

7. Асаулова Т.А. Разработка хемосорбционных материалов на основе целлюлозы и поликапроамида для улавливания фтористого водорода : Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Одесса, 1988. — 17 с.
8. Роговин З.А. Химия целлюлозы. — М. : Химия, 1972. — 519 с.
9. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. — М. : Химия, 1970. — Кн. 2. — 824 с.
10. Папков С.П. Полимерные волокнистые материалы. — М. : Химия, 1986. — 220 с.
11. ГОСТ 12.4.159-90. Средства индивидуальной защиты органов дыхания фильтрующие. Методы определения времени защитного действия фильтрующе-поглощающих коробок по газообразным веществам. — Введ. 01.01.91 взамен ГОСТ 12.4.159-75, ГОСТ 10185-62.
12. ГОСТ 12.1.005-88. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. — Введ. 01.01.89.
13. ТУ В 33.1-01530125.015:2007 «Полотно голкопробивне сорбційно-фільтруюче СФМ-ОП».
14. ТУ В 33.1-01530125.016:2007 «Полотно голкопробивне сорбційно-фільтруюче СФМ-ОП».

Поступила в редакцию 16.06.09

## The Production of Nonwoven Needle-Punched Sorption and Filtering Materials from Ion Exchange Fibrous Wastes

*Ennan A.A., Asaulova T.A., Baidenko V.I.*

*Physicochemical Institute of Environment and Human Protection  
of Ministry of Education and Science and NAS of Ukraine, Odessa*

The results of textile processing ion-exchange fibers wastes and gas-filter elements (PGE) of the needle-punched fabric sorption-filtering materials (SFNM-O) of the respirator function are presented. On the basis of the obtained data of physical and mechanical and physical and chemical properties of prototypes and in accordance with the requirements for respirator function sorption-filtering materials (SFM) the SFNM-O experimental-industrial set is produced. Respirators «Snezhok GP-V» equipped by SFNM-O material PGE are implemented in electrolysis section.

**Key words:** ion-exchange fibers and materials wastes, nonwoven needle-punched materials, static exchange capacity, gas-filter element.

Received June 16, 2009

УДК 669.628.314.2

## Извлечение цветных металлов из шлама гальванического производства

*Клищенко Р.Е., Косоруков А.А.,  
Чеботарева Р.Д., Гончарук В.В.*

*Институт коллоидной химии и химии воды НАН Украины, Киев*

Исследованы химический и фазово-дисперсный составы шлама гальванического производства предприятия электронной промышленности. Показано, что основными его компонентами являются соединения меди и железа, аналогичные природным минералам атакамиту и акаганеиту. Благодаря высокому содержанию соединений меди предложено проводить предварительное извлечение ее из шлама выщелачиванием растворами минеральных кислот или аммиака.

**Ключевые слова:** шлам гальванического производства, цветные металлы, кислотное выщелачивание.

Досліджено хімічний та фазово-дисперсний склад шламу гальванічного виробництва підприємства електронної промисловості. Показано, що основними його компонентами є сполуки міді та заліза, які схожі на природні мінерали атакаміт та акаганейт. Завдяки високому вмісту сполук міді запропоновано проводити попереднє вилучення вилуженням її з шламу розчинами мінеральних кислот чи аміаку.

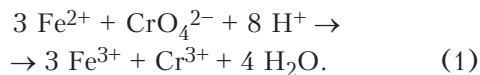
**Ключові слова:** шлам гальванічного виробництва, кольорові метали, кислотне вилуження.

При очистке сточных вод предприятий электронной, радио- и электротехнической промышленности образуются твердые отходы, отличительной особенностью которых является наличие большого количества меди (3–15%). Они содержат до 60 % соединений железа, около 10 % труднорастворимых соединений кремния, хрома, кальция и около 10 % органических веществ.

До недавнего времени проблему утилизации этих отходов, как и других гальванических отходов (шламов), решали наиболее простым способом — добавлением их в стройматериалы: кирпичи, бетоны, асфальты и др. [1]. Технологии спекания с разного рода связующими материалами позволяет сравнительно надежно иммобилизовать тяжелые металлы, содержащиеся в шламах, однако при воздействии сильных выщелачивающих реагентов (кислот, щелочей и др.) возможно вымывание металлов из изделий и попадание их в окружающую среду [2], что делает гальваноотходы экологически опасными продуктами. В то же время благодаря содержанию большого количества цветных металлов эти отходы могут служить сырьем для их получения, что особенно важно для государств, испытывающих дефицит в цветных металлах [3].

Многокомпонентные шламы предприятий электронной промышленности образуются при очистке смешанного стока после предварительного обезвреживания медь- и хромсодержащих вод. Кислый медьсодержащий промывной раствор нейтрализуется гидроксидами кальция или натрия до pH 8,0–8,5 и после добавления коагулянта и флокулянта осветляется в отстойнике до остаточной концентрации меди около 15 мг/л, затем подается на станцию химводоочистки, где смешивается с общим стоком.

Отдельно перед смешиванием с общим стоком обрабатывают сточные воды, содержащие шестивалентный хром, для перевода его в менее токсичные соединения трехвалентного хрома. Для восстановления хрома используется наиболее часто двухвалентное железо в виде хлоридных и сульфатных солей:



После восстановления хрома кислый раствор нейтрализуется известью и смешивается с общим стоком, pH которого корректируется так, чтобы обеспечить как можно более полное осаждение хрома и всех тяжелых металлов. Для улучшения качества очистки в сточную воду, кроме извести, добавляют коагулянты и флокулянты. Осадки, образованные при очистке хром- и медьсодержащих стоков, смешиваются с осадком от общего стока предприятия, который, кроме компонентов стоков от основного гальванического производства и осаждающих реагентов, включает еще и примеси веществ, используемых при вспомогательных операциях: травлении, нейтрализации и промывке деталей, а также моющие средства от процессов промывки исходного сырья, оборудования, помещений и др.

Твердый осадок после отстаивания дополнительно обезвреживается на ленточных или вакуумных фильтр-прессах и загружается в передвижные металлические контейнеры, где хранится продолжительное время. В результате длительного хранения происходит трансформация менее стабильных кристаллических форм соединений металлов в более стабильные, сопровождающаяся потерей воды, уменьшением свободной поверхности частиц и ухудшением растворимости шлама [4]. На предприятиях и в специальных шламохранилищах находятся большие объемы гальванических отходов. Так, только на территории г. Киева сохраняется более 1200 т гальваноотходов, значительную долю их составляют шламы предприятий электронной и радиотехнической промышленности.

Для извлечения металлов из твердого сырья применимы гидро- и электрометаллургические методы, позволяющие разделять и получать в чистом виде ценные элементы [3]. Для оптимизации процесса извлечения металлов из шлама — выбора наиболее эффективного выщелачивающего реагента и условий выщелачивания — является необходимым исследование химического состава и структурных особенностей шлама.

В данной работе для изучения фазового и химического составов шлама одного из предприятий электронной промышленности г. Киева использовали методы дериватографии, рентгенофазовый и атомно-абсорбционный. Термогра-

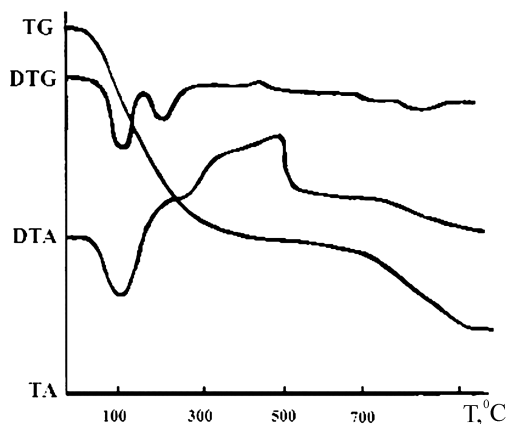


Рис.1. Дериватограмма исходного шлама: TG – интегральная кривая потери массы; DTG – дифференциальная кривая потери массы; DTA – дифференциальная кривая тепловых эффектов.

виметрический анализ образцов осуществляли на дериватографе Q-1500 D, рентгеноструктурные исследования – на рентгенодифрактометре ДРОН-2,0 с фильтрованным кобальтовым излучением.

Шлам представляет собой твердое вещество темно-коричневого цвета без запаха с размером частиц 0,1–5,0 мкм. Его состав отличается большой неоднородностью, поэтому для исследований был приготовлен усредненный образец, полученный смешением 5 проб, отобранных из разных контейнеров. Влагосодержание воздушно-сухого шлама составляет 17–20 %, концентрация органических веществ около 10 %. Водная вытяжка из шлама имеет нейтральный pH.

Элементный состав шлама, проанализированный атомно-абсорбционным методом после его растворения в 40 %-й серной кислоте (% от массы высушенного при 105 °C продукта): Fe – 45; Cu – 9,8; Ni – 1,2; Zn – 2,4; Al – 4,2; Cr – 2,8; Ca – 8,2; Mg – 3,1; Cl – 3,1;  $SO_4^{2-}$  – 4,8;  $PO_4^{3-}$  – 2,4. В виде микропримесей присутствуют, мг/кг: свинец – 900; кобальт – 400; кадмий – 300; барий – 90; ванадий – 2; вольфрам – 3. Масса нерастворимого остатка составляет около 8 %.

По данным рентгенофазового анализа, основная доля нерастворимой фракции шлама представляет собой кварц. Идентификация межплоскостных расстояний при рентгенофазовом анализе исходных образцов шлама позволила определить в них две основные фазы: акаганеит ( $\beta$ -FeOОН) и атакамитоподобные кристаллические фазы гидроксохлорида меди [5]. Сравнение величин интенсивностей сигналов дифракционных линий и межплоскостных расстояний наблюдаемых дифракционных полос исследованного образца позволяют утверждать,

что эти образцы и образцы из [6, 7] имеют сходный химический состав.

Дифракционные отражения, относящиеся к  $\beta$ -FeOОН, сильно уширены и смещены в область малых углов, что связано с плохой окристаллизованностью этой фазы и, возможно, присутствием в ней ионов хлора [7]. Дифракционные отражения, относящиеся к гидроксохлориду меди, достаточно интенсивные и относительно узкие, что повышает надежность их идентификации. Правильность отнесения этих полос к атакамиту подтверждается данными химического анализа образцов, а также условиями их получения в процессе очистки сточных вод. При нейтрализации хлорида меди известью происходит образование промежуточных соединений – основных солей меди переменного состава, в результате старения которых образуется гидроксид меди [4, 8]. Идентификация фаз остальных компонентов с достаточным уровнем надежности практически невозможна в связи с их низкой концентрацией в шламе.

На дериватограммах образцов (рис.1) наблюдаются два эндоэффекта, максимумы которых соответствуют 153 и 263 °C, и широкий экзотермический эффект при 300–500 °C. Начало эндотермического эффекта соответствует 80 °C и может быть связано с потерей воды, адсорбированной гидроксидом железа, полная дегидратация которого происходит в области температур 153–263 °C. Экзотермическая реакция, наблюдающаяся при 300–500 °C, может быть, по-видимому, обусловлена двумя факторами: кристаллизацией  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из продуктов дегидратации  $\beta$ -FeOОН; окислением органических соединений, присутствующих в шламе.

В области температур 300–500 °C наблюдается термическое разложение гидроксохлорида меди, сопровождающееся двумя эндоэффектами [5, 9, 10]. Однако тепловой эффект происходящих в этом же диапазоне температур указанных выше экзотермических процессов превосходит, по-видимому, эндоэффекты разложения оксихлорида. В то же время наблюдаемая на кривой TG значительная потеря массы в области температур 600–920 °C характерна для термического разложения атакамита, что в [11] объясняется возгонкой CuCl, образующимся при разложении Cu(OH)<sub>3</sub>Cl.

Таким образом, в результате физико-химических исследований состава и структуры образцов установлено, что основными компонентами шлама являются соединения железа и меди, аналогичные по структурным характеристикам природным минералам акаганеиту  $\beta$ -FeOОН и атакамиту Cu<sub>2</sub>Cl(OH)<sub>3</sub>, что позволяет на основа-

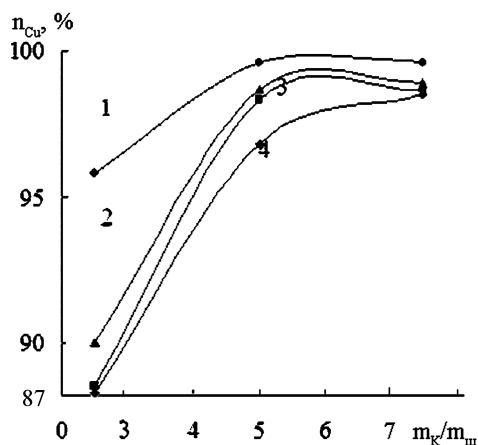


Рис. 2. Зависимость степени выщелачивания меди ( $n_{Cu}$ ) из шлама растворами аммиака (1), азотной (2), соляной (3) и серной (4) кислот от соотношения массовых концентраций растворов кислот ( $m_K$ ) и шлама ( $m_{\text{Ш}}$ ).

нии известных свойств этих соединений разработать технологию утилизации гальваношлама с предварительным извлечением из него меди. Для этого целесообразно использовать гидрометаллургические приемы, заключающиеся в селективном выщелачивании меди с последующим электроосаждением ее в чистом виде. Обедненный по меди шлам, состоящий в основном из соединений железа, пригоден в качестве сырья для черной металлургии [12] или для производства пигментов [13].

Минерал атакамит хорошо растворяется в водных растворах минеральных и некоторых органических кислот, в  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{KCN}$  [6, 14]. Выбор растворителя в данной работе осуществляли, исходя из условия последующего извлечения меди из выщелачивающего раствора методом электроэкстракции, учитывая при этом негативное влияние больших концентраций же-

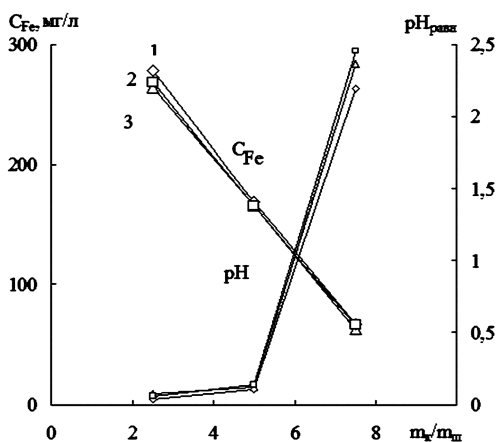


Рис. 3. Зависимость концентрации железа ( $C_{Fe}$ ) и равновесных значений pH в растворах азотной (1), соляной (2) и серной (3) кислот от соотношения массовых концентраций растворов кислот ( $m_K$ ) и шлама ( $m_{\text{Ш}}$ ).

леза на полноту и производительность процесса электроосаждения меди [14].

Аквакомплексы железа значительно прочнее аммиачных, поэтому соединения железа практически не растворяются в водных растворах аммиака. В то же время аммиак образует прочные комплексы с медью, что позволяет, используя аммиачные водные растворы, осуществлять селективное извлечение меди из комплексного сырья.

Минеральные кислоты являются универсальными растворителями для основных солей меди и железа. Они могут быть использованы и для селективного извлечения меди благодаря значительному различию pH растворения основных солей железа и меди.

В данной работе с целью выбора выщелачивающего реагента, отвечающего всем перечисленным выше условиям, были использованы растворы аммиака, а также серной, соляной и азотной кислот. Концентрации реагентов составляли 1 г-экв/л. Как видно из рис. 2, степень извлечения меди всеми растворителями растет при увеличении избытка реагента по отношению к массе шлама и достигает 100 % при обработке шлама раствором аммиака при массовом соотношении растворителя и шлама 5 : 1. В этих же условиях на 96–99 % происходит выщелачивание соединений меди растворами кислот. При этом по степени выщелачивания азотная и соляная кислоты превосходят серную, однако они не могут быть использованы для последующей электроэкстракции меди, поскольку в азотной кислоте хорошо растворяется металлическая медь, а в соляной кислоте растворяется свинцовый анод, наиболее распространенный в процессах электроосаждения меди.

Незначительное возрастание степени извлечения меди при увеличении массовой доли кислоты в реакционной смеси сопровождается резким падением pH равновесного раствора, что влечет за собой повышение растворимости соединений железа (рис. 3). Изменяя массовые доли растворителя и шлама, можно регулировать pH равновесного раствора таким образом, чтобы избежать значительного растворения железа. При соотношении масс растворителя и шлама  $m_p : m_{\text{Ш}} = 5 : 1$  показатель pH равновесных растворов кислот близок к 1,4, концентрация железа не превышает 20 мг/л.

### Выводы

Проведено исследование химического и фазового составов шлама гальванического производства предприятия электронной промышленности, которое показало, что основными составляющими шлама являются соединения, подобные природным минералам атакамиту и акага-

неиту, а наиболее значительную долю массы шлама составляют железо (45 %) и медь (около 10 %). Исходя из данных о фазовом составе шлама, сделан выбор выщелачивающего реагента и определены оптимальные условия выщелачивания. Показано, что при массовом соотношении раствора и твердого шлама равном 5 степень выщелачивания меди растворами кислот составляет 96–99 %, а незначительная концентрация железа не должна препятствовать использованию равновесного выщелачивающего раствора для электроэкстракции меди.

### Список литературы

1. Пальгунов П.П., Сумароков М.В. Утилизация промышленных отходов. — М.: Стройиздат, 1990. — 352 с.
2. Bobrowski A. // Environ. Sci. Technol. — 1997. — Vol. 31, № 3. — P. 745–749.
3. Куприянов П.Ю. Производство тяжелых цветных металлов из лома и отходов. — Харьков: Основа, 1992. — 399 с.
4. Чалый В.П. Гидроокиси металлов. — Киев: Наук. думка, 1972. — 210 с.
5. Витовская И.И. Новые данные по минералогии зоны окисления месторождения Акчптыл в центральном Казахстане // Кора выветривания. — М., 1960. — Вып. 3. — С. 74–116.
6. Pat. 4326854 Germany, IC<sup>5</sup> C 23 G 1/36. Verfahren zur Regenerierung einer Metallionen und Schwetelsaure enthaltende wassrigen Losung sowie Vorrichtung. — Publ. 16.02.95.
7. Mackay A.L. // Mi. mag. — 1960. — Vol. 32. — P. 545–557.
8. Тихонов А.С., Витченко Н.К., Талалаева О.Д., Яшкова Т.И. // Журн. неорганической химии. — 1957. — Т. 2, № 9. — С. 243–246.
9. Герман Л.Д. Некоторые минералы зоны окисления Блявинского месторождения // Кора выветривания. — М., 1960. — Вып. 3. — С. 117–135.
10. Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. — М.: Госгеолтехиздат, 1957. — 867 с.
11. Термический анализ минералов и горных пород. — Л.: Недра, 1974. — 399 с.
12. Galvanikschlam-Verwertung-USA and Deutschland // Galvanotechnik. — 1994. — Bd. 85, № 5. — S. 1621–1628.
13. Evances in metal recovery / Klos Klaus-Peter // SOR/FIN 91: PROC. 78th AESF Annu. Techn. Cont., Toronto, Yune 24–27, 1991. — Orlando (Fla), 1991. — P. 919–925.
14. Walter-Levy L., Goreand M. // Bulletin de la Societe chimique de France. — 1969. — № 8. — P. 2623–2634.

Поступила в редакцию 15.12.08

## Non-Ferrous Metals Extraction from Galvanic Manufacture Sludge

**Klishchenko R. Ye., Kosorukov A. A.,  
Chebotareva R. D., Goncharuk V. V.**

*The Institute of Colloid Chemistry  
and Water Chemistry of NASU, Kiev*

The chemical and phase-disperse structures of the electronic industry manufacture sludge are investigated. It is displayed that the sludge basic components are compounds of copper and iron similar to natural minerals atacamit and acaganeit. It is proposed to extract copper from galvanic sludge solutions of mineral acids or ammonia due to the high copper content in sludge.

**Key words:** galvanic manufacture sludge, nonferrous metals, acid leaching.

Received December 15, 2008