

УДК 621.762

ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕДИ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЖЕЛЕЗНЫХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

В. А. МИРОНОВ¹⁾, А. Ю. ШИШКИН¹⁾, Ю. К. ТРЕЙС²⁾, А. А. ПОЛЯКОВ¹⁾

¹⁾Рижский технический университет, ул. Калку 1, LV-1658, Рига, Латвия

²⁾SIA Corvus CO, ул. Рупниецибас, 52, LV-1045, Рига, Латвия

Рассмотрен и исследован метод очистки сточных вод, содержащих медь, с использованием порошков железа. Предложена новая технология быстрого ввода, диспергирования и смешивания железных порошков с ионами меди (CuSO₄), содержащихся в сточных водах (рН=2,0 ÷ 3,0), образующихся при выполнении ряда технологических процессов. В исследованиях использовался высокоскоростной диспергатор-кавитатор. Проведено сравнение его работы со стандартной лабораторной смесительной установкой пропеллерного типа для оценки влияния параметров устройств смешивания различного типа, которые связаны с эффективностью процесса экстракции меди. Для каждого испытания длительностью от 1 до 10 мин перемешивания использовалось 1500 мл сточных медьсодержащих растворов. Использование диспергатора-кавитатора при экстракции меди оказалось более эффективным по сравнению с устройством перемешивания пропеллерного типа. Степень извлечения Cu²⁺ повысилась на 88 %, а длительность процесса сократилась на 30 %.

Ключевые слова: медьсодержащие растворы; железные порошки; диспергатор-кавитатор; экстракция меди.

EXTRACTION OF COPPER FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING IRON POWDER

V. A. MIRONOV^a, A. Y. SHISHKIN^a, YU. K. TREJS^b, A. A. POLYAKOV^a

^aRiga Technical University, Kalku street, 1, LV-1658, Riga, Latvia

^bSIA Corvus CO, Rūpniecības street, 52, LV-1045, Rīga, Latvia

Corresponding author: viktors.mironovs@gmail.com

The method of purification of wastewater containing copper with the use of iron powders is considered and investigated. A new technology for the rapid introduction, dispersion and mixing of iron powders with copper ions (CuCO₄) contained in wastewater (pH = 2,0 / 3,0), formed during the execution of a number of technological processes, is proposed. The study used a high-speed dispersant-cavitator. A comparison is made of its operation with a standard propeller-type laboratory mixing plant to evaluate the effect of the parameters of mixing devices of various types that are related to the efficiency of the copper extraction process. The use of a dispersant-cavitator in the extraction of copper proved to be more effective than the propeller-type mixing device. The degree of recovery of Co²⁺ increased by 88%, and the duration of the process was reduced by 30 %.

Key words: copper-containing solutions, iron powders, dispersant-cavitator, copper extraction.

Образец цитирования:

Миронов В. А., Шишкин А. Ю., Поляков А. В., Трейс Ю. К. Извлечение меди из водных растворов с использованием железных порошковых материалов // Журн. Белорус. гос. ун-та. Экология. 2018. № 1. С. 97–102.

For citation:

Mironov V. A., Shishkin A. Y., Polakov A. V., Treijs J. K. Extraction of cooper from aqueous solutions using iron powder materials. *J. Belarus. State Univ. Ecol.* 2018. No. 1. P. 97–102 (in Russ.).

Авторы:

Виктор Александрович Миронов – доктор технических наук; профессор кафедры строительного производства, руководитель лаборатории порошковых материалов.

Андрей Юрьевич Шишкин – докторант.

Александр Васильевич Поляков – кандидат технических наук; старший научный сотрудник лаборатории порошковых материалов.

Юрис Карлович Трейс – докторант.

Authors:

Victor A. Mironov, doctor of science (engineering); professor of the department of building production, head of the laboratory of powder materials.

viktors.mironovs@gmail.com

Andrei Y. Shishkin, doctoral student.

andrej.shishkin@gmail.com

Aliaksandr V. Polyakov, PhD (engineering); senior researcher of the laboratory of powder materials.

poluakov@corvus.lv

Juris K. Treijs, doctoral student.

juristreijs@inbox.lv

Введение

Проблема извлечения меди из водных растворов является весьма актуальной. Мировое производство меди составляет 12–15 млн т, а разведанные мировые запасы меди достигают почти 1 млрд т [1]. Группа аналитиков Metal Research провела очередное новое исследование мирового и российского рынка меди и медного проката за последние годы [2]. В данном исследовании общие запасы меди в мире на начало 2017 г. оцениваются в 720 млн т. Структура запасов меди по странам распределилась следующим образом. На первом месте Чили с долей 29 % в мировых запасах, на втором месте – Австралия (12 %), далее Перу (11%), Мексика (6 %), США (5 %), Китай и Россия (4 % соответственно). Мировые мощности по добыче меди в 2016 г. увеличились на 4,4 % и достигли 23 млн т. Среди крупнейших добывающих компаний можно отметить Escondida, CodelcoNorte, RadomiroTomic и др.

Более всего производство меди развито в Чили (34 %), США (13 %). В России уровень производства меди оценивается в 4 % от общего мирового производства. Для сравнения: в Казахстане объем производства меди составляет 3 %, а в Китае – 5 %. Основными производителями меди в России являются: Норильский никель (425 тыс. т, 45 %), Уралэлектромедь (351 тыс. т, 37 %), Русская медная компания (166 тыс. т, 18 %) [3]. Лидерами в области производства меди в мире являются такие компании, как Cobelco, BHP ltd, Rio Tinto и др. Цены на медь и продукцию из нее достаточно высокие. К концу 2016 г. она несколько снизилась – до 5 тыс. дол. за т [2]. Тем не менее, исходя из прогнозов потребления меди, можно ожидать увеличения спроса в мире. Сейчас цены устойчиво зафиксировались в ценовом диапазоне 5,5–6 тыс. дол. за т.

Важным является снижение расходов на процессы извлечения меди из обедненных растворов, а также повторное использование меди, содержащейся в отходах. Известно большое количество технологических процессов, связанных с меднением. Один из них – производство печатных плат [4]. Во время приготовления и использования медно-аммиачных травильных растворов доля меди в высушенном шламе достигает 40–47 %.

Другой концентрированный медьсодержащий отход – сельскохозяйственный ядохимикат купрозан с истекшим сроком хранения. Основу купрозана составляют гидроксохлорид меди (65 %). Существующая практика нейтрализации ядохимикатов основана на их централизованном сборе и высокотемпературной деструкции на специальных полигонах [5]. Медь и другие металлы при этом безвозвратно теряются.

В промышленных условиях для осаждения меди нашли применение два способа: цементация и электролиз. Выбор способа осаждения меди определяется ее содержанием в растворах. Для больших производств и богатых медью растворов предпочитают электроосаждение. Этим способом получается медь высокой чистоты и регенерируется серная кислота, при этом возможно осуществлять замкнутый процесс. Если содержание меди (меньше 15 г/л), то применение метода электроосаждения не эффективно. Для таких растворов применяют метод цементацией железом [6].

Для оценки возможности применения метода, а также вида используемого цементирующего материала учитывается соответствие их электродных потенциалов (табл. 1). Железо наиболее эффективно применять для удаления из растворов золота, серебра и меди, чей электродный потенциал выше, чем у железа [7]. Для никеля, кобальта, кадмия и некоторых других металлов железо также можно использовать, но с гораздо меньшей эффективностью. А для таких металлов, как хром и цинк способ цементации железом является малопригодным.

Таблица 1

Электродный потенциал некоторых металлов

Table 1

The electrode potential of some metals

Металл	Реакция	Электродный потенциал
Au	$Au = Au^3 + 3e^-$	+1,42
Ag	$Ag = Ag^+ + e^-$	+0,80
Cu	$Cu = Cu^2 + 2e^-$	+0,34
Fe	$Fe = Fe^2 + 2e^-$	-0,44
Ni	$Ni = Ni^2 + 2e^-$	-0,29
Co	$Co = Co^2 + 2e^-$	-0,28

Для проведения метода цементации железом при извлечении меди целесообразно использовать мелко раздробленные металлы. По степени активности железосодержащие осадители в процессах цементации меди можно расположить следующим образом: 1) жестяной скрап (без олова); 2) губчатое железо; 3) тонколистовое железо; 4) серый чугун; 5) сталь; 6) белый чугун. Ковкое и губчатое железо дают крупный осадок меди, серый чугун – рыхлый и губчатый, а белый чугун и сталь дают наиболее плотный осадок.

В работе [6] описан метод извлечения меди из хлоридных водных растворов с использованием кускового железа. Недостаток такого метода в том, что в водный медьсодержащий раствор предварительно вводят хлориды натрия и калия до их суммарной концентрации в растворе от 50 до 300 кг/м³, а также соляную кислоту в количестве от 10 до 50 кг/м³. На практике чаще всего применяют железный скрап и серый чугун, по возможности не содержащие ржавчины [8].

Недостаток метода по извлечению меди из шлаковых систем цементацией чугуном состоит в низкой производительности и недостаточной эффективности процесса (извлечение меди не превышает 60 %). Осаждение меди железным скрапом более эффективно, однако скрап необходимо тщательно сортировать и подготавливать. Процесс обычно ведут при температуре 50–100 °С. При этом получают осадок с содержанием меди в порошке порядка 90 %.

Многие исследования направлены на повышение эффективности процесса цементации. Так, в работе [5] показано, что извлечение меди, никеля и кобальта при цементации их в расплавах при повышенной температуре (до 900–1200 °С) может быть увеличена до 96–98 %. Естественно, что здесь нужно считаться с энергетическими и техническими затратами. Известно, что скорость процесса цементации в расплавах значительно возрастает при перемешивании расплавов, например инертным газом [6]. В ряде случаев для повышения производительности можно использовать встряхивание емкостей с раствором [7]. Процесс также можно интенсифицировать, если его вести в быстро вращающемся барабане [9].

Материалы и методы исследования

Задачей настоящего исследования является описание метода очистки сточных вод, содержащих медь, с помощью железного порошка. При этом для осуществления процесса цементации впервые предполагалось использовать высокоскоростной диспергатора-кавитатора [11] (рис. 1). Необходимо было также провести сравнение его работы со стандартной лабораторной смесительной установкой пропеллерного типа (рис. 2).

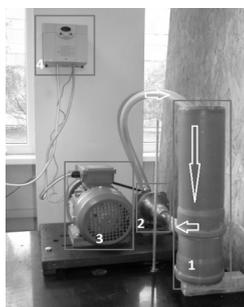


Рис. 1. Устройство с диспергатором: 1 – контейнер; 2 – диспергатор с насосом; 3 – электродвигатель

Fig. 1. Device with a dispersant: 1 – the container; 2 – dispersant with pump; 3 – electric motor



Рис. 2. Мешалка пропеллерного типа

Fig. 2. Propeller-type agitator

Для экстракции меди применялись порошки железа производства компании Hогanas AB: CMS (X), АНС 100.29 (Y) (табл. 2) [12, 13].

Таблица 2

Некоторые физические свойства порошков, используемые для цементации меди

Table 2

Some physical properties of powders used for copper carburizing

Марка порошка	CMS	АНС 100.29	NC 100.24	SC 200.26
Средний размер частиц, мкм	40–50	80–100	70–100	50–80
Насыпная плотность, г/см ³	2,83	2,98	2,45	2,65
Твердость, HV ₁₀	50–52	55–65	50–60	50–55

Для каждого опыта с интервалом времени от 1 до 10 мин использовалось 1500 мл сточных вод ($M_{\text{rCu}} = 63,55$ г/моль; $\text{Cu}^{2+} = 0,5$ г/л (0,007 мол/л). Параметры исходного медесодержащего раствора приведены в табл. 3.

Таблица 3

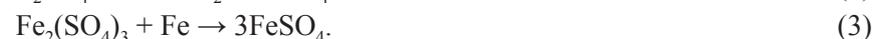
Физико-химические параметры медьсодержащего раствора

Table 3

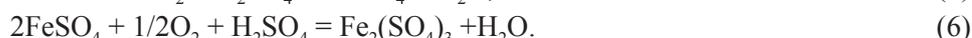
Physicochemical parameters of copper-containing solution

Параметр	Величина	Размерность
pH	2,95	pH
Cu^{2+}	750 ± 10	mg/L
Pb^{+}	0,250	mg/L
SO_4^{2-}	20.000	mg/L
CN^{-}	$<0,050$	mg/L
Cr^{6+}	$\geq 0,005$	mg/L
Ni^{2+}	$\geq 4,000$	mg/L
$\text{Hg}^{+} + \text{Hg}^{2+}$	$\geq 0,005$	mg/L
NO_3^{-}	$<0,010$	mg/L
$\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$	6600 ± 100	mg/L
Другие катионы: $\text{Al}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$	$\ll 300$	mg/L

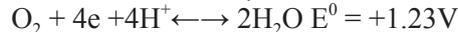
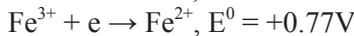
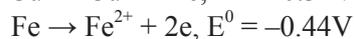
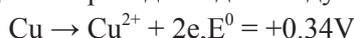
Процесс цементации $\text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^0 \rightarrow \text{Cu}^0 + \text{Fe}^{2+}$ в кислой среде может быть описан с помощью уравнений (1–3):



Одновременно протекают реакции (4–6):



Стандартные электродные потенциалы приведены для следующих систем [10]:



Концентрация ионов меди в растворе при равновесии может быть вычислена по уравнению Нернста [6]. Она составляет порядка $C_{\text{Cu}^{2+}} = 1,3 \cdot 10^{-27}$. В этом случае реакция цементации может считаться как протекающая полностью.

Поскольку железные порошки имеют явно выраженные ферромагнитные свойства, то для их удаления из раствора вместе с адсорбированной медью использовался постоянный магнит. Необходимое расчетное минимальное количество железного порошка железа NC100.24 в соответствии с реакцией (1) и начальной концентрацией Cu^{2+} составило 0,441 г/л. В экспериментах использовалось в 3–4 раза больше расчетного, поскольку порошок, который не участвовал в реакции, мог быть легко отделен от раствора магнитом. Концентрация железа при этом составляла 1764 г/л.

Для эффективного извлечения меди из раствора целесообразно периодически удалять с поверхности частиц железа вновь образовавшиеся частички меди, а также интенсифицировать микроциркуляцию раствора в пористой структуре железного порошка. По нашему мнению, этому может способствовать явление кавитации. Ранее в работах [6; 7] использовался метод ультразвуковой кавитации на частоте между 28 и 50 кГц. Однако он достаточно сложен и требует больших временных затрат. Негативным фактором является также риск для здоровья от ультразвуковых излучений. Нами предложено использование для интенсификации процесса цементации высокоскоростного кавитатора ротационного действия (рис. 1)

с числом оборотов до 6000 в мин [11]. Гидродинамический кавитационный диспергатор состоит из статора с конической крышкой, набора дисков с зубьями, входящими в прямоугольные углубления и установленных между ними промежуточных дисков и насосной крыльчатки. Прямоугольные углубления зубьев могут быть выполнены прямыми, с вогнутым участком на плоскости со стороны зубчатого диска, либо с кольцевыми канавками.

Предполагается, что при коммерческой реализации метода (для потока $N=100-300 \text{ м}^3/\text{ч}$) необходимо будет процесс повторять несколько раз. На окончательном этапе процесса суспензия, содержащая Fe^0 и Cu^0 , направляется через магнитный фильтр для отделения оставшихся ионов железа Fe^0 , а затем проходит через механический фильтр для извлечения тонкодисперсного порошка меди Cu^0 . Микроструктура порошка до и после процесса цементации показана на рис. 3.

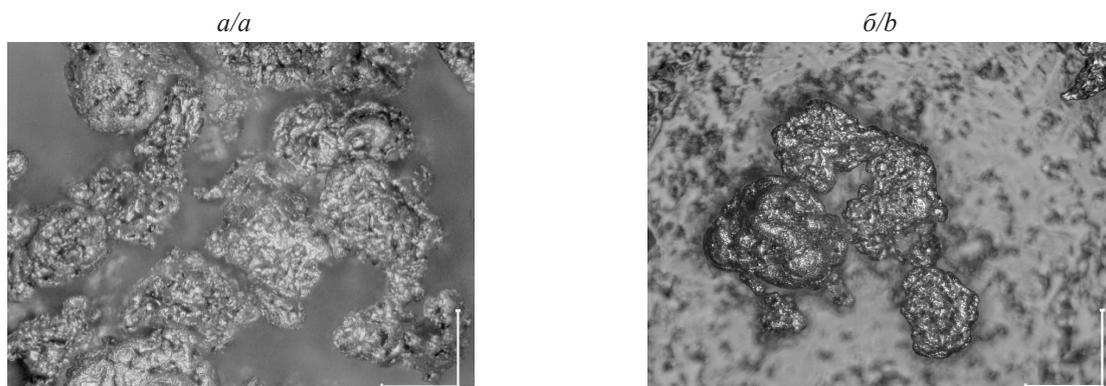


Рис. 3. Частицы порошка NC 100.24 до (а) и после цементации (б) с использованием диспергатора-кавитатора

Fig. 3. Particles of powder NC 100.24 before (a) and after cementation (b) using a dispersant-cavitator

Заклучение

Таким образом, при обработке порошка с использованием явления кавитации процесс экстракции меди становится более эффективным, по сравнению со стандартным экспериментом на пропеллерной мешалке (рис. 4).

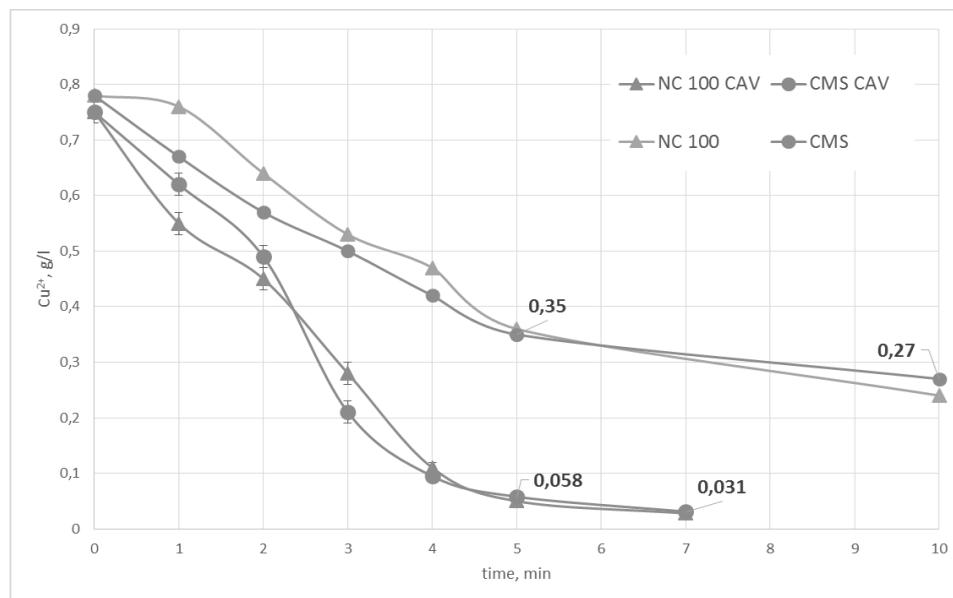


Рис. 4. Изменение концентрации Cu^{2+} с увеличением времени обработки: NC 100 CAV – обработка порошка NC 100.24 с использованием кавитации; NC 100 – обработка порошка NC100.24 без кавитации; CMSCAV – обработка порошка CMS с использованием кавитации; CMS – обработка порошка CMS без кавитации

Fig. 4. Change in Cu^{2+} concentration with increasing treatment time: NC 100 CAV – treatment of powder NC 100.24 using cavitation; NC 100 – processing of NC100.24 powder without cavitation; CMSCAV – powder processing CMS using cavitation; CMS – processing of CMS powder without cavitation

При этом степень экстракции Cu^{2+} повышается, особенно в конце эксперимента (88,5 %). В тоже время имеет место сокращение времени процесса (до 30 %). Следует отметить, что температура сточных вод повышалась до 35 °С, что зафиксировано в конце эксперимента (на 7-й минуте). В контрольной схеме температура была постоянной (18 °С) в течение всего времени эксперимента.

Библиографические ссылки

1. Мировой и российский рынок меди. Metal Research, 2012. URL: www.metalresearch.ru (дата обращения: 03.12.2017).
2. Ашихмин А. А. Проблемы сырьевого обеспечения производств цветных металлов в России: системные эффекты целевых программ освоения и расширения минерально-сырьевой базы Стратегия развития минерально-сырьевого комплекса в 21 веке: материалы междунар. конф. М., 2004. С. 196–198.
3. Мировой рынок меди. URL: www.cmmarket.ru/markets/cuworld.html (дата обращения: 12.12.2017).
4. Брусницына Л. А., Степановских Е. И. Технология изготовления печатных плат. Екатеринбург, 2015.
5. Купрозан. Большая энциклопедия нефти и газа. URL: <http://www.ngpedia.ru/id123268p2.html> (дата обращения: 27.12.2017).
6. Епископосян М. Л., Каковский И. А. Изучение кинетики цементации меди и серебра металлическим железом из хлоридных растворов // Цветные металлы. 1965. Т. 38, № 10. С. 15–19.
7. Набойченко С. С., Заузолков И. В., Шабалин В. Проблемы регенерации растворов медьэлектролитного производства // Цветные металлы. 1990. № 1. С. 42–46.
8. Annamalai V., Murr L. E. Influence of deposit morphology on the kinetics of copper cementation on pure iron // Hydrometallurgy. 1997. № 4. P. 57–82.
9. Stefanowicz T., Osinska M., Napieralska-Zagozda S. Copper recovery by the cementation method // Hydrometallurgy. 1997. № 47. P. 69–90.
10. Hõganäs AB. Cementation processes. 4.4.2002.
11. Polyakov A., Polyakova E. Hydrodynamic cavitation homogenizer. Patent LV 15143, 20.07.2016.
12. Миронов В., Земченков В., Лапковский А. и др. Исследования свойств порошковых ферромагнитных сорбентов для сбора нефтепродуктов с водной поверхности // Экологический вестник. 2013. № 1 (23). С. 32–40.
13. Hõganäs Handbook for Sintered Components. Band. 3. Design and Mechanical Properties. 1997.

References

1. Global and Russian copper market. Metal Research, 2012. URL: <http://www.metalresearch.ru> (date of access: 03.12.2017).
2. Ashihmin A. A. [Problems of raw materials supply of non-ferrous metals production in Russia: systemic effects of targeted programs for the development and expansion of the mineral and raw materials base]. *The Strategy of the Development of the Mineral and Raw Materials Complex in the 21st Century: proceedings of the International Conference*. Moscow, 2004. P. 196–198 (in Russ.).
3. World copper market [Electronic resource] URL: <http://www.cmmarket.ru/markets/cuworld.htm> (date of access: 12.12.2017).
4. Brusnitsyna L. A., Stepanovskiykh Y. I. [Technology for producing printed circuit boards]. Yekaterinburg, 2015 (in Russ.).
5. Kuprozan. Big Encyclopedia of Oil and Gas. [Electronic resource]. URL: <http://www.ngpedia.ru/id123268p2.html> (date of access: 27.12.2017).
6. Epikoposyan M. L., Kakovsky I. A. [The study of the kinetics of cementation of copper and silver with metal iron from chloride solutions]. *Tsvetnye metalli*. 1965. T. 38, No. 10. P. 15–19 (in Russ.).
7. Naboychenko S. S., Zauzolkov I. B., Shabalin V. [The problem of regeneration solutions of the copper-electrolyte production]. *Non-ferrous metals*. 1990. No. 1. P. 42–46 (in Russ.).
8. Annamalai, V., Murr L. E. Influence of deposit morphology on the kinetics of copper cementation on pure iron. *Hydrometallurgy*. 1997. No. 4. P. 57–82.
9. Stefanowicz, T., Osinska, M., Napieralska-Zagozda, S. Copper recovery by the cementation method. *Hydrometallurgy*. 1997. No. 47. P. 69–90.
10. Hõganäs AB. Cementation processes. 4.4.2002.
11. Polyakov, A., Polyakova, E. Hydrodynamic cavitation homogenizer. Patent LV 15143, 20.07.2016.
12. Mironov V., Zemchenkov V., Lapkovsky A., et al. [Study of the properties of the ferromagnetic powder sorbents for collecting oil products from the water surface]. *Ekologicheskii vestnik*. 2013. No. 1 (23). P. 32–40 (in Russ.).
13. Hõganäs Handbook for Sintered Components. Band. 3. Design and Mechanical Properties, 1997.

Статья поступила в редакцию 07.02.2018
Received by editorial board 07.02.2018