

## РАЗДЕЛЕНИЕ ИОНОВ МЕДИ И ЦИНКА В КИСЛЫХ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРАХ

*В. В. Даценко**Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет, г. Харьков*

Разработан способ регенерации отработанных травильных растворов  $\alpha$ -латуней. Способ включает разделения ионов меди и цинка в кислых сульфатных растворах методом кристаллизации. Показано, что наиболее полное разделение ионов меди и цинка достигается при высаливании только сульфатной кислотой  $H_2SO_4$ .

*Ключевые слова:* ионы меди, ионы цинка, регенерация, кристаллизация.

**Введение.** В процессе травления изделий из латуней в травильном растворе накапливаются соли меди и цинка. На практике для размерного травления используют хлоридные травильные растворы; для электрохимического травления – сульфатные травильные растворы. Когда критические концентрации в травильном растворе составляют, г/л:  $C_{Zn^{2+}} = 30-40$ ,  $C_{Cu^{2+}} = 10-15$ , скорость травления латуней значительно замедляется. Поэтому отработанные травильные растворы обычно сбрасываются в промышленную канализацию, что приводит к потере большого количества цветных металлов и загрязнению окружающей среды. По данным экологических служб сброс меди и цинка с отработанными травильными растворами превышает предельно допустимые санитарные нормы в 8-10 раз, а в отдельных случаях в 40-50 раз [1]. Практика показала целесообразность проведения технологических операций, которые предполагают возвращение ценных компонентов производства или их утилизацию в виде вторичных товарных продуктов. Поэтому разработка эффективных экономичных и малоотходных способов регенерации травильных растворов, а так же извлечение из них металлов остается актуальной и в настоящее время. Разработанные и действующие в настоящее время технологические процессы регенерации травильных растворов после травления медных сплавов не являются надежными и имеют существенные недостатки. В литературе известны основные способы регенерации травильных растворов [2]: вытеснение металлов (цементация); осаждение; электролиз; кристаллизация при различных условиях: высаливание, криоосаждение. Применение этих способов в производственных условиях бесперспективно и нерентабельно. Цементация требует большого расхода более активного металла и затрат для обработки образовавшегося после контактного выделения шлама или раствора [3]. Метод регенерации осаждением очень трудоемкий и требует больших производственных помещений. Регенерация электролизом имеет достаточно высокие показатели по извлечению меди (90-92%), но извлечение цинка этим методом невозможно. Кроме того метод электролиза требует сложного технологического оборудования и больших затрат электричества [2, 4].

Наиболее эффективным и перспективным является метод кристаллизации. Данный метод прост в исполнении, не требует сложного технологического оборудования. Кристаллизацию можно проводить выпариванием, охлаждением раствора, высаливанием, осаждением или экстракцией. В работе [2] рассмотрена регенерация травильных растворов латуней кристаллизацией, она основана на ограниченной растворимости сульфатов меди и цинка в водном растворе сульфатной кислоты. Если путем выпаривания увеличить концентрацию солей меди и цинка в растворе, то по достижении некоторой критической величины концентрации начинается кристаллизация. В работе [5, 6] рассмотрен способ кристаллизации высаливанием, который заключается в добавлении к раствору вещества, понижающего растворимость выделяемой соли, что вызывает пересыщение раствора и его кристаллизацию. Вещества, добавляемые в раствор, обычно имеют одинаковый ион с кристаллизующей солью.

Введение органических растворителей в водные растворы неорганических солей [7] увеличивает эффективность процесса кристаллизации, обеспечивая высокую степень извлечения соли из раствора и возможность получения продукта в чистом виде. Недостатком этого способа является сравнительно высокая стоимость органических растворителей, регенерация которых требует проведения дополнительных операций (например, ректификации и дистилляции) и связана с некоторой потерей реагента.

Цель работы заключается в разработке способа регенерации отработанного раствора электрохимического травления  $\alpha$ -латуни. В связи с этим были определены задачи исследования, которые заключались в изучении процесса регенерации кристаллизацией отработанного травильного раствора  $\alpha$ -латуни и оптимизации параметров всех его стадий.

**Экспериментальная часть и анализ результатов.** Контроль содержания ионов меди и цинка в растворе после регенерации проводили на атомно-абсорбционном спектрофотометре «Сатурн» при длине волны  $\lambda = 328,1$  нм; щель = 0,1 нм;  $J = 10$  мА.

Рентгенофазовый анализ образца осадка, полученного в результате кристаллизации, выполнен на порошковом дифрактометре Siemens D500 в медном излучении с графитовым монохроматором. Полнопрофильная дифрактограмма измерена с шагом 0,02° и временем накопления 60 секунд. Для учета инст-

рументальної функції профіля використовувалась рентгенограма гексаборида лантана, отримана в ідентичних умовах, що необхідно для розрахунку мікроструктурних характеристик уточнюваних фаз (середній розмір кристалітів і наявність мікродформаций). Первинний пошук фаз виконаний по картоці PDF-1 [8], після чого проводився розрахунок рентгенограм по методу Ритвельда з використанням програми FullProf. Окончателна ідентифікація фаз здійснювалась шляхом порівняння теоретично розрахованих рентгенограм на основі структурних даних і наступними розрахунками по методу Ритвельда.

Морфологічні особливості осаду вивчені по методу електронно-зондового мікроаналізу (EPMA) на скануючому електронному мікроскопі JSM-6390 LV з системою рентгеновського мікроаналізу INCA [9, 10]. Відхилення в визначенні масових часток елементів становили 1,5-8,5 %. Збільшення поверхності зразків знаходилося в межах 100-2000.

Предлагаемый способ регенерации кристаллизацией отработанного травильного раствора латуни обеспечивает снижение концентрации ионов меди в травильном растворе и преобладающее выпадение соединений меди в осадок, что позволяет на следующей стадии электрохимически выделить из раствора цинк и остаточное количество меди до норм технологического процесса и вернуть сульфатсодержащий раствор в технологический цикл процесса электрохимического травления α-латуни.

Известно, что растворимость медного купороса меньше растворимости цинкового купороса в интервале температур 0-80 °С (табл. 1) [11]. При этом с понижением температуры уменьшается и растворимость этих солей в растворе. Следовательно, при охлаждении насыщенного раствора будет протекать кристаллизация меди (II) сульфата.

Таблица 1

Зависимость растворимости соединений меди и цинка от температуры

Вещество	Растворимость на 100 г раствора при температуре						
	0 °С	10 °С	20 °С	30 °С	40 °С	60 °С	80 °С
CuSO <sub>4</sub>	14,3	17,4	20,0	24,4	28,7	39,5	55,5
ZnSO <sub>4</sub>	41,8	47,5	54,1	62,1	70,4	74,8	67,2

Растворимость медного и цинкового купоросов сильно зависит от содержания в растворе сульфатной кислоты, причем с увеличением ее концентрации растворимость солей меди и цинка уменьшается. Эти свойства солей меди и цинка были использованы для их разделения в процессе высаливания.

В ходе работы определены основные стадии способа регенерации травильного раствора латуни (рис. 1):

- разделение ионов меди и цинка в регенерируемом растворе кристаллизацией путем высаливания и охлаждения;
- разделение осадка и фильтрата;
- электрохимическое выделение цинка и остаточного количества ионов меди из фильтрата;
- возвращение в технологический процесс электрохимического травления латуни фильтрата, содержащего сульфат-ионы;
- использование на производстве в качестве медного купороса осадка, содержащего ионы меди с небольшой примесью ионов цинка.

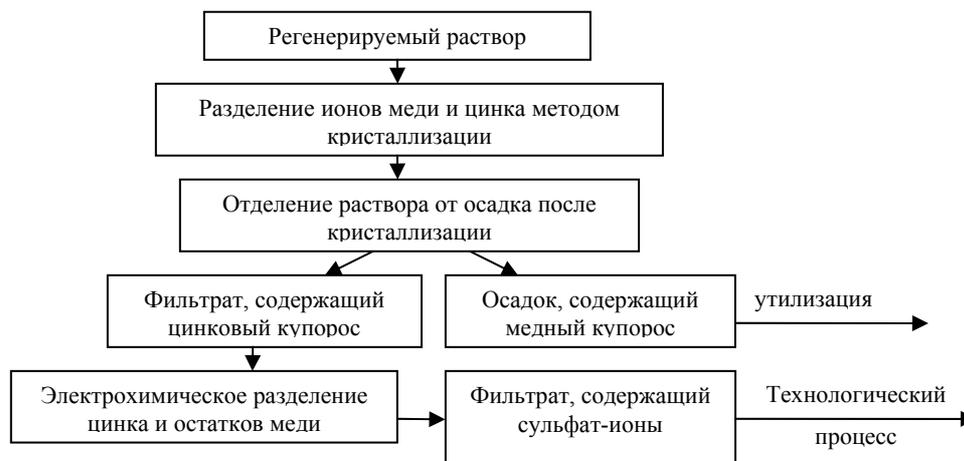


Рис. 1. Схема разделения меди и цинка методом кристаллизации

Для регенерации отработанных травильных растворов выбран метод кристаллизации, основанный на высаливании соединений меди сульфатной кислотой и натрий сульфатом с одновременным охлажде-

нием раствора. Общая концентрация вводимых сульфат-ионов в высаливающийся раствор не превышала 288 г/л. Кристаллизацию проводили в модельных растворах с концентрацией ионов меди и цинка, соответственно, г/л:  $C_{Zn^{2+}} = 67,2-77,0$ ;  $C_{Cu^{2+}} = 25,8-25,85$ . Согласно первоначальным экспериментальным данным (табл. 2, эксперимент I) более полное разделение ионов меди и цинка наблюдается при совместном добавлении сульфатной кислоты и натрия сульфата при трехкратном превышении концентрации сульфатной кислоты над сульфатом натрия (опыт 3). Усиление высаливания сульфата меди достигали путем охлаждения регенерируемого раствора до температуры  $+5,0^{\circ}C$  в течение 5 суток.

Для определения оптимального соотношения количеств натрия сульфата и сульфатной кислоты в высаливающем растворе на стадии кристаллизации проведен эксперимент II (табл. 2). Из его результатов видно, что 5-кратное снижение концентрации меди в фильтрате при постоянной концентрации ионов цинка наблюдается при всех соотношениях  $Na_2SO_4:H_2SO_4 = 1:4$  (и более). Однако только в случае опыта 6 концентрация ионов меди в осадке достаточно высока.

Таблица 2

Результаты проведения регенерации отработанных травильных растворов методом кристаллизации при добавлении раствора с избытком сульфат-ионов

№ опыта	Соотношение добавляемых реагентов $Na_2SO_4 : H_2SO_4$		Концентрации ионов металлов, г/л			
			в фильтрате		в осадке	
	$Na_2SO_4$	$H_2SO_4$	$Cu^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Cu^{2+}$	$Zn^{2+}$
Эксперимент I						
Высаливание модельного раствора с концентрацией ионов $Cu^{2+}$ и $Zn^{2+}$ , г/л: 25,8; 67,2						
1	1	1	5,7	31,0	14,29	28,5
2	1	2	5,7	40,5	11,43	20,5
3	1	3	5,7	48,0	13,57	12,1
4	2	1	7,1	21,4	15,71	31,5
Эксперимент II						
Высаливание модельного раствора с концентрацией ионов $Cu^{2+}$ и $Zn^{2+}$ , г/л: 25,85; 77,0						
1	1	-	Полное высаливание при отсутствии фильтрата			
2	1	4,0	15,85	75,0	10,0	4,0
3	1	4,3	13,75	73,5	11,25	3,5
4	1	4,5	14,15	70,0	11,65	3,5
5	1	4,7	15,00	75,0	11,25	3,5
6	-	1	13,35	74,0	25,85	12,5
Эксперимент III						
Высаливание модельного раствора с концентрацией ионов $Cu^{2+}$ и $Zn^{2+}$ , г/л: 27,7; 76,0						
1	-	1	14,6	76,0	26,6	9,5

Для получения подтверждения и более детального изучения опыта 6 проведен аналогичный эксперимент при других начальных концентрациях ионов  $Cu^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  (эксперимент III, табл. 2). Контроль содержания разделяемых высаливанием компонентов проводили по материальному балансу компонентов, распределяющихся в жидких и твердых фазах, по формуле

$$V_{исх} \cdot C_{исх} = V_{ф} \cdot C_{ф} + m_{ос},$$

где

$V_{исх}$  – объем исходного раствора, л;

$C_{исх}$  – концентрация компонента (Cu или Zn) в исходном растворе, г/л;

$V_{ф}$  – объем фильтрата после кристаллизации, л;

$C_{ф}$  – концентрация компонента (Cu или Zn) в фильтрате после кристаллизации, г/л;

$m_{ос}$  – содержание компонента (Cu или Zn) в осадке после кристаллизации, г.

Согласно материальному балансу расхождения в содержании меди не превышали 2-12%, цинка – 0,1-10%. Фильтрат, полученный после отделения осадка, подвергается электролизу, в ходе которого удаляются остаточные количества меди из фильтрата и катодно осаждают цинк. Образующийся в результате электролиза сульфатсодержащий электролит может быть вновь использован в качестве травильного раствора электрохимического травления  $\alpha$ -латуни.

Для установления состава и структуры полученного в результате кристаллизации осадка, проведены рентгенофазовый анализ и электронно-зондовый микроанализ. Результат рентгенограммы уточнен по методу Ритвельда и приведен рис. 2. Согласно результатам рентгенофазового анализа исследованный образец является неоднородным. При растирании в ступке из образца выделялась жидкость, которую

удаляли фильтровальной бумагой. Полученный таким образом порошок является довольно гидрофильным, окончательное высыхание его происходило во время съемки.

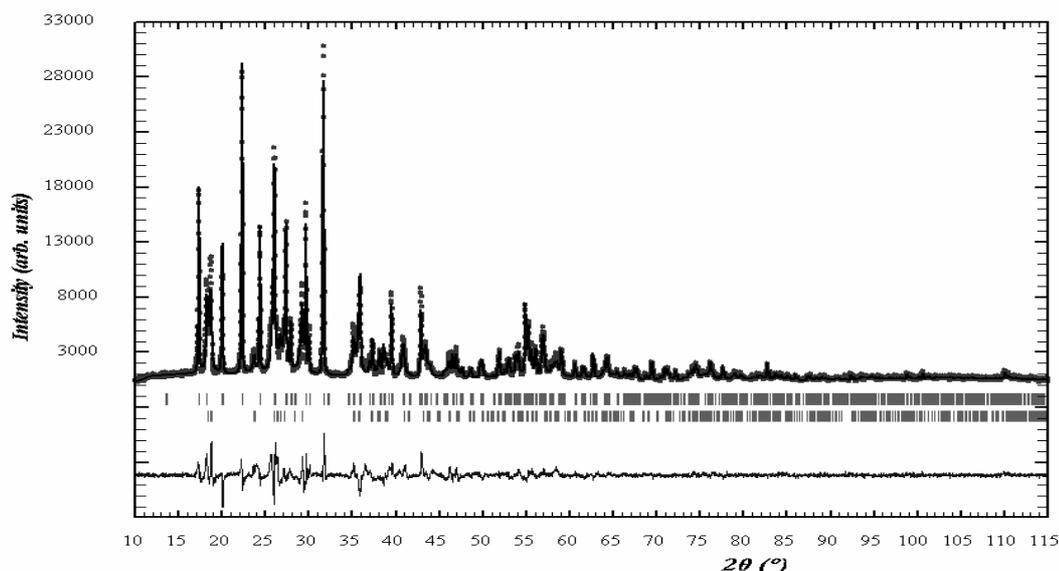


Рис. 2. Результаты уточнения рентгенограммы образца осадка (эксперимент III, табл. 2)

При этом фазовый состав образца незначительно изменялся, что было заметно по появлению слабых диффузных линий и изменению интенсивностей отражений на промежуточных рентгенограммах, которые по окончании съемки были просуммированы, затем суммарная рентгенограмма была использована для расчетов по методу Ритвельда. Основными компонентами в исходном образце являются  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (карт. 22-249, Bonattite [12]) и  $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (карт. 33-1476, Gunningite [13]). Структура этих соединений показана на рис. 3, 4.

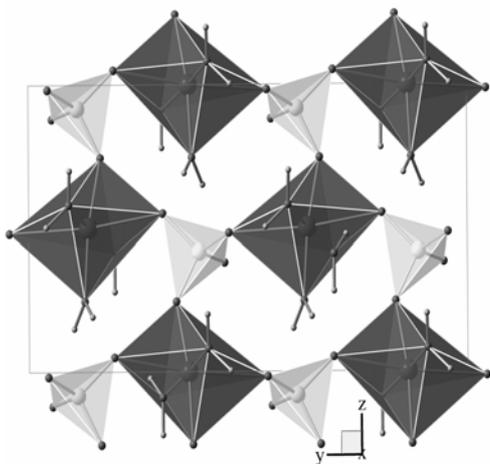


Рис. 3. Структура  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  по данным работы [12] (моноклинный, пр. гр. Сс,  $a = 5,592$ ,  $b = 13,029$ ,  $c = 7,341$  Å,  $\beta = 97,05^\circ$ )

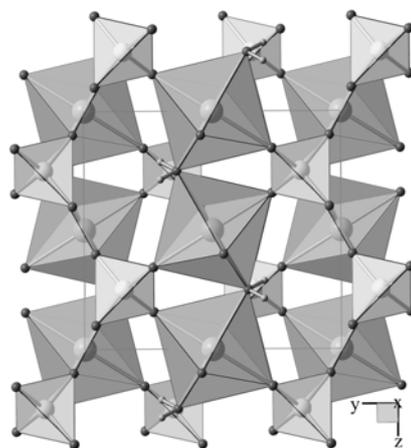


Рис. 4. Структура  $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  по данным работы [13] (моноклинный, пр. гр. Сс,  $a = 6,925$ ,  $b = 7,591$ ,  $c = 7,635$  Å,  $\beta = 118,19^\circ$ )

Содержание фаз по результатам уточнения по методу Ритвельда:  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  – 61(2) вес.%,  $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – 39(1) вес.%. Нанокристалличности этих фаз при уточнении не выявлено. Размер кристаллитов для фазы  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  превышает 500 нм, тогда как фаза  $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  характеризуется средним размером кристаллитов 108 нм и заметными микронапряжениями в решетке (0,5% деформированных ячеек). Повторная экспрессная съемка высушенного в кювете образца показала, что в результате высыхания в нем появляется заметное количество  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (карт. 21-0269, [12]). Поскольку фаза  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  не выявляет тенденций к разрушению, можно предположить, что моногидрат сульфата меди получается не из нее, а изначально содержится в растворе, находящемся в невысохшем образце.

В пересчете на содержание меди и цинка в кристаллогидратах  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : Cu – 18,24%, Zn – 14,16%. Элементный состав образца осадка согласно электронно-зондовому микроанализу составляет, %: Cu – 32,8; Zn – 5,4; O – 40,9; S – 20,9. Результаты рентгенофазового, электронно-зондового анализов и расчетные данные приведены в табл. 3.

Таблиця 3

Результати рентгенофазового і електронно-зондового аналізів зразка осаду (експеримент III, табл. 2)

Експериментальні результати				Розрахункові результати			
Рентгенофазовий аналіз		Електронно-зондовий мікроаналіз		Содержание металлов в кристаллическом состоянии вещества, %		Суммарное содержание минералов в кристаллическом и аморфном состояниях вещества, %	
Минералогический состав, %		Элементный состав, %		Cu	Zn	CuSO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	ZnSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O
CuSO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	ZnSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	Cu	Zn	Cu	Zn	CuSO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	ZnSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O
61	39	32,8	5,4	18,2	14,2	100,0	14,9

Такое расхождение результатов рентгенофазового и электронно-зондового анализов состава зразка осаду можно объяснить частичным образованием веществ в аморфном состоянии. В кристаллическом состоянии вещества превышение содержания (%) меди над цинком составляет 1,28 раз, превышение содержания (%) минерала CuSO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O над ZnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O – 1,56 раз. Электронно-зондовый микроанализ показывает суммарное содержание элементов в кристаллическом и аморфном состояниях вещества. Превышение суммарного содержания меди над цинком – 6,1 раз; превышение содержания CuSO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O над ZnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O – 6,7 раз. Таким образом, можно сделать вывод, что соединение CuSO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O первоначально осаждается в аморфном состоянии. Во времени возможна его кристаллизация. Соединение ZnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O сразу осаждается в кристаллическом состоянии.

Морфологические особенности поверхности зразка осаду (експеримент III, табл. 2) изучены на РЭМ-100У (рис. 5).

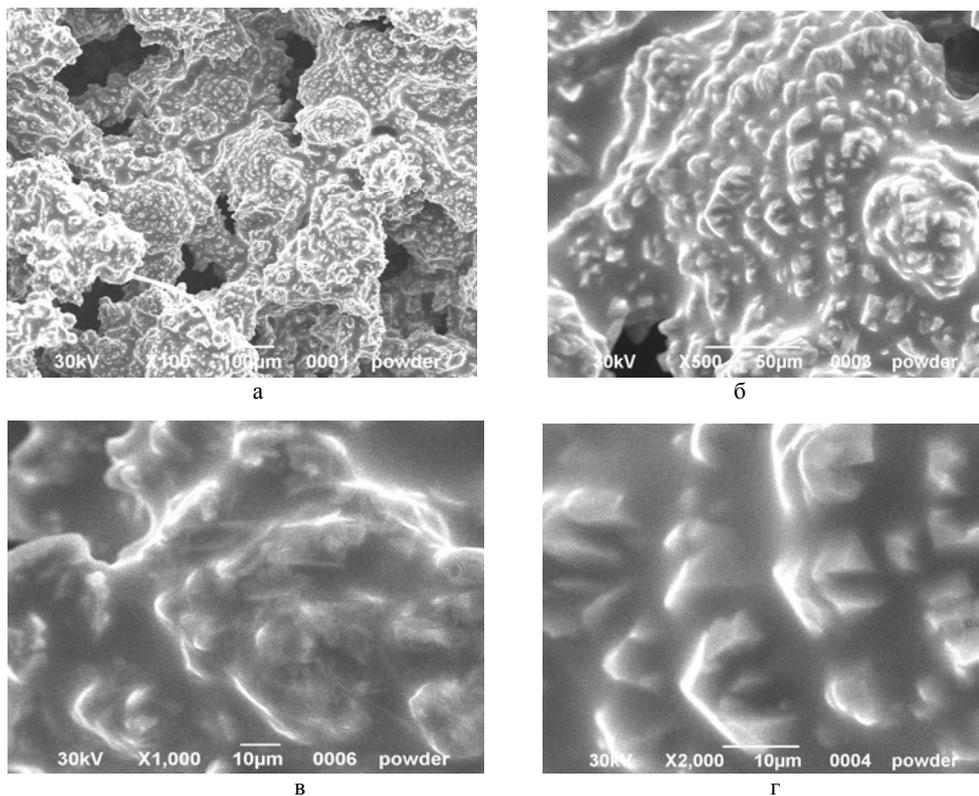


Рис. 5. Микрофотографии поверхности осаду (експеримент III, табл. 2) (увеличение в пределах 100-2000)

Как видно на микрофотографиях (рис. 5) осаду рыхлый, пористый, с пустотами. На фотографиях 5, в, г видно присутствие стеклообразного состояния вещества.

**Выводы.** В результате проведенных исследований процесса разделения ионов меди и цинка методом кристаллизации, установлено существенное влияние концентраций высаливающих компонентов раствора на полноту кристаллизации соединений меди из раствора. Оптимизация соотношений осадителей Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> может обеспечить разделение ионов меди и цинка между жидкой и твердой фазами. Наиболее полное разделение ионов меди и цинка достигается при высаливании только сульфатной кислотой H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Показано, что сульфат меди первоначально осаждается в аморфном состоянии, а сульфат цинка – в кристаллическом.

## РЕЗЮМЕ

Розроблено спосіб регенерації відпрацьованих травильних розчинів  $\alpha$ -латуней. Спосіб включає розподіл іонів міді і цинку в кислих сульфатних розчинах методом кристалізації. Показано, що якнайповніше розподіл іонів міді і цинку досягається при висолуванні тільки сульфатною кислотою  $H_2SO_4$ .

*Ключові слова:* іони міді, іони цинку, регенерація, кристалізація.

## SUMMARY

The method of regeneration of exhaust etchanting solutions for brass was developed. The method includes the division of copper and zinc ions in acid sulfate solutions by crystallization method. It was shown that the most complete division of copper and zinc ions is achieved during a salting-out process by sulfate acid  $H_2SO_4$  only.

*Keywords:* copper ions, zinc ions, regeneration, crystallization.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Вредные химические вещества. Неорганические соединения I–IV группы. Справ. изд. / Под ред. В. А. Филова. – Л.: Химия, 1989. – 592 с.
2. Гопиус А. Е. Травление латуней и методы регенерации травильных растворов / А. Е. Гопиус, Г. С. Постников. – М.: Центральный институт информации цветной металлургии, 1962. – 51 с.
3. Наумов В. И. Утилизация шламов гальванических производств. / Ю. И. Наумов, А. Л. Галкин, Т. В. Сазонтьева // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2009. – № 3. – С. 36-40.
4. Кругликов С. С. Регенерация раствора травления меди в производстве печатных плат методом мембранного электролиза / С. С. Кругликов, Д. Ю. Тураев, А. М. Бузикова // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2009. – № 1. – С. 40-48.
5. Хамский Е. В. Кристаллизация в химической промышленности / Е. В. Хамский. – М.: Химия, 1979. – 343 с.
6. Матусевич Л. Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности / Л. Н. Матусевич. – М.: Химия, 1968. – 304 с.
7. Пат. 2029790 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> C22B3/38, C22B15:00, C22B19/00. Способ разделения меди и цинка в слабокислых растворах / Смирнов В. Ф.; Буров В. И.; Чечулин В. И.; заявитель и патентообладатель Научно-производственный кооператив "Доминион". – № 5066982/02; заяв. 08.07.1992; опубл. 27.02.1995.
8. JCPDS PDF-1 File. International Committee for Diffraction Data, release 1994. PA, USA.
9. Гоулдстейн Д. Практическая растровая микроскопия / Д. Гоулдстейн, Х. Яковиц. – М.: Мир, 1978. – 656 с.
10. Электронно-зондовый микроанализ / Под ред. И. Б. Боровского. – М.: Мир, 1974. – 260 с.
11. Никольский Б. П. Справочник химика. – М.-Л.: Химия, 1964. – Т. 3. – 1006 с.
12. Zahrobsky R. F. On the crystal chemistry of salt hydrates. V. The determination of the crystal structure of  $CuSO_4(H_2O)_3$  (Bonattite) / R. Zahrobsky, W. Baur // Acta Crystallographica. – 1968. – Vol. 24. – P. 508-513.
13. Wildner M. The crystal structures of kieserite-type compounds. I. Crystal structures of  $Me^{(II)}SO_4 \cdot H_2O$  ( $Me=Mn, Fe, Co, Ni, Zn$ ). Neues Jahrbuch für Mineralogie / M. Wildner, G. Giester // Monatshefte. – 1991. – Vol. 7. – P. 296-306.

*Поступила в редакцию 07.05.2010 г.*