УДК 669.743.27: 669.054.83

ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ МЕДИ ИЗ ТЕХНИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Мишурина О.А., Чупрова Л.В.

Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, Магнитогорск, e-mail: moa_1973@mail.ru

Наиболее перспективным направлением в технологии извлечения ионов меди из сточных вод являются гальванические методы. Данные методы позволяют максимально концентрировать и селективно извлекать медь из технических растворов. Установлено, что эффективность процесса цементации в реальных условиях во многом зависит от целого ряда технологических факторов, и главным образом от водородного показателя среды, расхода осадителя (железа), исходной концентрации ионов меди и продолжительности протекания процесса. В работе представлены результаты влияния данных параметров процесса на эффективность извлечения меди методом цементации. Рассмотрена возможность протекания побочных процессов. Установлено влияние побочных процессов на выход целевого продукта. Получены кинетические зависимости процесса цементации ионов меди из технических растворов при различных сочетаниях ионов меди и осадителя. Разработаны технологические рекомендации, позволяющие селективно извлекать цементационным методом медь. Полученные по технологии продукты являются кондиционным сырьем для металлургической промышленности. Внедрение данной технологии позволит существенно снизить экологическую нагрузку в регионе.

Ключевые слова*:* **медь, цементация, параметры процессы, извлечение, эффективность**

CHEMICAL ASPECTS OF EXTRACTION OF COPPER IONS FROM TECHNICAL SOLUTIONS ELECTROPLATED

Mishurina O.A., Chuprova L.V.

Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, e-mail: moa_1973@mail.ru

The most promising direction in the recovery of copper ions from waste water technology are electroplating methods. These methods allow for maximum focus and selectively removing the copper from the technical solutions. It is established that the efficiency of the cementation in real conditions largely depends on several technical factors and mainly on the pH value of the medium, flow precipitator (iron), the initial concentration of copper ions and the duration of the process flow. The results of the impact of these process parameters on the efficiency of extraction of copper by cementation. The possibility of occurrence of side processes. The influence of secondary processes on the yield. Kinetic dependence of the process of cementation of copper ions from the technical solutions for various combinations of copper and ion precipitant. The technological recommendations to selectively extract copper cementation method. These technology products are conditionally raw material for the steel industry. The introduction of this technology will significantly reduce the environmental burden in the region.

Keywords: copper, cementation, process, parameters, the extraction, efficiency

Некоторые из тяжелых металлов, присутствующих в сточных водах ГОКов Южного Урала, относятся к числу редких и дорогостоящих, и их селективное выделение представляет собой самостоятельный интерес для дальнейшей переработки и вторичного использования. К числу таких металлов можно отнести ионы меди [5–7, 13].

В процессе исследования были изучены шахтные и подотвальные воды ГОКов Южного Урала. Содержание ионов меди в исследуемых водах достаточно велико и в среднем составляет 482 мг/дм^3, что позволяет считать рудничные воды горных предприятий Южного Урала техногенными источниками соединений меди, поэтому целесообразно рассмотрение проблемы ее селективного извлечения [8, 9, 12].

Практически все горнопромышленные предприятия Уральского региона для обработки сточных вод в настоящее время используют метод известкования, позволяющий выделять основную массу тяжелых и цветных металлов в виде гидроксидов и основных солей. Данный метод не дает возможности селективно извлекать ионы меди, т.к. наряду с медью из раствора также осаждаются ионы и других металлов: цинка, железа, свинца и т.д. Поэтому для селективного извлечения ионов меди необходимо внести изменения в существующую технологию доочистки сточных вод на вышеуказанных ГОКах [6, 7, 9].

Целью нашего исследования является изучение условий излечения цветных металлов и в первую очередь – меди, из кислых рудничных вод горно-обогатительных предприятий Южного Урала. Для селективного извлечения ионов меди из кислых вод на практике наибольшее применение находят гальванические методы: цементация, гальванокоагуляция и др. Наиболее простым

и эффективным способом извлечения ионов Cu^{2+} из кислых растворов является цементация меди на железе [1–3, 10, 11, 12].

В общем виде суммарный процесс контактного способа восстановления ионов меди на железных стружках можно отобразить следующими реакциями:

$$Cu^{2+} + Fe \rightarrow Cu + Fe^{2+};$$

$$2H_3O^+ + Fe \rightarrow Fe^{2+} + H_2 + 2H_2O.$$

Эффективность процесса цементации в реальных условиях во многом зависит от целого ряда технологических факторов, и главным образом от водородного показателя среды, расхода осадителя (железа), исходной концентрации ионов меди и продолжительности протекания процесса [4, 12–15].

Для процесса цементации в качестве цементаторов испытывалось железо, т.к. в железе слой оксидов является рыхлым, со множеством пор, поэтому, хотя железо не является самым активным восстановителем среди испытанных металлов, скорость цементации на нем высока.

При проведении лабораторных исследований было экспериментально рассмотрено влияние данных факторов на показатели извлечения меди из двухкомпонентных водных растворов. Исходный состав водных растворов представлен в табл. 1.

Таблица 1

Ионный состав исследуемых водных растворов

Показатель	pH	Cu^{2+}	Fe^{3+}
Концентрация, мг/дм^3	2,67	284,1	434,7

В ходе лабораторных экспериментов модельный раствор объемом 500 см^3 пропускали через желоб, загруженный железной стружкой, с интервалом продолжительности протекания процесса от 1 до 20 минут при температуре 20°С. После окончания опытов в растворах анализировали остаточную концентрацию меди йодометрическим методом. Полученные результаты эксперимента представлены на рис. 1.

Анализ полученных результатов (рис. 1) показал, что наиболее полное осаждение меди на железной стружке происходит в интервале pH от 1 до 3. Снижение показателей извлечения ионов меди из сильнокислых растворов (pH < 2,0) может объясняться тем, что увеличение одноименно заряженных катионов H^+ способствует снижению электромиграции ионов меди к катоду. Кроме того, в сильнокислой среде возможно протекание побочной реакции, которая вызывает бесполезный расход осадителя (железа):

$$Fe + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + H_2.$$

При pH обрабатываемых растворов более 3 возможно частичное выпадение гидроксида Fe (III), который способствует процессу пассивации поверхности осадителя (железа) и, как следствие, задерживает цементацию меди.

Существенное влияние на скорость процесса цементации оказывает характер и расход осадителя (железа). Теоретическое соотношение между медью и железом при протекании процесса цементации определяются соотношением

Fe : Cu
56 : 64
7 : 8

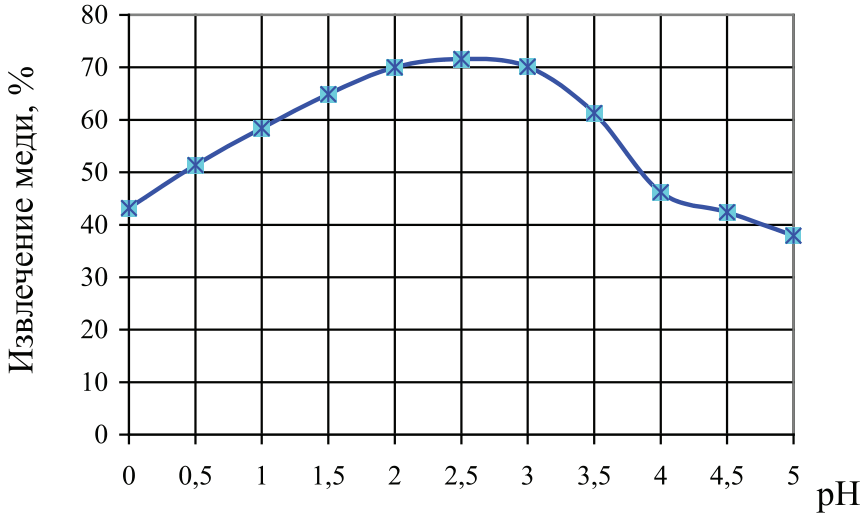

Рис. 1. Влияние кислотности раствора на извлечение меди из двухкомпонентных водных растворов методом цементации на железе

На практике, вследствие возможности протекания побочных процессов (см. реакции ниже), фактический расход значительно превышает теоретическое соотношение:

$$Fe^{2+} - e \rightarrow Fe^{3+};$$

$$2Fe^{3+} + Fe \rightarrow 3Fe^{2+};$$

$$Fe^{3+} + Cu \leftrightarrow Fe^{2+} + Cu^{+};$$

$$Fe^{2+} + Cu^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+} + Cu.$$

Из работ С.И. Митрофанова, Б.Д. Халезова и др. [4, 12] известно, что скорость и эффективность процесса цементации в значительной степени зависят от реагирующей поверхности осадителя. Чем мельче осадитель, тем меньше загрузка осадителя и выше скорость процесса цементации. Поэтому в процессах цементации обычно используют либо измельченную чугунную стружку, либо губчатое железо крупностью от –0,1 мм до –1 мм. При этом, для того чтобы скорость цементации была одинаковой, количество стружки следует загружать обратно пропорционально ее удельной поверхности или обратно пропорционально среднему диаметру порошка. При одинаковой крупности стружки осадителя поверхность контакта будет возрастать прямо пропорционально весу осадителя и после цементации останется больше непрореагировавшей стружки. В работе при проведении экспериментальных исследований использовали железную стружку крупностью от –0,5 до –1 мм.

Результаты экспериментальных исследований по подбору оптимальных параметров соотношения ионов меди и железа (осадителя) при протекании процесса цементации меди из технических растворов представлены на рис. 2.

Полученные кинетические зависимости показали, что процесс цементации рационально проводить при соотношении ионов меди и железа 1:2. Максимальные показатели извлечения меди в данном случае (94,3 %) наблюдаются после 15 минут с момента поступления обрабатываемого раствора в цементатор.

Снижение показателей извлечения меди при соотношении Cu^{2+} и Fe 1:1,5 (кривая 3) может объясняться тем, что при недостатке осадителя в обрабатываемом растворе, а также при наличии в системе кислорода или ионов трехвалентного железа параллельно с процессом цементации возможно протекание реакций окисления меди с переходом ионов меди в раствор:

$$2Cu + O_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2CuSO_4 + 2H_2O;$$

$$Cu + 2Fe^{3+} \rightarrow Cu^{2+} + 2Fe^{2+}.$$

Причем представленные выше реакции будут иметь тем большее значение, чем продолжительнее ведется процесс цементации при постоянном расходе осадителя и чем меньше его загрузка [6].

В процессе проведения эксперимента было установлено, что при соотношении ионов меди и железа 1:2 обработку одной и той же железной загрузкой можно проводить 10–12 раз. После этого оставшееся

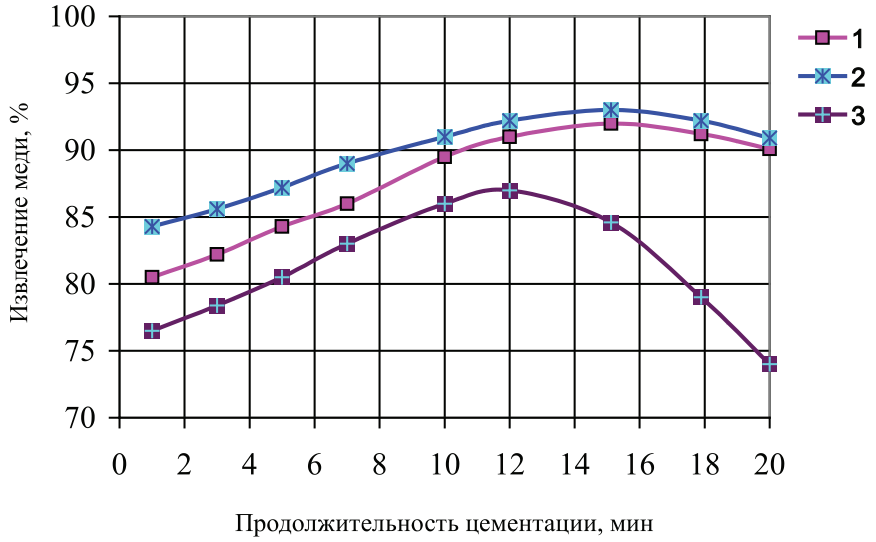

Рис. 2. Кинетика процесса цементации ионов меди из технических растворов при различных сочетаниях ионов меди и осадителя: 1 – соотношение Cu^{2+} и Fe 1:2,5; 2 – соотношение Cu^{2+} и Fe 1:2; 3 – соотношение Cu^{2+} и Fe 1:1,5

железо необходимо удалить и выгрузить из цементатора осевшую на дно цементную медь.

В работах В.А. Чантурия, М.И. Алкацева и др. [1, 13, 14] указывается, что полнота протекания процесса цементации зависит от концентрации ионов меди в растворах. Такая зависимость объясняется влиянием структуры образующихся на поверхности железных частиц цементационных осадков, а именно: чем выше начальная концентрация ионов меди в растворе, тем меньше пористость образующихся цементационных осадков. При этом экранирование малопористыми осадками цементной меди поверхности железа ведет к прекращению процесса цементации. В сильноконцентрированных растворах (C_{Cu}^{2+} более 10 мг/дм^3) пористость осадков становится настолько малой, что процесс цементации практически прекращается [2].

Результаты гранулометрического анализа осадка цементной меди, полученной в экспериментальной цементационной установке при обработке кислых подотвальных вод ЗАО «Бурибаевский ГОК», и распределение меди по классам приведены в табл. 2.

Полученные результаты анализа, представленные в табл. 2, показали, что около 85 % цементной меди извлекается в тонкий класс 0,071 + 0 мм, из них более половины – 57,5 % в класс – 0,044 мм.

Таким образом, полученные результаты экспериментальных исследований позволили установить оптимальные параметры осуществления процесса цементации ионов меди из технических растворов:

– интервал pH от 2 до 3;

– продолжительность обработки 15 минут;

– соотношение ионов меди и железа (осадителя) 1:2.

Атомно-адсорбционным методом были проведены исследования химического состава цементной меди, образующейся при переработке кислых подотвальных вод ЗАО «Бурибаевский ГОК». Полученные результаты анализа представлены в табл. 3.

Анализ полученных результатов (табл. 3) позволяет заключить, что образующаяся цементная медь по содержанию меди, согласно ГОСТ 859-2001, может быть использована в электротехнике в качестве добавки к полупроводникам и для производства труб в металлургической промышленности. Кроме того, рассмотренный способ регенерации ионов меди позволит значительно улучшить экологические показатели техногенных стоков Бурибаевского ГОКа по концентрации ионов меди.

Таблица 2

Гранулометрический состав цементного осадка
и распределение цементной меди по классам крупности

Класс крупности, мм	Выход, %	Содержание меди, %	Извлечение меди, %
+1	8,75	16,7	4,31
–1 + 0,4	7,98	8,55	2,01
–0,4 + 0,2	13,31	8,85	3,47
–0,2 + 0,14	9,89	11,02	3,25
–0,14 + 0,071	4,76	15,65	2,2
–0,071 + 0,04	23,0	40,2	27,26
–0,04	32,31	60,36	57,5
Итого	100,0	33,92	100,0

Таблица 3

Химический состав цементной меди, получаемой
из кислых подотвальных вод Бурибаевского ГОКа

Символ химического элемента	Cu	Fe	CaO	MgO	Al_2O_3
Содержание, %	66,5	12,25	0,5	0,2	0,03

Выводы

Разработанные технологические рекомендации позволяют извлекать цементационным методом медь (β_{Cu} = 66,5 %); полученный продукт, согласно ГОСТ 859-2001, является кондиционным медным концентратом I сорта и может быть использован в электротехнике в качестве полупроводника, а также для производства труб в металлургической промышленности.

Список литературы

1. Алкацев М.И. Процессы цементации в цветной металлургии. – М.: Металлургия, 1981. – 116 с.

2. Виноградова О.О., Погорелов В.И., Феофанов В.А. Применение гальванокоагуляции для очистки промышленных сточных вод // Цветные металлы. – 1993. – № 11. – С. 59–60.

3. Зозуля В.В., Прокопенко В.А., Лавриненко Е.Н., Перцов Н.В. О механизме процессов в гальванопаре железо-углерод (кокс) в аэрированном растворе, содержащем ионы тяжелых металлов // Укр. хим. журн. – 2002. – Т. 66, № 7. – С. 48–50.

4. Митрофанов С.И. и др. Комбинированные методы переработки окисленных и смешанных руд. – М.: Изд-во «Недра», 1970. – 288 с.

5. Мишурина О.А. Электрофлотационное извлечение марганца из гидротехногенных ресурсов горных предприятий // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. – 2009. – № 3. – С. 72–74.

6. Мишурина О.А. Технология электрофлотационного извлечения марганца в комплексной переработке гидротехногенных георесурсов медноколчеданных месторождений – автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук // Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова. – Магнитогорск, 2010.

7. Мишурина О.А., Муллина Э.Р. Химические закономерности процесса селективного извлечения марганца из техногенных вод // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. – 2012. – № 3. – С. 58–62.

8. Рязанцев А.А., Батоева А.А., Батоев В.Б., Тумурова. Л.В. Гальванокоагуляционная очистка сточных вод // Химия в интересах устойчивого развития. – 1996. – т. 4, № 3. – С. 233–241.

9. Удаление металлов из сточных вод. Нейтрализация и осаждение: пер с англ. / под ред. Дж.К. Кушни. – М.: Металлургия, 1987. – 176 с.

10. Феофанов В.А., Давыдов Г.И., Чиляева Л.И. Очистка сточных вод методом гальванокоагуляции. – Алма-Ата: Казмеханобр, 1991. – 53 с.

11. Феофанов В.А., Жданович Л.П., Луханин Б.С., Вдовкин Г.Г. Очистка сточных вод коагуляцией // Казмеханобр: сб. научных трудов. – 1983. – № 26. – С. 79–86.

12. Халезов Б.Д., Ватолин Н.А., Макурин Ю.Н., Быков Н.А. Исследование извлечения меди в барабанном цементаторе // Горный информационно-аналитический бюллетень. – М.: МГГУ, 2005. – № 5. – С. 302–311.

13. Чантурия В.С., Назарова Г.Н. Электрохимическая технология в обогатительно-гидрометаллургических процессах. – М.: Наука, 1977. – 159 с.

14. Чантурия В.А. Соложенкин П.М. Гальванохимические методы очистки техногенных вод Теория и практика. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2005. – 186 с.

15. Чернова О.П., Курдюмов Г.М. Гальваноочистка сточных вод металлургических производств // 75-МИСиС. – М.: МИСиС, 1997. – С. 291–295.