

# Переработка сырья и ресурсосбережение

УДК 621.357.16.087

## Ресурсосберегающие процессы в водооборотных системах с участием серебра и меди

**Байрачный Б.И., Борсук О.Н., Мишина Е.Б., Семкина Е.В., Коваленко Ю.И.**

*Национальный технический университет «ХПИ», Харьков*

Исследованы кинетические характеристики и механизм катодного восстановления ионов меди и серебра из разбавленных растворов с концентрацией  $\text{Cu}^{2+}$  не более  $1 \text{ г/дм}^3$ ,  $\text{Ag}^+ - 0,1 \text{ г/дм}^3$ . Установлены технологические параметры восстановления ионов меди и серебра, пороговые концентрации проведения электролиза и условия адсорбции этих ионов катионитом КУ-2. Предложена схема комплексного извлечения меди и серебра из производственных промывных вод электрохимическим восстановлением и адсорбцией катионитом, позволяющая снизить содержание ионов металлов до ПДК и повторно их использовать.

**Ключевые слова:** ионы меди, ионы серебра, обеззараживание растворов, катионит.

Вивчено кінетичні характеристики та механізм катодного відновлення іонів міді та срібла з розведених розчинів з концентрацією  $\text{Cu}^{2+}$  не більш  $1 \text{ г/дм}^3$ ,  $\text{Ag}^+ - 0,1 \text{ г/дм}^3$ . Встановлено технологічні параметри відновлення іонів міді та срібла, граничні концентрації проведення електролізу та умови адсорбції іонів катионітом КУ-2. Запропоновано схему комплексного вилучення міді та срібла з промислових промивних вод електрохімічним відновленням та адсорбцією катионітом, що дозволяє знизити вміст іонів металів до ГДК та повторно їх використовувати.

**Ключові слова:** іони міді, іони срібла, знезараження розчинів, катионит.

В городах Украины и других государств увеличивается количество систем с замкнутым водооборотным циклом, где необходимо проводить обеззараживание воды от болезнетворных микробов и вирусов [1, 2]. Наиболее эффективными обеззараживающими реагентами для этих целей являются ионы серебра ( $0,2-0,4 \text{ мг/дм}^3$ ) и меди ( $1,0-10,0 \text{ мг/дм}^3$ ), которые вводятся в систему в результате анодного растворения [3].

После обработки водооборотных систем ионами  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ag}^+$  в них накапливается нерастворимый осадок, содержащий соединения этих

металлов с органическими и неорганическими веществами, которые подлежат отделению от отработанной воды перед сбросом ее в общий коллектор. Извлечение меди и серебра из этих отходов является важной задачей в экологическом и ресурсосберегающем аспектах.

В данной работе изучены теоретические и технологические параметры совместного и раздельного электрохимического восстановления меди и серебра из модельных разбавленных растворов азотнокислых солей, имитирующих рабочие концентрации в реальных замкнутых

**Параметры электролиза восстановления  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ag}^+$**

Концентрация, г/дм <sup>3</sup>	Рабочий электрод Ni				Рабочий электрод Ti			
	$E_{\text{ст}}, \text{В}$	$-E_{\text{раб}}, \text{В}$	$j_{\text{пр}} \cdot 10^3, \text{А/см}^2$	$j_{\text{раб}} \cdot 10^3, \text{А/см}^2$	$-E_{\text{ст}}, \text{В}$	$-E_{\text{раб}}, \text{В}$	$j_{\text{пр}} \cdot 10^3, \text{А/см}^2$	$j_{\text{раб}} \cdot 10^3, \text{А/см}^2$
Ионы $\text{Cu}^{2+}$								
1	0,10	0,60	0,070	0,065	0,15	0,70	0,65	0,50
0,3	0,00	0,65	0,062	0,060	0,00	0,65	0,08	0,45
0,15	0,15	0,70	0,025	0,022	0,05	0,60	0,06	0,40
Ионы $\text{Ag}^+$								
0,1	0,55	0,10	0,070	0,065	0,58	0,65	0,06	0,050
0,03	0,50	0,15	0,062	0,058	0,55	0,60	0,05	0,045
0,015	0,51	0,25	0,045	0,040	0,50	0,62	0,04	0,030
Ионы $\text{Cu}^{2+} + \text{Ag}^+$								
0,50 + 0,050	0,01	0,01	0,70	0,60	0,30	0,01	0,05	0,40
0,25 + 0,025	0,1	0,05	0,30	0,28	0,20	0,05	0,30	0,25
0,15 + 0,015	0,15	0,1	0,15	0,13	0,15	0,10	0,12	0,10

водооборотных системах. Концентрация ионов меди соответствовала 0,125–1 г/дм<sup>3</sup>, серебра – 0,015–0,1 г/дм<sup>3</sup>, совместные растворы содержали ионы серебра 0,0125–0,125 г/дм<sup>3</sup> и меди 0,05–0,5 г/дм<sup>3</sup>. В качестве рабочих электродов использовались никель (НПА-1), серебро (Ср 99,9), медь (М1) и титан (ОТ-6). Электроды сравнения – хлоридсеребряные. Поляризационные измерения производились потенциостатом ПИ-50.1.1 с помощью стандартной ячейки. Регистрация вольт-амперных зависимостей и хронопотенциограмм осуществлялась с использованием ПЭВМ посредством специальной приставки. Адсорбция ионов меди и серебра производилась на анионной ионообменной колонке специально подготовленным катионитом КУ-2 [4]. Кинетические и технологические параметры электролиза и адсорбции устанавливались вследствие обработки и анализа поляризационных зависимостей для растворов, содержащих ионы меди, серебра и их смеси.

В таблице приведены основные параметры электрохимического отдельного и совместного восстановления ионов меди и серебра, которые реализуются при извлечении этих металлов из водооборотных систем. В процессе электролиза осуществляется восстановление ионов меди и серебра до определенных граничных условий их концентраций, ниже которых восстановление на катоде не протекает [5].

На рис.1 показаны зависимости изменения предельной плотности тока восстановления ионов меди, серебра и их смеси для разбавленных растворов с начальной концентрацией  $\text{Cu}^{2+}$  – 1,0,  $\text{Ag}^+$  – 0,1 г/дм<sup>3</sup> на никелевую основу. Падение предельной плотности тока в процессе электролиза имеет линейный характер для меди и серебра.

Экстраполяция изменения концентрации на нулевое значение плотности тока фиксирует предполагаемые величины концентраций, ниже которых выделение серебра и меди отсутствует. Для ионов серебра эта концентрация составляет 4,31 мг/дм<sup>3</sup>, а для меди – 64 мг/дм<sup>3</sup>, что превышает ПДК для серебра более чем в 100 раз (50 мкг/дм<sup>3</sup>), для меди – более чем в 50 раз (1 мг/дм<sup>3</sup>). Такие концентрации недопустимы в сточных водах бытового назначения в связи с губительным воздействием на активный ил станций биологической очистки воды систем очистных городских сооружений [6].

Кроме электрохимического извлечения, эффективным методом удаления ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ag}^+$  является их адсорбция катионитами КУ-2. В работе эффективность адсорбции контролировалась сопоставлением поляризационных зависимостей разбавленных растворов (рис.2), содержащих 0,15 г/дм<sup>3</sup> ионов меди, 0,015 г/дм<sup>3</sup> ионов серебра и их смеси до адсорбции и после извлечения ионов. Вольт-амперные кривые также сняты в индифферентном фоновом электролите  $\text{NaNO}_3$  (кривая 1). После выдержки раство-

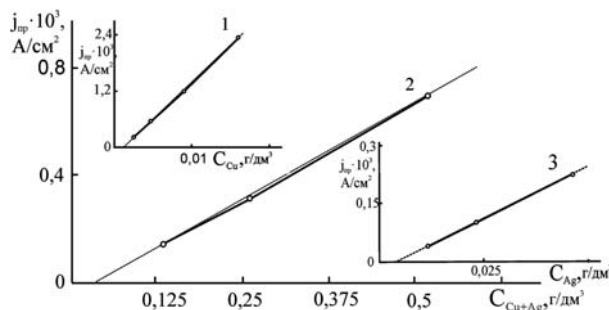


Рис.1. Зависимость предельной плотности тока от концентрации ионов: 1 –  $\text{Cu}^{2+}$ ; 2 –  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$ ; 3 –  $\text{Ag}^+$ .

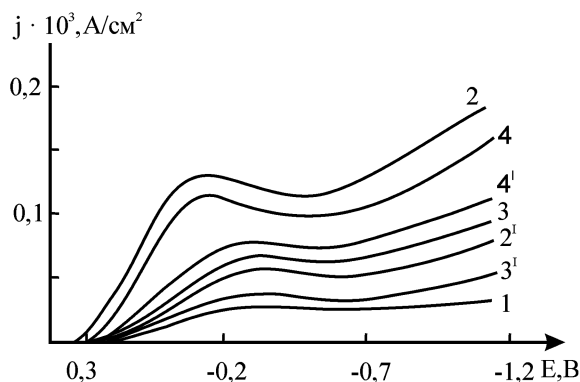


Рис.2. Вольт-амперные зависимости катодных реакций до (2–4) и после (2'–4') адсорбции для  $\text{Cu}^{2+}$  (2, 2'),  $\text{Ag}^+$  (3, 3') и их смеси (4, 4'), фон (1).

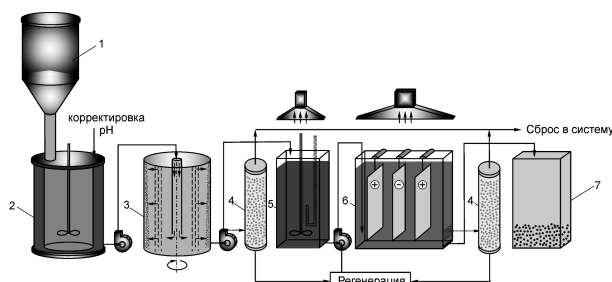


Рис.3. Схема линии извлечения тяжелых металлов: 1 – накопитель; 2 – реактор; 3 – фильтрующая центрифуга; 4 – ионообменные колонки; 5 – корректор; 6 – электролизер; 7 – сборник металлов.

ров в колонке с катионитом характер вольт-амперных зависимостей изменился, скорость катодных реакций значительно снизилась и практически стала сопоставима с кривыми для растворов, не содержащих ионов серебра и меди, что подтверждается отсутствием предельных плотностей тока (кривые 2'–4'). Концентрация  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ag}^+$  после пропускания растворов через катионит снизилась до величин, не превышающих ПДК в воде.

Схема электрохимического и адсорбционно-го извлечения ионов меди и серебра представлена на рис.3. Твердые отходы, содержащие ионы  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ag}^+$ , из накопителя поступают в реактор, где переводятся в жидкое состояние и отделяются от твердых частиц центрифугой. В корректоре устанавливается концентрация, необходимая для извлечения их в электролизере. Если концентрация ионов недостаточна для электролиза, растворы направляются в ионооб-

менные колонны с катионитом, а затем снова в электролизер. В сборнике восстановленные медь и серебро отделяются от воды, сушатся и перерабатываются в чистые металлы. Данная технологическая схема позволяет разделить серебро- и медьсодержащие отходы замкнутых водооборотных систем, подлежащих обеззараживанию, выделить из них цветные и благородные металлы.

## Выводы

Исследованы кинетические параметры восстановления ионов серебра и меди из разбавленных технологических растворов водооборотных систем.

Предложена технологическая схема комплексной переработки посредством электролиза и адсорбции катионитом сред, содержащих ионы меди и серебра, и извлечения их до стандартных характеристик ПДК. Схема позволяет извлечь до 90 % металлов, используемых при обеззараживании, и возвращать их на повторное использование.

## Список литературы

1. Якименко Г.Я., Артеменко В.М. Технічна електрохімія. Ч. 3. Гальванічні виробництва : Підруч. / За ред. Б.І.Байрачного. – Харків : Нац. техн. ун-т «ХПІ», 2006. – 272 с.
2. Ажогин Ф.Ф., Беленький М.А., Галль И.Е. и др. Гальванотехника : Справ. изд. – М. : Металлургия, 1987. – 736 с.
3. Кульский Л.А. Теоретическое обоснование технологии очистки воды. – Киев : Выща шк., 1981. – 232 с.
4. Степаненко О.М., Рейтер Л.Г., Ледовських В.М., Иванов С.В. Загальна та неорганічна хімія : Підруч. для вузів. – Київ, 2000. – 784 с.
5. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия : Учеб. для хим.-технол. спец. вузов. – М. : Высш. шк., 1984. – 519 с.
6. Мануйлов М.Б., Дмитрук О.И., Лутай В.Н. и др. Вопросы обеспечения отечественных технологий оборотного водоснабжения пунктов мойки транспортных средств // Наук. вісн. буд-ва. – 2007. – Вып. 44. – С. 206–221.

Поступила в редакцию 11.10.11

## Resource Saving Processes in Water Circulation Systems with Silver and Copper

*Bayrachny B.I., Borsuk O.N., Mishina E.B.,  
Semkina E.V., Kovalenko Yu.I.*

*National Technical University «KhPI», Kharkov*

Kinetic characteristic and mechanism of copper and silver ions cathode reduction from dilute solutions with  $\text{Cu}_2^+$  concentration that do not exceed  $1 \text{ g/dm}^3$ ,  $\text{Ag}^+$  of  $0,1 \text{ g/dm}^3$  are investigated. The technological parameters of copper and silver ions recovery, threshold concentrations for electrolysis and the ions adsorption by the KU-2 cationite are established. The scheme for copper and silver complex extraction from manufacture wastewater by electrochemical reduction and cationite adsorption exchange resin for metal ions contents decrease to maximum concentration limit and repeated use is proposed.

**Key words:** copper ions, silver ions, decontamination, cationic exchanger.

Received October 11, 2011

УДК 669.181.42

## Показатель качества восстановительного газа в процессе прямого получения железа

*Котов В.Г., Святенко А.М.,  
Филоненко Д.С., Небесный А.А.*

*Институт газа НАН Украины, Киев*

В роли показателя качества восстановительного газа предложено использовать численное значение его предельно-минимального расхода, необходимого для получения 1 т губчатого железа. Выведено расчетное уравнение для определения предельно-минимального расхода восстановительного газа в зависимости от его состава и температуры процесса восстановления. Проанализировано влияние различных факторов на предельно-минимальный расход восстановительного газа. Показаны преимущества использования водорода как восстановителя в сравнении с оксидом углерода в процессах прямого получения железа.

**Ключевые слова:** оксид железа, закись железа, восстановление железа, оксид углерода, водород.

У ролі показника якості відновлювального газу запропоновано використовувати чисельне значення його гранично-мінімальної витрати, необхідної для одержання 1 т губчастого заліза. Виведено розрахункове рівняння для визначення гранично-мінімальної витрати відновлювального газу в залежності від його складу та температури процесу відновлювання. Проаналізовано вплив різноманітних факторів на гранично-мінімальну витрату відновлювального газу. Показано переваги використання водню як відновника порівняно з оксидом вуглецю у процесах прямого отримання заліза.

**Ключові слова:** оксид заліза, закис заліза, відновлення заліза, оксид вуглецю, водень.

В металлургической промышленности, в частности, в процессах прямого получения железа восстановителями окисленных металлосодержащих руд являются, главным образом, оксид углерода и водород. Восстановительные газы получают различными способами, при этом сырь-

евыми источниками для их получения являются в основном кокс и природный газ. В зависимости от вида сырья и способа получения содержание восстановителей в газе может меняться в очень широких пределах. При этом в нем могут содержаться, кроме балластных компонентов, в