

УДК 6.61.632.658.691.43

І.М. Астрелін, О.М. Синюшкін,
О.В. Іванюк**ЛУЖНЕ ВИЛУЧЕННЯ МІДІ З ГАЛЬВАНІЧНИХ ШЛАМІВ****Вступ**

Основними напрямками розвитку промисловості України є підвищення конкурентоспроможності підприємств розробкою і впровадженням наукоємних технологій та вирішення проблем техногенного забруднення довкілля за умови збереження природних ресурсів при комплексному використанні сировини і залученні до переробки промислових відходів.

Відомо, що джерела отримання високоякісної сировини виснажуються і це загострює проблему дбайливого та раціонального використання мінеральної сировини за рахунок більш глибокої її переробки і утилізації відходів виробництва.

Неутилізовані відходи різних виробництв звичай складаються і зберігаються у відвалах, на полігонах і шламових майданчиках. Як наслідок, відбувається забруднення атмосфери, літосфери, підземних та поверхневих вод. Промислові відходи, у більшості випадків, містять цінні компоненти та можуть класифікуватися як техногенні родовища. Отже, утилізація їх перспективна з точки зору економії високоякісної сировини, поліпшення екологічного стану навколишнього середовища.

Одним із відходів, який потребує повної утилізації, є шлами очищення стічних вод гальванічних виробництв. Ці шлами містять значну кількість важких та кольорових металів, зокрема міді.

Використанню відходів гальванічних виробництв як джерела кольорових металів та їх оксидів приділяється все більше уваги. На це зорієнтовує як дефіцит вказаних металів в умовах України, так і Закон України "Про відходи" [1–3].

Можливими напрямками утилізації гальванічних шламів є конверсія їх складових у відносно безпечні для довкілля сполуки, які можуть зберігатися довгий час у природних умовах без істотних фізико-хімічних змін, вилучення цінних металів, переробка в сировинні матеріали для інших технологічних процесів.

На підставі порівняння витрат по знешкодженню відходів гальванічного виробництва через захоронення на місцевості і повторного використання цінних компонентів, які містяться у відходах, показано, що другий спосіб обробки відходів економічно більш вигідний: витрати на захоронення однієї тонни відходів становлять приблизно 2–2,5 тис. грн, тоді як витрати на вилучення цінних компонентів дорівнюють 1–1,1 тис. грн (без набутої вартості цих компонентів) [4]. У найближчому майбутньому прогнозується збільшення витрат й на захоронення відходів на місцевості, що зумовлено введенням підвищених вимог до екологічної безпеки цього методу. В подальшому неминуче збільшення вартості металів (Cu, Zn, Ni, Cd тощо), що вже спостерігається й зараз, теж буде сприяти зростанню рентабельності переробки гальванічних відходів з метою повторного використання специфічних властивостей сполук металів, які в них містяться.

В той же час в умовах України використовується лише невелика частка гальванічних шламів, що утилізується на основі давно відомих, проте далеких від раціональності технологій — як добавки або наповнювачі в будівельні матеріали, полірувальні пасти, скляні розтопи тощо [2]. Більш економічно привабливим є термохімічна конверсія металевих складових шламів в оксиди кольорових металів з подальшим використанням останніх у виробництві неорганічних пігментів (барвників різноманітної гами кольорів) замість дорогих та дефіцитних чистих оксидів (NiO, ZnO, Fe₂O₃ тощо) [5]. Проте компонентом, що заважає при синтезі пігментів, є сполуки міді, які містяться в багатьох зразках гальванічних шламів і, отже, підлягають екстракційному вилученню і, далі, регенерації з розчинів електрохімічним відновленням (електроосадженням) [6].

З економічних міркувань найприйнятнішими розчинниками для вилучення міді з суміші сполук, близьких за властивостями до неї металів, є розчини аміаку. Але теоретичні передумови і технологічні аспекти забезпечення максимально можливої селективності цього процесу залишаються недостатньо вивченим питанням [7, 8]. У даній статті ми намагаємось розв'язати цю проблему на дослідницькій основі.

Постановка задачі

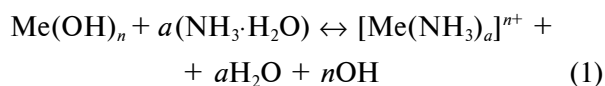
Мета даної статті — теоретичне та технологічне обґрунтування можливості вилучення міді

з мідьвмісних гальванічних шламів методом аміачного вилуговування. При цьому прийнято до уваги, що металеві складові реальних шламів знаходяться в гідроксидній формації.

Теоретичне обґрунтування процесу переведення кольорових металів у розчинний стан з їх гідроксидів розчинами аміаку

При взаємодії з аміаком гідроксидні сполуки міді, цинку та нікелю здатні утворювати розчинні аміачні комплекси: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ з константами нестійкості K_{H} відповідно $2,31 \cdot 10^{-13}$; $1,12 \cdot 10^{-8}$; $3,46 \cdot 10^{-10}$ [9]. Залізо(III) ж утворює малостійкі аміакати, які можна синтезувати тільки за спеціальними методиками, і, отже, вони не вилуговуються розчинами аміаку.

Перехід вказаних кольорових металів (Cu, Ni, Zn, позначених як Me) у розчин з гідроксидів під впливом ліганда-аміаку відбувається за рахунок утворення розчинного аміачного комплексу за брутто-реакцією



або за стадіями



При заданому значенні рН розчину, яке зумовлює знаходження аміаку у формі гідрату, за наявності твердої фази гідроксиду металу рівноважна концентрація іонів $[\text{Me}^{n+}]$ у розчині буде підтримуватись постійною за рахунок розчинності твердої фази згідно з реакцією (2) при цьому ж рН розчину. Це значення концентрації $[\text{Me}^{n+}]$ зумовлює рівновагу суміжно поєднаної реакції (3) та, в підсумку, рівноважну концентрацію амінокомплексу $[\text{Me}(\text{NH}_3)_a]^{n+}$ в розчині при заданій технологічними умовами концентрації аміаку.

Матеріальний баланс з утворення аміачного комплексу (загальна концентрація S_{Me} , розчинність S_{Me}) можна записати у вигляді

$$C_{\text{Me}} = S_{\text{Me}} = [\text{Me}^{n+}] + [\text{Me}(\text{NH}_3)_a]^{n+}. \quad (4)$$

Складові рівняння матеріального балансу (4) можна визначити таким чином: рівноважна концентрація металу в розчині при заданому значенні рівноважної концентрації гідроксид-

іонів лімітується розчинністю гідроксиду та визначається за формулою

$$[\text{Me}^{n+}] = \frac{\text{ДР}}{[\text{OH}^-]^n}, \quad (5)$$

де ДР – добуток розчинності.

Концентрацію аміачного комплексу можна обчислити при відомій концентрації $[\text{Me}^{n+}]$ з формули визначення поняття константи нестійкості:

$$K_{\text{H}} = \frac{[\text{Me}^{n+}][\text{NH}_3]^a}{[\text{Me}(\text{NH}_3)_a]^{n+}},$$

звідки

$$[\text{Me}(\text{NH}_3)_a]^{n+} = \frac{[\text{Me}^{n+}][\text{NH}_3]^a}{K_{\text{H}}}. \quad (6)$$

Отже, враховуючи (6), отримаємо вираз для обчислення рівноважної розчинності (S_{Me}):

$$S_{\text{Me}} = [\text{Me}^{n+}] \left(\frac{K_{\text{H}} + [\text{NH}_3]^a}{K_{\text{H}}} \right). \quad (7)$$

Рівноважна концентрація $[\text{NH}_3]$ у розчині зв'язана з рівноважною концентрацією $[\text{NH}_4\text{OH}]$ співвідношенням

$$[\text{NH}_3] \approx 0,1[\text{NH}_4\text{OH}].$$

Проте вважаючи, що константи нестійкості аміачних комплексів вже визначено за умовою $[\text{NH}_3] = 0,1[\text{NH}_4\text{OH}]$ [9], це положення нами враховано. Згідно із значенням константи іонізації аміаку, при рН > 10 практично весь аміак знаходиться у вигляді гідрату аміаку.

При постійній рівноважній концентрації $[\text{Me}^{n+}]$ для обчислення розчинності гідроксиду металу не вистачає значення рівноважної концентрації $[\text{NH}_3]$, яку можна обчислити з рівняння матеріального балансу по аміаку:

$$C_{\text{NH}_3} = [\text{NH}_3] + a[\text{Me}(\text{NH}_3)_a]^{n+}. \quad (8)$$

Підставляючи у (8) вирази (5), (6), приводимо це рівняння до вигляду, який є зручним для розв'язання числовими методами:

$$C_{\text{NH}_3} - [\text{NH}_3] + a \frac{\text{ДР}}{[\text{OH}^-]^n} \frac{[\text{NH}_3]^a}{K_{\text{H}}} = 0.$$

Отже, для визначення розчинності гідроксиду металу в розчині аміаку маємо систему рівнянь такого вигляду:

$$\begin{cases} S_{\text{Me}} = [\text{Me}^{n+}] \frac{K_{\text{H}} + [\text{NH}_3]^a}{K_{\text{H}}}, \\ C_{\text{NH}_3} - [\text{NH}_3] + a \frac{\text{ДР}[\text{NH}_3]^a}{K_{\text{H}}[\text{OH}^-]^n} = 0, \\ [\text{Me}^{n+}] = \frac{\text{ДР}}{[\text{OH}^-]^n}. \end{cases}$$

Отриману систему рівнянь розв'язували за допомогою стандартних програм MathCad при заданому значенні концентрації гідроксид-іонів, тобто рН розчину. Значення розчинності гідроксидів металів у розчині аміаку обчислювали в інтервалі рН = 10–12. Цю характеристику вибрано такою тому, що ΔрН розчину аміаку змінюється у вузькому інтервалі при різних концентраціях останнього (C_{NH_3}).

Залежність рН розчинів аміаку в цьому діапазоні від його концентрації визначали, виходячи з рівняння матеріального балансу по аміаку, яке має такий вигляд:

$$C_{\text{NH}_3} = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3]. \quad (9)$$

Значення рівноважної концентрації іонів $[\text{NH}_4^+]$, яке входить у рівняння (9), можна виразити через константу рівноваги K_0 в аміачному розчині:

$$K_0 = \frac{[\text{OH}^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}, \quad [\text{NH}_4^+] = \frac{K_0[\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}. \quad (10)$$

Підставивши (10) в рівняння матеріального балансу та зробивши необхідні перетворення, дістанемо рівняння, яке визначає залежність концентрації $[\text{NH}_3]$ від рН розчину аміаку:

$$[\text{NH}_3] = \frac{C_{\text{NH}_3}[\text{OH}^-]}{K_0 + [\text{OH}^-]}$$

Із результатів розв'язання системи рівнянь випливає, що при однакових концентраційних умовах найбільшу розчинність у розчинах аміаку мають іони міді(II). При низьких концентраціях аміаку значення розчинності гідроксидів міді, цинку та нікелю, які входять до складу шламів, відрізняються в кілька разів.

При збільшенні концентрації розчинів аміаку в інтервалі (0,2–2) моль/л розчинність усіх гідроксидів кольорових металів збільшується, проте концентрація аміаку міді залишається істотно більшою ($S_{\text{Cu}^{2+}} = (1,6 \cdot 10^{-2} - 0,47)$ моль/л, $S_{\text{Ni}^{2+}} = (8,6 \cdot 10^{-8} - 0,15)$ моль/л, $S_{\text{Zn}^{2+}} = (1,2 \cdot 10^{-7} - 1,7 \cdot 10^{-2})$

моль/л), що є передумовою селективного вилучення міді з гальванічних шламів.

Експериментальні дослідження процесу вилучення міді розчинами аміаку

Як показав теоретичний аналіз, селективним реагентом для вилучення із шламів іонів міді на фоні іонів заліза, цинку та нікелю може бути розчин аміаку, який здатний утворювати з компонентами гальванічного шламу розчинні комплексні сполуки з досить низькими значеннями констант нестійкості. При цьому з іонами міді утворюється найбільш стійкий тетрааміачний комплекс, що є вагомою передумовою селективного вилучення міді із шламу. Для практичного підтвердження цього було проведено ряд дослідів, в яких як модель мідьвмісної сировини використовувався синтетичний малахіт $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$.

Експерименти планувались з метою виявлення оптимальних параметрів вилучення міді (концентрації і норми аміаку та час вилучення).

Після математичної обробки даних було отримано апроксимаційне рівняння, що описує процес вилучення міді розчинами аміаку:

$$Y = 75,33376 + 6,782498X_1 + 1,421249X_2 + 5,637503X_3,$$

де Y – ступінь вилучення міді, %; X_1 – концентрація аміаку; X_2 – норма аміаку; X_3 – тривалість вилучення міді.

Аналіз отриманого рівняння показує, що найбільший вплив на ступінь вилучення міді розчином аміаку є його концентрація, а також тривалість проведення експерименту.

Раціональними умовами для отримання не менш ніж 91 %-ного ступеня вилучення міді слід вважати: час – три години, концентрація аміаку в розчині аміаку – 15 %, норма аміаку – 120 % від стехіометрії на мідь. Але для наближення умов вилучення міді до реальних (наявність сполук Ni та Zn) було проведено експерименти на модельних сумішах, що мали у своєму складі домішки гідроксидів цих металів.

Експеримент проводився при таких значеннях параметрів: концентрація аміаку – 15 %, норма – 120 %, тривалість операцій змінна.

Експериментальні дані щодо вилучення міді розчинами аміаку з модельних сумішей, які містять у різних концентраціях цинк і нікель, наведені на рис. 1.

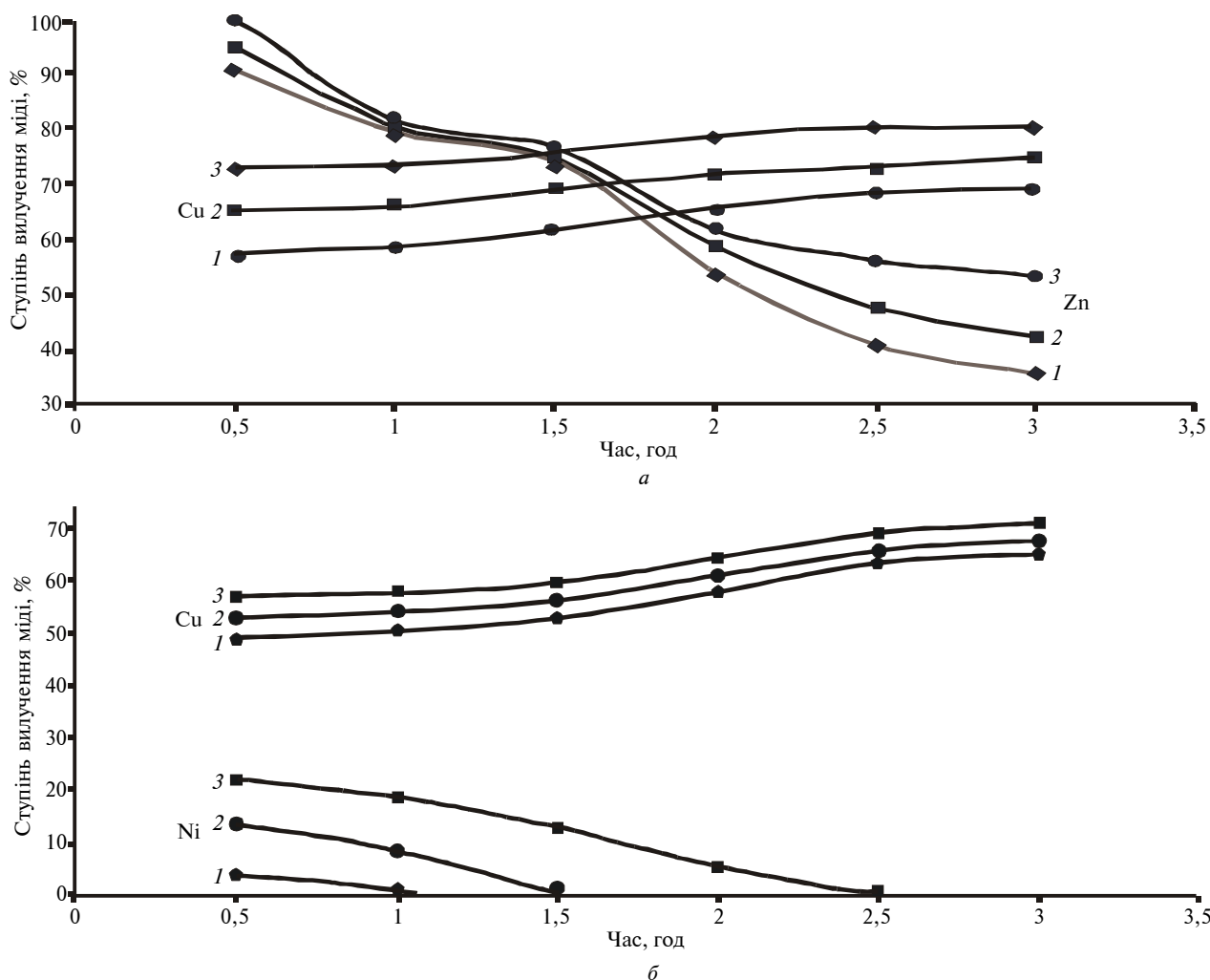


Рис. 1. Експериментальні дані щодо вилучення міді розчинами аміаку з модельних сумішей, що містять у різних концентраціях цинк та нікель гальванічного шламу (Cu, Zn, Ni): *a* – цинквмісна модель; вміст цинку, %: 1 – 2; 2 – 5; 3 – 8; *б* – нікельвмісна модель; вміст нікелю, %: 1 – 2; 2 – 5; 3 – 8

Як видно з наведених даних, на моделях гальванічних шламів спостерігалось зростання ступеня вилучення міді з часом і спадання ступеней вилучення цинку та нікелю (у випадку з нікелем у сумішах з малим його вмістом спостерігалися лише сліди даного компонента). Це можна пояснити тим, що аміак утворює з цинк- та нікельвмісними компонентами розчину комплексні сполуки з досить великими значеннями констант нестійкості і з часом прискорює їх розпад.

Слід також зазначити, що швидкість утворення мідьаміачного комплексу нижча за швидкість утворення комплексів Ni та Zn. Це зумовлює тимчасову підвищену концентрацію цих металів у початковий період вилучення компонентів із гальванічних шламів.

Вилучення міді з мідьвмісних гальванічних шламів

У досліджах використовувався зразок реального гальванічного шламу з таким масовим вмістом сполук (%): CuO – 18,4, ZnO – 0,6, NiO – 10,3, Fe₂O₃ – 3,3, Na₂O – 6,0, SiO₂ – 9,6, CO₂²⁻ – 3,9, витрати при прокалюванні – 25,5. Експерименти було реалізовано з метою виявлення оптимальних параметрів вилучення міді, які набували таких значень: концентрації аміаку X_1 – (17,5 ± 5,5)%; співвідношення рідина:тверда фаза X_2 – 3,75 ± 0,5; час вилучення X_3 – (40 ± 10) хв.

Математичній та оптимізаційній обробці підлягало отримане на основі експериментальних даних апроксимаційне рівняння, що адекватно описує процес вилучення міді з реальних шламів розчинами аміаку (%):

$$S_{\text{Cu}^{2+}} = 11,25 + 3,29X_1 + 4,18X_2 + 2,06X_3,$$

При співвідношенні рідина : тверда фаза менше 2–2,5 утворюється занадто густа суспензія, яку важко розфільтрувати, а при співвідношенні більше 5–6 з'являється велика кількість рідкої фази, що призводить до підвищення витрат на транспортування та подальшу переробку. Виявлено, що при проведенні процесу в області оптимальних параметрів ступінь вилучення міді досягає 85–92%.

Кінетичні залежності процесу вилучення міді з реальних шламів добре описується таким рівнянням (коефіцієнт кореляції дорівнює 0,95):

$$\frac{1}{\sqrt{X}} = 0,1561 + 0,0434 \frac{1}{\tau^{1,43}}, \quad (11)$$

де X – ступінь вилучення міді, %; τ – час перебігу процесу, год.

Кінетичне рівняння швидкості процесу вилучення міді(II), одержане диференціюванням виразу (11) в заданих точках, має вигляд

$$\frac{dx}{d\tau} = 4,3436 \cdot 10^{-2} \cdot 2\beta \frac{x^{1,5}}{\tau^{\beta+1}},$$

де β – коефіцієнт кореляції експериментальних даних.

Технологічна схема переробки високомідистих гальванічних шламів методом аміачного вилуговування

З метою вилучення міді з розчинів нами пропонується в даний час застосовувати метод електролітичної екстракції. У дослідах умови були підбрані таким чином, щоб забезпечити селективне вилучення міді при наявності в розчині інших металів (нікелю, цинку тощо). Принципова технологічна схема наведена на рис. 2.

Шлам 2 із сховища краном 1 подається в бункер 3, звідки шнековим конвеєром 4 спрямовується в реактор з мішалкою 5, куди також додається з бака 8 розчин аміаку та вода для досягнення потрібного співвідношення рідина:тверда фаза. Суспензія після вилуговування надходить на фільтрпрес 6, де відділяється тверда фаза, яка може бути використана, наприклад, у синтезі пігментів. Фільтрат та промивні води використовуються для електроосадження металічної міді в електролітичній ванні 7.

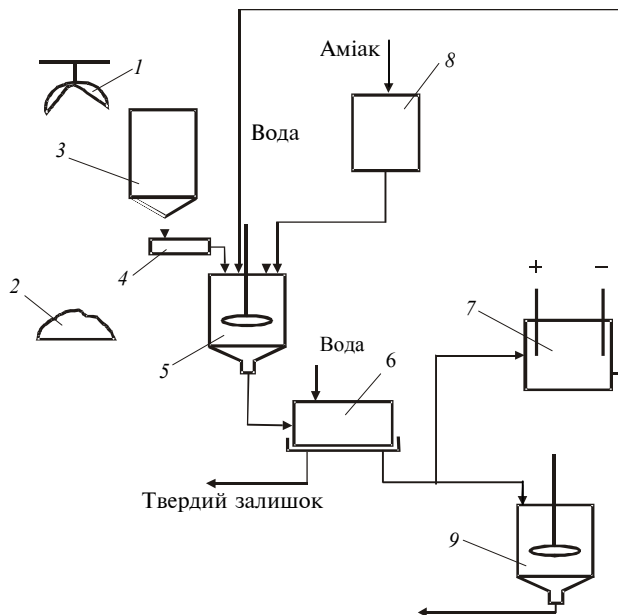


Рис. 2. Принципова технологічна схема вилучення міді з гальванічних шламів: 1 – грейферний кран; 2 – гальванічний шлам; 3 – бункер для шламу; 4 – шнековий конвеєр; 5 – реактор з мішалкою для вилучення міді; 6 – фільтрпрес; 7 – електролітична ванна; 8 – бак для розчину аміаку; 9 – збірник маточного розчину

Матеріальний баланс цієї технології свідчить, що при обробці типових мідьвмісних гальванічних шламів треба здійснювати продувку кожного одинадцятого циклу у зв'язку з накопиченням у маточному розчині досить великої кількості сполук цинку та нікелю (збірник маточного розчину 9).

Висновки

На основі теоретичного аналізу та експериментальних досліджень доведено доцільність аміачного вилучення міді з гальванічних шламів.

Із врахуванням визначених оптимальних умов запропоновано технологічну схему переробки гальванічних мідьвмісних шламів, яка забезпечує можливість не менш ніж на 90% вилучати мідь та отримувати осад сполук нікелю і цинку з невеликими домішками міді, який придатний для подальшої переробки.

І.М. Астрелін, А.Н. Синюшкін, Е.В. Іванюк

ЩЕЛОЧНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕДИ ИЗ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ШЛАМОВ

Теоретически определена возможность химического извлечения меди из гальванических шламов, экспериментально исследованы процессы извлечения меди растворами аммиака из модельных смесей и реальных гальванических шламов, а также электроэкстракции меди из растворов выщелачивания. Определены технологические условия извлечения меди из отходов гальванических производств. Предложена принципиальная технологическая схема переработки медьсодержащих гальванических шламов с расчетом материального баланса.

I.M. Astrelin, O.M. Sinyushkin, O.V. Ivanyuk

THE ALKALINE EXTRACTION OF COPPER FROM GALVANIC DROSS

On the theoretical side, we investigate the possibility of chemical extraction of copper from galvanic dross. We study the processes of extracting copper from the model mixtures and original dross of ammoniac solution. Furthermore, we consider the electro-extraction of copper from lixiviation solutions. An emphasis is laid on determining the technological conditions of extracting copper from galvanic waste production. Finally, we propose the fundamental technological scheme of reprocessing galvanic dross containing copper with the calculation of material balance.

1. Тищенко Г.П., Моисеенко Н.Ю., Журавлев В.С. и др. Утилизация промышленных отходов гальванических производств // Обз. инф. Сер. Актуальные вопр. хим. науки и технологии и охраны окруж. среды. – 1991. – № 3. – С. 1–8.
2. Запольский А.П., Образцов В.В. Комплексная переработка сточных вод гальванических производств. – К.: Техника, 1989. – 200 с.
3. Тимофеева С.С., Баранов А.Н., Балаян А.Э., Зуборева Л.Д. Комплексная оценка технологий утилизации осадков сточных вод гальванических производств // Химия и технология воды. – 1991. – 1. – С. 68–71.
4. Кучерова Е.А., Паничева А.Ю., Федорова С.В. Утилизация осадков сточных вод машиностроительных предприятий в производстве стеновой керамики // Очистка производственных сточных вод и утилизация осадков машиностроительной промышленности. – М: Химия, 1988. – 156 с.
5. Астрелін І.М., Іванюк О.В., Супрунчук В.І. Синтез неорганічних пігментів з використанням шламових відходів гальванічних виробництв // Хім. промисловість України. – 1998. – № 9. – С. 48–50.
6. Іванюк Е.В., Астрелін І.М., Супрунчук В.І. Синтезовані неорганічні пігменти, синтезовані з використанням відходів гальванічних виробництв // Журн. прикл. хімії. – 1999. – 72, вып. 9. – С. 1429–1432.
7. Вячеславов П.М., Ильше В.А. Пути создания безотходных технологий в производстве гальванических покрытий // Тез. докл. семинара “Охрана окруж. среды и новый высокоэффективный метод анализа и очистки сточных вод пром. предприятий”. – Л.: ЛТИ, 1983. – С. 7–8.
8. Запольський А.К., Мішкова-Клименко І.М., Астрелін І.М. та ін. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод – К.: Лібра, 2000. – 552 с.
9. Васильев В.П. Аналитическая химия. – М.: Высш. шк., 1989. – 320 с.

Рекомендована Радою хіміко-технологічного факультету НТУУ “КПІ”

Надійшла до редакції
10 жовтня 2008 року