

РАЗРАБОТКА, ОПТИМИЗАЦИЯ И ВНЕДРЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕДИ ИЗ ЖИДКИХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

*Ковчур С.Г., Васильев И.Д.,
Двоеглазов Г.В., Ковчур А.С.,
Ольшанский В.И., Сироткин А.М.*

Для небогатой природными ресурсами нашей республики комплексная переработка промышленных отходов позволит экономить дорогостоящее сырье и материалы, например, цветные металлы, цены на которые постоянно растут. Так, в 1994 году медь подорожала на 51.4 %, свинец - на 36.7 %, никель - на 51.9%, олово - на 6.9 %, цинк - на 17.5 %. В феврале 1995 года на Лондонской бирже металлов цена на медь составила 3000 \$ за тонну, на никель - 10000 \$ за тонну, на цинк - 1200 \$ за тонну. В то же время, на приборо- и машиностроительных предприятиях республики в виде отходов имеется большое количество отработанных электролитов и травильных растворов.

До недавнего времени часть цветных металлов, например, медь, извлекалась электрохимическим методом, что позволяло использовать их вторично в производственном процессе. Но резкое подорожание энергоресурсов привело к тому, что этот метод стал экономически неэффективным, т.к. на 1 кг меди требуется 10 - 15 кВтч электроэнергии. Поэтому в настоящее время жидкие отходы, содержащие различные цветные металлы, сливаются вместе и обрабатываются "известковым молочком". Это приводит к осаждению твердого шлама, состав которого неоднороден и зависит от количества и качества сливаемых растворов, а переработка его, в связи с этим, затруднена. Оставшийся после отделения осадка, который вывозится на свалку, фильтрат разбавляют чистой водой, чтобы снизить содержание всех вредных для природы веществ ниже, чем их предельно допустимые концентрации. Такая переработка металлосодержащих отходов крайне нецелесообразна, т.к. кроме того, что теряются сами металлы, требуется еще и затрачивать чистую воду для разбавления. Из всего вышесказанного вытекает необходимость разработки новых технологий, которые позволили бы комплексно решить проблему утилизации жидких металлосодержащих отходов.

В этом направлении уже несколько лет ведутся работы на кафедрах "Охрана труда и промэкология" и "Технология и оборудование машиностроительного производства". В основу разрабатываемых технологий положен принципиально иной подход, чем традиционно используемый, а именно реагентный метод раздельного осаждения металлов. Этот метод позволяет существенно экономить электроэнергию и проводить извлечение металлов таким образом, чтобы получать побочные продукты, которые могут быть использованы в промышленности или в сельском хозяйстве без дополнительной переработки. Одновременно огромное внимание уделяется вопросам экологичности разрабатываемых технологий. Каждая технология - это сложный многостадийный процесс, и задачей исследователей является недопустить образования вредных для окружающей среды выбросов на всех технологических стадиях. Таким образом, разрабатываются экологически безопасные, энергосберегающие и безотходные технологии переработки жидких металлосодержащих промышленных отходов. В настоящее время уже разработаны технологии комплексной утилизации медь-, свинец- и цинксодержащих отходов. Все

они апробированы в лабораторных условиях и полученные результаты свидетельствуют о перспективности данных разработок.

После проведенного химического анализа имеющихся на предприятиях г. Витебска жидких металлосодержащих отходов и сравнительного экономического анализа разработанных нами технологий извлечения цинка, меди и свинца стало видно, что наиболее перспективным для внедрения в производство является технология извлечения меди.

Поэтому актуальной стала задача определения таких параметров проводимых процессов, которые обеспечивают максимальный выход меди при минимальных затратах реагентов.

Чтобы провести модернизацию разработанной ранее технологии и определить оптимальные параметры проводимых процессов была изготовлена опытная экспериментальная установка для извлечения меди из жидких отходов производства.

Опытная установка объединяет отдельные функциональные блоки, на которых проводились предыдущие исследования. Объединение всех блоков вместе позволило комплексно подойти к решению задачи по оптимизации параметров проводимых процессов, с целью увеличения выхода конечного продукта, т.е. металлической меди.

Одновременно решалась задача минимизации всех затрат.

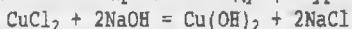
С целью уменьшения затрат, в экспериментах гидроксид калия был заменен гораздо более дешевым гидроксидом натрия. В этом случае изменяется химический состав побочного продукта, но образующийся NaCl имеет такое же важное хозяйственное значение, как и KCl. Таким образом, замена реагента-осадителя более дешевым не приводит к образованию вредных или не пригодных для вторичного применения побочных продуктов. Это значит, что экологичность и безотходность разработанной технологии сохраняется.

Принципиальная схема опытной установки приведена на рисунке 1. Она включает в себя следующие функциональные блоки:

1. Блок, в котором протекает реакция взаимодействия жидких промышленных отходов с реагентом-осадителем;
2. Блок предназначенный для отделения осадка от раствора;
3. Блок для получения металлической меди из осадка;
4. Блок для получения побочного продукта в удобной для дальнейшего применения форме;
5. Блок, который служит источником водорода для восстановления металлической меди.

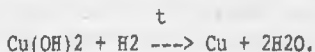
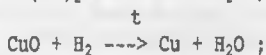
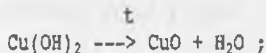
Исходя из назначения блоков выбиралось оборудование.

В качестве реактора 1 была использована ванна, оборудованная вытяжным вентилятором и механической мешалкой. В этой ванне проводился процесс осаждения ионов меди (II) из раствора с помощью реагента-осадителя, в качестве которого использовался гидроксид натрия, вместо предлагаемого ранее гидроксида калия. Этот процесс можно выразить следующим уравнением реакции:



В качестве разделительного блока можно использовать фильтр или центрифугу. Центрифугирование требует затрат энергии и значительных трудовых затрат, хотя и дает выигрыш в скорости протекания процесса. Но, с целью минимизации затрат, вместо центрифуги в экспериментальной установке использовался вакуумный фильтр, состоящий из водоструйного насоса, воронки Бюхнера, колбы Бунзена и бумажного фильтра. После того, как в реакторе 1 проходил процесс осаждения, взвесь голубого желеобразного гидроксида меди переносилась на бумажный фильтр, помещенный в воронку Бюхнера, установленную на

колбу Бунзена, подключенную к водоструйному насосу, который, откачивая воздух из колбы, значительно ускоряет процесс фильтрования. После фильтрования осадок просушивается на воздухе и отделяется от фильтра. После этого он поступает в проточную водородную печь мощностью 1.2 кВт, которая является восстановительным блоком 3. В этой печи одновременно протекают два процесса разложения гидроксида и восстановления оксида. Суммарный процесс можно выразить следующей схемой:



Таким образом в одном блоке нам удалось совместить две энергоемкие стадии и, тем самым, снизить общую энергоемкость получения металлической меди.

Необходимый для протекания процесса восстановления водород поступает из блока 5, в качестве которого первоначально использовался генератор водорода. Однако в процессе проведения экспериментальных исследований он давал постоянно сбой в работе и, кроме того, потребляет значительное количество электроэнергии. Исходя из всего этого, генератор водорода был заменен баллоном с водородом, укомплектованным манометром и редуктором. Водород, прежде чем подаваться в печь, пропускается через осушитель, что значительно улучшает его качество.

Фильтрат, который остается после отделения осадка, поступает в испаритель 4, где происходит выпаривание раствора и получается кристаллический NaCl. Испаряющуюся воду можно конденсировать и использовать для получения раствора исходного реагента-осадителя.

Таким образом, была создана опытно-лабораторная установка, необходимая для проведения исследований, по определению оптимальных процессов, обеспечивающих максимальный выход меди.

Для определения оптимальных параметров проводимых процессов была создана опытная лабораторная установка по извлечению меди из жидких промышленных отходов. Эта установка объединяет отдельные функциональные блоки: реактор, в котором проводится осаждение ионов меди из раствора; разделительный блок, отделяющий осадок от раствора; восстановительный блок, предназначенный для получения металлической меди. Были проведены исследования по определению оптимальной концентрации раствора реагента-осадителя и по осаждению совместным действием двух реагентов.

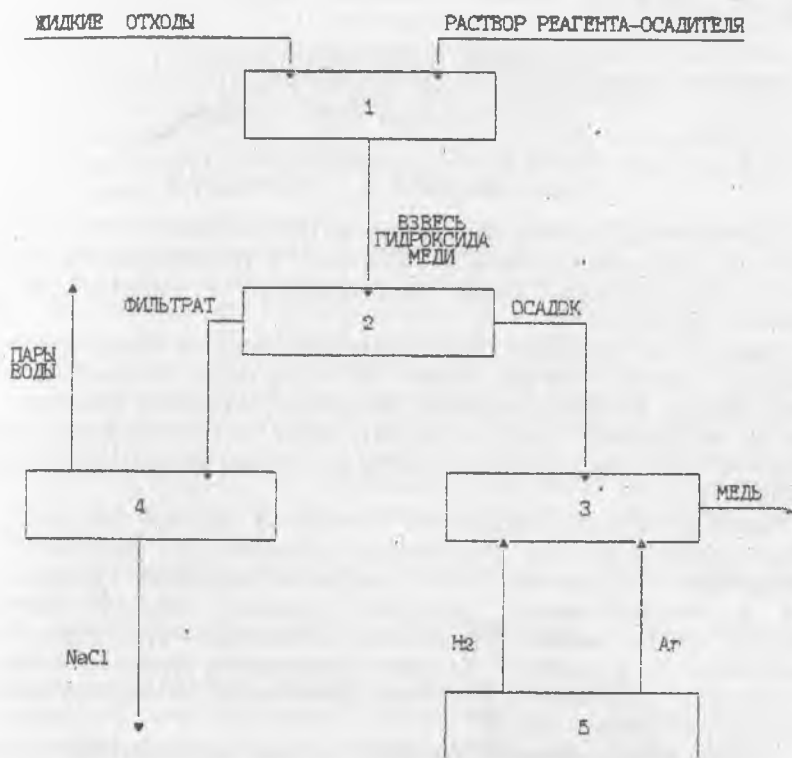
В качестве основного осадителя использовался гидроксид натрия, как самый дешевый и доступный. Был проведен ряд экспериментов по определению его оптимальной концентрации. Требовалось учесть основные факторы: полноту извлечения меди из раствора, скорость осаждения, изменение объема реакционной смеси, расход реагента. Был проведен многофакторный эксперимент, позволивший определить оптимальную концентрацию раствора NaOH. Исследовалась зависимость изменения массы образующегося осадка гидроксида меди (II) от концентрации раствора реагента-осадителя. Анализ полученных результатов показал, что для полного осаждения меди из растворов, содержащих 150 - 170 г/л ионов Cu^{2+} , оптимальные значения концентрации NaOH лежат в пределах 75 - 85 г/л. При этом обязательно контролировать pH в интервале 8 - 10, чтобы не допустить растворения образующегося осадка.

В ходе исследований было отмечено, что образующийся аморфный осадок имеет большую общую поверхность, которая способствует соосаждению из раствора присутствующих там в микроколичествах катионов других металлов и аммония. Такое соосаждение способствует лучшей очистке оставшегося после отделения осадка фильтрата, и упрощает его дальнейшую переработку. Однако аморфность образующегося осадка создает и определенные трудности, связанные с его отделением, т.к. очень мелкие частицы могут проходить через поры фильтра и загрязнить фильтрат.

Были проведены исследования, направленные на изучение механизма изменения структуры осадка и образования более крупных частиц.

Образование твердой фазы сложный, многостадийный процесс. На первой стадии происходит дегидратация ионов Cu^{2+} и OH^- , участвующих в образовании осадка. На второй стадии происходит притягивание разноименнозаряженных ионов и образование первичных центров кристаллизации, состоящих из Cu^{2+} и OH^- , но еще не имеющих четкой структуры. Образование первичного кристаллика $\text{Cu}(\text{OH})_2$ происходит через ряд промежуточных стадий индукционного периода. Третьей является коллоидная стадия образования нерастворимого соединения $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Происходит осаждение ионов на первичных центрах кристаллизации. От скорости протекания этого процесса зависит структура образующегося осадка. Оказалось, что при осаждении гидроксида меди скорость образования зародышей превосходит скорость роста их размеров. Поэтому образуется большое количество очень мелких частиц, которые слипаются и создают аморфный осадок, и загрязняют фильтрат. Для предотвращения загрязнения фильтрата необходимо получить частицы большего размера. Для этого были проведены исследования по комбинированному осаждению ионов Cu^{2+} двумя реагентами. Наилучших результатов удалось добиться при раздельном добавлении растворов карбоната и гидроксида натрия. Осаждение проводилось в две стадии. Первоначально добавлялось небольшое количество раствора Na_2CO_3 , что привело к образованию более крупных центров кристаллизации. На второй стадии приливался основной осадитель-раствор NaOH . При этом осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$ образуется на карбонатных центрах кристаллизации, что способствовало росту более крупных частиц, которые не могут проходить через поры фильтра. Полученный таким образом осадок, после отделения и высушивания на воздухе и соответствующей переработки является основой для получения металлической меди, которая может быть использована для изготовления различных изделий методами порошковой металлургии.

Разработанная и оптимизированная технология внедряется на АО "Горизонт", где ведется монтаж опытно-промышленной установки по извлечению цветных металлов из жидких отходов гальванического производства, моделью для которой послужила описанная выше опытно-лабораторная установка.



- 1 - реактор,
 2 - разделительный блок,
 3 - восстановительный блок,
 4 - блок для получения побочного продукта,
 5 - источник водорода.

Рис. 1. Принципиальная схема опытной, лабораторной установки для извлечения меди из жидких промышленных отходов.