

**УДК 621.794.42:546.56**

В.В. ДАЦЕНКО, канд. хим. наук, доцент, **Э.Б. ХОБОТОВА**, докт. хим. наук, профессор, заведующий кафедрой Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет (ХНАДУ), г. Харьков

В.И. ЛАРИН, докт. хим. наук, профессор, директор НИИ химии при ХНУ им. В.Н. Каразина, г. Харьков

О.И. ЮРЧЕНКО, докт. хим. наук, профессор

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина (ХНУ им. В.Н. Каразина), г. Харьков

ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕДИ И ЦИНКА ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

Разработан способ регенерации отработанных травильных растворов α -латуней, включающий разделение ионов меди и цинка в кислых сульфатных растворах методом кристаллизации. Показано, что наиболее полное разделение ионов меди и цинка достигается при высаливании только сульфатной кислотой H_2SO_4 .

Ключевые слова: ионы меди, ионы цинка, регенерация, кристаллизация.

Гальваническое производство является одним из крупных потребителей воды, а его сточные воды – одними из самых токсичных. Основной вид отходов гальванического производства – промывные воды, содержащие в большом количестве ионы тяжелых металлов. В процессе травления изделий из латуней в травильном растворе накапливаются соли меди и цинка. На практике для размерного травления используют хлоридные растворы, для электрохимического – сульфатные. Когда критические концентрации меди и цинка в травильном растворе составляют $C_{Cu^{2+}} = 10\text{--}15$ г/л, $C_{Zn^{2+}} = 30\text{--}40$ г/л, скорость травления латуней значительно замедляется, поэтому отработанные растворы обычно сбрасываются в промышленную канализацию, что приводит к потере большого количества цветных металлов и загрязнению окружающей природной среды. По данным экологических служб, сброс меди и цинка с отработанными травильными растворами превышает предельно допустимые санитарные нормы в 8–10 раз, а в отдельных случаях – в 40–50 раз [1].

Практика показала целесообразность проведения технологических операций, которые предполагают возвращение ценных компонентов производства или их утилизацию в виде вторичных товарных продуктов, поэтому

разработка эффективных экономичных и малоотходных способов регенерации травильных растворов, а также извлечение из них металлов остаются актуальными. Разработанные и действующие в настоящее время технологические процессы регенерации травильных растворов после травления медных сплавов не являются надежными и имеют существенные недостатки.

В литературе известны четыре основных метода регенерации травильных растворов [2]: вытеснение металлов (цементация); осаждение; электролиз; кристаллизация при различных условиях (высаливание, криоосаждение и т.д.).

Метод цементации требует большого расхода более активного металла и затрат для обработки образовавшегося после контактного выделения шлама или раствора [3].

Метод регенерации осаждением очень трудоемкий и требует больших производственных помещений.

Метод регенерации электролизом хотя и имеет достаточно высокие показатели по извлечению меди (90–92 %), однако извлечение цинка этим методом невозможно. Кроме того, данный метод требует сложного технологического оборудования и больших затрат электроэнергии [2, 4].

Наиболее эффективным и перспективным является метод кристаллизации. Данный метод прост в исполнении, не требует сложного технологического оборудования. Кристаллизацию можно проводить выпариванием, охлаждением раствора, высаливанием, осаждением или экстракцией.

В [2] рассмотрена регенерация травильных растворов латуней кристаллизацией, основанная на ограниченной растворимости сульфатов меди и цинка в водном растворе сульфатной кислоты. Если путем выпаривания увеличить концентрацию солей меди и цинка в растворе, то по достижении некоторой критической величины концентрации начинается их кристаллизация.

В [5, 6] рассмотрен способ кристаллизации высаливанием, который заключается в добавлении к раствору вещества, понижающего растворимость выделяемой соли, что вызывает пересыщение раствора и его кристаллизацию. Вещества, добавляемые в раствор, обычно имеют одинаковый ион с кристаллизуемой солью.

Введение органических растворителей в водные растворы неорганических солей увеличивает эффективность процесса кристаллизации, обеспечивая высокую степень извлечения соли из раствора и возможность получения продукта в чистом виде [7]. Однако недостатком этого способа является сравнительно высокая стоимость органических растворителей, регенерация которых требует проведения дополнительных операций (например, ректификации и дистилляции) и связана с некоторой потерей реагента.

Целью авторов данного исследования являлась разработка способа регенерации отработанного раствора электрохимического травления α -латуни. В связи с этим были определены задачи исследования – изучение процесса регенерации кристаллизацией отработанного травильного раствора α -латуни и оптимизации параметров всех его стадий. Контроль содержания ионов меди и цинка в растворе после регенерации проводился на атомно-абсорбционном спектрофотометре «Сатурн» при длине волны $\lambda_{\text{Cu}} = 324,8$ нм, $\lambda_{\text{Zn}} = 213,9$ нм; щель = 0,1 нм; $J = 10$ мА.

Рентгенофазовый анализ образца осадка, полученного в результате кристаллизации, выполнен на порошковом дифрактометре Siemens D500 в медном излучении с графитовым монохроматором. Полнопрофильная дифрактограмма измерена с шагом $0,02^\circ$ и временем накопления 60 с. Для учета инструментальной функции профиля использовалась рентгенограмма гексаборида лантана, полученная в идентичных условиях (это необходимо для расчета микроструктурных характеристик уточняемых фаз – среднего размера кристаллитов и наличия микродеформаций). Первичный поиск фаз выполнен по

картотеке PDF-1 [8], после чего проводился расчет рентгенограмм по методу Ритвельда с использованием программы FullProf [9]. Окончательная идентификация фаз осуществлялась путем сравнения теоретически рассчитанных рентгенограмм на основании структурных данных и последующих расчетов по методу Ритвельда.

Морфологические особенности осадка изучены по методу электронно-зондового микроанализа (EPMA) на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390 LV с системой рентгеновского микроанализа INCA [10, 11]. Отклонения в определении массовых долей элементов составляли 1,5–8,5 %. Увеличение поверхности образцов находилось в пределах 100–2000.

Предлагаемый способ регенерации кристаллизацией отработанного травильного раствора латуни обеспечивает снижение концентрации ионов меди в травильном растворе и преобладающее выпадение соединений меди в осадок. Это позволяет на следующей стадии электрохимически выделить из раствора цинк и остаточное количество меди до норм технологического процесса и вернуть сульфатсодержащий раствор в технологический цикл процесса электрохимического травления α -латуни.

Известно, что растворимость медного купороса меньше растворимости цинкового купороса в интервале температур 0–80 °С (табл. 1) [12]. При этом с понижением температуры уменьшается и растворимость этих солей в растворе. Следовательно, при охлаждении насыщенного раствора будет протекать кристаллизация меди (II) сульфата.

Таблица 1 – Зависимость растворимости соединений меди и цинка от температуры [12]

Вещество	Растворимость (г) на 100 г раствора при температуре						
	0 °С	10 °С	20 °С	30 °С	40 °С	60 °С	80 °С
CuSO ₄	14,3	17,4	20,0	24,4	28,7	39,5	55,5
ZnSO ₄	41,8	47,5	54,1	62,1	70,4	74,8	67,2

Растворимость медного и цинкового купоросов в большой степени зависит от содержания в растворе сульфатной кислоты, причем с увеличением ее концентрации растворимость солей меди и цинка уменьшается. Эти свойства солей меди и цинка были использованы для их разделения в процессе высаливания.

В ходе работы были определены основные стадии способа регенерации травильного раствора латуней (рис. 1):

- разделение ионов меди и цинка в регенерируемом растворе кристаллизацией путем высаливания и охлаждения;



- разделение осадка и фильтрата;
- электрохимическое выделение цинка и остаточного количества ионов меди из фильтрата;
- возвращение в технологический процесс электрохимического травления латуни фильтрата, содержащего сульфат-ионы;
- использование на производстве в качестве медного купороса осадка, содержащего ионы меди с небольшой примесью ионов цинка.

Для регенерации отработанных травильных растворов был выбран метод кристаллизации, основанный на высаливании соединений меди сульфатной кислотой и натрий-сульфатом с одновременным охлаждением раствора. Общая концентрация вводимых сульфат-ионов в высаливающийся раствор не превышала 288 г/л.

Кристаллизацию проводили в модельных растворах с концентрацией ионов меди и цинка – соответственно $C_{Cu^{2+}} = 25,8-25,85$ г/л, $C_{Zn^{2+}} = 67,2-77,0$ г/л. Согласно первоначальным экспериментальным данным (табл. 2, эксперимент I) более полное разделение ионов меди и цинка наблюдается при совместном добавлении (с трехкратным превышением концентрации сульфатной кислоты над сульфатом натрия) сульфатной кислоты и сульфата натрия (опыт 3). Усиление высаливания сульфата меди достигалось путем охлаждения регенерируемого раствора до температуры +5,0 °С в течение 5 суток.

Для определения оптимального соотношения количеств натрий-сульфата и сульфатной кислоты в высаливающем растворе на стадии кристаллизации был проведен эксперимент II (табл. 2). Очевидно, что 5-кратное снижение концентрации меди в фильтрате при постоянной концентрации ионов цинка наблюдается при всех соотношениях $Na_2SO_4:H_2SO_4 = 1:4$ (и более). Однако только в случае опыта 6 концентрация ионов меди в осадке достаточно высока.

Для получения подтверждения и более детального изучения опыта 6 был проведен аналогичный эксперимент при других начальных концентрациях ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} (эксперимент III, табл. 2).

Таблица 2 – Результаты проведения регенерации отработанных травильных растворов методом кристаллизации при добавлении раствора с избытком сульфат-ионов

№ опыта	Соотношение добавляемых реагентов $Na_2SO_4 : H_2SO_4$		Концентрация ионов металлов, г/л			
			в фильтрате		в осадке	
	Na_2SO_4	H_2SO_4	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
Эксперимент I						
Высаливание модельного раствора с концентрацией ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} , г/л: 25,8; 67,2						
1	1	1	5,7	31,0	14,29	28,5
2	1	2	5,7	40,5	11,43	20,5
3	1	3	5,7	48,0	13,57	12,1
4	2	1	7,1	21,4	15,71	31,5
Эксперимент II						
Высаливание модельного раствора с концентрацией ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} , г/л: 25,85; 77,0						
1	1	–	Полное высаливание при отсутствии фильтрата			
2	1	4,0	15,85	75,0	10,0	4,0
3	1	4,3	13,75	73,5	11,25	3,5
4	1	4,5	14,15	70,0	11,65	3,5
5	1	4,7	15,00	75,0	11,25	3,5
6	–	1	13,35	74,0	25,85	12,5
Эксперимент III						
Высаливание модельного раствора с концентрацией ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} , г/л: 27,7; 76,0						
1	–	1	14,6	76,0	26,6	9,5

Контроль содержания разделяемых высаливаемым компонентом проводился по материальному балансу.

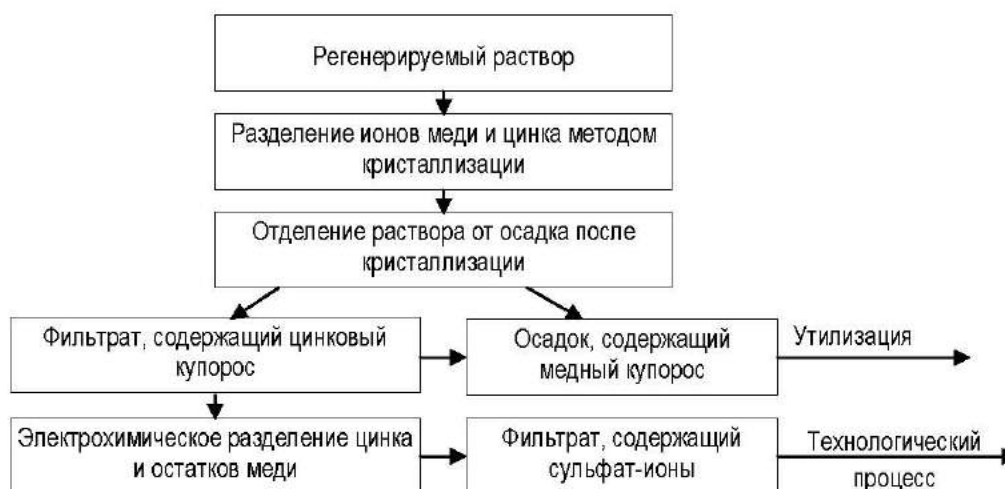


Рисунок 1 – Схема разделения меди и цинка методом кристаллизации

су компонентов, распределяющихся в жидких и твердых фазах, по формуле

$$V_{исх} \cdot C_{исх} = V_{ф} \cdot C_{ф} + m_{ос},$$

где $V_{исх}$ – объем исходного раствора, л;
 $C_{исх}$ – концентрация компонента (Cu или Zn) в исходном растворе, г/л;
 $V_{ф}$ – объем фильтрата после кристаллизации, л;
 $C_{ф}$ – концентрация компонента (Cu или Zn) в фильтрате после кристаллизации, г/л;
 $m_{ос}$ – содержание компонента (Cu или Zn) в осадке после кристаллизации, г.

Согласно материальному балансу расхождения в содержании меди не превышали 2–12 %, цинка – 0,1–10 %.

Фильтрат, полученный после отделения осадка, подвергался электролизу, в ходе которого удалялись остаточные количества меди из фильтрата и катодно осаждался цинк. Образующийся в результате электролиза сульфатсодержащий электролит может быть вновь использован в качестве травильного раствора электрохимического травления α-латуни.

Для установления состава и структуры полученного в результате кристаллизации осадка были проведены рентгенофазовый анализ и электронно-зондовый микроанализ. Результат рентгенограммы уточнен по методу Ритвельда и приведен на рис. 2. Согласно результатам исследованный образец является неоднородным. При растирании в ступке из образца выделялась жидкость, которую удаляли фильтровальной бумагой. Полученный таким образом порошок является довольно гидрофильным, окончательное высыхание его происходило во время съемки.

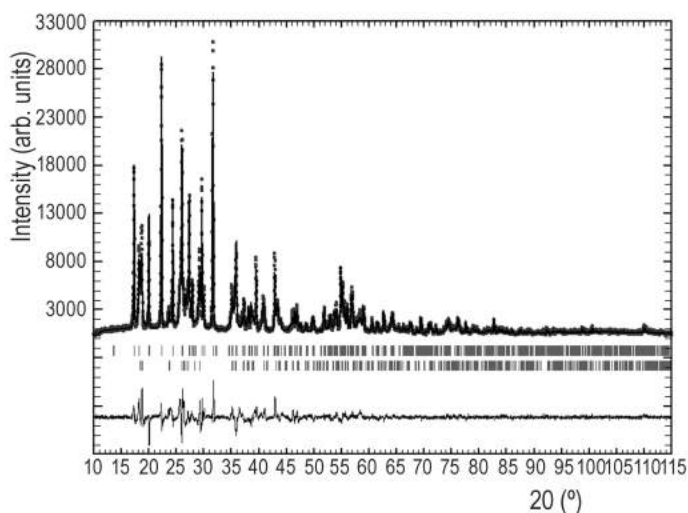


Рисунок 2 – Результаты уточнения рентгенограммы образца осадка (эксперимент III, табл. 2)

При этом фазовый состав образца незначительно изменялся, что было заметно по появлению слабых диффузных линий и изменению интенсивностей отражений на промежуточных рентгенограммах, которые по окончании съемки были просуммированы, затем суммарная рентгенограмма была использована для расчетов по методу Ритвельда. Основными компонентами в исходном образце являются $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ (карт. 22–249, Bonattite [13]) и $ZnSO_4 \cdot H_2O$ (карт. 33–1476, Gunningite [14]). Структура этих соединений показана на рис. 3, 4.

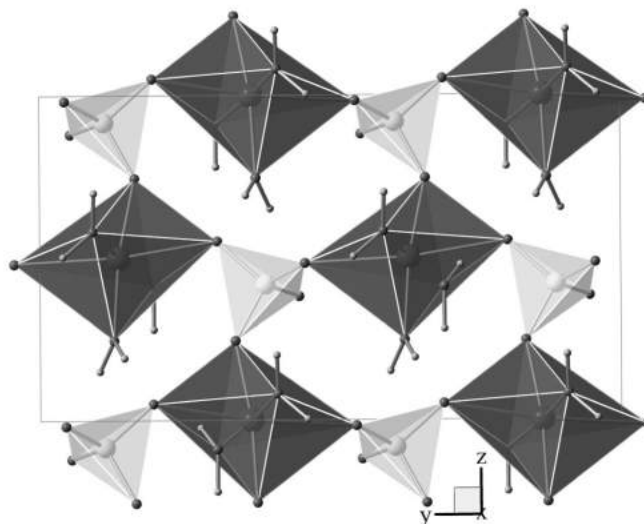


Рисунок 3 – Структура $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ по данным работы [13] (моноклинный, пространственная группа (пр. гр.) Cc, параметры кристаллической решетки: $a = 5,592 \text{ \AA}$, $b = 13,029 \text{ \AA}$, $c = 7,341 \text{ \AA}$, $\beta = 97,05^\circ$)

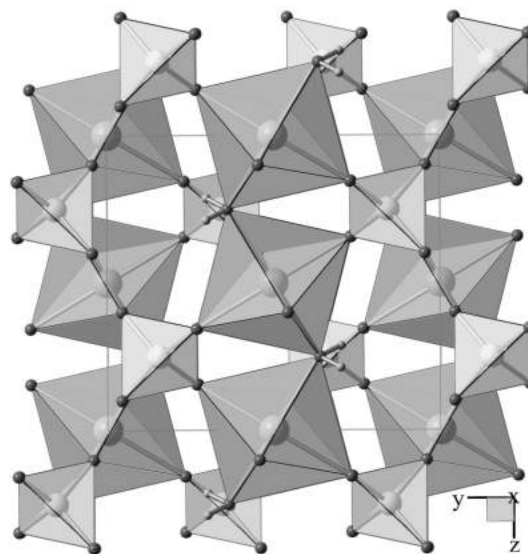


Рисунок 4 – Структура $ZnSO_4 \cdot H_2O$ по данным работы [14] (моноклинный, пр.гр. Cc, $a = 6,925 \text{ \AA}$, $b = 7,591 \text{ \AA}$, $c = 7,635 \text{ \AA}$, $\beta = 118,19^\circ$)



Содержание фаз по результатам уточнения по методу Ритвельда: $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – 61 (2) вес. %, $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 39 (1) вес. %. Нанокристалличность этих фаз при уточнении не выявлена. Размер кристаллитов для фазы $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ превышает 500 нм, тогда как фаза $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ характеризуется средним размером кристаллитов 108 нм и заметными микронапряжениями в решетке (0,5 % деформированных ячеек). Повторная экспрессная съемка высушенного в кювете образца показала, что в результате высыхания в нем появляется заметное количество $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (карт. 21–0269 [13]). Поскольку фаза $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ не выявляет тенденций к разрушению, можно предположить, что моногидрат сульфата меди получается не из нее, а изначально содержится в растворе, находящемся в невысохшем образце.

В пересчете на содержание меди и цинка в кристаллогидратах $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: Cu – 18,24 %, Zn – 14,16 %. Элементный состав образца осадка согласно электронно-зондовому микроанализу составляет: Cu – 32,8 %; Zn – 5,4 %; O – 40,9 %; S – 20,9 %. Результаты рентгенофазового, электронно-зондового анализов и расчетные данные приведены в табл. 3.

Такое расхождение результатов рентгенофазового и электронно-зондового анализов состава образца осадка можно объяснить частичным образованием веществ в аморфном состоянии. В кристаллическом состоянии вещества превышение содержания (%) меди над цинком составляет 1,28 раза, превышение содержания (%) минерала $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ над $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 1,56 раза. Электронно-зондовый микроанализ показывает суммарное содержание элементов в кристаллическом и аморфном состояниях вещества. Превышение суммарного содержания меди над цинком – 6,1 раза; превышение содержания $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ над $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 6,7 раза. Таким образом, можно сделать вывод, что соединение $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ первоначально осаждается в аморфном состоянии. Со временем возможна его кристаллизация. Соединение $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ сразу осаждается в кристаллическом состоянии.

Морфологические особенности поверхности образца осадка (эксперимент III, табл. 2) изучены на РЭМ-100У (рис. 5).

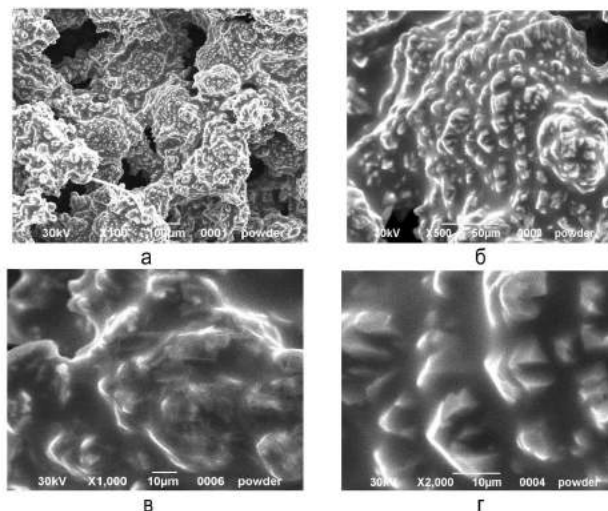


Рисунок 5 – Микрофотографии поверхности осадка (эксперимент III, табл. 2), увеличение в пределах 100–2000

Как видно на микрофотографиях (рис. 5), осадок рыхлый, пористый, с пустотами. На фотографиях в, г видно присутствие вещества в стеклообразном состоянии.

ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований процесса разделения ионов меди и цинка методом кристаллизации установлено существенное влияние концентраций высаливающих компонентов раствора на полноту кристаллизации соединений меди из раствора. Оптимизация соотношений осадителей Na_2SO_4 и H_2SO_4 может обеспечить разделение ионов меди и цинка между жидкой и твердой фазами. Наиболее полное разделение ионов меди и цинка достигается при высаливании только сульфатной кислотой H_2SO_4 . Показано, что сульфат меди первоначально осаждается в аморфном состоянии, а сульфат цинка – в кристаллическом.

Таблица 3 – Результаты рентгенофазового и электронно-зондового анализов образца осадка (эксперимент III, табл. 2)

Экспериментальные результаты				Расчетные результаты			
рентгенофазовый анализ		электронно-зондовый микроанализ		содержание металлов в кристаллическом состоянии вещества, %		суммарное содержание минералов в кристаллическом и аморфном состояниях вещества, %	
минералогический состав, %		элементный состав, %					
$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Cu	Zn	Cu	Zn	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
61	39	32,8	5,4	18,2	14,2	100,0	14,9

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Вредные химические вещества. Неорганические соединения I–IV группы : Справ. изд. / Под ред. В.А. Филова. – Л. : Химия, 1989. – С. 592.
2. **Голиус, А.Е.** Травление латуней и методы регенерации травильных растворов / А.Е. Голиус, Г.С. Постников. – М. : Обработка цветных и редких металлов, 1962. – 51 с. – (Центральный институт информации цветной металлургии).
3. **Наумов, В.И.** Утилизация шламов гальванических производств. / В.И. Наумов, А.Л. Галкин, Т.В. Сазонтьева // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2009. – № 3. – С. 36–40.
4. **Кругликов, С.С.** Регенерация раствора травления меди в производстве печатных плат методом мембранного электролиза / С.С. Кругликов, Д.Ю. Тураев, А.М. Бузикова // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2009. – № 1. – С. 40–48.
5. **Хамский, Е.В.** Кристаллизация в химической промышленности / Е.В. Хамский. – М. : Химия, 1979. – 343 с.
6. **Матусевич, Л.Н.** Кристаллизация из растворов в химической промышленности / Л.Н. Матусевич. – М. : Химия, 1968. – 304 с.
7. Пат. 2029790 Российская Федерация, МПК⁷ C22B3/38, C22B15/00, C22B19/00. Способ разделения меди и цинка в слабых растворах / Смирнов В.Ф., Бузов В.И., Чечулин В.И.; заявитель и патентообладатель Научно-производственный кооператив «Доминион». – № 5066982/02; заявл. 08.07.1992; опубл. 27.02.95. – 5 с.
8. JCPDS PDF-1 File. International Committee for Diffraction Data, release 1994. PA, USA. – Режим доступа: www.ICDD.com
9. **Rodriguez-Carvajal, J.** FullProf. 98 and WinPLOTR : New Windows 95/NT Applications for Diffraction. Commission for Powder Diffraction, International Union of Crystallography / J. Rodriguez-Carvajal, T. Roisnel // Newsletter. – № 20 (May–August) Summer. – 1998. – P. 25–28.
10. **Гоулдстейн, Д.** Практическая растровая микроскопия / Д. Гоулдстейн, Х. Яковиц. – М. : Мир, 1978. – С. 352–398.
11. Электронно-зондовый микроанализ / Под ред. И.Б. Боровского. – М. : Мир, 1974. – С. 191–205.
12. Справочник химика : Т. III. – М.–Л. : Химия, 1964. – 1006 с.
13. **Zahrobsky, R.F.** On the crystal chemistry of salt hydrates. V. The determination of the crystal structure of $\text{CuSO}_4(\text{H}_2\text{O})_3$ (Bonattite) / R.F. Zahrobsky, W. Baur // Acta Crystallographica. – 1968. – P. 24. – P. 508–513.
14. **Wildner, M.** The crystal structures of kieserite-type compounds. I. Crystal structures of $\text{Me}^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Me=Mn, Fe, Co, Ni, Zn) // Neues Jahrbuch für Mineralogie / M. Wildner, G. Giester. – Monatshefte, 1991(7). – P. 296–306.

Поступила в редакцию 05.10.2010

Розроблено спосіб регенерації відпрацьованих травильних розчинів α-латуней. Спосіб включає розподіл іонів міді і цинку в кислих сульфатних розчинах методом кристалізації. Показано, що якнайповніше розподіл іонів міді і цинку досягається при висалюванні тільки сульфатною кислотою H_2SO_4 .

The method of regeneration of exhaust etching solutions for brass was developed. The method includes the division of copper and zinc ions in acid sulfate solutions by crystallization method. It was shown that the most complete division of copper and zinc ions is achieved during a salting-out process by sulfate acid H_2SO_4 only.