

Научная статья
УДК 66.06
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.041

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТРАБОТАННОГО МЕДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Артем Юрьевич Соколов¹, Елена Анатольевна Щелокова², Константин Адамович Воронцов³, Александр Георгиевич Касиков⁴

^{1, 2, 4}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*

³*«ПромТехРециклинг», Самара, Россия*

¹*a.sokolov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0281-5284>*

²*e.shchelokova@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3374-6856>*

³*vokoad@mail.ru*

⁴*a.kasikov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7694-0910>*

Аннотация

Представлены данные о выделении солей ценных металлов из отработанного медного электролита. Показано, что при его переработке возможно получение меди, раствора сульфата цинка, оксида железа(III), карбоната никеля, а также разбавленной серной кислоты.

Ключевые слова:

медь, экстракция, цементация, гидролитическое осаждение

Для цитирования:

Комплексная переработка отработанного медного электролита / А. Ю. Соколов [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 229–233. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.041

Original article

COMPLEX RECYCLING OF SPENT COPPER ELECTROLYTE

Artem Yu. Sokolov¹, Elena A. Shchelokova², Konstantin A. Vorontsov³, Alexandr G. Kasikov⁴

^{1, 2, 4}*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

³*"Industrial Recycling Technologies" Ltd, Samara, Russia*

¹*a.sokolov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0281-5284>*

²*e.shchelokova@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3374-6856>*

³*vokoad@mail.ru*

⁴*a.kasikov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7694-0910>*

Abstract

The paper presents data on obtaining valuable metal salts from the spent copper electrolyte. During its treatment, it is possible to produce copper, zinc sulfate solution, iron(III) oxide, nickel carbonate, and dilute sulfuric acid.

Keywords:

copper, solvent extraction, cementation, hydrolytic precipitation

For citation:

Complex recycling of spent copper electrolyte / A. Yu. Sokolov [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 229–233. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.041

Введение

Около 20 % меди в мире производится посредством электролиза [1]. В отличие от многих цветных металлов электрорафинирование и электроэкстракция меди возможны при наличии в растворе достаточно большого количества примесных элементов, так как осаждение меди начинается при более положительном потенциале, чем у многих металлов. Однако со временем концентрация примесей в электролите становится слишком высокой, поэтому его часть вынуждены отсекают из общего потока и выводить из производства для утилизации. При утилизации отсечных электролитов на заводах, перерабатывающих вторичное медное сырье, их зачастую подвергают нейтрализации. Например, нейтрализацию медного электролита известью проводят сначала до pH 1,5–2,0 [2]. Далее в фильтрат после отделения гипса добавляют известь до pH 8–8,5 и осаждают гипсогидрат, содержащий 11 % никеля, который предложено направлять на пиропереработку.

При выводе медного электролита на утилизацию его отсечка ведется по примеси, которая оказывает наиболее отрицательное влияние на процесс. Обычно такой примесью является железо, концентрацию которого поддерживают на уровне не более 1,5 г/л, так как с дальнейшим увеличением его содержания снижается качество катодной меди [3].

Для удаления из медного электролита железа нами ранее разработан экстракционный способ извлечения железа(III) с помощью технической ди-2-этилгексилфосфорной кислоты [4]. Однако организация извлечения только железа может снизить лишь часть объёма сернокислого раствора, выводимого на утилизацию, но не позволяет устранить проблему полностью, так как в электролите неизбежно будет проходить накопление и других примесей, включая никель и цинк. Таким образом, целью данного исследования является изучение комплексной переработки отработанного медного электролита.

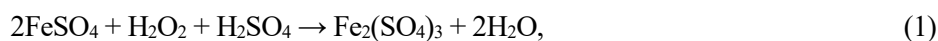
В качестве исходного раствора для переработки выступал отработанный электролит медного производства предприятия «Фосфохим», содержащий, г/л: Ni — 16,4, Cu — 4,45, Zn — 10, Fe — 2,15, H₂SO₄ — 220 и модельные растворы схожего состава.

Результаты

Как известно, в сульфатных растворах разделение цветных металлов возможно с использованием катионообменных экстрагентов в слабокислой или нейтральной средах. Вследствие чего первоначально решалась задача по удалению избыточной серной кислоты. Эффективным способом извлечения кислоты является её экстракция третичными аминами, которая ранее применялась для извлечения H₂SO₄ из никелевых и медных сульфатных растворов [5, 6]. Третичные амины (ТАА) экстрагируют серную кислоту в широком интервале концентраций, но они не могут быть использованы в чистом виде из-за высокой вязкости, поэтому применяются обычно в виде 20–40 %-х растворов. Наиболее эффективными для извлечения серной кислоты из электролита можно считать смеси 40 % ТАА в октаноне-2 и 35 % ТАА в Escaid 110, при экстракции которыми степень извлечения кислоты составила более 90 % за три ступени при соотношении О : В = 5 : 1. При реэкстракции водой на 5 ступенях был получен реэкстракт с концентрацией серной кислоты 150 г/л.

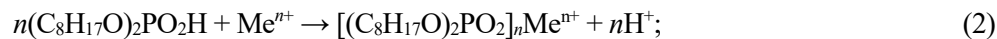
При разделении металлов после экстракции серной кислоты медь удаляли посредством её цементации с последующей переработкой цементной меди совместно со вторичным сырьем. Наиболее распространённым металлом для цементации меди является железо [7, 8]. Известно, что скорость цементации возрастает с увеличением температуры процесса, оптимальное время цементации лежит в диапазоне 0,5–1 ч при избытке железа по отношению к меди [7]. В связи с этим проведена цементация меди из сульфатного раствора при температуре 70 °С, постоянном перемешивании, соотношении Т : Ж = 1 : 50 в течение 1 ч. Степень извлечения меди из раствора составила более 99 %.

В связи с тем что в растворе после цементации меди железо находится в двухвалентном состоянии, отделение железа от цинка и никеля гидролитическим методом не представляется возможным, так как значения рН начала гидратообразования и полного осаждения металлов соответственно: Fe(II) = 7,5 и 9,7, Zn(II) = 6,4 и 8,0, а Ni(II) = 7,7 и 9,5 [9], поэтому для дальнейшего их разделения необходим перевод всего железа в трёхвалентное состояние, причём в качестве окислителя выбрана перекись водорода. Процесс окисления можно описать уравнением:



из которого очевидно, что для окисления 1 моль Fe(II) требуется 0,5 моль 30 %-го раствора H₂O₂. Экспериментально установлено, что для количественного окисления железа необходим двукратный избыток перекиси от стехиометрического при температуре, близкой к температуре кипения раствора. После количественного окисления железа до трёхвалентного состояния возможно его удаление гидролитическим способом, однако необходимость дальнейшего складирования или утилизации железистого кека и потеря цветных металлов, соосаждённых с Fe(III), приводят как к загрязнению окружающей среды, так и к снижению эффективности производства. В качестве альтернативного способа удаления железа(III) из отработанного электролита опробована его экстракция. В качестве экстрагента применялась ди-2-этилгексилфосфорная кислота (Д2ЭГФК), извлекающая как железо(III) [4], так и цинк [10]. Ранее нами было показано, что экстракцию Fe(III) раствором Д2ЭГФК целесообразно проводить при температуре 50 °С [4]. Перед экстракцией предпочтительно переводить экстрагент в солевую форму

во избежание подкисления раствора (уравнение 2). В связи с тем что основным компонентом рафината после экстракции является никель, целесообразен перевод Д2ЭГФК непосредственно в никелевую форму во избежание дальнейших операций по очистке и разделению никеля в растворе от нововведённых примесных компонентов. В результате экстракционный процесс можно записать в виде уравнения (3):



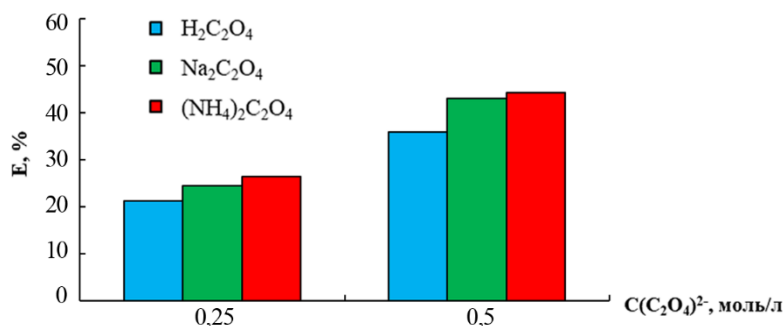
При изучении экстракции железа и цинка также происходило сравнение экстракционной способности технической и чистой Д2ЭГФК по отношению к данным металлам из раствора состава, г/л: Ni — 19,9, Zn — 9,0, Fe — 7,27, pH = 2,0. Для экстракции применялась смесь, содержащая 30 % Д2ЭГФК, 15 % октанола-1 и 55 % инертного разбавителя Escaid 100. Полученные результаты представлены в таблице. Железо и цинк практически количественно извлекаются за одну ступень при исследуемых параметрах как технической, так и чистой Д2ЭГФК. Значительный рост концентрации никеля обусловлен его переходом из органической фазы в водную в ходе экстракции (уравнение 3). Таким образом, после экстракции железа(III) и цинка Д2ЭГФК в водной фазе единственным макрокомпонентом остается никель, который после гидролитической доочистки от примесных остатков металлов целесообразнее всего выделить из раствора осаждением в виде карбоната никеля.

Экстракция железа(III) и цинка из сульфата никеля. О : В = 3:1, $\tau = 5$ мин, $t = 50$ °С

Экстрагент	C(Ме) в рафинате, г/л			E(Ме), %	
	Fe	Ni	Zn	Fe	Zn
Д2ЭГФК (ч)	0,03	36,37	0,019	99,6	99,8
Д2ЭГФК (т)	0,03	36,94	0,029	99,6	99,7

Для разделения железа и цинка на стадии реэкстракции использовалась разбавленная серная кислота. Установлено, что извлечение цинка из органической фазы серной кислотой концентрацией 0,5–1 моль/л превышает 96 %, в то время как максимальное извлечение железа составляет 1,3 %. Для снижения концентрации железа в цинковом реэкстракте рекомендуется применять серную кислоту концентрацией 0,5 моль/л, что позволит использовать ранее полученный раствор H_2SO_4 .

Для реэкстракции железа(III) из Д2ЭГФК изучались многие реагенты [11], среди которых высокую эффективность показала щавелевая кислота. Нами проведено сравнение эффективности оксалатсодержащих реагентов для реэкстракции Fe(III) из технической Д2ЭГФК (рисунок). Установлено, что извлечение Fe(III) в водную фазу увеличивается в ряду $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 < \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 < (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Несмотря на то что оксалат аммония является более эффективным реагентом, для реэкстракции рекомендуется применение оксалата натрия в связи с возможностью его регенерации и повторным использованием. Так, при добавлении к реэкстракту раствора соды происходит гидролиз железа(III) с образованием осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$, из которого после фильтрации возможно получение Fe_2O_3 . Фильтрат при этом направляют в оборот на стадию реэкстракции. Помимо этого, посредством фотохимического восстановления в оксалатном растворе нами установлена возможность получения прекурсора для синтеза электродных материалов — оксалата железа(II) [12], что позволяет также частично регенерировать реагент.



Реэкстракция Fe(III) оксалатсодержащими реагентами. $\text{C}(\text{Fe}^{3+})_0 = 13,66$ г/л, О : В = 1 : 1, $t = 50$ °С, $\tau = 5$ мин

Выводы

Разработана схема комплексной переработки отсечного медного электролита после его обезмеживания, включающий экстракцию серной кислоты, цементацию меди, окисление железа(II), совместную экстракцию железа(III) и цинка(II), последовательную реэкстракцию цинка, затем железа, а также осаждение из очищенного раствора карбоната никеля. Согласно схеме, продуктами переработки являются: регенерированная серная кислота, медный цементат, раствор сульфата цинка, чистый оксид или оксалат железа(II) и основной карбонат никеля.

Список источников

1. Elrefaey A., GuJ Y., James D., Kneen C., Crabbe I., Sienz J. An investigation of the failure mechanisms of lead anodes in copper electrowinning cells // *Engineering Failure Analysis*. 2020. Vol. 108. Article № 104273.
2. Садыков Р. Р., Шульга Е. В., Петров А. Ф., Котухов С. Б. Двухстадийная нейтрализация медно-никелевых сернокислых растворов медного завода // *Цветные металлы*. 2015. № 6. С. 54–59.
3. Набойченко С. С., Смирнов В. И. Гидрометаллургия меди. М.: Metallurgiya, 1974. 272 с.
4. Соколов А. Ю., Касиков А. Г., Багрова Е. Г. Экстракционная очистка сернокислых растворов от железа ди-2-этилгексилфосфорной кислотой // *Материалы международной конференции «Инновационные процессы комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья» (Плаксинские чтения)*. 2020. С. 270–272.
5. Пат. 2485190 РФ Способ переработки никелевого штейна / Касиков А. Г., Иванова М. А., Багрова Е. Г., Овчинников Г. А., Павлов С. Ф., Рыбин С. Г.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кол. науч. центра РАН. № 2011145852/02; заявл. 10.11.2011; опубл. 20.06.2013, Бюл. № 17.
6. Gottlieb K., Grinbaum B., Chen D., Stevens G. W. Recovery of sulfuric acid from copper tank house electrolyte bleeds // *Hydrometallurgy*. 2000. Vol. 56. pp. 293–307.
7. Klyushnikov A. M. Removal of Copper from Underspoil Water of Mines by Cementation // *Journal of Mining Science*. 2020. Vol. 56. № 1. pp. 142–148.
8. Бабенко С. А., Пинигин С. А., Тасоев Р. И. Исследование процесса цементации меди железными стружками // *Известия ТПИ*. 1976. Т. 275. С. 92–95.
9. pH осаждения гидроксидов металлов [Электронный ресурс] // Аналитическая химия. URL: <https://www.freechemistry.ru/osadok.htm> (дата обращения: 25.01.2023).
10. Pereira D. D., Rocha S. D. F., Mansur M. B. Recovery of zinc sulphate from industrial effluents by liquid-liquid extraction using D2EHPA (di-2-ethylhexyl phosphoric acid) // *Separation and Purification Technology*. 2007. Vol. 53. pp. 89–96.
11. Singh D. K., Mishra S. L., Singh H. Stripping of iron(III) from the D2EHPA + TBP extract produced during uranium recovery from phosphoric acid by oxalic acid // *Hydrometallurgy*. 2006. Vol. 81. pp. 214–218.
12. Соколов А. Ю., Касиков А. Г. Получение и идентификация оксалата железа(II) из промпродуктов и отходов медно-никелевого производства // *Сборник статей XII Международного Курнаковского совещания по физико-химическому анализу*. 2022. С. 103–104.

References

1. Elrefaey A., GuJ Y., James D., Kneen C., Crabbe I., Sienz J. An investigation of the failure mechanisms of lead anodes in copper electrowinning cells. *Engineering Failure Analysis*, 2020, Vol. 108, Article No 104273.
2. Sadykov R. R., Shul'ga E. V., Petrov A. F., Kotuhov S. B. Dvuhstadijnaja nejtralizacija medno-nikelevykh sernokislykh rastvorov mednogo zavoda [Two-stage neutralization of copper-nickel sulfate solutions of a copper plant]. *Cvetnye metally* [Non-ferrous Metals], 2015, No 6, pp. 54–59. (In Russ.).
3. Nabojchenko S. S., Smirnov V. I. Gidrometallurgija medi [Copper Hydrometallurgy]. Moscow, Metallurgija, 1974, 272 p. (In Russ.).
4. Sokolov A. Yu., Kasikov A. G., Bagrova E. G. Jekstrakcionnaja ochistka sernokislykh rastvorov ot zheleza di-2-jetilgeksilfosfornoj kislotoj [Extractive purification of iron sulfate solutions of di-2-ethylhexyl phosphoric acid]. *Materialy mezhdunarodnoj konferencii Innovacionnye processy kompleksnoj pererabotki prirodnogo i tehnogennogo mineral'nogo syr'ja (Plaksinskie chtenija)* [Proceedings of international conference “Innovative processes of complex treatment of natural and man-made mineral raw materials” (Plaksinsky Readings)], 2020, pp. 270–272. (In Russ.).
5. Pat. 2485190 RF Sposob pererabotki nikellevogo shtejna [Nickel matte processing method] / Kasikov A. G., Ivanova M. A., Bagrova E. G., Ovchinnikov G. A., Pavlov S. F., Rybin S. G.; In-t himii i tehnologii redkih jelementov i mineral'nogo syr'ja Kol. nauch. centra RAN. No 2011145852/02; zajavl. 10.11.11; opubl. 20.06.13, Bjul. No. 17. (In Russ.).

6. Gottlieb K., Grinbaum B., Chen D., Stevens G. W. Recovery of sulfuric acid from copper tank house electrolyte bleeds. *Hydrometallurgy*, 2000, Vol. 56, pp. 293–307.
7. Klyushnikov A. M. Removal of Copper from Underspoil Water of Mines by Cementation. *Journal of Mining Science*, 2020, Vol. 56, No 1, pp. 142–148.
8. Babenko S. A., Pinigin S. A., Tasoev R. I. Issledovanie processa cementacii medi zheleznyimi struzhkami [Study of the process of cementation of copper with iron shavings]. *Izvestija TPI* [Bulletin of the TPU], 1976, Vol. 275, pp. 92–95. (In Russ.).
9. pH osazhdenija gidroksidov metallov [pH precipitation of metal hydroxides. Analiticheskaja himija. Available at: <https://www.freechemistry.ru/osadok.htm> (accessed 25.01.2023).
10. Pereira D. D., Rocha S. D. F., Mansur M. B. Recovery of zinc sulphate from industrial effluents by liquid-liquid extraction using D2EHPA (di-2-ethylhexyl phosphoric acid). *Separation and Purification Technology*, 2007, Vol. 53, pp. 89–96.
11. Singh D. K., Mishra S. L., Singh H. Stripping of iron(III) from the D2EHPA + TBP extract produced during uranium recovery from phosphoric acid by oxalic acid. *Hydrometallurgy*, 2006, Vol. 81, pp. 214–218.
12. Sokolov A. Yu., Kasikov A. G. Poluchenie i identifikacija oksalata zheleza(II) iz promproduktov i othodov medno-nikelevogo proizvodstva [Synthesis and identification of iron(II) oxalate from intermediate products and wastes of copper-nickel production]. *Sbornik statej XII Mezhdunarodnogo Kurnakovskogo soveshhanija po fiziko-himicheskomu analizu* [Abstracts of the XII. International Kurnakov Conference in Physical and Chemical Analysis], 2022, pp. 103–104. (In Russ.).

Информация об авторах

А. Ю. Соколов — аспирант;

Е. А. Щелокова — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;

К. А. Воронцов — главный технолог;

А. Г. Касиков — кандидат химических наук, заведующий лабораторией.

Information about the authors

A. Yu. Sokolov — PhD Student;

E. A. Shchelokova — PhD (Technic), senior researcher;

K. A. Vorontsov — chief technologist;

A. G. Kasikov — PhD (Chemistry), head of laboratory.

Статья поступила в редакцию 31.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 31.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.