Романова, Вера Васильевна. Утилизация мышьяка из отработанного медьсодержащего электролита : диссертация ... кандидата технических наук : 05.16.02 / Романова Вера Васильевна; [Место защиты: Ур. федер. ун-т имени первого Президента России Б.Н. Ельцина].- Екатеринбург, 2013.- 228 с.: ил. РГБ ОД, 61 13-5/2494

Открытое акционерное общество «Уралэлектромедь» ФГАОУ ВПО “Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина”

На правах рукописи

04201361345

РОМАНОВА ВЕРА ВАСИЛЬЕВНА

УТИЛИЗАЦИЯ МЫШЬЯКА ИЗ ОТРАБОТАННОГО

МЕДЬСОДЕРЖАЩЕГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Специальность

05.16.02 - «Металлургия черных, цветных и редких металлов» Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

Набойченко Станислав Степанович, член-корреспондент РАН, заслуженный деятель науки и техники РФ, профессор, доктор технических наук.

Екатеринбург - 2013

Стр.

Оглавление 2

Введение 4

Глава 1. Мышьяк в технологических переделах медной отрасли:

выделение, переработка, утилизация 6

1.1. Методы реагентного растворения и выделения ,

из водной фазы 6

1.1.1. Основные физико-химические характеристики

экстрагентов - длинноцепочечных аминов 19

1.1.2. Принципы подбора алкиламинов на основе

их гидрофильно-олеофильных свойств 27

1.2. Электрохимические методы 29

1.3. Пирометаллургические методы 31

1.4. Влияние мышьяка на экологию окружающей среды

и методы его утилизации 33

Глава 2. Экстракционная технологии очистки

мышьяксодержащих растворов 39

2.1. Оценка сольвофильно-сольвофобных

свойств алкиламинов 39

2.2. Экстракция анионов поверхностно-активными

аминами 58

2.3. Кинетика экстракции арсенит-ионов алкиламинами 64

2.4. Экстракция арсенат—ионов из кислых растворов 70

2.5. Экстракционная очистка производственных растворов 83

2.6. Математическое описание экстракции мышьяка 91

Глава 3. Вывод примесей из технологических растворов

переделов цветных металлов 106

3.1. Соосаждение мышьяка с железом и медью 106

3.2. Выделение мышьяка из реэкстрактов 116

3.3. Переработка мышьяксодержащих элюатов 121

з

3.4. Очистка от мышьяка титансодержащими соединениями 127

3.5. Повышение качества получаемых солей меди

и никеля 132

Глава 4. Утилизация мышьяксодержащих отходов 137

4.1. Оценка устойчивости мышьяксодержащих осадков 137

4.2. Производство антисептика 142

Общие выводы 153

Литература 157

Приложение 171

Общие выводы

1. К перспективным для промышленного использования технологиям селективного выделения мышьяка из сернокислых растворов различных пе-

\*5

ределов в цветной металлургии с содержанием мышьяка более 15-25 г/дм относятся экстракция анионных и молекулярных форм токсиканта поверх­ностно-активными длинноцепочечными алкиламинами (ПАВ), фосфорорга­ническими кислотами (ФОК) и нейтральными фосфорорганическими соеди­нениями (НФОС)), а также гидролитическое осаждение мышьяка в виде ар- сенатов меди при pH = 2,5-4,5 в присутствии солей железа(П) и автоклавная окислительная нейтрализация.

1. Экстракционная способность исследованных хлоридов алкиламинов к анионам: ВгОз"; HSO4- ; ASO2- ; ВГ ; *Г* , повышается с увеличением числа атомов углерода *(С&-С\5)* в алкильном радикале молекул четвертичных ам­мониевых оснований и уменьшением степени ионизации полярной группы от четвертичных к первичным аминам (рКон= 11,8-10,6) в интервалах значений

л

константы равновесия (экстракции) Кр'10 , соответственно, 2,4-4,8 и 4,8-61,5.

1. В ряду от четвертичных к первичным алкиламинам увеличивается доля анионов AsCV, экстрагируемых за счет механизма присоединения, ко­гда отношение концентраций извлекаемого аниона и амина в органической фазе превышает единицу: [An"]/[RxHyNCl] > 1,0. Увеличение экстракционной способности алкиламинов всех степеней замещения на атоме азота основа­ний происходит при интервалах величин коэффициента гидрофильности р = 16,4-11,3 и гидрофильно-олеофильного соотношения ГОС = 16,6-0,4 для системы “вода-бензол” при температуре 298 К. С учетом природы органической фазы оптимальные значения р и ГОС соответственно равны: р >17; ГОС < 2,65 - для четвертичных аммониевых и пиридиниевых осно­ваний; р > 11,7; ГОС < 0,5 - для первичных и вторичных алкиламинов.
2. Экстрагируемость анионов (ASn, э.е.) алкиламинами возрастает в ря­ду: ВЮз\_ (—1,2) < HSOy (2,0) < As04-(4,5) < ВГ (6,6) < JT (13,1), в соответ­ствие с увеличением изменения энтропии растворителя при гидратации

извлекаемых ионов, что упрощает их переход в органическую фазу. Для ал­киламинов различной степени основности в системе “вода—бензол” при 293 К оптимальные значения р = (В-13) и ГОС = (0,4-2,5).

1. В качестве экстрагентов соединений мышьяка наиболее предпочти­тельными являются: четвертичные аммониевые основания в анизоле или

^ -

хлороформе (є = 4,8) с р > (16,4 - 17,2) и ГОС < (2,5 -2,65); первичные или вторичные алкиламины в циклогексане или керосине (є = 1,8) с

р > (11,0 - 11,7) и ГОС < (0,4 - 0,5). Третичные алкиламины по экстрагиру­ющей способности занимают промежуточное положение между сильно- и слабоионизированными аминами с соответствующими оптимальными значе­ниями сольвофильно-сольвофобных характеристик: р = 12-15; ГОС = 0,8-2.

1. Величины кажущейся энергии активации (Еа) уменьшаются с 24,4 до 12,2 кДж/моль, соответственно, для первичных и четвертичных алкиламинов, что характерно для процессов, смещающихся из кинетической области в диффузионную. Значения коэффициента массопередачи (К) арсенит-ионов увеличиваются с ростом концентрации анионов **HSO4"** в водной фазе вслед­ствие эффекта высаливания.
2. При выделении мышьяка (V) их кислых (pH < 1) сульфатных раство­ров экстрагентами: трибутилфосфат (ТБФ); три-изооктиламин (ТиОА) (H2S04 < 1 моль/дм3); фософорорганические кислоты (ФОК): ди-2-этил- гексилфосфорная (Д2ЭГФК); изододецилфосфетановая (ИДДФК); ди- изооктилфосфинатовая (ДИОФК), в области малых концентраций мышьяковой кислоты (As <0,6 моль/дм ) коэффициент распределения (DAs) возрастает в ряду фосфорорганических соединений: ТБФ < ДИОФК < < ИДДФК < Д2ЭГФК. С увеличением температуры растворов извлечение мышьяка в органическую фазу снижается.
3. Для эффективной реэкстракции из ТиОА концентрация серной кис­лоты в реэкстракте должна быть 40-50 г/дм3, а для Д2ЭГФК - 100-130 г/дм3 сульфата натрия, в режиме 2-х ступенчатого противотока. Продолжитель-

ность расслоения фаз составляет 12-15 мин при температуре 293-298 К и со­кращается до 3-5 мин с повышением температуры до 308-313 К.

1. Добавка ТиОА к ФОС в системах с Д2ЭГФК, ИДДФК, ДИОФК, ТБФ приводит к увеличению экстрагируемости соединений мышьяка вследствие эффекта синергизма за счет бинарной экстракции и к снижению содержания металлов-примесей в органической фазе.из-за проявления антагонизма.
2. Определены аналитические выражения, адекватно отражающие ко­личественные закономерности между независимыми технологическими па­раметрами (Хц \_q) и показателями (Yyv.q) операций экстракции мышьяка из кислых растворов и его реэкстракции из органической фазы. При оптималь­ных условиях экстракции (исходные концентрации, г/дм : 50 H2SO4; 800 экс­трагент - смесь, *%* об.: 50 Д2ЭГФК; 30 ТиОА, температура 293 К, соотноше­ние объема фаз Vo/VB =1) значение коэффициента распределения мышьяка максимально: DAs= 3,9. При реэкстракции токсиканта раствором 2-10 г/дм сульфата натрия (150 г/дм H2SO4 в органической фазе; Vo/VB = 2—4; темпера­тура 313-343 К) коэффициент распределения мышьяка минимален: DAs = 0,2.
3. При выделении мышьяка из передаточного электролита железосо­держащими соединениями (Fe/As ~ 2) степень осаждения мышьяка (%) уменьшается в ряду: феррит кальция (85,9) > шлак (77,9) > магнетит (53,7); содержание примесей - мышьяк/железо (%) в медном купоросе (98,5% Си) возрастает в ряду исследованных осадителей: феррит кальция (0,005/0,015) < < шлак (0,006/0,02) < магнетит (0,078/0,03). При использовании автоклавной окислительной нейтрализации (РВ03д. = 0,5-0,6 МПа; 0ВОЗД. > 230 м /час; температура 363-383 К; pH = 2,5-3; продолжительность процесса —1,5 час) осаждали свыше 90-92% мышьяка, при этом потери меди с кеком не превы­шали 2-3%.
4. Реагентные методы осаждения мышьяка (известковый, сульфид­ный, титаниловый) сопряжены с повышенным расходом осадителя, образов- ванием большого объема промывных вод и трудноутилизируемых осадков —

-вторичных отходов, что снижает экономическую эффективность этих пере­делов.

1. Результаты исследований по выделению мышьяка из модельных и производственных растворов были использованы для сравнительного анали­за изученных способов очистки технологических растворов купоросного производства от мышьяка (экстракционная, гидролитическая, реагентная) и выбора оптимального варианта для разработки технологического регламен­та на создание опытной установки по производству антисептика. Получение высокосортной катодной меди с минимальным содержанием примесей в процессе электролитического рафинирования предъявляет повышенные тре­бования к чистоте промышленного электролита, состав которого периодиче­ски регенерируют в купоросном производстве. Извлечение мышьяка из пере­даточного электролита с его последующей утилизацией в виде товарной про­дукции целесообразно осуществлять в начале технологической схемы, предотвращая его накопление в промежуточных и конечных растворах и ухудшение качества получаемого медного купороса.
2. Разработанные на ОАО “Уралэлектромедь” при участии автора спо­собы : переработка отработанного электролита электролитического рафини­рования меди в модернизированных аппаратах по растворению металличе­ской меди, получения сульфата меди технического, пятиводного 1А сорта для сельского хозяйства, мелкодисперсного в качестве кормовой добавки животным, получения мышьяковой кислоты для производства антисептика “Элемсепт” (ТУ 2157-107-00194429-2007) значительно повысили эффек­тивность купоросного производства предприятия: получен суммарный эко­номический эффект от внедрения данных технологий с 1998 года по 2012 гг.~ 26,75 млн. рублей при годовом эффекте ~ 2,0 млн. рублей.

Величина природоохранного эффекта от снижения степени загрязнения окружающей среды токсичным элементом равняется ~8,38 млн. руб./год.