 2\text{TiCl}_4$  и восстановление тетрахлорида натрием или магнием:



*Утилизация вольфрама*

Это важнейший компонент большинства тугоплавких и жаростойких сплавов. В чистом виде используется для изготовления нитей ламп накаливания.

Вольфрам из проволоки и скрапа

Металл окисляют в токе кислорода при 8000°C, растворяют загрязненный WO<sub>3</sub> в аммиаке:

$WO_3 + 2NH_4OH = (NH_4)_2WO_4 + H_2O$ , отделяют раствор от нерастворимых примесей, упаривают, нейтрализуют азотной кислотой:

$(NH_4)_2WO_4 + 2HNO_3 = H_2WO_4\downarrow + 2NH_4NO_3$ , отфильтровывают осадок вольфрамовой кислоты, подвергают его термическому разложению и получают чистый вольфрамовый ангидрид, пригодный для восстановления металла водородом.

*Вольфрам из карбидов*

Их подвергают окислительному обжигу при 1700°C и с полученным ангидридом поступают, как описано выше.

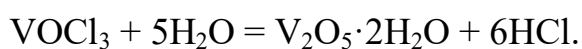
*Утилизация ванадия*

Все вторичные ванадийсодержащие материалы можно использовать для легирования стали (необходимо, однако, помнить, что часть ванадия при окислительной плавке неизбежно попадает в шлак).

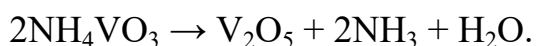
Исключение составляют отходы катализаторов, содержащие нежелательные при плавке компоненты.

*Ванадий из катализаторов*

Отработанные катализаторы сушат и хлорируют четыреххлористым углеродом при 2000°C (можно сухим хлором при 7000°C). Полученный VOCl<sub>3</sub> перегоняют при 1300°C и подвергают гидролизу:



Затем гидратированную пятиокись растворяют в аммиаке, отделяют нерастворенные примеси, а фильтрат, содержащий метаванадат аммония, упаривают до выпадения соли, после чего соль кристаллизуют, сушат и термически разлагают с получением чистой пятиокиси ванадия:



*Утилизация цинка*

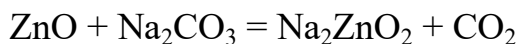
Основная проблема утилизации цинка – техногенное рассеяние в связи с широкой распространенностью цинкования черных металлов и низкими температурами возгонки металла и его соединений.

#### Цинк из цинкового лома

Лом – это чаще всего отходы цинкового производства, которые подвергают переплавке в закрытых печах при температуре чуть выше точки плавления (419,50°C).

#### Цинк из окисных съёмов с расплавленной латуни

Оксид цинка снимают с поверхности ванны и спекают с избытком соды при температурах 500 – 6000°C (при 7000°C он заметно возгоняется):



Спек обрабатывают серной кислотой, и раствор сульфата цинка подвергают электролизу.

Цинк из отработанных электролитов и растворов цинкования. С помощью хлорида натрия переводят сульфат в хлоридный комплекс и выделяют цинк на подходящем анионите.

#### Цинк из отработанных катализаторов

Хлорид осторожно возгоняют в токе кислорода, окисляя присутствующие в массе катализатора примеси углерода, серы, аммиака и другие, а затем конденсируют хлорид в специальных камерах.

#### *Утилизация урана*

Уран из скрапа после обработки ядерного топлива. Уран находится в нем в виде  $\text{UO}_2$ , который растворяют в серной кислоте:



#### Уран из сточных вод гидрометаллургического производства

В сточных водах уран присутствует в виде параураната аммония и может быть непосредственно извлечен с помощью анионообменных смол.

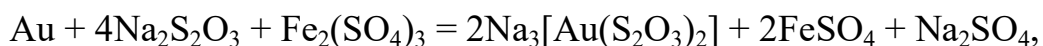
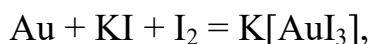
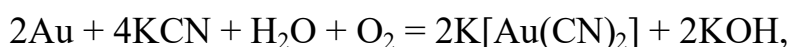
#### Уран из ветоши, одежды, рукавиц, масел и других материалов

Эти отходы осторожно озоляют, растворяют получившийся  $\text{UO}_2$  в серной кислоте и экстрагируют трибутилфосфатом.

## Переработка отходов золота, серебра и платиновых металлов

Существует несколько основных источников вторичного золота, но все они делятся на две большие группы: металлургические отходы и отходы других производств. Первые – это отвалы после извлечения цветных и редких металлов, шламы электролиза меди, никеля, кобальта, некоторые виды шлаков, сточные воды шахт и рудников. Вторые включают металлические отходы и лом машиностроительной, электронной и полиграфической промышленности, предприятий ВПК и ювелирных заводов. Независимо от происхождения, богатое сырье подвергают плавке и царскородочному растворению, а бедное – цианированию или выщелачиванию растворами других комплексообразователей (тиоцианатов, тиосульфатов, тиомочевины, аммиака, йода и др.).

Уравнения соответствующих реакций имеют вид:

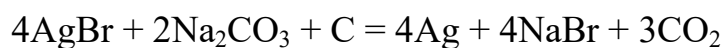


Из шламов (смесей меди, золота, серебра и платиноидов) вначале выделяют медь, серебро, палладий и другие металлы, растворимые в азотной кислоте, а остаток плавят или цианируют.

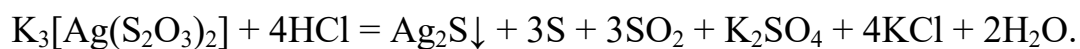
Шламы рафинирования меди разваривают концентрированной серной кислотой, растворимые сульфаты меди, серебра, палладия направляют на электролиз, а осадок сушат и сплавляют с глетом, содой, углем и бурой.

### Серебро из фотоматериалов

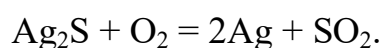
В мире на фотоцели расходуется ежегодно около 5000 т серебра. После экспонирования и обработки 50% остается на пленке, а 50 идет в раствор. Пленку сжигают в специальных печах, золу плавят содой и углем:



С фоторастворами дело обстоит намного сложнее. Дело в том, что мелкие потребители их, как правило, выливают, средние – осаждают сульфид:



Сульфид можно отфильтровать и обжечь под вытяжкой:



Что же касается фильтрата, то сливать его в канализацию нельзя, а нужно сначала упарить, затем осадить сульфат кальция, который захватит серу и часть солей, и направить его на полигон ТБО.

Крупные потребители имеют возможность подвергнуть отходы фиксажа электролизу, выделив серебро на катоде. Отработанный электролит можно нейтрализовать известью, как указано выше.

Как видим, утилизация серебра проще, чем золота, а осуществляется во всем мире намного хуже. Между тем, серебро не только дорогой, но и весьма вредный металл, по токсичности близкий к хрому, свинцу, мышьяку, никелю и меди (положительное бактерицидное действие его проявляется при ничтожных концентрациях). Поэтому его утилизация преследует как экономические, так и токсикологические цели.

Серебро из лома самолетов

Детали помещают в корзины из пластика и заряжают анодно, подвергая растворению все неблагородные металлы, а серебро восстанавливают на катоде (электролит – водный раствор нитратов меди и серебра).

## Выводы

В современном мире большую роль отводят такой чрезвычайно важной проблеме, как утилизация отходов. Разработано огромное количество различных видов рециклинга для отходов разного рода. Более того постоянно идет разработка все новых, более экономичных вариантов переработки. Основными направлениями в настоящее время являются:

- захоронение;
- сжигание;
- переработка.

Наиболее распространенным и целесообразным по праву является переработка.

Рециклинг дает нам не только возможность избавиться от тех материалов, которые являются загрязнителями окружающей среды, но и позволяет вернуть в производство те необходимые ресурсы, которые на Земле ограничены или не могут быть восполнены в сроки, сопоставимые со временем существования человеческой цивилизации. Кроме того, отходы часто являются более дешевым источником многих веществ и материалов, чем природные источники.

Вторичная переработка материалов всегда тесно связана с экологией, химией окружающей среды, а также химической технологией. Эти науки, интегрируясь, занимаются разработкой методов и способов рационального обращения с ресурсами, и важной составляющей такого рационального подхода является переработка вторичного сырья.

Тема обращения с отходами весьма обширна и сложна. Во многих развитых странах ведется политика, и осуществляются проекты по защите окружающей среды. Существует много различной литературы на эту тему.

В своей работе обобщены и систематизированы все данные о наиболее значимых видах металлических отходов, а также приведены методы их переработки, получаемых из них продуктов и областей применения последних. Подробно описаны технологии переработки отдельных видов и форм металлолома.