

ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ СТУПЕНЧАТОГО Понижения ПЛОТНОСТИ ТОКА В ПРОЦЕССАХ ЭЛЕКТРОЭКСТРАКЦИИ МЕДИ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

М. Н. Бобров, Е. С. Печенкина

*Кафедра «Технологии электрохимических производств»,
mikh-bobrov@ya.ru; ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный
технологический институт (технический университет)»,
Санкт-Петербург, Россия*

Ключевые слова: азотнокислые и сернокислые электролиты; математическая модель эксперимента; получение компактной меди; электролиз на истощение электролита.

Аннотация: Обобщены литературные данные по переработке отходов с получением компактного осадка меди методом электролиза. Предложена и экспериментально подтверждена математическая модель электроэкстракции меди из азотнокислого и сульфатного электролитов с понижением рабочей плотности тока по мере истощения электролита. Разработанные модели электролиза опробованы в процессах технологической переработки концентрированных медьсодержащих отходов с получением осадка компактной меди высокой чистоты.

Введение

Выделение и повторное использование определенных материалов и целевых продуктов из промышленных отходов приобретает все большее значение. В силу развития промышленного производства проблема переработки отходов, содержащих цветные металлы (цинк, никель, медь и др.), является достаточно актуальной. Ужесточение норм законодательства в сфере охраны окружающей среды и рационального природопользования вынуждает многие предприятия брать на себя тенденции на сокращение объема образующихся отходов промышленных производств и их переработку в целях вторичного использования, а также непосредственный возврат ценных компонентов в конкретный технологический цикл путем организации локальных схем переработки. В то же время данные Министерства природных ресурсов и экологии РФ за 2022 год указывают на восстановление тренда на увеличение объема захороненных отходов [1].

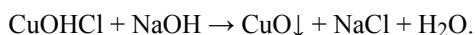
Использование электрохимических экстракционных методов с получением целевых продуктов достаточно широко применимо к комплексной переработке многокомпонентного вторичного сырья и утилизации отходов предприятий добывающей и перерабатывающей промышленности [2 – 4].

Тем не менее в вопросе применимости электроэкстракции зачастую ключевым аспектом является полнота извлечения ценного компонента в виде определенного товарного продукта. В частности, большинство применяемых схем по извлечению меди с получением металлического осадка в компактном виде ограничено диапазоном применяемых плотностей тока в зависимости от концентрации ионов меди в начале и конце процесса электролиза.

Цель работы – изучение возможности глубокой электроэкстракции меди из различных типов электролитов при ступенчатом понижении плотности тока согласно предложенной математической модели и применимости ее к переработке медьсодержащих концентрированных отходов.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Получение компактного осадка меди с использованием метода электроэкстракции применимо к переработке шламов, образующихся при травлении печатных плат в медноаммиачных травильных растворах, обоснование и описание технологии которой приведено в [5]. Сущность разработанной технологии извлечения меди из шлама заключается в термическом разложении шлама в щелочной среде (75...80 °С, pH 12,5...13,0) по реакциям:



Отмытый и высушенный осадок оксида меди (II), растворенный в серной кислоте с концентрацией 100 г/л, служит электролитом при электроэкстракции меди. Образующаяся на нерастворимом аноде (свинец или его сплав) кислота используется для растворения новых порций оксида меди (II). Поскольку при электроэкстракции из непроточного электролита концентрация ионов меди уменьшается, возникает опасность образования вместо компактного осадка меди губчатых или порошкообразных осадков.

Для более глубокого извлечения меди за один электролиз необходимо понижать величину рабочей плотности тока по определенному закону. Для расчета кривой изменения плотности тока во времени приняты следующие исходные положения.

В каждый момент времени t рабочая плотность тока $i(t)$, А/дм², пропорциональна концентрации C_{Cu} меди, г/дм³, в электролите. Таким образом,

$$i(t) = k C_{\text{Cu}}, \quad (1)$$

где k – коэффициент пропорциональности, А·дм/г.

Коэффициент пропорциональности k определяется как некоторое среднее значение на основе литературных данных по промышленному электролизу меди из сульфатных электролитов и в математических расчетах принято равным 0,05 [2].

Концентрация меди C_{Cu} в каждый момент времени t равна

$$C_{\text{Cu}} = C_0 - \Delta m/V, \quad (2)$$

где C_0 – начальная концентрация, г/дм³; V – объем электролита, дм³; Δm – масса меди, выделившейся на катоде за время t , г.

Величина Δm определяется из соотношения

$$\Delta m = q i_{\text{cp}} S t \text{ ВТ}, \quad (3)$$

где q – электрохимический эквивалент меди, $q = 1,186$ г/(А·ч); S – рабочая поверхность катода, дм²; i_{cp} – средняя плотность тока за время t , А/дм²; ВТ – выход по току, ВТ = 0,95.

Из вышеприведенных зависимостей (1) – (3) получаем

$$i(t) = k \left(C_0 - q \text{ ВТ} \frac{S}{V} i_{\text{cp}} t \right) = k C_0 - k q \text{ ВТ} \frac{S}{V} \int_0^t i(\tau) d\tau = a - b \int_0^t i(\tau) d\tau, \quad (4)$$

где $a = kC_0$, $b = kq \text{ ВТ} \frac{S}{V}$.

Для решения интегрального уравнения (4) применим преобразование Лапласа, где $i(t) \equiv I(p)$. При этом учитываем, что операции интегрирования оригинала соответствует алгебраическое действие над изображением, а именно его деление на p :

$$\int_0^t i(\tau) d\tau = \frac{I(p)}{p}.$$

Применив преобразование Лапласа к обеим частям выражения (4), получим:

$$I(p) = \frac{a}{p} - b \frac{I(p)}{p}; \quad I(p) = \frac{a}{p+b},$$

откуда

$$i(t) = a e^{-bt}. \quad (5)$$

Этот же результат может быть получен приведением выражения (4) к дифференциальному уравнению. Дифференцируем левую и правую части выражения (4)

$$i' = -bi(t),$$

где $i(0) = a$;

$$\frac{di}{dt} = -bi; \quad \int \frac{di}{i} = -bdt; \quad \ln i = -b + \ln C;$$

$$i(t) = C e^{-bt}, \quad (6)$$

поскольку $i(0) = a$, то $C = a$.

Степень извлечения меди из электролита за время t равна

$$\eta = \frac{i(0) - i(t)}{i(0)} = 1 - e^{-bt}. \quad (7)$$

Время достижения определенной степени извлечения меди

$$t = -\frac{1}{b} \ln(1 - \eta). \quad (8)$$

С учетом выведенных зависимостей в редакторе Excel выполнены расчеты для выбора режима электролиза. При выполнении расчетов для рабочей плотности тока задавался шаг по времени, равный одной минуте; при выполнении расчетов t задавался шаг по степени извлечения меди, равный 0,01.

Расчетные зависимости изменения плотности тока во времени (для различной плотности загрузки катодов S/V , дм^{-1}) представлены на рис. 1, а. Расчеты завершались при достижении степени извлечения меди, равной 75 % (0,75). При этом конечное значение плотности тока составляло 25 % от начального. Расчет выполнен для электролита с начальной концентрацией меди $C_0 = 60 \text{ г/дм}^3$. Значение b в уравнениях при принятых исходных данных, согласно (4), равно $0,05635S/V$.

Расчетные зависимости времени электроэкстракции от предполагаемой степени извлечения меди (для различной плотности загрузки катодов) представлены на рис. 1, б, и выполнены для электролита с начальной концентрацией меди $C_0 = 60 \text{ г/дм}^3$. Расчеты завершались при достижении степени извлечения меди, равной 95 % (0,95).

Из полученных данных следует, что при $\eta > 0,75 \dots 0,8$ время электроэкстракции существенно возрастает. В условиях малотоннажного производства целесообразно электроэкстракцию проводить за время не более 5...7 ч. Данному условию соответствуют значения $S/V > 4 \text{ дм}^{-1}$ (см. рис. 1).

Казалось бы, чем больше соотношение S/V , тем лучше и быстрее проходит электроэкстракция. Однако сильно увеличивать данное соотношение нельзя. При плотной сборке электродов (вплотную ко дну и стенкам электролизера) обратная величина V/S будет равна межэлектродному расстоянию. Так, для $S/V = 5 \text{ дм}^{-1}$ межэлектродное расстояние (обозначим его L) будет равно $1/5 \text{ дм}$ (2 см). При дальнейшем увеличении S/V величина L будет еще меньше, и возникнет опасность коротких замыканий между электродами. Поэтому следует рекомендовать значения S/V в пределах от 4 до 5 дм^{-1} .

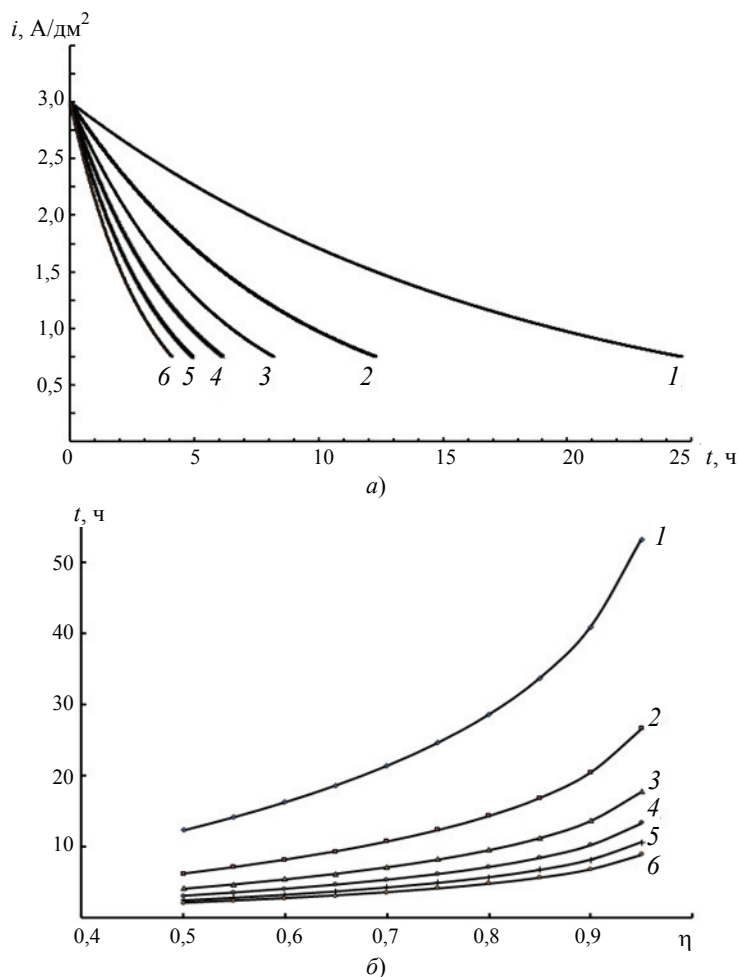


Рис. 1. Расчетные зависимости изменения плотности тока во времени (а) и времени электроэкстракции от предполагаемой степени извлечения меди (б): номер кривой соответствует величине $S/V, \text{ дм}^{-1}$

При реальном осуществлении электролиза должно быть определенное расстояние от края электрода до дна и стенок, что соответствует ситуации, когда при одном и том же межэлектродном расстоянии L соотношение S/V будет снижаться. Уменьшение соотношения S/V равносильно (при $L = \text{const}$) введению избытка электролита по сравнению с плотной сборкой электродов. По этой причине проведены расчеты времени электролиза для следующих условий: $C_0 = 60$ г/л, $\eta = 0,75$; избыток электролита – 5 – 20 % по сравнению с плотной сборкой. При выполнении этих расчетов определялись S/V , новые значения b . Из полученных расчетных данных следует, что даже при 20%-м избытке электролита время электролиза не превышает 7,5 ч, что укладывается во время одной рабочей смены.

С учетом вышеизложенного проведены две серии опытов по электролизу модельных растворов и растворов, полученных при переработке шлама одного из промышленных предприятий по производству печатных плат. В обеих сериях расчетное извлечение меди при каждом электролизе составляло 75 %, а количество циклов «электролиз – растворение CuO » – 6. Расчетная зависимость $I - t$ аппроксимирована ступенчатым понижением силы тока, представленным на рис. 2.

В обеих сериях опытов получены компактные качественные осадки меди с ВТ, равным 94 – 95,2 %. Процентное содержание меди по результатам спектрального анализа, выполненного на спектрометре SPECTROLAB, составило 99,99 % в обоих образцах, что соответствует марке катодной меди М0к по ГОСТ 859–2014 и дает возможность использования полученного осадка в качестве анодов при гальваническом меднении.

Стоит отметить, что практика применения электролиза меди с получением компактных осадков из азотнокислых (нитратных) растворов встречается в литературных источниках крайне редко. В частности, в [6] определены оптимальные параметры и показатели процесса электроэкстракции меди из сульфатно-нитратных растворов, полученных при азотнокислотном выщелачивании полиметаллического сульфидного сырья и показано, что увеличение концентрации азотной кислоты в электролите не оказывает значительного влияния на показатели процесса. Авторами [7] предложена технология очистки нитратного медьсодержащего раствора травления с использованием импульсного электролиза и изучено влияние времени импульса на эффективность очистки и ВТ меди.

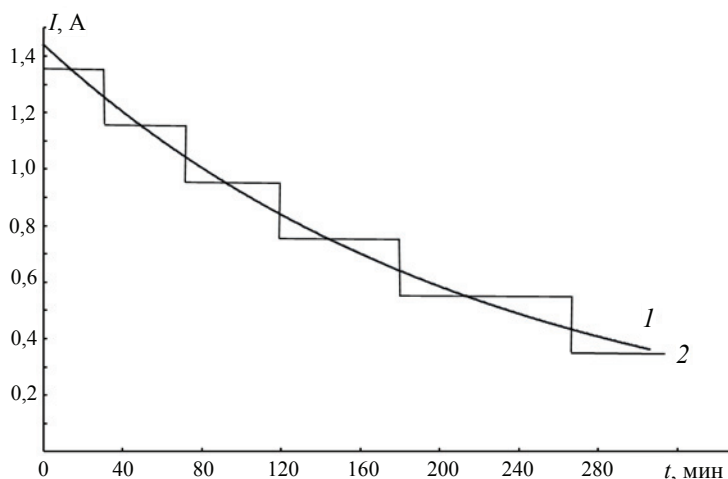
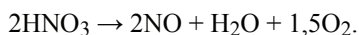
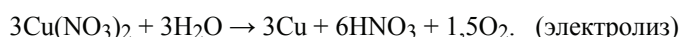
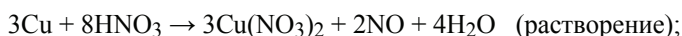


Рис. 2. Изменение тока при электролизе:

1 – расчетная кривая; 2 – ступенчатое изменение тока: $C_0 = 60$ г/дм³, $S/V = 4,8$ дм⁻¹

В работе [8] предложена технологическая схема переработки медьсодержащего ядохимиката купрозана через промежуточную стадию цементации меди в виде порошка из раствора купрозана в серной кислоте. Полученную на стадии цементации медь использовали для приготовления медьсодержащего азотнокислого электролита для электроэкстракции меди. При электролизе, в соответствии с литературными данными [9], по получению меди из нитратных электролитов концентрация азотной кислоты не должна превышать 63 г/дм³.

В случае электроэкстракции из нитратного электролита регенерированной при электролизе азотной кислоты недостаточно для растворения новых количеств меди. Это объясняется тем, что при растворении меди часть азотной кислоты расходуется на образование оксида азота (II). В итоге цикл «растворение – электролиз» описывается уравнениями:



В соответствии с реакцией при электролизе наработка азотной кислоты идет в два раза быстрее истощения электролита по меди. Изменение концентраций меди и азотной кислоты происходит согласно уравнениям (для упрощения анодный и катодный ВТ приняты 100 %):

$$C_{\text{Cu}} = C_{\text{Cu},0} - q_{\text{Cu}} \frac{Q}{V}; \quad (9)$$

$$C_{\text{HNO}_3} = C_{\text{HNO}_3,0} - q_{\text{HNO}_3} \frac{Q}{V}, \quad (10)$$

где q – электрохимический эквивалент, г/(А·ч); Q – количество пропущенного электричества, А·ч; V – объем электролита, г/дм³; $C_{\text{Cu},0}$ и $C_{\text{HNO}_3,0}$ – концентрации соответственно меди и азотной кислоты в начале электролиза.

Степень извлечения η меди за одну электроэкстракцию составляет

$$\eta = \frac{C_{\text{Cu},0} - C_{\text{Cu}}}{C_{\text{Cu},0}} = \frac{q_{\text{Cu}}}{q_{\text{HNO}_3}} \frac{C_{\text{HNO}_3} - C_{\text{HNO}_3,0}}{C_{\text{Cu},0}}. \quad (11)$$

На рисунке 3 представлено расчетное изменение концентраций меди и азотной кислоты (для $C_{\text{Cu},0} = 60$ г/дм³ и для двух значений $C_{\text{HNO}_3,0} = 0$ и 31,5 г/дм³).

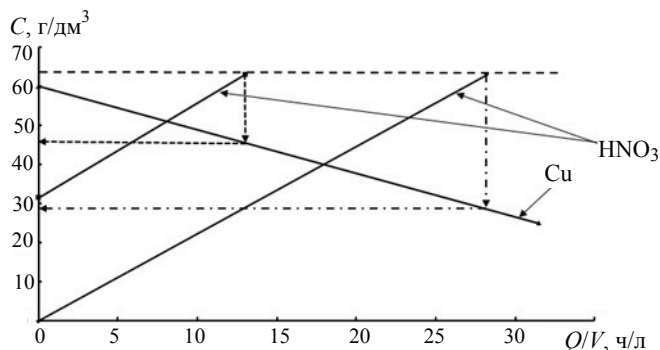


Рис. 3. Расчетное изменение концентрации меди и азотной кислоты при электроэкстракции из азотнокислого(нитратного) электролита

Из расчетов, согласно (9) – (11) и рисунка 3, видно, что при достижении концентрации азотной кислоты 63 г/дм^3 концентрация меди снижается до $28,2 \text{ г/дм}^3$ (степень извлечения 53 %), если электролиз начинается при отсутствии свободной кислоты. Однако на стадии растворения медного порошка конечная концентрация азотной кислоты не может доводиться до нулевого значения; в противном случае растворение медного порошка будет неполным.

В экспериментальной части наработан медный порошок цементацией на алюминиевой стружке, который использовали для приготовления нитратного электролита. С полученным электролитом проведены две серии опытов по электроэкстракции с анодом ОРТА.

В *первой* серии проводили неглубокое (около 20 %) извлечение меди, а отработанный электролит использовали для растворения новых количеств медного порошка (с подпиткой по азотной кислоте). В результате проведенных экспериментов по электроэкстракции получены качественные компактные осадки меди с ВТ, равным 94 – 98 % (при $i = 2 \dots 5 \text{ А/дм}^2$).

Во *второй* серии опытов остаточную кислотность предварительно нейтрализовали раствором гидроксида натрия концентрацией 100 г/дм^3 до pH 4...5. Электролиз проводили с более глубоким истощением по меди (около 50 %). Отработанный электролит также использовали для растворения новых количеств медного порошка (с подпиткой по азотной кислоте); перед электролизом вновь проводили нейтрализацию остаточного количества азотной кислоты раствором гидроксида натрия. В результате этой серии экспериментов (при $i = 2 \text{ А/дм}^2$) также получен качественный компактный осадок с ВТ_{ср} около 98 %. Чистота полученных катодных осадков меди по результатам спектрального анализа с использованием спектрометра SPECTROLAB составила 99,97 %, что позволяет использовать полученный осадок в качестве анодов при гальваническом меднении.

Заключение

Изучена возможность переработки некоторых медьсодержащих концентрированных отходов с использованием метода электроэкстракции для получения в качестве товарного продукта компактного осадка меди высокой чистоты. Предложены способы стабилизации качества получаемого продукта путем применения ступенчатого понижения плотности тока в процессе электроэкстракции на основе разработанной математической модели.

Реализованные схемы электролиза позволяют получать катодные осадки меди с высоким выходом по току и осуществлять переработку отходов с более глубоким извлечением меди из электролитов различного анионного состава.

Список литературы

1. О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2022 году : государственный доклад. – М. : Минприроды России ; МГУ им. М.В. Ломоносова, 2023. – 686 с.
2. Ситтиг, М. Извлечение металлов и неорганических соединений из отходов : справочник / М. Ситтиг ; под ред. Н. М. Эмануэля. – М. : Металлургия, 1985. – 408 с.
3. Ильин, В. И. Утилизация отходов промышленного производства электрохимическими и экстракционными методами с получением товарной продукции / В. И. Ильин, М. С. Гречина, А. Ф. Губин // Химическая промышленность сегодня. – 2013. – № 10. – С. 42 – 45.
4. Проблемы обезвреживания и утилизации высокотоксичных техногенных промышленных отходов, их переработка с получением ценных компонентов / В. А. Бродский, Д. А. Сахаров, А.В. Колесников [и др.] // Теоретическая и прикладная экология. – 2022. – № 4. – С. 88 – 95. doi: 10.25750/1995-4301-2022-4-088-095

5. Утилизация никеля, хрома и меди из некоторых отходов гальванических производств / Ю. П. Хранилов, Л.Л. Лобанова, Т.В. Еремеева, М. Н. Бобров // Утилизация отходов производства и потребления: инновационные подходы и технологии : материалы Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием. – Киров, 2019. – С. 35 – 39.

6. Рогожников, Д. А. Оптимальные параметры электроэкстракции меди из нитратсодержащих растворов / Д. А. Рогожников, С. В. Мамяченков, О. С. Анисимова // *Металлург.* – 2015. – № 8. – С. 75 – 78.

7. Савельева, Е. А. Эффективность очистки медьсодержащих растворов импульсным электролизом / Е. А. Савельева, М. П. Дикун // *Вестник Тамбовского государственного технического университета.* – 2017. – Т. 23, № 4. – С. 672 – 679. doi: 10.17277/vestnik.2017.04.pp.672-679

8. Бобров, М. Н. Купрозан как сырьевая база для получения меди в компактном виде / М. Н. Бобров, Ю. П. Хранилов // *Совершенствование технологии гальванических покрытий : тезисы докл. XIV Всерос. совещания, 5 – 8 октября 2009 г., Киров.* – Киров, 2009. – С. 23 – 25.

9. *Справочник по электрохимии* / Р. К. Астахова, А. А. Белюстин, В. В. Беренбит [и др.] ; под ред. А. М. Сухотина. – Л. : Химия, 1981. – 488 с.

Practical Application of Step Reduction of Current Density in Processes of Electroextraction of Copper during Processing of Copper-Containing Waste

M. N. Bobrov, E. S. Pechenkina

*Department of Electrochemical Production Technologies, mikh-bobrov@ya.ru;
St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St. Petersburg, Russia*

Keywords: nitrate and sulfate electrolytes; mathematical model of the experiment; obtaining compact copper; electrolysis for electrolyte depletion.

Abstract: Literary data on waste recycling are summarized to obtain a compact copper deposit by electrolysis. A mathematical model for the electrical extraction of copper from nitrate and sulfate electrolytes with a decrease in the operating current density as the electrolyte is depleted has been proposed and experimentally confirmed. The developed electrolysis models were tested in the processes of technological processing of concentrated copper-containing waste to obtain a precipitate of compact high-purity copper.

References

1. *O sostoyanii i ob ohrane okruzhayushchej sredy Rossijskoj Federacii v 2022 godu. Gosudarstvennyj доклад* [On the state and environmental protection of the Russian Federation in 2022. State report.]. Moscow: Ministry of Natural Resources of Russia; Lomonosov Moscow State University, 2023, 686 p. (In Russ.)

2. Sittin M.; Emanuel N.M. (Ed.). *Izvlechenie metallov i neorganicheskikh soedinenij iz othodov: spravochnik* [Extraction of metals and inorganic compounds from waste: handbook], Moscow: Metallurgy, 1985, 408 p. (In Russ.)

3. Ilyin V.I., Grechina M.S., Gubin A.F. [Utilization of industrial production waste by electrochemical and extraction methods to obtain marketable products], *Himicheskaya promyshlennost' segodnya* [Chemical industry today], 2013, no. 10, pp. 42-45. (In Russ., abstract in Eng.)

4. Brodsky V.A., Sakharov D.A., Kolesnikov A.V., Ashikhmina T.Ya., Ivanov K.N. [Problems of neutralization and utilization of highly toxic technogenic industrial waste, their processing to obtain valuable components], *Teoreticheskaya i prikladnaya*

ekologiya [Theoretical and Applied Ecology], 2022, no. 4, pp. 88-95. doi 10.25750/1995-4301-2022-4-088-095 (In Russ., abstract in Eng.)

5. Khranilov Yu.P., Lobanova L.L., Eremeeva T.V., Bobrov M. N. *Utilizaciya othodov proizvodstva i potrebleniya: innovacionnye podhody i tekhnologii: materialy Vserossijskoj nauchno-prakticheskoj konferencii s mezhdunarodnym uchastiem* [Utilization of production and consumption waste: innovative approaches and technologies: Materials of the All-Russian scientific and practical conference with international participation], Kirov, 2019, pp. 35-39. (In Russ.)

6. Rogozhnikov D.A., Mamyachenkov S.V., Anisimova O.S. [Optimal parameters of copper electroextraction from nitrate-containing solutions], *Metallurg* [Metallurg], 2015, no. 8, pp. 75-78. (In Russ., abstract in Eng.)

7. Savelyeva E.A., Dikun M.P. [Efficiency of purification of copper-containing solutions by pulsed electrolysis], *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2017, vol. 23, no. 4, pp. 672-679. doi 10.17277/vestnik.2017.04.pp.672-679. (In Russ., abstract in Eng.)

8. Bobrov M.N., Khranilov Yu.P. *Sovershenstvovanie tekhnologii gal'vanicheskikh pokrytij: Tezisy dokladov XIV Vserossijskogo soveshchaniya, 5-8 oktyabrya 2009, Kirov* [Improvement of electroplating technology: Abstracts of the XIV All-Russian Meeting, October 5-8, 2009, Kirov], Kirov, 2009, pp. 23-25. (In Russ.)

9. Astakhova R.K., Belyustin A.A., Berkinblit V.V.; Sukhotin A.M. (Ed.). *Spravochnik po elektrohimii* [Handbook of Electrochemistry], Leningrad: Khimiya, 1981, 488 p. (In Russ.)

Praktische Anwendung der Stufenreduzierung der Stromdichte in Prozessen der Elektroextraktion von Kupfer bei der Verarbeitung von kupferhaltigen Abfällen

Zusammenfassung: Es sind literarische Daten zum Abfallrecycling mit der Erhaltung der kompakten Kupferabscheidung durch Elektrolyse zusammengefasst. Ein mathematisches Modell für die elektrische Extraktion von Kupfer aus Nitrat- und Sulfatelektrolyten mit der Abnahme der Betriebsstromdichte bei Erschöpfung des Elektrolyten ist vorgeschlagen und experimentell bestätigt. Die entwickelten Elektrolysemodelle waren in den Prozessen der technologischen Verarbeitung konzentrierter kupferhaltiger Abfälle getestet, um einen Niederschlag aus kompaktem hochreinem Kupfer zu erhalten.

Application pratique de l'étape de réduction de la densité de courant dans les procédés d'électroextraction du cuivre lors du traitement des déchets contenant du cuivre

Résumé: Sont résumées les données littéraires sur le recyclage des déchets pour obtenir un dépôt de cuivre compact par électrolyse. Est proposé et confirmé expérimentalement un modèle mathématique pour l'extraction électrique du cuivre à partir d'électrolytes nitrates et sulfates avec une diminution de la densité de courant de fonctionnement à mesure que l'électrolyte s'épuise. Les modèles d'électrolyse élaborés ont été testés dans les processus de traitement technologique de déchets concentrés contenant du cuivre pour obtenir un précipité de cuivre compact de haute pureté.

Авторы: *Бобров Михаил Николаевич* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Технологии электрохимических производств»; *Печенкина Екатерина Сергеевна* – кандидат химических наук, доцент кафедры «Технологии электрохимических производств», ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия.