

**Гавриш В.М., канд. техн. наук, зав. НИЛ,
Баранов Г.А., н. с.,
Кульченко Э.А., н. с.,
Гавриш О.П., инж.,
Шагова Ю.О., лаборант**

**НИЛ «Биотехнология и экологического мониторинга»,
Севастопольский государственный университет**

РЕЦИКЛИНГ РАНЕЕ НЕ ПЕРЕРАБАТЫВАЕМЫХ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ ЧИСТОГО ПОРОШКА МЕДИ

kultenkoe@mail.ru

Приведены исследования по использованию метода биологического выщелачивания для утилизации медьсодержащих отходов с минимальным содержанием меди: проводов малых сечений; печатных плат; абразивных порошков и т.д. В мировой практике метод биологического выщелачивания в значительных масштабах используют для переработки твердых отходов горно-обогатительных и других предприятий. Особенностью данных исследований является возможность применения метода биологического выщелачивания меди из медьсодержащих отходов в отрасли, в которой ранее данный метод не применялся. Для увеличения экономической эффективности и снижения воздействий на окружающую среду предлагается регенерация отработанных биорастворов с целью их многократного повторного использования.

Ключевые слова: биологическое выщелачивание, порошок меди, медьсодержащие отходы.

Введение. Проблема переработки медьсодержащих отходов с низким содержанием меди (шлаков медеплавильного производства; обрезков медных проводов; медной стружки; отработанных абразивных медьсодержащих порошков) является одной из актуальных проблем рециклинга металлов, т. к. в настоящий момент данный металл не извлекается [1]. Примером такой проблемы является утилизация отработанных медьсодержащих абразивных порошков, которые в дальнейшем не находят своего применения в производстве, в связи с отсутствием экономически оправданных технологий их переработки [2].

Решение этой проблемы может служить дополнительным источником меди. Кроме того, это позволит отчасти решить экологические проблемы в районах размещения полигонов бытовых отходов за счет переработки ранее не перерабатываемых отходов [3, 4].

Целью данной работы является разработка способа утилизации медьсодержащих отходов с низким содержанием меди при помощи бактериального выщелачивания с получением на конечном этапе порошков меди. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи: разработать методику извлечения меди, провести эксперимент по биологическому выщелачиванию меди, провести анализ эффективности бактериального выщелачивания, провести качественный и количественный анализ чистоты полученного порошка меди, оценить экономическую эффективность полученной методики.

Методология. В качестве образцов для исследований использовался отработанный абразивный порошок, состоящий из смеси меди, коксона, прочих примесей и иных мелкодисперсных фракций и загрязнителей.

В качестве раствора для биологического выщелачивания использовали раствор Fe^{3+} концентрация 10 г/л, полученного путем биологического окисления Fe^{2+} специально подобранный ассоциацией микроорганизмов сульфидредуцирующих бактерий *Thiobacillus ferrooxidans*.

Основная часть. Элементный состав отработанного абразивного порошка представлены в табл. 1.

Таблица 1
Элементный состав отработанного
абразивного порошка

Атомный номер	Элемент	Концентрация (%)
13	Al	50,396
24	Cr	0,054
26	Fe	0,186
29	Cu	49,364

С учетом поставленных целей для проведения экспериментов по биологическому выщелачиванию была разработана схема, представленная на рисунке 1:

Эксперимент по предложенной схеме проходил следующим образом:

1. Отработанный абразивный порошок высушивали в термошкафу для удаления влаги время сушки 30 мин, температура 90 °C.

2. 50 гр высушенного порошка помещали в биореактор, приливая 500 мл биораствора, со-

держащего $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. При этом процесс происходящий в реакторе можно описать реакциями 1,2.



На рисунке

3. По истечению 24 часов раствор отфильтровывали.

4. В фильтрат помещали металлические стержни из низколегированной стали с содержанием углерода 0,12–0,18 %, для осаждения меди по реакции 3.



5. Через 24 часа медь, осевшую на металлических стержнях, механически отделяли, а раствор отправляли на регенерацию 8.

6. Полученную медь промывали водой и высушивали в термошкафу для удаления влаги время сушки 30 мин, температура 90 °C, после чего взвешивали.

7. Осадок, содержащий корунд и не прореагировавшую медь помещали в реактор 2 после чего процесс повторяли до прекращения выделения меди на стадии 4.

8. Раствор после регенерации, восстановления концентрации раствора Fe^{3+} до 10 г/л, ассоциацией микроорганизмов сульфидредуцирующих бактерий *Thiobacillus ferrooxidans*, использовали повторно в биореакторе 2.

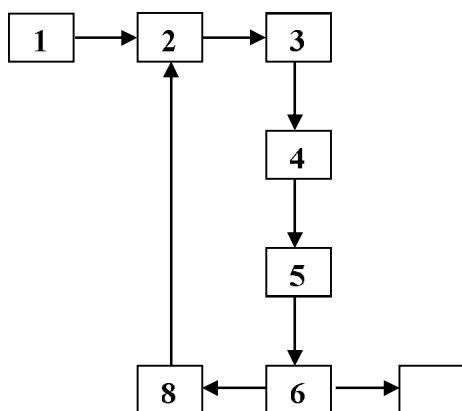


Рис. 1 Предлагаемые стадии процесса биологического выщелачивания меди.

1. Сушка образца.
2. Биологическое выщелачивание в реакторе.
3. Фильтрование раствора.
4. Осаждение меди.
5. Отделение меди.
6. Сушка меди.
7. Возврат в реактор 2 или отделение корунда.
8. Регенерация отработанного биораствора

В результате серии опытов было установлено, что для полного выделения меди достаточно 6 циклов повторения процесса, обобщенно по-

лученные данные представлены в таблице 2 и на рисунке 2. Степень извлечения меди составила более 95 % (табл. 1, 3)

Таблица 2

Массы выделявшейся меди в зависимости от цикла

Цикл	Объем биораствора, мл	Масса меди, г
1	500	3,246
2	500	3,02
3	500	3,47
4	500	5,06
5	500	5,49
6	500	3,4
Всего	3000	23,686

Таблица 3

Элементный состав полученного порошка меди

Атомный номер	Элемент	Концентрация, %
26	Fe	0,541
29	Cu	99,459

Таблица 4

Элементный состав полученного порошка корунда

Атомный номер	Элемент	Концентрация, %
13	Al	95,7
24	Cr	0,114
26	Fe	3,18
29	Cu	1,006

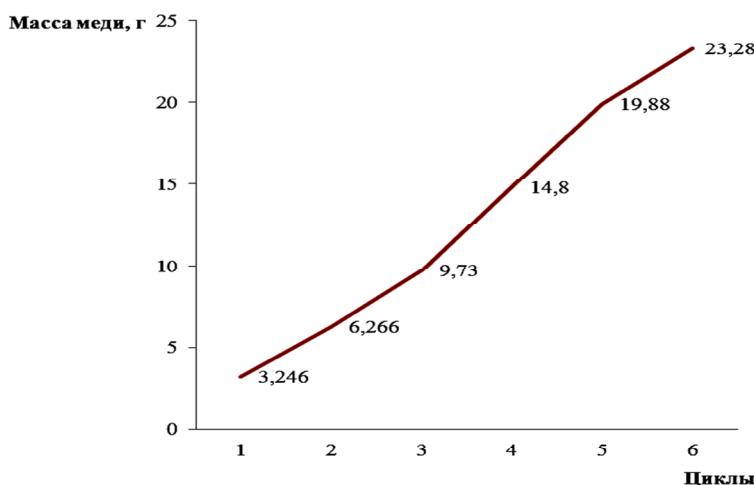


Рис. 2 Динамика выделения меди с накоплением, в г

Элементный состав полученных порошков меди и корунда представлены в табл. 3, 4, внешний вид на рис. 3.

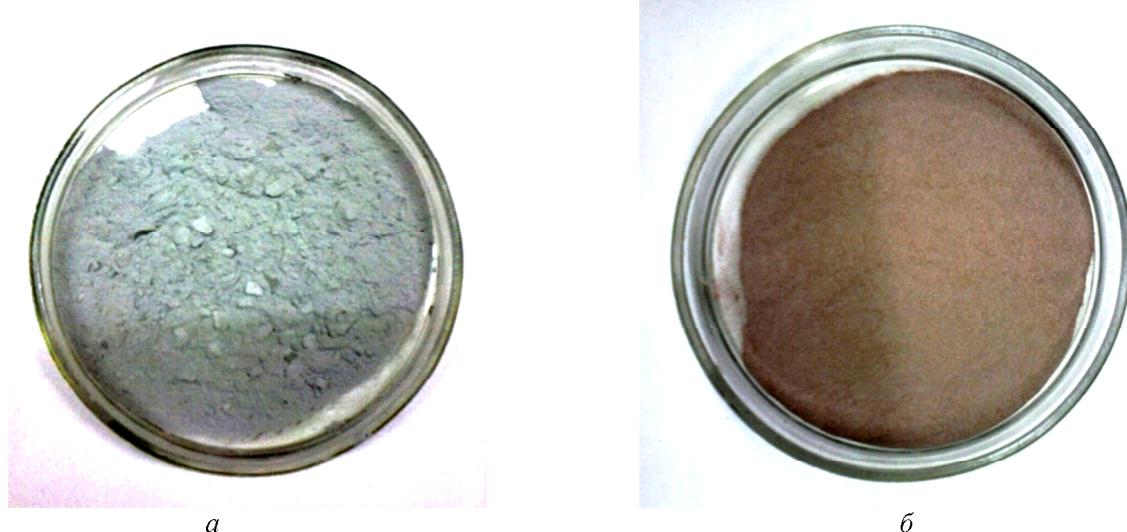


Рис. 3. Полученные порошки: (а) корунда, (б) меди

Данная технология также была испытана при выделении меди из обрезков печатных плат и проводов малых сечений (рис. 4, 5). При этом были получены сопоставимые результаты по элементному составу медного порошка.

По степени извлечения меди следов меди на оплетке проводов не обнаружено.

Выделение меди из печатных плат визуально составило менее 30 %. На наш взгляд это объясняется большими размерами обрезков (от 1 сантиметра и более в каждом измерении см. рис. 4), что не позволяет биологическому раствору полностью растворять контактные дорожки печатных плат ввиду их малого размера. Для более полного выделения меди в данном случае необходимо фрагментировать печатные платы на более мелкие фрагменты, что требует проведения дополнительных исследований.

Предварительные технико-экономические расчеты с учетом регенерации биораствора (рис. 1, п. 8), показали, что затраты на получение порошка меди будут связаны с: технологическими потерями; подкислением раствора; электроэнергией, затрачиваемой на регенерацию и непосредственно процесс.

С учетом вышеперечисленных факторов, затраты на получение 1 кг порошка в лабораторных условиях составили до 80–100 руб. При сравнении с ценами на медные порошки см. таблицу 5, очевидно, что рециклинг медного порошка, из ранее не перерабатываемого сырья, в несколько раз дешевле получения аналогичным по свойствам медных порошков. В качестве ближайшего аналога взят порошок марки ПМР согласно ГОСТу 4960-75 содержание меди, в котором должно составлять не менее 98 %.

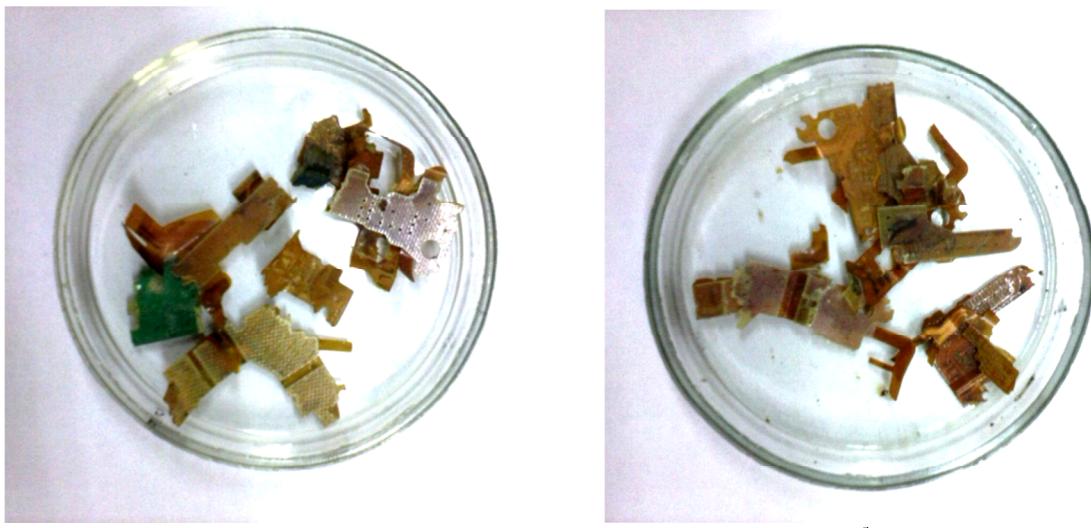


Рис. 4. Печатные платы: *а* – до обработки биорастовором; *б* – после обработки биораствором

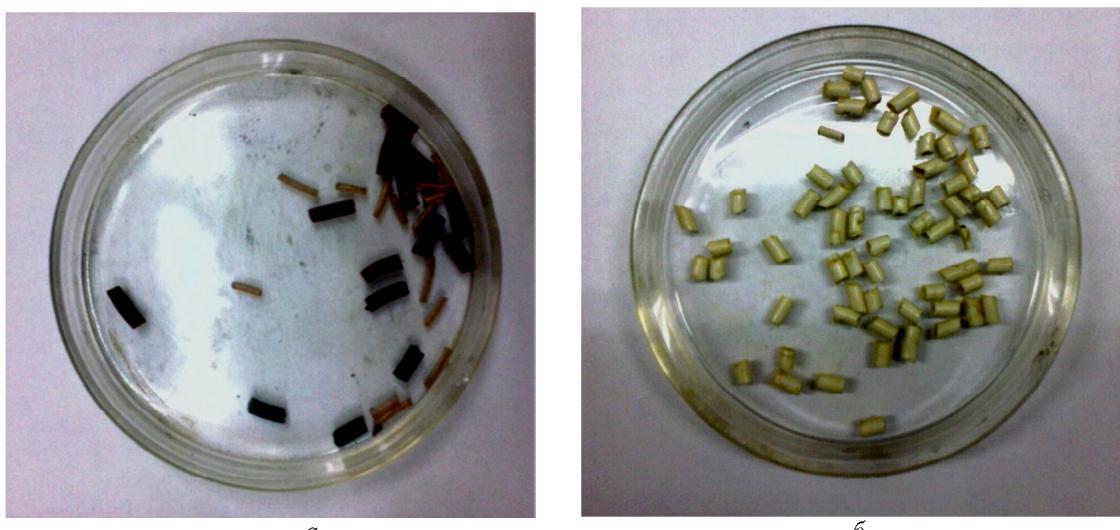


Рис. 5. Медные провода сечение менее 0,2 мм: *а* – до обработки биораствором ; *б* – после обработки биораствором

Таблица 5

Цена медного порошка марки ПМР от некоторых российских производителей

Наименование	Цена, руб/кг	Источник
Порошок медный ПМР	335	http://novocherkassk.neobroker.ru/mednyi-poroshok-pmr-1-v-obshei-masse-razmer_7668459.html
Порошок медный ПМР	400	http://novocherkassk.pulscen.ru/products/poroshok_medny_pmr_30839330
Порошок медный ПМР	500–1000	http://t-r-c.ru/poroshok/price/?3_marka=ПМР

Выводы. Результаты апробации предложенной схемы рециклинга отходов с минимальным содержанием меди показали, что метод биологического выщелачивания является эффективным и экономичным методом получения медных порошков без использования сложного и дорогостоящего оборудования.

В результате проделанной работы была предложена технологическая цепочка по извлечению меди из ранее не перерабатываемых отходов. Показано, что метод биологического выщелачивания достаточно эффективен. Степень

извлечения меди, для отработанных абразивных порошков составила более 95 %, для обрезков проводов 100 %, для печатных плат 30 %.

Продуктом рециклинга медьсодержащих отходов является медный порошок чистотой до 99 % по чистоте и стоимости превосходящий выпускаемые промышленностью аналоги марки ПМР.

Также преимуществом предлагаемого метода, несомненно, является замкнутость технологического процесса, что в свою очередь сни-

жает экологическое воздействие на окружающую природную среду.

Данный порошок может быть использован в качестве катализатора в химической промышленности, наполнителя для специальных лаков и красок, в технике изготовления полупроводящих пластмасс, для изготовления деталей методом порошковой металлургии, в электротехнической, приборостроительной, машиностроительной, химической и авиационной промышленностях, в производстве противоизносных препаратов, в автомобильной промышленности при изготовлении автомобильных покрышек, и многих других областях.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кудрявцев Н.Т. Кудрявцев Н.Т. Электролитические покрытия металлами. М.: Изд. Химия, 1979. 352 с.

2. Харченко Е.М. Егорова Т.Г., Рахимбеков С.С. Переработка шлаков медеплавильного производства // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований, 2015. Вып. 7-1. С. 30–33.

3. Иванов В.И., Степанов Б.А., Применение микробиологических методов в обогащении и гидрометаллургии. М.: Изд. Химия, 1960. – 350 с.

4. Соколова Г.А., Каравайко Г.И., Физиология и геохимическая деятельность тионовых бактерий // VIII Международный конгресс по обогащению полезных ископаемых, М.: Изд. «Наука», 1965. 1964. С.45–46

5. Р 213-01-02 Рекуперация меди и регенерация медьсодержащих растворов травления химического и электрохимического меднения. Производственные рекомендации. Технический комитет по стандартизации ТК 213. М.: 1992. 150 с.

Gavrish V.M. Baranov G.A., Kultenko E.A., Gavrish O.P., Shagova Y.O.

THE RECYCLING OF PREVIOUSLY PROCESSED COPPER-CONTAINING WASTE TO PRODUCE PURE COPPER POWDER.

These studies on the use of biological leaching method for recycling copper-containing wastes with minimum content of copper wires of small cross-sections; printed circuit boards; abrasive powders, etc. In the world practice the method of biological leaching to any significant extent used for recycling solid waste mineral processing and other enterprises. A feature of these studies is that the use of the method of biological leaching of copper from copper-containing waste in the industry, where previously this method was not used. To increase economic efficiency and reduce environmental impacts proposed regeneration of exhaust biological solutions with a view to their reuse.

Key words: biological leaching, copper powder, copper-containing waste.

Гавриш Владимир Михайлович, кандидат технических наук, заведующий НИЛ «Биотехнологий и экологического мониторинга».

Севастопольский государственный университет, НИЛ «Биотехнологий и экологического мониторинга».

Адрес: Россия, 299015, Севастополь, ул. Курчатова, д. 7.

E-mail: 5brachman5@gmail.com

Баранов Георгий Анатольевич, научный сотрудник НИЛ «Биотехнологий и экологического мониторинга».

Севастопольский государственный университет, НИЛ «Биотехнологий и экологического мониторинга».

Адрес: Россия, 299015, Севастополь, ул. Курчатова, д. 7.

Культенко Эльвира Андреевна, научный сотрудник НИЛ «Биотехнологий и экологического мониторинга».

Севастопольский государственный университет, НИЛ «Биотехнологий и экологического мониторинга».

Адрес: Россия, 299015, Севастополь, ул. Курчатова, д. 7.

E-mail: kultenkoe@mail.ru

Гавриш Ольга Петровна, инженер НИЛ «Биотехнологий и экологического мониторинга».

Севастопольский государственный университет, НИЛ «Биотехнологий и экологического мониторинга».

Адрес: Россия, 299015, Севастополь, ул. Курчатова, д. 7.

Шагова Юлия Олеговна, лаборант НИЛ «Биотехнологий и экологического мониторинга».

Севастопольский государственный университет, НИЛ «Биотехнологий и экологического мониторинга».

Адрес: Россия, 299015, Севастополь, ул. Курчатова, д. 7.

E-mail: shagova_94@mail.ru