

Студенты гр. 104115, Иванченко В.А., Федоров А.Н.
 Научный руководитель – Проворова И.Б.
 Белорусский национальный технический университет
 г. Минск

В республике Беларусь на предприятиях нефтехимии ежегодно скапливается порядка 150 тонн отработанных медьсодержащих катализаторов: НТК-4 (54% CuO; 11% ZnO; 21% Al₂O₃), КСО (45% CuO; 30% ZnO; 25% Al₂O₃), МЦА-1 (64% CuO; 33% ZnO; 3% Al₂O₃), СНМ-У (62% CuO; 33% ZnO; 3,5% Al₂O₃). Эти катализаторы могут являться сырьем для получения меди.

Для переработки отработанных катализаторов существует способ извлечения меди из медьсодержащих отходов, включающий выщелачивание серной кислотой при подогреве, нейтрализацию полученного раствора до pH = 2,5÷3,0 и обработку металлическим цинком для высаживания меди. После отделения полученной меди остальную медь удаляют на второй стадии путем высаживания на металлическом цинке в отсутствие кислорода.

Применение данного способа в полном объеме является нецелесообразным, так как металлический цинк используется для высаживания меди только из разбавленных растворов.

Кроме того, существует способ извлечения меди из медьсодержащих отходов, включающий обработку исходного сырья серной кислотой в присутствии азотной кислоты и цементацию меди из раствора. Обработку сырья ведут 15 - 25% серной кислотой в присутствии 30 - 45% азотной кислоты при соотношении HNO₃ : H₂SO₄ = 1 : 8÷12 и при температуре 85 - 95 °С. После чего вводят 0,5% раствор полиакриламида, выдерживают в течение 5 - 6 часов, полученную суспензию отделяют от осадка и проводят электрохимическую экстракцию меди из полученного раствора при анодной плотности тока не выше 450 А/м² и температуре 30 - 60 °С до получения концентрации меди в растворе ниже 5 г/л.

Недостатком этого метода является необходимость использования смеси кислот и раствора полиакриламида. Кроме того, предлагаемый метод не дает рекомендаций по производству порошковой меди.

Целью исследования является упрощение процесса выщелачивания Cu из отработанных катализаторов, определение параметров её осаждения и разработка технологии получения порошковой меди с различной дисперсностью частиц.

Процесс извлечения меди, включает выщелачивание исходного сырья раствором серной кислоты при комнатной температуре и электролитическое осаждение, которое ведется при плотности тока, определяемой в зависимости от требуемой дисперсности порошка меди.

Отработанный катализатор (ОК) без предварительной подготовки подается на выщелачивание 10 - 15% серной кислотой. Подача серной кислоты осуществляется только на первом цикле обработки. Вторая и последующая порции ОК обрабатываются оборотной кислотой, образующейся после электролиза раствора CuSO₄. ОК могут содержать нерастворимые в кислоте компоненты, выпадающие в осадок, которые могут содержать некоторое количество CuO, в связи с чем осадок может быть подвергнут повторному выщелачиванию. После декантации раствор CuSO₄ подается на электролиз. В связи с большим значением электродного потенциала у меди на катоде происходит выделение Cu, а остальные компоненты катализатора остаются в растворе до конечной концентрации Cu 0,3 - 0,5 г/л. О завершении осаждения меди можно судить по обесцвечиванию раствора. Образующуюся в результате электролиза H₂SO₄ направляют на позицию выщелачивания, а Cu - на промывку.

Установлено, что в зависимости от плотности тока на катоде может выделяться плотный осадок меди или порошковая медь, которая осыпается с катода и оседает на дне ванны. При этом, чем меньше плотность тока, тем мельче порошок.

В таблице 1 приведены размеры частиц основной фракции порошка меди, получаемой при различной плотности тока.

Таблица 1 – Размеры частиц основной фракции порошка меди, получаемой при различной плотности тока.

Плотность тока, А/м ²	250 - 600	600 - 900	900 - 1200	1200 - 1800	1800 - 2400
Размер частиц основной фракции, мкм	плотное покрытие	0,5 - 3	1 - 5	2 - 6	3 - 10

Проверку эффективности разработанной технологии осуществляли на отработанном медно-цинковом катализаторе СНМ-У, для чего 800 г ОК обрабатывали 10% раствором серной кислоты в соотношении масс твердого к жидкому 1:7,5 в течение суток. После декантации получали раствор объемом 5,6 л с содержанием 54 г/л меди и 26,7 г/л цинка. Электролиз проводили при анодной плотности тока 360 А/м² до содержания в растворе 0,3 г/л меди. Концентрация цинка в электролите после электролиза с учётом испарения составила 35,4 г/л.

Цинк можно осадить электролизом на алюминиевом катоде после двух-трех циклов выщелачивания или выделить в осадок добавлением в раствор щелочи до достижения $\text{pH} = 7\div 8$, с последующей прокалкой Zn(OH)_2 до ZnO .

Осадок гидроксида цинка после промывки на фильтре и прокалки можно использовать в качестве пигмента для красок.

В оставшийся после декантации осадок добавляли 10% раствор H_2SO_4 в количестве 4,6 л и выдерживали в течение суток. Раствор, содержащий 6,9 г/л меди и 0,3 г/л цинка, расходовали на выщелачивание следующей порции ОК. Выход меди из ОК составил 91%, а цинка - 93%.

Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие выводы:

- для переработки отработанных медьсодержащих катализаторов возможно использование технологии, включающей выщелачивание и осаждение меди методом электролиза, степень извлечения меди составляет более 90%.