



*The technology of processing of copper-bearing dead catalysts, which includes leaching and deposition of copper by means of electrolysis and also their application in composition of the mixture for alloy doping is offered.*

О. С. КОМАРОВ, И. Б. ПРОВОРОВА, В. И. ВОЛОСАТИКОВ,  
Д. О. КОМАРОВ, Н. И. УРБАНОВИЧ, БНТУ

УДК 621.74; 699.131.7

## АНАЛИЗ И РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ РЕЦИКЛИНГА МЕДИ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

В Республике Беларусь на предприятиях нефтехимии ежегодно скапливается порядка 150 т отработанных медьсодержащих катализаторов: 1) медно-цинковые НТК-4 (54% CuO; 11% ZnO; 21% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), КСО (45% CuO; 30% ZnO; 25% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), МЦА-1 (64% CuO; 33% ZnO; 3% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), СНМ-У (62% CuO; 33% ZnO; 3,5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); 2) медно-магниевого (65% CuO; 35% MgO). Эти катализаторы могут являться сырьем для получения меди и исходным материалом для легирования сплавов.

Для переработки первой группы катализаторов существует способ извлечения меди из медьсодержащих отходов [1], 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 нецелесообразно, так как металлический цинк используется для высаживания меди только из разбавленных растворов.

Кроме того, существует способ извлечения меди из медьсодержащих отходов [2], включающий обработку исходного сырья серной кислотой в присутствии азотной кислоты и цементацию меди из раствора. Сырье обрабатывают 15–25%-ной серной кислотой в присутствии 30–45%-ной азотной кислоты при соотношении HNO<sub>3</sub>: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 1: 8–12 и температуре 85–95 °С. Затем вводят 0,5%-ный раствор полиакриламида, выдерживают в течение 5–6 ч, полученную суспензию отделяют от осадка и проводят электрохимическую экстракцию меди из полученного раствора при анодной плотности тока не выше 450 А/м<sup>2</sup> 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.

Цель исследования – упрощение процесса выщелачивания Cu из отработанных катализаторов, определение параметров ее 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%-ной серной кислотой. Подача серной кислоты осуществляется только на первом цикле обработки. Вторая и последующая порции ОК обрабатываются оборотной кислотой, образующейся после электролиза раствора CuSO<sub>4</sub>. ОК могут содержать нерастворимые в кислоте компоненты, выпадающие в осадок, в состав которых может входить некоторое количество CuO, в связи с чем осадок может быть подвергнут повторному выщелачиванию. После декантации раствор CuSO<sub>4</sub> 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 рас-

твора. Образующуюся в результате электролиза  $H_2SO_4$  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 табл. 1 приведены размеры частиц основной фракции порошка меди, получаемой при различной плотности тока.

Таблица 1

Плотность тока, $A/m^2$	250–600	600–900	900–1200	1200–1800	1800–2400
Размер частиц основной фракции, мкм	Плотное покрытие	0,5–3,0	1–5	2–6	3–10

Проверку эффективности разработанной технологии осуществляли на отработанном медно-цинковом катализаторе СНМ-У, для этого 800 г ОК обрабатывали 10%-ным раствором серной кислоты в соотношении масс твердого к жидкому 1,0:7,5 в течение 1 сут. 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  $360 A/m^2$  до содержания в растворе 0,3 г/л меди. Концентрация цинка в электролите после электролиза с учетом испарения составила 35,4 г/л.

Цинк можно осадить электролизом на алюминиевом катоде после двух-трех циклов выщелачивания или выделить в осадок добавлением в рас-

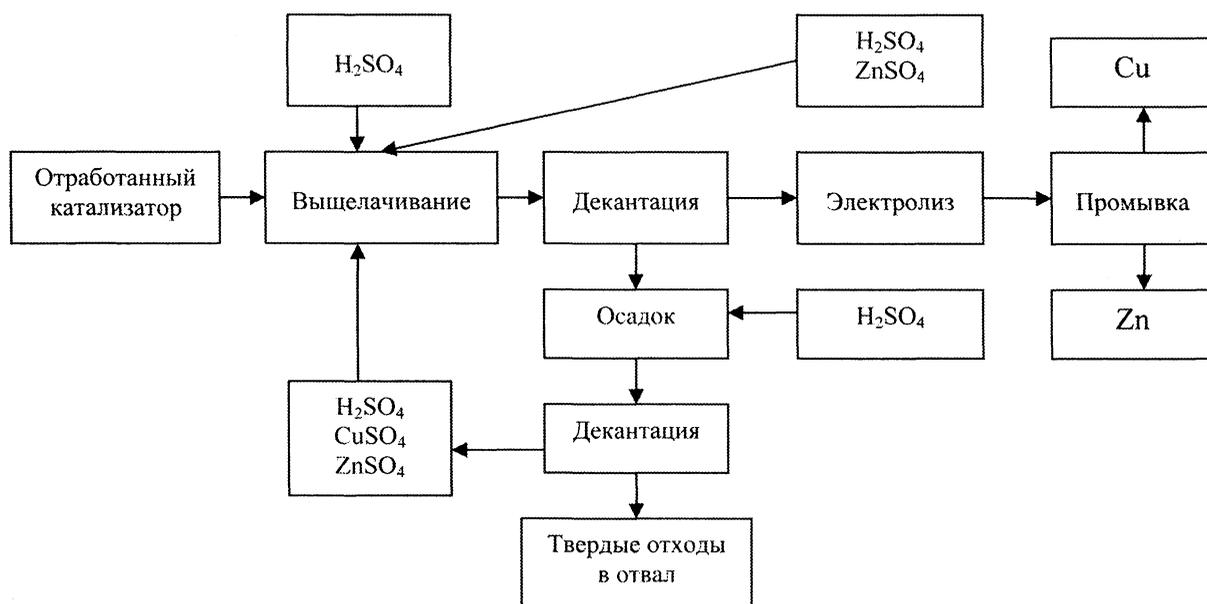
твор щелочи до достижения pH 7–8 с последующей прокалкой  $Zn(OH)_2$  до  $ZnO$ .

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

В оставшийся после декантации осадок добавляли 10%-ные раствор  $H_2SO_4$  в количестве 4,6 л и выдерживали в течение 1 сут. 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%.

Технологическая схема описанного выше процесса показана на рисунке.

Для переработки медно-магниевого отработанного катализатора предложенная технология экономически нецелесообразна, так как невозможно осуществить электролитическое осаждение магния. Поэтому отработанные медно-магниевого катализаторы могут быть использованы для легирования сплавов [3]. Легирование чугуна медью с использованием медно-магниевого отработанного катализатора включает перегрев расплава чугуна до заданной температуры, введение медно-магниевого ОК и активное перемешивание расплава. Расплавление чугуна проводили в печи сопротивления при температуре  $1400\text{ }^\circ C$ , после чего вводили добавку медно-магниевого ОК (от 0,5 до 2,0% от массы чугуна). Степень усвоения меди при введении ОК в зависимости от величины добавки колеблется в пределах 50–60%. Увеличение величины добавки ОК до 2% сопровождается повышением содержания меди в чугуне (от 0,16 до 0,55% от массы чугуна), но при этом наблюдается снижение степени усвоения меди. Кроме того,



Технологическая схема переработки медьсодержащего отработанного катализатора СНМ-У

проводили промышленную плавку, включающую перегрев расплава до 1460 °С и введение добавки ОК в металлозавалку. Усвоение меди достигло 68%.

Недостаток этого способа заключается в достаточно низкой степени усвоения меди из отработанного медно-магниевого катализатора, что связано с высокой температурой плавления оксида магния.

Целью разрабатываемой технологии является повышение степени усвоения меди при использовании ОК в качестве легирующей добавки.

Ранее проведенные исследования для увеличения степени усвоения никеля из никельсодержащих отработанных катализаторов показали, что ОК необходимо вводить вместе с ваграночным шлаком, чугунной стружкой и восстановителем (С, Si, Mn) [4]. Введение ваграночного шлака в состав шлакующей смеси облегчает образование легкоплавкого шлака, связывающего MgO, а карбюризаторы ускоряют процесс восстановления меди из оксида.

Процесс легирования чугуна медью за счет медно-магниевого ОК проводили в лабораторных условиях в силитовой печи. В качестве исходных материалов использовали медно-магнийсодержащий ОК (65% CuO, 35% MgO), ваграночный шлак (41% CaO, 22% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 21% SiO<sub>2</sub>, 11% MnO<sub>2</sub> и 5% прочих), электродный бой, которые предварительно измельчили до размера частиц 0,5–1,0 мм. В тигель емкостью 1 кг помещали 450 г серого чугуна. Шлаковые материалы, смешанные в расчетных пропорциях (10 г ОК, 10 г ваграночного шлака, 1,5 г электродного боя), загружали сверху, затем тигель устанавливали в разогретую до температуры 1450 °С печь и выдерживали в течение 45 мин. После выдержки в печи тигель извлекали, охлаждали

и проводили химический анализ сплава. Результаты анализа приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Элемент	C	Cu	Si	Mn	Cr	S
Содержание, %	3,40	0,65	2,20	0,35	0,08	0,06

Степень усвоения меди из ОК составила 75%. Кроме того, проведена плавка в промышленной индукционной печи ИЧТ-6,0. На 6 т металла в шихту добавляли 74,5 кг легирующей смеси (47 кг ОК, 23,5 кг ваграночного шлака, 4 кг карбюризатора). Расплавы перегревали до 1520 °С, выдерживали в течение 15 мин, после чего шлак скачивали и заливали формы. Полученный химический состав чугуна приведен в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

Элемент	C	Cu	Si	Mn	Cr	S
Содержание, %	3,50	0,38	1,84	0,88	0,11	0,05

Степень усвоения меди из ОК составила 78%, при этом время плавки и расход электроэнергии сохранялись на обычном уровне.

### Выводы

1. Для переработки отработанных медно-цинковых катализаторов возможно использование технологии, включающей выщелачивание и осаждение меди методом электролиза, степень извлечения меди составляет более 90%.

2. Отработанные медно-магниевого катализаторы в составе смеси могут быть использованы для легирования сплавов, степень усвоения меди составляет более 75%.

### Литература

1. Пат. США № 4 149945.
2. Пат. RU 2226559.
3. Экономное легирование железоуглеродистых сплавов / С. Н. Леках, М. Н. Мартынюк, А. Г. Слуцкий и др.; Под общ. ред. С. Н. Лекаха. Мн.: Наука і тэхніка, 1996.
4. Исследование параметров технологического процесса извлечения никеля из никельсодержащих отходов / О. С. Комаров, И. Б. Проворова, Н. И. Урбанович, В. И. Волосатиков // Литье и металлургия. 2006. № 3. С. 81–83.