



Научная статья

УДК 628.4.045

DOI: 10.52957/27821900_2022_02_37

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ ТРАВИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

О. П. Филиппова, Е. С. Сергеев

Ольга Павловна Филиппова, д-р техн. наук, профессор; Егор Сергеевич Сергеев, аспирант
Ярославский государственный технический университет, г. Ярославль, Россия, filippovaop@ystu.ru,
egorsergeev45@mail.ru

Ключевые слова:

отходы ювелирного производства, аффинаж, тяжелые металлы, магниевая стружка, отработанные травильные растворы

Аннотация.

В настоящее время наблюдается увеличение количества отходов, содержащих тяжелые металлы, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду и человека. Данная статья посвящена процессу извлечения меди и других ценных компонентов из отходов ювелирного производства с использованием магниевой стружки, являющейся отходом машиностроительных производств. Данный метод позволяет утилизировать сразу три отхода разных производств, что является выгодным как в экономическом, так и в экологическом отношении.

Для цитирования:

Филиппова О.П., Сергеев Е.С. Исследование возможности извлечения металлов из травильных растворов // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2022. Т. 3, вып. 2. С. 37-43. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022tom3no2>

Введение

Ювелирное дело – один из наиболее древних видов художественного творчества. Сегодня ювелирное производство стремительно развивается, однако, как и любое производство, оно наносит вред окружающей среде. Это связано с обязательной предварительной подготовкой поверхности изделия под декоративное покрытие, так как масляный и оксидный слои изделия препятствуют диффузии, снижая тем самым качество покрытия на поверхности изделия.

Одним из самых распространенных способов подготовки поверхности является химический способ, включающий обезжиривание поверхности (удаление масляного слоя), травление (удаление оксидного слоя) и промывку поверхности (удаление травителя и продуктов травления).

Помимо подготовки, процесс травления используется также и для получения декоративных элементов. Это возможно благодаря простоте процесса травления, возможности проникновения химических реактивов в труднодоступные места, отсутствию пыли, шума и пр. [1].



Главная проблема загрязнения окружающей среды ювелирной промышленностью заключается в образовании, по мере потери качества травильных растворов (ОТР), представляющих главным образом растворы кислот (чаще всего серной) [2, 3]. При этом вследствие высокой агрессивности травильных растворов наблюдаются потеря металла (как самого изделия, так и наносимого), а также наличие вредных паров кислот в ходе технологического процесса и при хранении.

На сегодняшний день ОТР объединяют с другими стоками и на очистных сооружениях предприятий нейтрализуют оксидом кальция. В результате образуются известковый шлам (до 5000 т/год) и сточная вода (до 12000 м³/год). Эту сточную воду перед сбросом в коллектор разбавляют в сотни раз из-за высокого содержания хлорида кальция (до 100 г/дм³), а известковые шламы не востребованы, и за их хранение предприятия уплачивают штрафы [4].

ОТР содержит в своем составе серную, соляную и азотную кислоты, а также ионы металлов, таких как железо двухвалентное, алюминий, медь, никель, хром трехвалентный и цинк. Также в составе отработанных травильных растворов возможно наличие драгоценных металлов. Поэтому необходим аффинаж драгоценных металлов. Аффинаж (рис. 1) – это процесс очистки извлеченных драгоценных металлов от примесей и сопутствующих компонентов, доведение драгоценных металлов до качества, соответствующего государственным стандартам и техническим условиям, действующим на территории Российской Федерации, или международным стандартам [5].



Рис. 1. Аффинаж драгоценных металлов из отработанного травильного раствора



Рис. 2. Отработанный травильный раствор Костромского ювелирного завода

Цель работы – исследовать состав и свойства отработанного травильного раствора и возможность извлечения из него меди с использованием магниевой стружки (отход Рыбинского авиационного завода «ОДК-Сатурн», Ярославская область).

Объектом исследования является ОТР Костромского ювелирного завода (рис. 2) и отход Рыбинского авиационного завода ПАО «ОДК-Сатурн».

Основная часть

Проблема ОТР, как и любого отхода, заключается в непостоянстве его состава. Поэтому необходим его постоянный лабораторный контроль. Химический состав



ОТР Костромского ювелирного завода, полученный на основе лабораторных исследований, представлен в таблице 1.

Таблица 1. Состав ОТР Костромского ювелирного завода

Название	Fe	Cu	Ni	Zn	Al
Значение	5,56	85,0	4,892	1,529	0,13
Размерность	г/дм ³				

Примечание: рН данного раствора составляет 1,98.

Как видно из таблицы 1, в составе рассматриваемого ОТР содержится значительное количество меди. Соли меди весьма токсичны для человека и вызывают функциональные расстройства нервной системы, нарушение функций почек, печени, раздражение кожных покровов и слизистых оболочек и т. п. Кроме того, медь является ферментным ядом [6]. Это обуславливает необходимость ее выделения из ОТР.

Выделение меди предлагается проводить в несколько этапов, первый из которых – добавление раствора хлорида бария к исходному ОТР:



Тяжелый осадок BaSO_4 «утягивает» с собой механические примеси из раствора. Из 100 см³ раствора ОТР образуется около 30 г осадка сульфата бария.

Осадок отфильтровывают и к получившемуся раствору добавляют магниевую стружку – отход завода «ОДК-Сатурн». Состав магниевого сплава следующий: магний 89–92%, алюминий 7–9%, марганец 0,1–0,5%, цинк 0,2–0,8%. В процессе хранения стружки образуется до 30% гидроксида магния. Был проведен эксперимент со стружкой разных размеров (рис. 3).



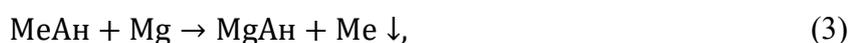
а



б

Рис. 3. Магниевая стружка: *а* – мелкая; *б* – крупная

При добавлении магниевой стружки в ОТР происходит бурная реакция, сопровождающаяся выпадением осадка (3) и выделением газа (4). При этом цвет раствора сильно изменяется – от изумрудно-зеленого до синего. Происходят следующие реакции:



где Me – Al^{3+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} ; An – SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl⁻.



В осадок выпадают те металлы, которые находятся правее магния в электрохимическом ряду напряжений металлов. Происходит реакция замещения, получившийся осадок имеет серо-зеленый оттенок [7].

Выделение водорода (рис. 4) происходит по всей поверхности магниевой стружки, которая постепенно разрушается, попадая в раствор:



где An – SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- .

Экспериментально доказано, что реакция протекает наиболее полно при разовом растворении стружки, чем при ее порционном добавлении в раствор.

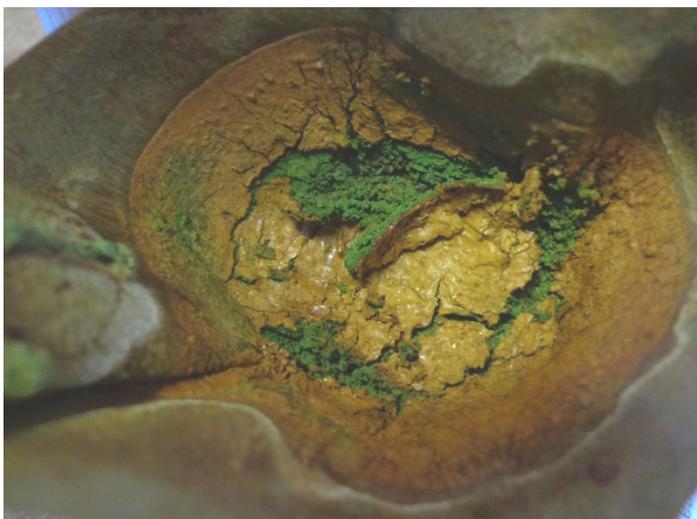


Рис. 4. Процесс выделения водорода по всей поверхности магниевой стружки

Рис. 5. Осадок после реакции со стружкой

Эксперимент проводился с крупной и мелкой стружкой. В результате выявлено, что температура реакции с мелкой стружкой достигает 110°C , а с крупной – 95°C . Реакция с мелкой стружкой также протекает быстрее и более бурно, чем с крупной, что объясняется большей площадью поверхности взаимодействия магния с раствором. Количество магниевой стружки, растворяющейся в растворе, – 1 г стружки на 10 см^3 раствора.

Масса полученного осадка меди и других металлов составляет 40 г на 100 см^3 раствора. В пересчете на 1 дм^3 раствора можно получить до 400 г осадка. В ходе экзотермической реакции происходит испарение исходного раствора, вследствие чего после ее окончания образуется вязкий тяжелый осадок (рис. 5).

После фильтрации осадка раствор имеет синий цвет, его $\text{pH} = 7,8$. Для его осветления к синему раствору был добавлен 0,1 Н раствор щелочи NaOH в количестве 1:1. Осадок был отфильтрован, pH после всех этапов составляет 8,6.

Было предложено проводить процесс выделения меди из ОТР с помощью стального стержня. В 30 см^3 ОТР был опущен стальной стержень массой 7,0202 г, на поверхности которого происходила химическая реакция (длительность реакции – около 3 дней). После окончания реакции стержень частично растворился и его масса стала составлять 4,5757 г. Масса образующегося осадка составила 2,5859 г, что практически равно массе растворившейся части стержня.



Суть данного способа в том, что при опускании стального стержня в ОТР происходят реакции (5), (6), подобные описанным выше (3), (4). Однако железо, содержащееся в стали и вступающее в реакцию с раствором, находится правее магния в электрохимическом ряду напряжений металлов. В этом случае протекают реакции



где Me – Ni²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺; An – SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻.

В осадок из раствора выпадают все металлы, стоящие в ряду напряжений металлов правее железа: никель, свинец, медь и др.

Также наблюдается выделение водорода:



где An – SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻.

В ходе этих реакций цвет раствора практически не изменяется, выпадает коричневый осадок (рис. 6). При расчете отношения массы осадка к объему раствора были получены следующие данные: в 1 дм³ ОТР образуется 86,197 г осадка. В пересчете на 1 дм³ раствора масса осадка составляет 86 г. Осадок содержит Ni, Sn, Pb, Cu, Ag, Au.



Рис. 6. Осадок после реакции со стальным стержнем

Для подтверждения полученных результатов о составе ОТР был выполнен спектрально-эмиссионный анализ с помощью аппарата SPECTROMAXx на медной и стальной пластинах.

Принцип работы данного прибора заключается в том, что материал пробы испаряется в результате искрового разряда. Освобождаемые при этом атомы и ионы возбуждаются и излучают свет. Этот свет направляется в оптические системы и измеряется с помощью техники CCD – электронного светочувствительного детектора, который преобразует свет в электрический разряд. В память устройства заранее внесены калибровочные данные. Измеренные значения сравниваются с этими данными и пересчитываются в концентрации.

Полученные данные о составе ОТР представлены в таблице 2.

**Таблица 2.** Содержание металлов в ОТР на медной и стальной пластинах

Металл	На медной пластине, %	На стальной пластине, %
Cu	-	>20.02
Zn	0.8212	>0.036
Pb	0.4825	>0.132
Sn	0.4616	>0.288
Fe	1.4332	-
Ni	2.6275	2.97
Au	0.0619	-
Cr	0.0208	0.018
Ag	0.0473	-
Co	0.1755	0.1067
Al	0.0702	0.059

Выводы и рекомендации

Экспериментально подтверждено, что ОТР содержит множество ценных металлов (медь, никель, цинк и др.), извлекая которые, можно решить некоторые экономические проблемы, а также проблему загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами.

Метод осаждения меди с помощью магниевой стружки (отхода металлургического завода «ОДК-Сатурн») может применяться на практике. Однако при этом нужно учитывать, что вместе с медью в осадок выпадают и остальные металлы, многие из которых, как и медь, представляют экономическую ценность, например, цинк, олово, никель и др. Данный метод позволяет утилизировать сразу три отхода разных производств, что является выгодным как в экономическом, так и в экологическом отношении.

Список источников

1. **Луговой В.П.** Технология ювелирного производства: учеб. пособие. Минск: Новое знание; М.: ИНФРА-М, 2012. 526 с.
2. **Даценко В.В., Хоботова Э.Б.** Экологический подход к решению проблемы утилизации отходов гальванических производств // *Экология и промышленность России*. 2013. № 2. С. 10-13. DOI: 10.18412/1816-0395-2013-2-10-13.
3. **Федосова А.А., Ахлюстин А.С.** Эффективная технология совместной утилизации отходов латуни и отработанных травильных растворов // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2018. Т. 26, № 1. С. 16-18. DOI: 10.47188/0869-5326_2018_26_1_16.
4. **Калюкова Е.Н., Савиных В.В., Воронцов А.О.** Утилизация солянокислых отработанных травильных растворов, содержащих ионы тяжелых металлов // *Вестник СГАСУ. Градостроительство и архитектура*. 2013. № 4 (13). С. 42-44. DOI: 10.17673/Vestnik.2013.S4.12.
5. Производство ювелирных изделий. URL: www.znaytovar.ru/new489.html
6. **Борисов А.Н.** Комментарий к Федеральному закону «О драгоценных металлах и драгоценных камнях» от 26 марта 1998 г. № 41-ФЗ (постатейный). URL: <https://uvelir.info/media/xvn/files/2014/01/29/96866361652e84ead1f559.pdf?ysclid=14fik0mt7c868790563>
7. **Евдокимова Н.А., Макаров В.М.** Утилизация медьсодержащих отработанных травильных растворов // *Экология и промышленность России*. 2005. № 1. С. 28-29. DOI: 10.18412/1816-0395-2005-1-28-29.
8. Пат. № 2428522 РФ. Способ утилизации отработанных травильных растворов, содержащих сульфаты и хлориды железа(II) / О.С. Винникова, С.В. Лукашов, А.А. Пашаян. опубл. 10.09.2011, Бюл. № 25.
9. **Полубояринов П.А.** Использование металлического магния для обезвреживания медьсодержащих травильных растворов // *Техносферная безопасность. Современные реалии. Сборник материалов*



- региональной научно-практической конференции. Махачкала, 21 ноября 2018 г. Махачкала: Дагестанский гос. техн. ун-т, 2018. С. 23-25.
10. **Андреев С.Ю., Гарькина И.А., Полубояринов П.А., Князев В.А.** Новая технология обезвреживания высококонцентрированных медьсодержащих отработанных травильных растворов // *Региональная архитектура и строительство*. 2015. № 4(25). С. 102-108.
 11. **Хранилов Ю.П., Лобанова Л.Л., Еремеева Т.В., Бобров М.Н.** Утилизация никеля, хрома и меди из некоторых отходов гальванических производств // *Утилизация отходов производства и потребления: инновационные подходы и технологии. Материалы Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. Киров, 4 декабря 2019 г.* Киров: Вятский гос. ун-т, 2019. С. 35-39.
 12. **Филиппов А.А., Пачурин Г.В., Ребрушкин М.Н., Конюхова Н.С.** Снижение комплексного воздействия опасных и вредных факторов в условиях производства стальной проволоки // *XXI век. Техносферная безопасность*. 2020. Т. 5, № 2. С. 222-232. DOI: 10.21285/2500-1582-2020-2-222-232.
 13. **Kladnig W.** Industrielle Oxidrohstoffe - Herstellung nach dem Andritz-Ruthner-Sprührostverfahren // *Sprechsaal*. 1991. V. 124, no. 11/12.
 14. **Макаров В.М., Фролова Е.А.** Промышленная экология. Обращение с опасными отходами: Учебное пособие. Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2014. 132 с.
 15. **Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И.** Химический анализ производственных сточных вод. М.: Химия, 1974. 336 с.
 16. **Лурье Ю.Ю.** Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с.

Поступила в редакцию 27.04.2022

Одобрена после рецензирования 06.06.2022

Принята к опубликованию 06.06.2022