

Очистка и переработка отходов

УДК 621.794.42:546.56

Даценко В.В., Хоботова Э.Б., Ларин В.И.*Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет*

Интенсификация процесса контактного вытеснения меди цинком и разработка ресурсосберегающего способа регенерации сточных вод гальванических производств

Установлены оптимальные параметры контактного вытеснения меди цинком из сульфатных медно-цинковых растворов, позволяющие интенсифицировать процесс и более полно извлечь медь из раствора. Предложена малоотходная ресурсосберегающая технология регенерации отработанных сульфатных медно-цинковых электролитов на основе контактного вытеснения меди цинком.

Ключевые слова: регенерация сточных вод, медь, цинк, контактное вытеснение.

Встановлено оптимальні параметри контактного витіснення міді цинком з сульфатних мідно-цинкових розчинів, що дозволяють інтенсифікувати процес та більш повно витягувати мідь з розчину. Запропоновано маловідходну ресурсозберігаючу технологію регенерації відпрацьованих сульфатних мідно-цинкових електролітів на основі контактного витіснення міді цинком.

Ключові слова: регенерація стічних вод, мідь, цинк, контактне витіснення.

При травлении изделий из медных сплавов в травильном растворе накапливаются соли металлов, входящих в состав оксидной пленки, образующейся при нагреве в процессах горячей обработки и отжига. При размерном травлении латуней это в основном соли меди и цинка. На практике заводские очистные сооружения не могут решить проблему очистки гальванических стоков, поэтому чаще всего отработанные травильные растворы после разбавления сбрасываются в промышленную канализацию, что приводит к потере большого количества цветных металлов и загрязнению окружающей природной среды. Некоторые предприятия нейтрализуют сточные воды, в результате чего получают шламы, которые складываются в шламо-накопителях без переработки и утилизации.

При регенерации медно-цинковых сульфатных растворов большое значение приобретают

методы контактного вытеснения (цементации), которые наиболее эффективны при обработке концентрированных растворов [1–4]. Регенерация цементацией — наиболее простой по технологии процесс, который протекает с высокой скоростью и не требует сложного технологического оборудования. Однако при кажущейся простоте процессы цементации являются чрезвычайно сложными, в связи с чем до настоящего времени в литературе нет их адекватного научного описания. Опубликованные кинетические модели являются однофакторными и позволяют описывать реальные многомерные процессы цементации лишь приблизительно. Изложенные в работах [5–7] теоретические положения касаются случаев простого цементационного процесса, а данные по многокомпонентным системам ограничены, механизм их недостаточен изучен.

Цель настоящей работы — определение оптимальных параметров процесса восстановления меди цинком из сульфатных медно-цинковых растворов для разработки ресурсосберегающего способа их регенерации. Задачи работы — изучение основных физико-химических характеристик процесса цементации меди порошком цинка из сульфатных медно-цинковых растворов в зависимости от условий их протекания и разработка ресурсосберегающего способа регенерации отработанных медно-цинковых электролитов.

Контактное вытеснение меди цинковой пылью проводили из модельных растворов при термостатировании и перемешивании. Концентрации ионов меди и цинка в модельных растворах, моль/л: $C_{Cu^{2+}}^0 = 0,87$; $C_{Zn^{2+}}^0 = 0,82$. Концентрации ионов $Cu(II)$ и $Zn(II)$ определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре «Сатурн» при длине волны для цинка 213,9 нм, для меди — 324,8 нм; щель — 0,1 нм; $I = 10$ мА.

Параметры процесса контактного вытеснения меди цинком. Выбор цинка как восстановителя меди обусловлен тем, что ионы цинка присутствуют в отработанных технологических растворах, поэтому дополнительно не вносится новый компонент. Общая концентрация добавляемого в раствор металла-цементатора рассчитывалась согласно уравнению $Cu^{2+} + Zn^0 \rightarrow Cu^0 + Zn^{2+}$.

При определении оптимального соотношения количеств добавляемого цинка на стадии цементации экспериментально установлено, что более полное вытеснение меди из раствора наблюдается при использовании порошка цинка с диаметром частиц 0,063–0,2 мм при поддержании соотношения $Cu^{2+} : Zn^0 = 1 : 1,36$ в течение 15 мин [8]. Временное изменение концентра-

ции ионов меди и цинка в растворе в процессе цементации при разных температурах показано на рис.1.

О высокой скорости цементации и полноте извлечения меди свидетельствуют представленные рис.1 кинетические кривые, которые практически сходятся в точке $\tau = 300$ с. Концентрация ионов меди на кривой 2 уменьшается с течением времени быстрее, чем на кривой 3, что свидетельствует о более высокой скорости цементации меди при $T = 298$ К, чем при $T = 303$ К, при одинаковом стехиометрическом соотношении медь : цинк. Замедление контактного вытеснения меди можно объяснить протеканием параллельных реакций: восстановления ионов водорода и растворенного кислорода, на протекание которых дополнительно расходуется цинк.

Концентрация ионов цинка в растворе возрастает в начальный момент цементации, а затем стабилизируется, что связано с уменьшением активности металла-цементатора (рис.1,б). Подобное явление описано в работе [9].

В процессе контактного вытеснения меди порошком цинка могут образовываться белые осадки, покрывающие поверхность осадителя и нарушающие его контакт с раствором. В этом случае в растворе протекают реакции с образованием цинкат-ионов, при гидролизе которых образуется нерастворимый белый осадок гидроксида цинка. Благоприятными условиями для протекания гидролиза ионов цинка и образования его гидроксида является отсутствие в растворе достаточного количества свободной серной кислоты [10].

Теоретически процесс цементации меди цинком протекает до некоторой предельной концентрации ионов меди в растворе, при которой потенциал меди снижается до величины

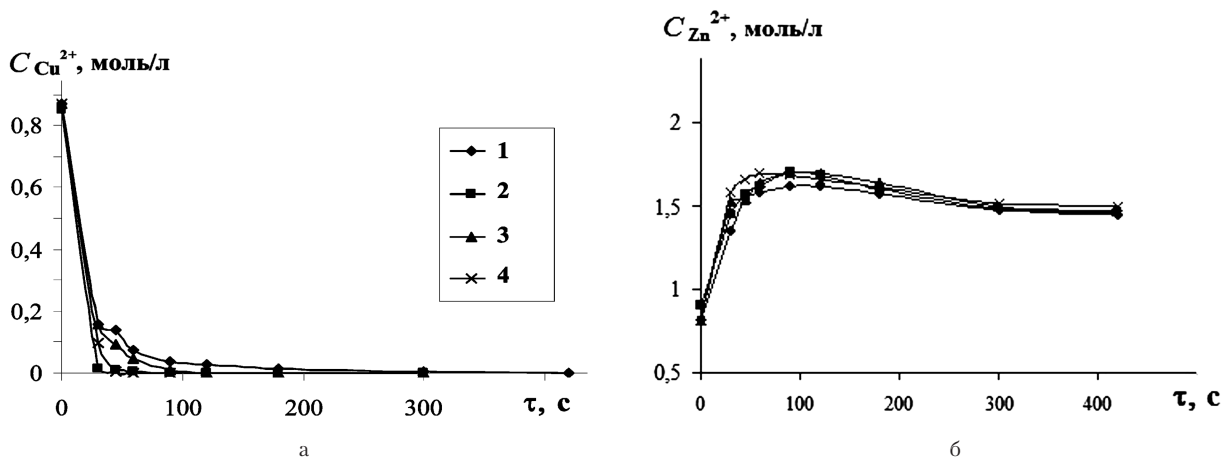


Рис.1. Изменение концентрации ионов меди (а) и цинка (б) во времени при цементации меди порошком цинка в растворе с начальной концентрацией $C_{Cu^{2+}}^0 = 0,87$ моль/л (а) и $C_{Zn^{2+}}^0 = 0,82$ моль/л (б) при температуре T, K : 1 — 293; 2 — 298; 3 — 303; 4 — 308.

цинкового электрода, то есть до состояния равновесия системы. Концентрация ионов меди и цинка в растворе в состоянии равновесия рассчитаны по формуле Нернста [11]:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$$

или

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{zF} (\lg C_{\text{Cu}^{2+}}) = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{zF} (\lg C_{\text{Zn}^{2+}}).$$

Решение данного уравнения при 298 К дает следующее выражение:

$$C_{\text{Cu}^{2+}}/C_{\text{Zn}^{2+}} = 4,08 \cdot 10^{-38}.$$

В состоянии равновесия концентрация ионов меди в растворе равна

$$C_{\text{Cu}^{2+}} = 4,08 \cdot 10^{-38} C_{\text{Zn}^{2+}}.$$

Таким образом, можно считать, что контактное вытеснение меди цинком из сульфатных растворов идет до конца.

Для повышения эффективности процесса необходима развитая катодная поверхность, способствующая удалению пузырьков газов, мешающих соприкосновению цинка с медьсодержащим раствором, а цементирующий металл цинк должен находиться в незначительном избытке. Уменьшение воздействия этих факторов достигается использованием цинка с хорошо развитой поверхностью ($d = 0,063\text{--}0,2$ мм) при незначительном его избытке по сравнению со стехиометрическим количеством.

Кинетические характеристики контактного вытеснения меди цинком.

Процесс цементации металлов определяется двумя последовательными процессами: диффузией реагирующего вещества к поверхности раздела и собственно химической реакцией. Протекание реакции в диффузионной или кинетической области зависит от нескольких факторов, среди которых основными являются температура и перемешивание раствора. Изменение лимитирующей стадии реакции с ростом температуры связано с температурной зависимостью скорости диффузии и скорости реакции. В этом случае на зависимостях $\ln k - 1/T$ можно выделить участки с разными наклонными. При цементации меди цинком наблюдаются два прямолинейных участка зависимостей $\ln k - 1/T$ (рис.2), что свидетельствует о смене природы лимитирующей стадии процесса при повышении температуры. До температу-

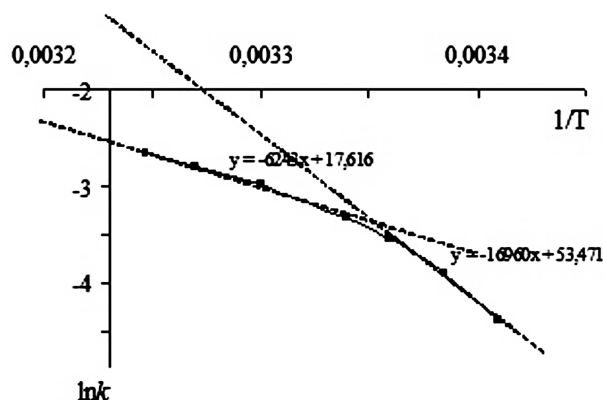


Рис.2. Зависимость $\ln k - 1/T$ в кинетической и диффузионной областях при цементации меди цинком с начальной концентрацией $C_{\text{Cu}^{2+}}^0 = 0,87$ моль/л.

ры 303 К лимитирующей стадией является кинетический процесс, в области $T \geq 303$ К процесс переходит в область смешанного диффузионно-кинетического контроля.

На основе расчета константы равновесия процесса контактного вытеснения меди по уравнению $K = C_{\text{Zn}^{2+}}/C_{\text{Cu}^{2+}}$ определена величина изменения изобарно-изотермического потенциала процесса:

$$\lg K = -\Delta G / 2,3 (R T)$$

или

$$\Delta G = -2,3 R T \lg K, \text{ Дж/моль.}$$

Результаты расчетов константы равновесия и изменения изобарно-изотермического потенциала контактного вытеснения меди цинком в зависимости от температуры приведены в таблице. Наибольшее смещение равновесия в направлении контактного вытеснения меди зарегистрировано при увеличении температуры от 293 до 298 К. Поэтому на практике рекомендовано поддержание температуры 298 К, что позволяет более полно извлечь медь из сульфатного раствора.

Температура, К	K	ΔG , кДж/моль
293	270,916	-13,624
298	861,047	-19,624
303	866,065	-19,971
308	876,82	-20,337

Способ регенерации отработанных медно-цинковых сульфатных растворов на основе контактного вытеснения меди цинком. Результаты изучения физико-химических свойств медно-цинковых сульфатных растворов положены в основу разработки ресур-

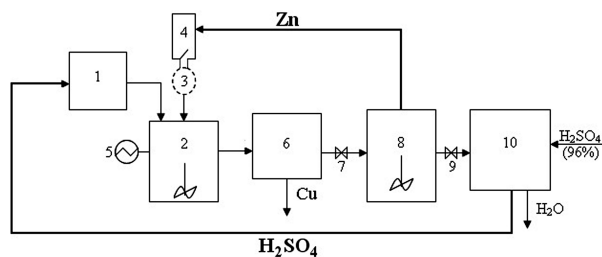


Рис.3. Схема способа получения меди при регенерации отработанных медно-цинковых сульфатных растворов: 1 — емкость с отработанным медно-цинковым электролитом; 2 — отделение контактного вытеснения ионов меди; 3 — дозатор; 4 — резервуар с цинковым порошком; 5 — терморегулятор; 6 — отстойник-распределитель; 7, 9 — насосы; 8 — электролизер; 10 — вакуумный испаритель.

сосберегающего способа регенерации отработанных технологических электролитов [8]. Были определены основные стадии способа регенерации сульфатного травильного раствора латуней, представленные на рис.3. Предлагаемый способ заключается в регенерации отработанных медно-цинковых растворов, которые из емкости 1 поступают на первую ступень очистки в отделение 2 для контактного вытеснения ионов меди порошком цинка, поступающим через дозатор 3 из резервуара 4. Цементацию меди в отделении 2 проводят при перемешивании и при постоянной температуре 298 К с использованием терморегулятора 5. Осадок металлической меди после декантации и отстаивания в отстойнике-распределителе 6 отправляют на утилизацию. Восстановленный методом цементации осадок изучен методом рентгенофазового анализа; он имеет следующий состав: Cu , куприт Cu_2O и $3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Поток фильтра цинкового купороса из отстойника-распределителя 6 насосом 7 направляют в электролизер 8 для выделения цинка. Процесс проводят при интенсивном перемешивании раствора, так как скорость выделения цинка в таких растворах ограничена стадией транспорта разряжающихся частиц к катоду. Восстановленный в камере 8 цинк отделяют от раствора и направляют на регенерацию в отделение 2.

При электролизе раствора цинкового купороса происходит не только выделение цинка на катоде, но и наработка в анодном пространстве серной кислоты. Поэтому оставшийся в камере 8 раствор, содержащий сульфат-ионы, откачивают насосом 9 в вакуумный испаритель 10, где объем раствора серной кислоты в растворе доводят до значения, требуемого в технологическом процессе. После этого полученный раствор кис-

лоты корректируют концентрированной серной кислотой (96 %) до значений, требуемых технологическим регламентом, и возвращают в технологический процесс.

Способ контактного вытеснения меди цинком из сульфатных медно-цинковых растворов прост в осуществлении, имеет высокие скорости химических превращений на стадиях технологического процесса, полноту осаждения ионов меди (II) из отработанных электролитов, замкнутость цикла травление — регенерация; является малоотходным и экономичным, так как не требует дополнительного расхода химических реагентов для осуществления стадий.

Выводы

В результате изучения процесса вытеснения меди цинком из сульфатных растворов определено: а) повышение эффективности цементации меди из сульфатных растворов при использовании в качестве цементатора порошка цинка с диаметром частиц 0,063–0,2 мм при поддержании соотношения $\text{Cu}^{2+} : \text{Zn}^0 = 1 : 1,36$ и $T = 298 \text{ K}$; б) механизм контактного вытеснения меди цинком из сульфатных растворов, включающий основную и параллельные реакции: восстановление ионов водорода и растворенного кислорода, образование цинкат-ионов, тормозящих основной процесс; в) изменение природы лимитирующей стадии цементации меди цинком из кинетической в диффузионно-кинетическую область с повышением температуры; г) оптимальные параметры контактного вытеснения меди цинком и обоснована его эффективность.

Разработан малоотходный ресурсосберегающий технологический способ регенерации отработанных сульфатных медно-цинковых растворов на основе контактного вытеснения меди цинком. Определены и оптимизированы основные его стадии, позволяющие интенсифицировать цементацию и провести более полное извлечение меди из раствора.

В современных условиях усилия промышленных предприятий при утилизации отходов должны быть направлены не только на минимизацию образования отходов, но и на выделение из них ценных компонентов, их рециркуляцию и вторичное использование. Это может быть достигнуто только на основе координации научных исследований в области утилизации промышленных отходов и защиты окружающей природной среды, проведения научных исследований свойств отходов, оптимизации стадий их переработки, комплексности использования первичного и вторичного сырья, внедрения малоотходных ресурсосберегающих технологий.

Список литературы

1. Смирнов А.Д. Методы физико-химической очистки воды. Очистка природных и сточных вод : Обзор. информ. — М. : ВИТИЦ, 1985. — Вып. 18. — 112 с.
2. Ильин В.И. Утилизация цветных металлов из сточных вод промышленных предприятий электрохимическим способом // Изв. вузов. Цв. металлургия. — 2002. — № 6. — С. 4–7.
3. Удаление металлов из сточных вод. Нейтрализация и осаждение / Под ред. Дж.К.Кушни. — М. : Металлургия, 1987. — 176 с.
4. Запольский А.К., Образцов В.В. Комплексная переработка сточных вод гальванического производства. — Киев : Техника, 1989. — 199 с.
5. Алкацев М.И. Процессы цементации в цветной металлургии. — М. : Металлургия, 1981. — 116 с.
6. Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Беляевская Л.В. Теория гидрометаллургических процессов. — М. : Металлургия, 1975. — 504 с.
7. Пашаян А.А., Роева Н.Н. Химико-экологические и экономические аспекты регенерационной утилизации медь содержащих гальванических растворов // Вест. Междунар. акад. наук экологии и безопасности жизнедеятельности (МАНЭБ). — 2008. — Т. 13, № 2. — С. 20–25.
8. Даценко В.В. Очистка промышленных промывных вод от ионов меди и цинка // Сб. науч. тр. XIX Междунар. науч.-техн. конф. «Экологическая и техногенная безопасность. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов». — Харьков : УкрВОДГЕО, 2011. — С. 70–76.
9. Ситтиг М. Извлечение металлов и неорганических соединений из отходов. — М. : Металлургия, 1985. — 403 с.
10. Епископосян М.Л., Каковский И.А. Изучение кинетики цементации меди и серебра металлическим железом из сульфатных растворов // Изв. вузов. Цв. металлургия. — 1966. — Т. 9, № 1. — С. 34–40.
11. Справочник химика / Под ред. Ю.Ю.Лурье. — М.; Л. : Химия, 1964. — Т. 3. — 1006 с.

Поступила в редакцию 03.10.12

Datsenko V.V., Khobotova E.B., Larin V.I.

Kharkov National Automobile and Highway University, Ukraine

The Intensification of Copper Displacement by Zinc and the Development of Resource Saving Regeneration Method of Galvanic Productions Sewage

The optimal parameters of copper contact displacement by zinc from copper and zinc sulfate solutions which allows to intensify the process and extract copper more fully from the solution are established. Low-waste resource saving technology of regeneration of exhaust sulfate copper-zinc electrolytes on the basis of contact displacement of copper by zinc is proposed.

Key words: waste waters regeneration, copper, zinc, contact displacement.

Received October 3, 2012