

4. КНД 211.1.4.025-95. Міністерство охорони навколишнього природного середовища України. Методика визначення карболової кислоти на газорідному хроматографі у природних та стічних водах. Видання офіційне. Київ, 1995. — 21 с.
5. Луцык А.И. Растворимость углеводородов в фосфорной кислоте / А.И. Луцык, Е.С. Рудаков, Г.Г. Гундилович // Журн. физ. Химии. — 1994. — Т. 68, № 1. — С. 181–183.
6. Павлович О.Н. Состав свойства и перспективы переработки каменноугольной смолы / Павлович О.Н. — ГОУ Екатеринбург: ВПО УГТУ–УПИ, 2006. — 41 с.
7. Луцык А.И. Растворимость углеводородов в системе вода-фосфорная кислота / А.И.Луцык, Е.С.Рудаков, Г.Г.Гундилович // Укр. хим. Журнал. — 1995. — Т. 61, № 7. — С. 49–54.
8. Справочник химика. Основные свойства неорганических и органических соединений. — Л.-М.:ГНТИ Химической литературы, 1963. — Т. 2. — 240 с.
9. NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library with Search Program: (Data Version: NIST 08, Software Version 2.0f).
10. Дж. Кеннеди. Катионная полимеризация олефинов. Критический обзор / Дж. Кеннеди. — М.: Мир, 1978. — 430 с.
11. Столяров Б.В. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии / Столяров Б.В., Савинов И.М., Витенберг А.Г. // под.ред. Б.В.Иоффе. — Л.: Химия, 1988. — 336 с.

© Луцык А. И., Портнянский В. Ю., Суйков С. Ю., Денисенко Ю. И., Иващенко Е.Ю., 2011

Надійшла до редколегії 29.10.2010 г.

УДК 621.794.42:546.56

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

РЕГЕНЕРАЦИЯ ОТРАБОТАННЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ТРАВЛЕНИЯ α -ЛАТУНЕЙ

Разработан способ регенерации отработанных травильных растворов α -латуней. Способ включает разделения 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

Проблема и ее связь с научными и практическими задачами. На большинстве существующих в настоящее время промышленных предприятиях отсутствует замкнутое водопотребление и большие объемы отработанных промывных вод сливаются в промышленную канализацию. В сбрасываемых водотоках содержится огромное количество токсичных загрязнителей, в том числе и тяжелые металлы. Применяемые на предприятиях очистные сооружения не удовлетворяют современным требованиям и не обеспечивают их утилизацию. Наиболее эффективным подходом к решению данной проблемы является внедрение локальных малоотходных технологий, предусматривающих поэтапное извлечение ценных соединений и их возврат в технологический цикл, вторичное использование очищенной воды.

Гальваническое производство является одним из крупных потребителей воды, а его сточные воды — одними из самых токсичных и вредных. Промывные сточные воды на гальванических производствах образуются при

промывке металлоизделий после их химической и электрохимической обработке и содержат 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 травильные растворы; для электрохимического травления — сульфатные травильные растворы. Когда критические концентрации в травильном растворе составляют, г/л: $C_{Zn^{2+}} = 30-40$, $C_{Cu^{2+}} = 10-15$, скорость травления латуней значительно замедляется. Поэтому отработанные травильные растворы обычно сбрасываются в промышленную канализацию, что приводит к потере большого количества цветных металлов и загрязнению окружающей 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 так же извлечение из них металлов остается актуальной и в настоящее время.

Анализ исследований и публикаций. 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 4 основных метода регенерации травильных растворов [2]: вытеснение металлов (цементация); осаждение; электролиз; кристаллизация при различных условиях: высаливание, криоосаждение и т.д.

Однако применение этих способов в производственных условиях бесперспективно и нерентабельно, так как 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 хоть и имеет достаточно высокие показатели по извлечению меди (90–92%), однако извлечение цинка этим методом невозможно, кроме того метод электролиза требует сложного технологического оборудования и больших затрат электричества [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 работе [2] рассмотрена регенерация травильных растворов латуней кристаллизацией, она основана 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 работе [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 [7] увеличивает эффективность процесса

кристаллизации, обеспечивая высокую степень извлечения соли из раствора и возможность получения продукта в чистом виде. 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.

Постановка задач исследования. Цель работы заключалась в разработке способа регенерации отработанного раствора электрохимического травления α -латуни. В связи с этим были определены задачи исследования, которые заключались в изучении процесса регенерации кристаллизацией отработанного травильного раствора α -латуни и оптимизации параметров всех его стадий.

Методы исследования. Контроль содержания ионов меди и цинка в растворе после регенерации проводили на атомно-абсорбционном спектрофотометре «Сатурн» при длине волны $\lambda_{\text{Cu}^{2+}} = 324,8$ нм, $\lambda_{\text{Zn}^{2+}} = 213,9$ 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 секунд. Для учета инструментальной функции профиля использовалась рентгенограмма гексаборида лантана, полученная в идентичных условиях, что необходимо для расчета микроструктурных характеристик уточняемых фаз (средний размер кристаллитов и наличие 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 сравнением теоретически рассчитанных рентгенограмм на основании структурных данных и последующими расчетами 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.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Предлагаемый способ регенерации кристаллизацией отработанного травильного раствора латуни обеспечивает снижение концентрации ионов меди в травильном растворе и преобладающее выпадение соединений меди в осадок, что 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°C (табл. 1) [12].

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

Вещество	Растворимость на 100 г раствора при температуре						
	0°C	10°C	20°C	30°C	40°C	60°C	80°C
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

При этом с понижением температуры уменьшается и растворимость этих солей в растворе. Следовательно, при охлаждении насыщенного раствора будет протекать кристаллизация меди(II) сульфата.

Растворимость медного и цинкового купоросов сильно 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 латуней фильтрата, содержащего сульфат-ионы;
- использование на производстве в качестве медного купороса осадка, содержащего ионы меди с небольшой примесью ионов цинка.

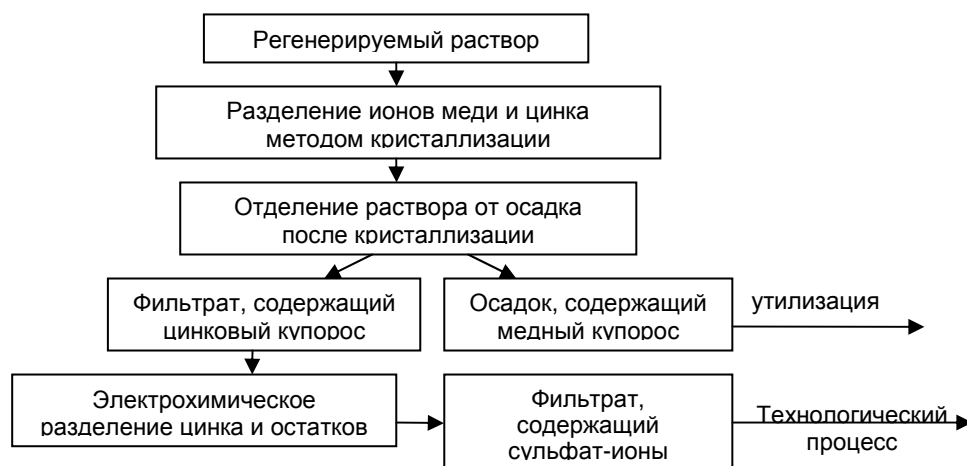


Рис. 1. Схема разделения меди и цинка методом кристаллизации

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, г/л: $C_{Zn^{2+}} = 67,2-77,0$; $C_{Cu^{2+}} = 25,8-25,85$.

Согласно первоначальным экспериментальным данным (табл. 2, эксперимент I) более полное разделение ионов меди и цинка наблюдается при совместном добавлении сульфатной кислоты и натрий сульфата при трехкратном превышении концентрации сульфатной кислоты над сульфатом натрия (опыт 3). Усиление высаливания сульфата меди достигали путем охлаждения регенерируемого раствора до температуры $+5,0^{\circ}C$ 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). Из полученных результатов видно, что 5-кратное снижение концентрации меди в фильтрате при постоянной

концентрации ионов цинка наблюдается при всех соотношениях $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{SO}_4 = 1:4$ (и более). Однако только в случае опыта 6 концентрация ионов меди в осадке достаточно высока.

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

№ опыта	Соотношение добавляемых реагентов $\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{SO}_4$		Концентрации ионов металлов, г/л			
	Na_2SO_4	H_2SO_4	в фильтрате		в осадке	
			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

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).

Контроль содержания разделяемых высаливанием компонентов проводили по материальному балансу компонентов, распределяющихся в жидких и твердых фазах, по формуле

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

где: $V_{\text{исх}}$ — объем исходного раствора, л; $C_{\text{исх}}$ — концентрация компонента (Cu или Zn) в исходном растворе, г/л; $V_{\text{ф}}$ — объем фильтрата после кристаллизации, л; $C_{\text{ф}}$ — концентрация компонента (Cu или Zn) в фильтрате после кристаллизации, г/л; $m_{\text{ос}}$ — 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, подвергается электролизу, в ходе которого удаляются остаточные количества меди из фильтрата и катодно осаждают 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 рис. 2.

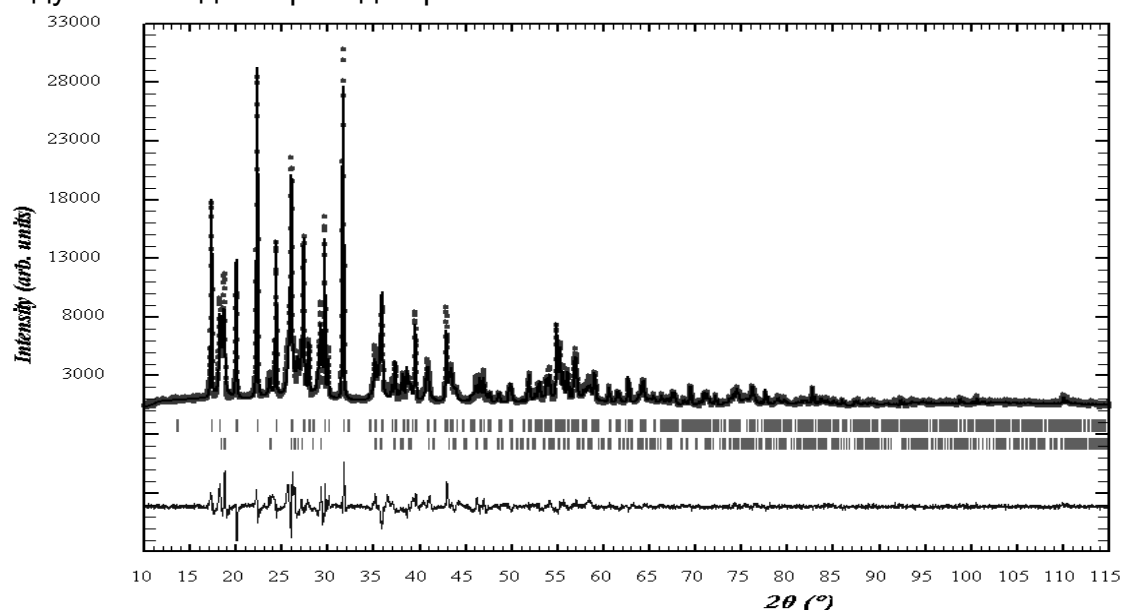


Рис. 2. Результаты уточнения рентгенограммы образца осадка (эксперимент III, табл. 2)

Согласно результатам рентгенофазового анализа 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.

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 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (карт. 22-249, Bonattite [13]) и $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (карт. 33-1476, Gunningite [14]). Структура этих соединений показана на рис. 3, 4.

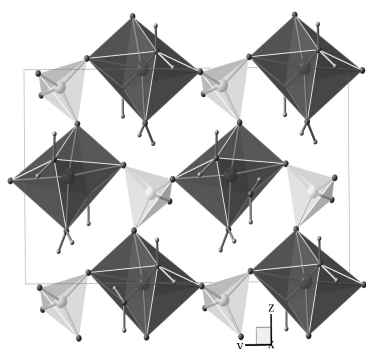


Рис. 3. Структура $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ по данным работы [13] (моноклинный, пр. гр. Сс, $a = 5,592$, $b = 13,029$, $c = 7,341 \text{ \AA}$, $\beta = 97,05^\circ$)

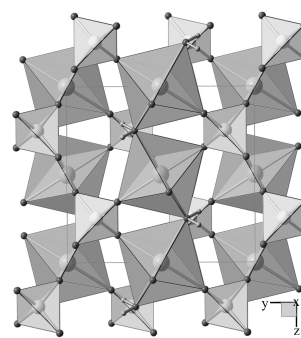


Рис. 4. Структура $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ по данным работы [14] (моноклинный, пр. гр. Сс, $a = 6,925$, $b = 7,591$, $c = 7,635 \text{ \AA}$, $\beta = 118,19^\circ$)

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.%. Нанокристалличности этих фаз при уточнении не выявлено. Размер кристаллитов для фазы $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

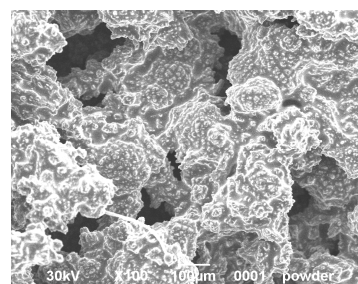
превышает 500 нм, тогда как фаза $ZnSO_4 \cdot H_2O$ характеризуется средним размером кристаллитов 108 нм и заметными микронапряжениями в решетке (0,5% деформированных ячеек). Повторная экспрессная съемка высушенного в кювете образца показала, что в результате высыхания в нем появляется заметное количество $CuSO_4 \cdot H_2O$ (карт. 21-0269, [13]). Поскольку фаза $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ 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 $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ и $ZnSO_4 \cdot H_2O$: 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.

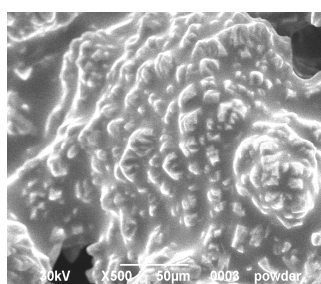
Таблица 3. Результаты рентгенофазового и электронно-зондового анализов образца осадка (эксперимент III, табл. 2)

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, %					
$CuSO_4 \cdot 3H_2O$	$ZnSO_4 \cdot H_2O$	Cu	Zn	Cu	Zn	$CuSO_4 \cdot 3H_2O$	$ZnSO_4 \cdot H_2O$
61	39	32,8	5,4	18,2	14,2	100,0	14,9

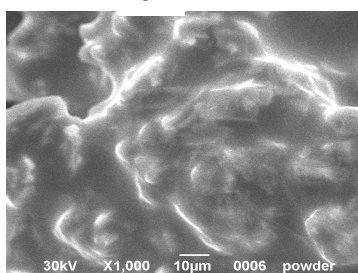
Такое расхождение результатов рентгенофазового и электронно-зондового анализов состава образца осадка можно объяснить частичным образованием веществ в аморфном состоянии. В кристаллическом состоянии вещества превышение содержания (%) меди над цинком составляет 1,28 раз, превышение содержания (%) минерала $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ над $ZnSO_4 \cdot H_2O$ — 1,56 раз. Электронно-зондовый микроанализ показывает суммарное содержание элементов в кристаллическом и аморфном состояниях вещества. Превышение суммарного содержания меди над цинком — 6,1 раз; превышение содержания $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ над $ZnSO_4 \cdot H_2O$ — 6,7 раз. Таким образом, можно сделать вывод, что соединение $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ первоначально осаждалось в аморфном состоянии. Во времени возможна его кристаллизация. Соединение $ZnSO_4 \cdot H_2O$ сразу осаждалось в кристаллическом состоянии.



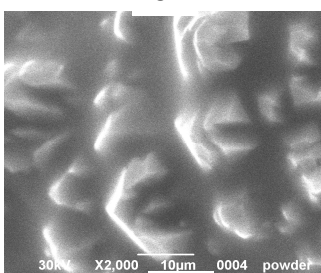
а



б



в



г

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

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

микрофотографиях (рис. 5) осадок рыхлый, пористый, с пустотами. На фотографиях в, г видно присутствие стеклообразного состояния вещества.

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.

Литература

1. Вредные химические вещества. Неорганические соединения I–IV группы. Справ. изд. / Под ред. В. А. Филова и др. — Ленинград: Химия, 1989. — 592 с.
2. Гопиус А. Е. Травление латуней и методы регенерации травильных растворов / А. Е. Гопиус, Г. С. Постников. — М.: Обработка цветных и редких металлов (Центральный институт информации цветной металлургии), 1962. — 51 с.
3. Наумов В. И. Утилизация шламов гальванических производств. / Ю. 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 / Хамский Е. В. — М.: Химия, 1979. — 343 с.
6. Матусевич Л. Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности / Матусевич Л. Н. — М.: Химия, 1968. — 304 с.
7. Пат. 2029790 Российская Федерация, МПК⁷ C22B3/38, C22B15:00, C22B19/00. Способ разделения меди и цинка в слабодиссоциированных растворах / Смирнов В. Ф.; Буров В. И.; Чечулин В. И.; заявитель и патентообладатель Научно-производственный кооператив «Доминион». — № 5066982/02; заяв. 08.07.1992; опубл. 27.02.1995.
8. JCPDS PDF-1 File. International Committee for Diffraction Data, release 1994. PA, USA.
9. Rodriguez-Carvajal J., Roisnel T. FullProf.98 and WinPLOTR: New Windows 95/NT Applications for Diffraction. Commission for Powder Diffraction, International Union of Crystallography, Newsletter No.20 (May-August) Summer 1998.
10. Гоулдстейн Д. Практическая растровая микроскопия / Гоулдстейн Д., Яковиц Х. — М.: Мир, 1978. — 352–398 с.
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. Zahrobsky, W. Baur. Acta Crystallographica. — 1968. — 24. — P. 508–513.
14. Wildner M. The crystal structures of kieselite-type compounds. I. Crystal structures of $\text{Me}^{(II)}\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Me=Mn, Fe, Co, Ni, Zn). Neues Jahrbuch für Mineralogie / M. Wildner, G. Giester. Monatshefte, 1991(7). — P. 296–306.

© Даценко В.В., Хоботова Э.Б., Ларин В.И., 2011

Надійшла до редколегії 20.11.2010 г.