

ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ ПРИМЕСЕЙ МЕТАЛЛОВ В МЕДНОМ КУПОРОСЕ

Ю.В. Григорьев, С.Г. Ницкая, И.В. Антоненко

Содержание примесей тяжелых металлов было исследовано методом ICP на спектрометре **iCAP 6000**. В составе примесей обнаружено содержание Pb, Sn, Fe, As и др. Концентрация элементов в частицах примесей меняется в пределах 1-95 вес. %. Выявлено, что основным источником поступления примесей является металлический лом.

Ключевые слова: утилизация медьсодержащих отходов, медный купорос, примеси металлов, производственный раствор, фугатный раствор.

Введение

Развитие многих отраслей промышленности, например электротехники, гальванотехники, фармацевтической промышленности, сельского хозяйства и т. п., требует производства высокочистого пентасульфата меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Его получение возможно из катодной меди, но такое использование меди нерационально. Другой возможный способ получения пентасульфата меди - из отработанных электролитных растворов медеэлектролитных заводов, а также из медного лома и медьсодержащих отходов. Как правило, лом и неликвиды силовых электрических кабелей являются наиболее чистыми по примесям для обеспечения минимальных потерь электрической энергии (содержание примесей не более 0,5 %). Для защиты электрокабелей от коррозии и лучшего электрического контакта кабельная продукция из меди имеет ряд покрытий: SnBi, SnPb, Pb и др.

Обсуждение результатов

Технология получения медного купороса при утилизации медьсодержащих отходов может быть представлена следующим образом [1]: выплавка металла с получением медных гранул с последующим травлением их в серной кислоте и кристаллизацией медного купороса из полученного раствора. Получение химически чистого медного купороса с содержанием примесей, отвечающих ГОСТ [2, 3] на соответствующую продукцию, (например, кормовые добавки для сельского хозяйства) предполагает фильтрацию производственного и фугатного растворов для удаления частиц примесей. Содержание примесей в готовом продукте (пентасульфате меди), согласно ГОСТ, различно в зависимости от вида дальнейшего использования (табл. 1).

Таблица 1

Требования, предъявляемые к содержанию примесей в пентасульфате меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), ppm

| Показатели | Виды использования пентасульфата меди | | |
|---|---------------------------------------|---------------------|--------------------|
| | Кормовые добавки | Гальванотехническое | Электротехническое |
| $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 99,8 | 99,9 | 99,95 |
| Нерастворенный остаток | – | 0,01 | 0,003 |
| Pb | 100 | 50 | 20 |
| Fe | 400 | 90 | 20 |
| Zn | 100 | 60 | 30 |
| Ni | 60 | 60 | 30 |
| Cd | 10 | 5 | 1 |
| As | 50 | 5 | 1 |
| Sb | 30 | 10 | 5 |
| Sn | 30 | 10 | 5 |
| Mg | 50 | 10 | 10 |
| Ca | 50 | 10 | 10 |

Для анализа состава и возможных путей попадания посторонних примесей в медный купорос, полученный в промышленных условиях из медного лома, были отобраны образцы из готового продукта, не прошедшего контроль по содержанию примесей. Исследование содержания примесей проводили также и в нерастворенном осадке, образующемся в производственном и фугатном растворах. Состав и концентрация содержания тяжелых металлов примесей анализировались на спектрометре ЮАР 6000 методом ICP. Инструментальные погрешности прибора и применяемые методики позволяют определять концентрацию тяжелых металлов в пентасульфате меди с содержанием до 0,1 ppm.

Исследования образцов, полученных в промышленных условиях из медного лома, свидетельствуют о наличии примесей различных химических элементов как в готовом продукте, так и нерастворенном осадке. Анализ полученных результатов показал наличие двух групп примесей в самом продукте и трех групп - в нерастворимом осадке.

Деление на группы проводилось с точки зрения возможных путей попадания этих элементов в процессе получения пентасульфата меди.

На рис. 1-4 даны фотографии, полученные на электронном микроскопе «Jeol» JSM-6460 LV: представлены примеси в готовом продукте (рис. 1, 2) и в нерастворенном осадке (рис. 3, 4).

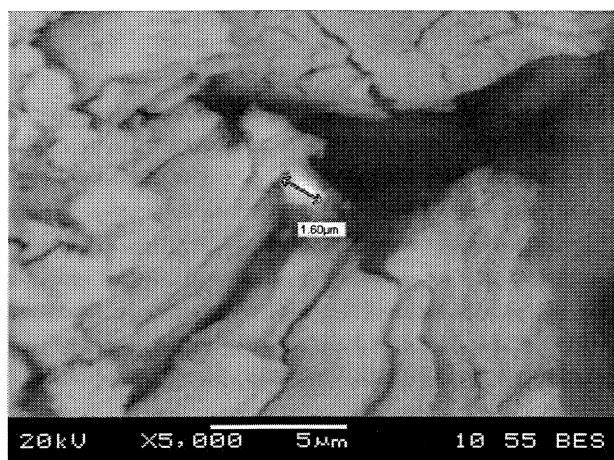


Рис. 1. Образец пентасульфата меди с содержанием свинца в частице примеси 120 ppm

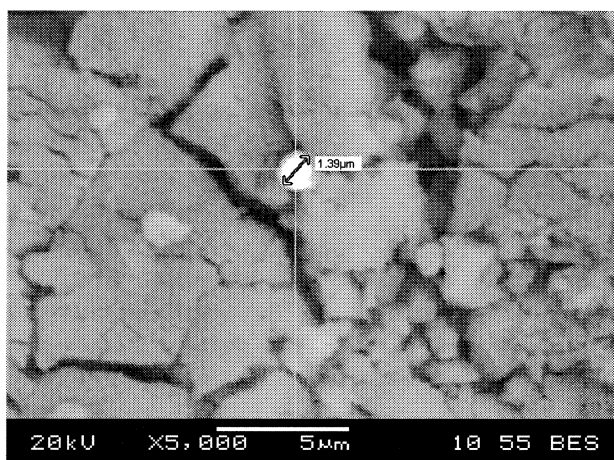


Рис. 2. Образец пентасульфата меди с содержанием свинца в частице примеси 80 ppm

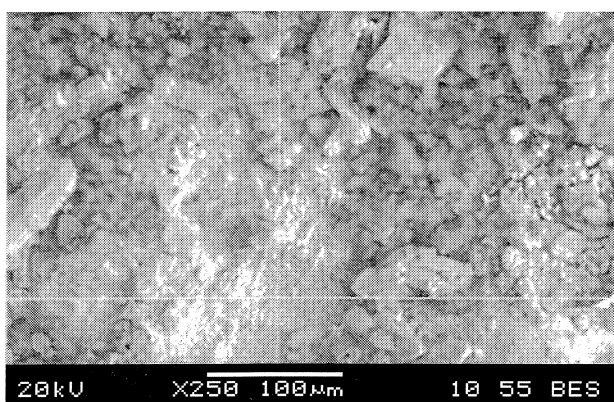


Рис. 3. Образец нерастворенного осадка с содержанием железа в частице примеси

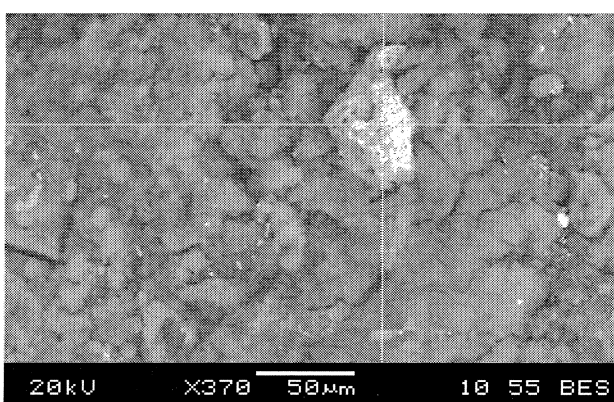


Рис. 4. Образец нерастворенного осадка с содержанием свинца в частице примеси

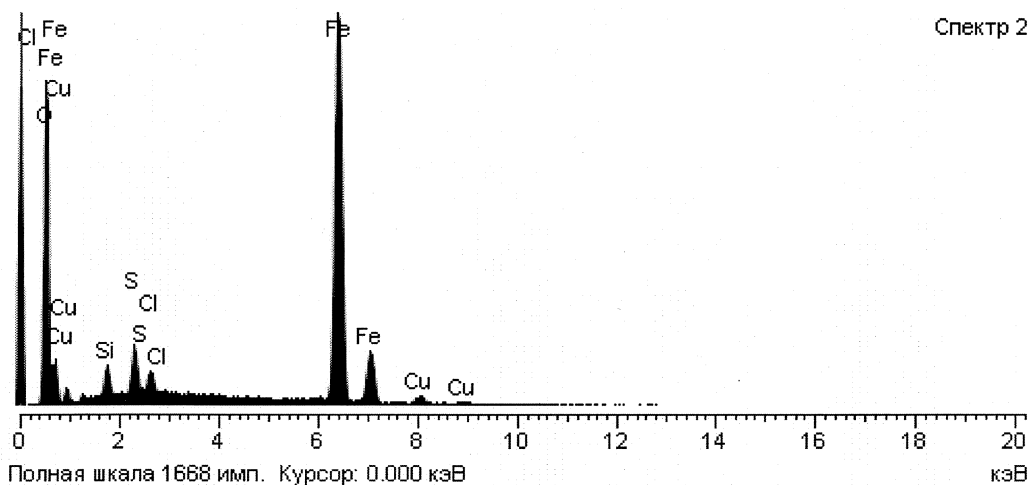
В табл. 2 представлено содержание химических элементов в примесях в нерастворенном осадке.

Первая группа примесей, обнаруженных в готовом продукте, представлена тяжелыми металлами: Pb, As, Hg, Mo, Cd, Cu. Вторая группа примесей включает «легкие» элементы: Sn, Sb, Zn.

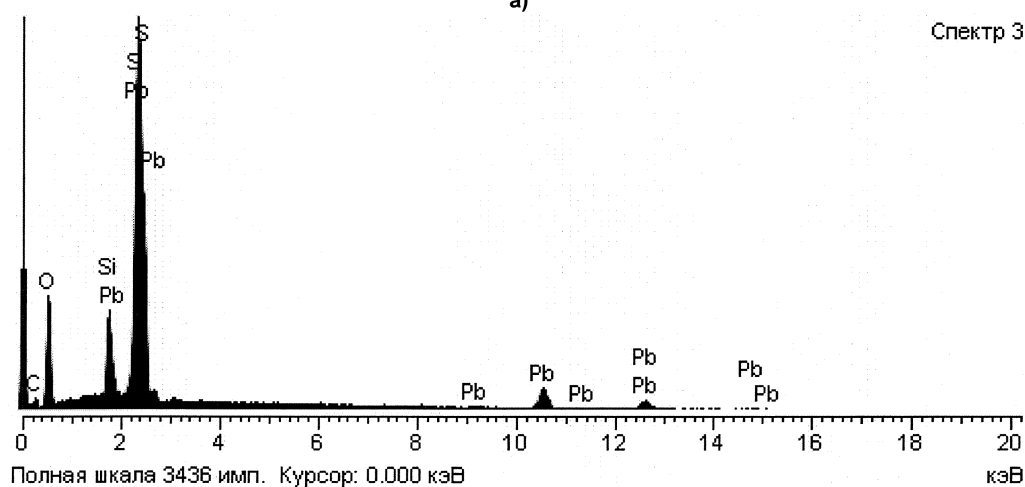
В нерастворенном осадке все примеси можно разделить на три группы: первая - Si, Fe; вторая - Ca, Mg; третья - Pb.

Содержание химических элементов в примесях образца нерастворенного осадка, вес. %

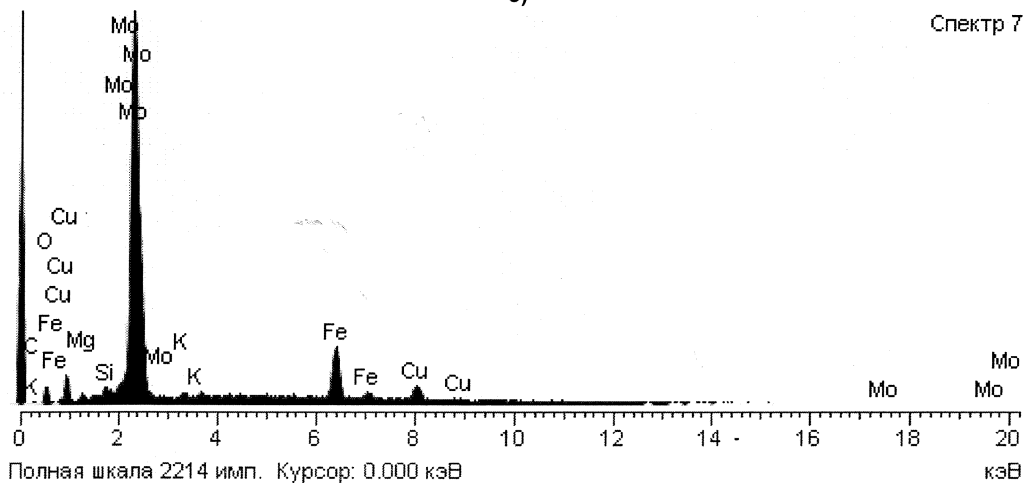
| C | O | Si | S | Ti | Cr | Mn | Fe | Ni | Cu | Mo | Pb | Итого |
|-------|-------|-------|------|------|-------|------|-------|------|------|------|-------|--------|
| 4,86 | 25,30 | 4,50 | 7,84 | | | | | | | | 57,50 | 100,00 |
| 5,93 | 37,01 | 24,83 | 4,46 | | | | | | 1,91 | | 25,87 | 100,00 |
| 31,45 | 5,44 | 0,56 | 0,52 | | 11,84 | 0,96 | 40,85 | 8,40 | | | | 100,00 |
| 25,89 | 7,66 | 1,17 | | 0,41 | 12,94 | 1,16 | 40,35 | 8,71 | | 1,71 | | 100,00 |
| 6,92 | 51,01 | 41,68 | 0,38 | | | | | | | | | 100,00 |



а)



б)



в)

Рис. 5. ИК-спектры частиц примесей в нерастворенном осадке

Наличие тяжелых металлов, присутствующих в готовом металле в качестве примесей, можно объяснить процессом производства медных гранул из отходов меди.

Большинство примесей, присутствующих в медьсодержащих отходах (например, мышьяк, марганец, железо и ряд других), имеют большее сродство к кислороду, чем медь. Поэтому при переплаве в пламенных печах медных отходов эти элементы удаляются в виде шлака за счет окисления кислородом воздуха. Вторая группа примесей в готовом продукте представлена элементами, наиболее трудно удаляемыми из меди за счет образования окислов, частично растворимых в расплавленной меди, что и затрудняет их отделение в виде шлака [4-6].

Одной из причин обнаруженных тяжелых металлов (Mo, Ni и т. п.) может быть низкая химическая стойкость материалов аппаратов, используемых в технологическом процессе.

В химическом отношении свинец достаточно инертен, практически нерастворим в меди и устойчив к серной кислоте, поэтому при обработке кислотой медных гранул он неизбежно попадает в медный купорос. В готовом продукте свинец, как правило, находится в чистом виде, а в осадке, если присутствует в небольших количествах, может служить подложкой для осаждения на нем других элементов, что можно видеть на приведенных ИК-спектрах (рис. 5).

Содержание примесей в нерастворенном осадке можно объяснить следующим образом. Примеси, присутствующие в гранулах меди, в процессе растворения меди также растворяются и накапливаются в фугатном растворе при многократном его использовании. Наличие кальция и магния в примесях нерастворенного осадка возможно за счет применения воды для организации раствора серной кислоты без предварительной химической подготовки.

Для получения пентасульфата меди с ультранизким содержанием примесей необходимо более «глубоко» проводить шлакование при выплавке с последующим рафинированием полученной меди.

Заключение

Результаты проведенной оценки причин появления примесей в готовой продукции (пентасульфате меди) и нерастворенном осадке свидетельствуют о том, что их появление может быть вызвано рядом причин:

1) при металлургическом переделе не обеспечивается полное удаление шлаковых включений, в результате чего они остаются в расплавленной меди и затем при грануляции попадают в металл;

2) приготовление растворов без проведения предварительной химической подготовки воды;

3) использование в процессе производства технологического оборудования из материалов химически нестойких.

Для снижения примесей в готовой продукции можно рекомендовать:

- применение центрифугирования производственного раствора;

- использование химического осаждения некоторых металлов из фугатного раствора;

- сорбция трудноудаляемых элементов другими способами.

Для свинца наиболее приемлемо электрохимическое осаждение, так как его химическое осаждение из данного раствора невозможно.

Полученные данные не позволяют однозначно определить причины появления примесей и требуют проведения дальнейших исследований и более глубокого анализа технологической схемы получения пентасульфата меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

Литература

1. Фесенко, Е.В. Переработка медного лома в медный купорос / Е.В. Фесенко, В.С. Масляев // Сборник докладов IV Международной научной конференции аспирантов и студентов «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов». - Донецк: ДонНТУ, 2005.

2. ГОСТ 19347-99. Купорос медный. Технические условия. - М.: Изд-во стандартов, 2000. - 24 с.

3. ГОСТ 4165-78. Реактивы. Медь II сернокислая пятиводная. Технические условия (с изм. от 23.06.2009). - М.: Изд-во стандартов, 2009. - 22 с.

4. Касиков, А.Г. Извлечение меди из электролитов комбината «Североникель» кристаллизацией купороса CuSO_4 / А.Г. Касиков, И.Э. Мальц. - http://www.kolasc.net.ru/russian/iimovation_ksc/3.22.pdf

5. Комплексная переработка промывной серной кислоты медно-никелевого производства экстракционным способом / А.Г. Касиков, Н.С. Арешина, М.В. Кудряков, О.А. Хомченко // Химическая технология. - 2004. - № 6. - С. 25-31.

6. Касиков, А.Г. Эколого-экономический подход к решению проблемы утилизации отходов медно-никелевого производства / А.Г. Касиков // Инженерная экология. - 2002. - № 4. - С. 52-60.

Поступила в редакцию 5 марта 2010 г.

ESTIMATION OF METAL IMPURITIES CONTENT IN COPPER VITRIOL

Content of heavy metals impurities has been studied by ICP method with the use of the iCAP 6000 spectrometer. In impurities composition Pb, Sn, Fe, As, etc. have been found. Concentration of the elements in impurities particles changes within the boundaries 1-95 % (mass). It has been ascertained that the main source of impurities inflow is the scrap metal.

Keywords: recycling of copper-bearing waste, copper vitriol, metal impurities, production solution, fugitive solution.

Grigorev Yuriy Vladimirovich - deputy director of manufacture, OJSC "NEKK", Chelyabinsk.

Григорьев Юрий Владимирович - заместитель директора по производству, ОАО «НЕКК», г. Челябинск.

E-mail: grigoryev@nekk.ru

Nitskaya Svetlana Georgievna - PhD (Engineering), Associate Professor, Ecology and Nature Management Subdepartment, South Ural State University.

Ницкая Светлана Георгиевна - кандидат технических наук, доцент, кафедра «Экология и природопользование», Южно-Уральский государственный университет.

Antonenko Irina Vladimirovna - PhD (Chemistry), Associate Professor, Ecology and Nature Management Subdepartment, South Ural State University.

Антоненко Ирина Владимировна - кандидат химических наук, доцент, кафедра «Экология и природопользование», Южно-Уральский государственный университет.

E-mail: wik22@inbox.ru