

На правах рукописи



Князев Владимир Александрович

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ
ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОЧИСТКИ
ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ СТОЧНЫХ ВОД
ГАЛЬВАНОПРОИЗВОДСТВ**

Специальность 05.23.04 – Водоснабжение, канализация,
строительные системы охраны водных ресурсов

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Пенза 2017

Диссертация выполнена в ФГБОУ ВО «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства»

Научный руководитель – доктор технических наук, профессор
Андреев Сергей Юрьевич

Официальные оппоненты – **Назаров Владимир Дмитриевич**,
доктор технических наук, профессор
ФГБОУ ВО «Уфимский государственный
нефтяной технический университет»,
профессор кафедры «Водоснабжение и
водоотведение»

Киреев Сергей Юрьевич,
доктор технических наук, доцент
ФГБОУ ВО «Пензенский государственный
университет», профессор кафедры
«Химия»

Ведущая организация – ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный
технический университет», г. Волгоград

Защита состоится 25 декабря 2017 г. в 16.00 часов на заседании диссертационного совета Д212.184.02, созданного на базе ФГБОУ ВО «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства», по адресу: 440028, г. Пенза, ул. Германа Титова, 28, 1 корпус, конференц-зал.

С авторефератом и диссертационной работой можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства» и на сайте <http://dissovet.pguas.ru>.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке университета.

Автореферат разослан « » 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



М.В. Бikuнова

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Одним из наиболее токсичных и опасных в экологическом отношении отходов промышленных производств являются сточные воды, образующиеся в процессах нанесения гальванических покрытий.

Сточные воды гальванопроизводств характеризуются сложным физико-химическим составом минерального и органического характера и должны в обязательном порядке подвергаться локальной очистке перед их сбросом в городскую канализационную сеть.

В настоящее время разработан целый ряд технологий обезвреживания слабозагрязненных сточных вод гальванопроизводств физико-химическими методами, позволяющие достичь требуемого качества очищенных сточных вод.

Наряду со слабозагрязненными сточными водами в технологических процессах гальванических цехов образуются концентрированные сточные воды (отработанные растворы), которые не могут быть сброшены на локальные очистные сооружения предприятия без предварительного их обезвреживания.

Одним из процессов, после которого образуются концентрированные стоки, является изготовление печатных плат методом травления их поверхностей. В результате травления печатной платы до 70%, а иногда и более, покрывающей ее поверхность медной фольги переводится в раствор, в результате чего образуются значительные объемы высококонцентрированных отработанных травильных растворов. Отработанные растворы травления печатных плат с одной стороны являются опасным загрязнителем, содержащим высокотоксичные ингредиенты, а с другой – являются вторичным сырьем для получения ценного продукта порошка цветного металла. Высокая стоимость и дефицитность цветных металлов делает все более актуальной задачу их извлечения из высококонцентрированных растворов травления. Ежегодно со сточными водами гальванопроизводств теряется более 0,46 тысяч тонн меди, десятки тысяч тонн кислот и щелочей. Ионы меди являются высокотоксичным веществом, способным аккумулироваться в поверхностной пленке донных отложениях и биоте. При попадании ионов меди в открытый водоем коэффициент распределения между планктоном и водной фазой достигает величины 90000:1. Ионы меди обладают достаточно высокой реакционной способностью и в водной среде водоемов принимают участие в образовании устойчивых высокотоксичных растворимых комплексных соединений. Величина ПДК для ионов меди составляет 0,001 мг/л.

Широко используется в настоящее время технология предварительной очистки кислых растворов травления методом осаждения меди на железном

скрапе, но она является неэффективной при обработке щелочных медно-аммиачных растворов.

Экспериментальные исследования показали, что отработанные медно-аммиачные травильные растворы могут быть эффективно очищены путем осаждения меди на магниевых стружках с последующей отдувкой аммиака.

Представленная работа посвящена проблеме разработки и исследованиям новой технологии предварительной очистки отработанных медно-аммиачных травильных растворов, позволяющей сбрасывать их на локальные очистные сооружения предприятия.

Работа выполнена в рамках «Программы социально-экономического развития Пензенской области до 2020 г.», в которой важное место отведено совершенствованию функционирования и повышению экологичности систем водоотведения.

Степень разработанности темы исследования. Вопросы, связанные с очисткой высококонцентрированных отработанных технологических растворов, образующихся на гальванопроизводствах, рассматривались в работах Б.В. Дроздова, Н.Н. Бекетова, О.И. Воробьевой, Г.И. Зубаревой, С.С. Виноградова, Н.А. Евдокимовой, В.Т. Кучеренко, А.А. Пашаян, Т.В. Зуевой, С.В. Пестрикова, С.С. Круглякова.

Несмотря на значительное количество публикаций, посвященных теоретическим и практическим аспектам технологий очистки высококонцентрированных отработанных растворов, актуальной остается задача разработки процессов предварительной очистки отработанных медно-аммиачных травильных растворов, позволяющих сбрасывать их на локальные очистные сооружения предприятия.

Предлагаемый в диссертации технологический процесс, предусматривающий использование метода осаждения меди на магниевых стружках с последующей отдувкой аммиака, положительно отличается от известных аналогов, прежде всего, по технологическим и экономическим характеристикам и является ресурсо- и энергосберегающей технологией.

Цель работы заключается в разработке и исследовании новой технологии предварительной очистки высококонцентрированных отработанных медно-аммиачных травильных растворов, предусматривающей осаждение металлической меди на магниевых стружках и отдувку аммиака.

Задачи исследования. Цель работы предопределила постановку следующих задач:

- анализ российского и зарубежного опыта по методам предварительной очистки отработанных растворов травления меди;
- теоретическое обоснование возможности использования магниевой стружки для выделения металлической меди из отработанных медно-аммиачных травильных растворов;
- проведение экспериментальных исследований процесса осаждения меди из отработанного медно-аммиачного травильного раствора на поверхности магниевой стружки;
- проведение экспериментальных исследований и установление кинетических закономерностей процесса отдувки сжатым воздухом аммиака из отработанного медно-аммиачного травильного раствора, прошедшего обработку методом «цементации» с использованием магниевой стружки;
- промышленная апробация технологии предварительной очистки отработанных медно-аммиачных травильных растворов, предусматривающей осаждение меди на магниевых стружках и отдувку аммиака;
- разработка рекомендаций по расчету и проектированию аппаратного оформления предлагаемой технологии предварительной очистки отработанных медно-аммиачных травильных растворов.

Научная новизна работы:

- теоретически обоснована и экспериментально подтверждена технико-экономическая целесообразность применения нового способа предварительной очистки отработанных медно-аммиачных травильных растворов, предусматривающего осаждение меди на магниевых стружках и отдувку аммиака;
- предложена новая конструкция устройства для предварительной очистки отработанных медно-аммиачных травильных растворов;
- определены оптимальные параметры процессов предварительной очистки отработанного медно-аммиачного травильного раствора с использованием магниевой стружки;
- получены математические зависимости, адекватно описывающие кинетику процесса отдувки аммиака из медно-аммиачных травильных растворов, прошедших предварительную очистку с использованием магниевых стружек.

Теоретическая и практическая значимость диссертации:

- теоретически обоснована возможность выделения металлической меди на поверхности магниевых стружек из отработанных щелочных медно-аммиачных травильных растворов;
- предложена и апробирована в промышленных условиях новая технология предварительной очистки отработанных медно-аммиачных травильных

растворов, предусматривающая осаждение металлической меди на магниевых стружках и отдувку аммиака;

- разработаны рекомендации к расчету и проектированию аппаратного оформления предложенной технологической схемы предварительной очистки отработанных медно-аммиачных травильных растворов;

- разработанная технология предварительной очистки отработанных медно-аммиачных травильных растворов внедрена на локальных очистных сооружениях АО «НПП «Рубин» г. Пенза. Расчетный годовой экономический эффект от внедрения составил 852 тыс. руб. в ценах 2017 года.

Методология и методы диссертационного исследования. Методология исследования диссертационной работы включает системный подход к аналитическому обобщению сведений, содержащихся в научно-технической и специальной литературе, использование методов химического анализа и планирования экспериментов, автоматизированную обработку полученных экспериментальных данных с применением компьютерных программ.

В диссертации проводились теоретические и экспериментальные исследования, включающие работы с моделями и натурными установками в лабораторных и промышленных условиях.

Объектом исследований являлись отработанные щелочные растворы, образующиеся в технологических процессах травления печатных плат, а предметом исследования – способ и технология предварительной очистки отработанных медно-аммиачных травильных растворов, предусматривающий осаждение металлической меди на магниевых стружках и отдувку аммиака.

Достоверность полученных результатов оценена с помощью современных математических методов обработки экспериментов. При постановке экспериментов использовались общепринятые методики, оборудование и приборы, обеспечивающие необходимую точность и надежность получаемых результатов. Экспериментальные данные, полученные на моделях, соответствуют результатам, полученным на промышленных установках.

Апробация работы и публикации. По материалам диссертации опубликовано 11 работ (в том числе 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК). Получен патент РФ на полезную модель №157170 «Устройство для обезвреживания отработанных медно-аммиачных травильных растворов». Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на всероссийских и международных конференциях в г. Пензе, в 2012 - 2017 гг.

Положения, выносимые на защиту:

- результаты теоретических и экспериментальных исследований процесса

предварительной очистки отработанных медно-аммиачных травильных растворов, предусматривающего осаждение металлической меди на магниевых стружках и отдувку аммиака;

- результаты экспериментальных исследований процесса отдувки аммиака из отработанных медно-аммиачных травильных растворов, прошедших предварительную очистку с использованием магниевых стружек;

- математические зависимости, адекватно описывающие процессы осаждения металлической меди на поверхности магниевых стружек из отработанных медно-аммиачных травильных растворов и отдувка из них аммиака;

- рекомендации к расчету и проектированию аппаратного оформления предложенной технологии предварительной очистки медно-аммиачных растворов травления.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 144 страницах машинописного текста, включает 10 таблиц, 34 рисунка и состоит из введения, 5 глав, заключения, библиографического списка использованной литературы, из 112 наименований и 2 приложений.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы. Приведены основные положения диссертации: сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, практическая значимость, данные о внедрении и апробации результатов работы, а также положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен аналитический обзор литературных источников, в которых рассматриваются технологические и конструктивные решения, применяемые для предварительной очистки высококонцентрированных сточных вод гальванопроизводств. Рассматриваются источники образования, состав и свойства сточных вод участков гальванопокрытий. Дается описание процессов травления печатных плат, анализируется состав и свойства отработанных травильных растворов. Приводится описание методов очистки отработанных травильных растворов от ионов меди, ионов аммония и аммиака. Сделан вывод о том, что одним из наиболее простых и эффективных методов удаления аммиака из технологических растворов, прошедших предварительную обработку, разрушающую медно-аммиачные комплексы, является отдувка аммиака сжатым воздухом.

Для удаления меди из кислых травильных растворов в настоящее время широко используется технология их цементационной обработки, позволяющая

получить медный порошок высокой чистоты путем химического восстановления меди на железном скрапе и никелевом порошке.

Традиционно используемая технология цементационного выделения меди из кислых технологических растворов не может быть применена для предварительной очистки щелочных медно-аммиачных травильных растворов, вследствие недостаточной относительной активности ионов железа и никеля при вытеснении ионов меди из комплексных азотосодержащих соединений.

Приводимые в литературе сведения не содержат всего комплекса данных, необходимых для разработки технологического процесса обработки щелочных растворов, в связи с чем была сформулирована задача разработки и исследования технологии предварительной очистки отработанных медно-аммиачных травильных растворов методом цементации с использованием магниевых стружек и последующей отдувкой образовавшегося аммиака сжатым воздухом, позволяющей отводить их после обработки в приемный резервуар локальных канализационных очистных сооружений.

Вторая глава посвящена теоретическому обоснованию выбора направлений повышения эффективности технологии предварительной очистки высококонцентрированных отработанных медно-аммиачных растворов травления. В ней рассмотрены теоретические основы процессов электрохимического и химического восстановления меди из раствора.

Описаны катодные процессы выделения водорода, осаждения металлов на поверхности электрода, анодные процессы выделения кислорода, анодные процессы выделения кислорода, галогенов, электрохимического окисления веществ и растворения металла анода.

Проанализированы кинетические закономерности протекания электрохимических процессов. Приведены основы термодинамического анализа состояния электрохимической системы. Дано описание окислительно-восстановительных реакций химического осаждения меди из раствора формальдегидом. Рассмотрены теоретические основы процесса цементации.

Установлено, что метод цементационной обработки высококонцентрированных отработанных технологических растворов позволяет решать возникающие экологические и технологические проблемы без существенных затрат и имеет следующие преимущества: простота осуществления всех стадий процесса, практическое отсутствие отходов, высокая степень удаления меди из раствора, исключение затрат на электроэнергию. Как правило, извлечение меди в виде металлического порошка из кислых отработанных

технологических растворов методом цементации осуществляется на железном скрапе или никелевом песке.

Условие электрохимического равновесия и равенства изобарных потенциалов вытесняющего и вытесняемого металлов в растворе может быть записано в виде

$$\varphi_1^0 + \frac{RT}{Z_1 F} \ln a_1 = \varphi_2^0 + \frac{RT}{Z_2 F} \ln a_2 \quad (1)$$

где φ_1^0 и φ_2^0 – соответственно стандартные электрохимические потенциалы вытесняющего и вытесняемого металлов; T – температура раствора, °К; R – универсальная газовая постоянная $R=8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$; F – постоянная Фарадея

$F=96500$ Кл/моль; Z_1 и Z_2 – валентность вытесняющего и вытесняемого металлов в растворе.

В случае равенства валентностей вытесняющего и вытесняемого металлов $Z_1 = Z_2$ формула (1) может быть приведена к виду

$$\frac{a_1}{a_2} = e^{(\varphi_2^0 - \varphi_1^0) \frac{F \cdot Z}{RT}} \quad (2)$$

В таблице 1 приведены величины относительной активности вытесняющего и вытесняемого металлов в растворе $\bar{a} = \frac{a_1}{a_2}$ в состоянии равновесия, вычисленные по формуле (2) для двухвалентных металлов при температуре раствора $T=293^\circ\text{К}$.

Таблица 1

Вытесняющий металл	Вытесняемый металл	Стандартные электродные потенциалы в растворе, В		$\bar{a} = \frac{a_1}{a_2}$
		Вытесняющий металл $\varphi_1^0, \text{В}$	Вытесняемый металл $\varphi_2^0, \text{В}$	
1	2	3	4	5
Никель (Ni^{+2})	Медь (Cu^{+2})	-0,25	+0,34	$2,05 \cdot 10^{20}$
Железо (Fe^{+2})	Медь (Cu^{+2})	-0,44	+0,34	$7,10 \cdot 10^{26}$
Цинк (Zn^{+2})	Медь (Cu^{+2})	-0,76	+0,34	$7,37 \cdot 10^{37}$
Магний (Mg^{+2})	Медь (Cu^{+2})	-2,37	+0,34	$1,96 \cdot 10^{93}$

Данные, приведенные в таблице 1, свидетельствуют о том, что относительная активность ионов в растворе для пары металлов магний-медь значительно превышает относительную активность пар металлов никель-медь,

железо-медь, используемых для проведения процесса цементации в кислых растворах.

Относительная активность ионов магния при вытеснении ионов меди из щелочных растворов превышает величину относительной активности ионов никеля в $9,6 \cdot 10^{72}$ раз и величину относительной активности ионов железа в $2,8 \cdot 10^{66}$ раз, что позволяет рассматривать метод цементационной обработки с использованием магниевых стружек в качестве приоритетного для технологического процесса предварительной обработки отработанных высококонцентрированных медно-аммиачных травильных растворов.

Также во второй главе приводится анализ теоретических основ процесса отдувки сжатым воздухом аммиака из медно-аммиачных травильных растворов, прошедших предварительную очистку методом цементации с использованием металлического магния.

Проведенный теоретический анализ возможных направлений повышения эффективности технологии предварительной очистки высококонцентрированных отработанных медно-аммиачных растворов травления показал, что использование металлического магния в процессе цементационного разрушения щелочных медно-аммиачных комплексов, с последующей отдувкой образовавшегося аммиака сжатым воздухом, позволит достичь требуемого качества очищенных растворов.

В третьей главе представлены результаты экспериментальных исследований процесса выделения медно-аммиачных травильных растворов методом цементации с использованием магниевой стружки.

Целью проведения данного этапа исследований являлось определение оптимальных параметров процесса обработки отработанных медно-аммиачных травильных растворов методом цементации, предусматривающим использование магниевой стружки.

Исследования процесса цементационной обработки травильных растворов проводились на лабораторной установке, схема которой приведена на рисунке 1.

Реальные медно-аммиачные технологические травильные растворы заливались в мерную емкость 9, которая размещалась в ванне термостата 11, что позволяло поддерживать температуру обрабатываемого технологического раствора на постоянном уровне, температура раствора контролировалась термометром 10. В мерной емкости 9 устанавливался стакан 6, имеющий перфорированное дно 8, в который загружалась магниевая стружка 7 толщиной слоя 40 мм, и перекачивающее эрлифтное устройство 4. Расход сжатого воздуха,

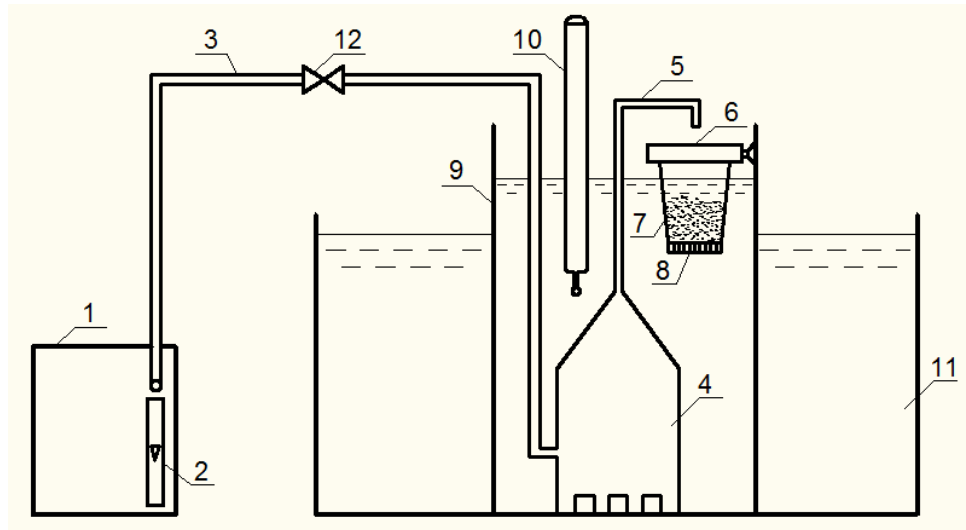


Рисунок 1. Схема лабораторной установки для исследования процесса цементационной обработки травильных растворов

подаваемого в эрлифтное устройство компрессором 1, контролировался поплавковым ротаметром 2 и изменялся при помощи вентиля 12. Скорость рециркуляционного фильтрования поддерживалась на уровне $v_{\phi}=5-25$ м/ч.

Образцы обработанного раствора через определенные промежутки времени отбирались из мерной емкости 9 и проводился их химический анализ.

Исходя из предположения, что кинетика процесса цементационного выделения меди из медно-аммиачного травильного раствора магнием описывается реакцией первого порядка

$$\frac{dC_{Cu}}{dt} = K_w C_{Cu}, \quad (3)$$

концентрация ионов меди в растворе в момент времени T (ч) определялась по формуле

$$C_{CuT} = C_{Cu_0} e^{-K_w T} \quad (4)$$

где C_{Cu_0} и C_{CuT} – соответственно концентрации ионов меди в растворе в начальный момент времени и через T часов после начала процесса цементации мг/л; K_w – объемный коэффициент скорости реакции цементации ($ч^{-1}$).

Результаты экспериментальных исследований зависимости величины концентрации ионов меди C_{Cu} (мг/л) в отработанном медно-аммиачном технологическом растворе, имеющем начальную концентрацию меди $C_{Cu_0}=12900$ мг/л, от продолжительности процесса цементационной обработки T (ч) и температуры раствора t ($^{\circ}C$) при скорости фильтрования v_{ϕ} через слой магниевой стружки $v_{\phi}=5; 10; 15; 20$ и 25 м/ч представлены в таблице 2.

Таблица 2

Температура раствора t (°C)	Продолжительность цементационной обработки T (ч)					
	2	4	6	8	10	12
	$v_{\phi}=5$ м/ч					
20	3947	1208	370	113	35	10,6
40	3516	958	261	71	19	5,3
60	5029	1961	764	298	116	45,3
$v_{\phi}=10$ м/ч						
20	3494	936	252	68	18	4,9
40	3091	741	178	43	10	2,4
60	4429	1521	522	179	62	21,1
$v_{\phi}=15$ м/ч						
20	3204	796	198	49	12	3
40	2851	630	139	31	7	1,5
60	4096	1301	413	131	42	13,2
$v_{\phi}=20$ м/ч						
20	3110	752	182	44	11	2,6
40	2771	595	128	27	6	1,3
60	3965	1219	375	115	35	11
$v_{\phi}=25$ м/ч						
20	4399	721	171	40	10	2,3
40	2749	586	125	27	6	1,2
60	3932	1199	365	111	34	10,3

Используя метод наименьших квадратов, были определены значения объемных коэффициентов скорости реакции цементации, представленные в таблице 3.

Таблица 3

Температура раствора	Значения объемных коэффициентов скорости реакции цементации K_w (ч ⁻¹) при величине скорости фильтрации раствора через слой магниевой стружки v_{ϕ} (м/ч)				
	5	10	15	20	25
20	0,5921	0,6559	0,6964	0,7104	0,7210
40	0,6500	0,7143	0,7548	0,7690	0,7730
60	0,4710	0,5345	0,5736	0,5898	0,5940

Математическая обработка данных, представленных в таблице 3 показала, что величины объемных коэффициентов скорости реакции $K_w(\text{ч}^{-1})$ в диапазоне изменения скорости его фильтрации через слой магниевой стружки $v_\phi=5-20$ м/ч могут быть определены по формулам

- при температуре раствора $t=20^\circ\text{C}$

$$K_w = 0,4668 \cdot v_\phi^{0,1477} \quad (5)$$

- при температуре раствора $t=40^\circ\text{C}$

$$K_w = 0,5221 \cdot v_\phi^{0,1361} \quad (6)$$

Результаты проведенных экспериментальных исследований показали, что в процессе цементационной обработки медно-аммиачных технологических растворов с использованием магниевой стружки увеличение скорости циркуляционного фильтрования медно-аммиачных технологических растворов через слой магниевой стружки с 5 м/ч до 20 м/ч при постоянной температуре позволяет снизить концентрацию ионов меди в обрабатываемых растворах в 4,1–4,4 раза за счет интенсификации процессов массообмена на поверхности магниевой стружки под действием повышенной турбулентности обрабатываемого раствора при одинаковом времени обработки рециркуляционного потока. Дальнейшее увеличение скорости фильтрования до 25 м/ч не приводит к существенному улучшению эффекта очистки. Установлено, что повышение температуры в обрабатываемых растворах с $t=20^\circ\text{C}$ до $t=40^\circ\text{C}$ приводит к уменьшению концентрации ионов меди в растворе снижается в 2,0–2,2 раза при скорости фильтрования от 15 до 20 м/ч и времени фильтрования 12 часов. Показано, что при температуре $t=40^\circ\text{C}$ и скорости фильтрования $v_\phi=20$ м/ч остаточная концентрация меди в растворе снижается с 3250 – 12900 мг/л до 0,32–1,2 мг/л. Дальнейшее повышение температуры обрабатываемых методом цементации медно-аммиачных технологических растворов с $t=40^\circ\text{C}$ до $t=60^\circ\text{C}$ приводит к увеличению концентрации ионов меди, что может быть объяснено протеканием побочной реакции выделения водорода, сопровождающейся непроизводительным растворением вытесняющего металла. В связи с этим, рациональными параметрами процесса обработки травильных растворов методом цементации являются: скорость фильтрования раствора через слой магниевой стружки $v_\phi=15-20$ м/ч, температура технологического раствора $t=40^\circ\text{C}$, рекомендуемое время обработки - 12 часов.

В четвертой главе представлены результаты экспериментальных исследований процессов отдувки аммиака из отработанных медно-аммиачных

травильных растворов, прошедших предварительную обработку методом цементации с использованием магниевой стружки.

Целью проведения данного этапа исследований являлось определение рациональных параметров процесса отдувки аммиака из отработанных медно-аммиачных травильных растворов, прошедших предварительную цементационную обработку.

Исследования процесса отдувки аммиака проводились на лабораторной установке, схема которой представлена на рисунке 2.

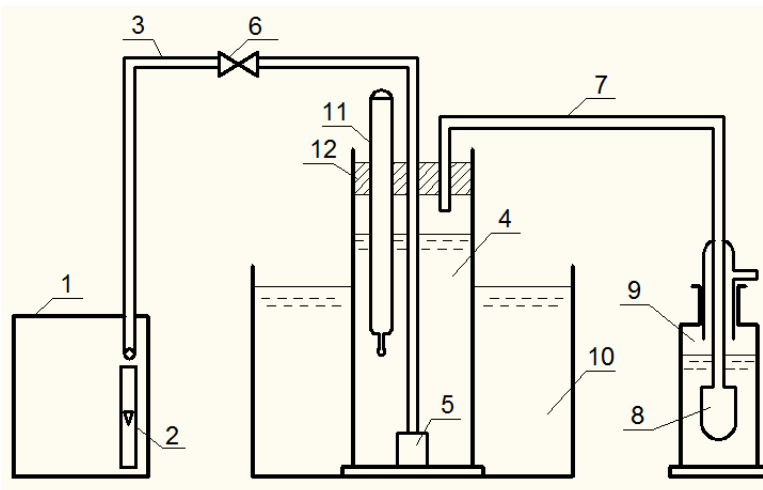


Рисунок 2. Схема лабораторной установки для исследований процесса отдувки аммиака из отработанных медно-аммиачных травильных растворов

В ходе проведения исследований, отработанные производственные медно-аммиачные травильные растворы, прошедшие предварительную цементационную обработку, заливались в мерный цилиндр 4, после чего он герметично закрывался пробкой 12. Мерный цилиндр 4 размещался в ванне термостата 10, что позволяло поддерживать температуру обрабатываемого раствора, величина которой контролировалась термометром 11. Компрессором 1 подавался сжатый воздух в диспергатор 5. Величина расхода сжатого воздуха контролировалась ротаметром 2 и устанавливалась при помощи вентилей 6. В мерном цилиндре 4 измерялся уровень жидкости $H_{ж}$ (м) до начала процесса барботирования и уровень водовоздушной смеси $H_{с}$ (м) после подачи в него сжатого воздуха. Воздушная смесь, обогащенная аммиаком подавалась в диспергирующее устройство 8 абсорбера 9. В абсорбере 9 происходило поглощение из воздушной смеси аммиака борной кислотой. Периодически из мерного цилиндра 4 и абсорбера 9 отбирались пробы раствора и борной кислоты, и проводился химический анализ содержания аммиака. Удельный расход сжатого воздуха изменялся от 50 до 250 $\text{м}^3/\text{м}^3 \cdot \text{ч}$.

Результаты экспериментальных исследований зависимостей величины концентрации аммиака $C_{ар}$ (мг/л) в отработанном медно-аммиачном травильном

растворе, прошедшем предварительную обработку методом цементации, имеющем начальную концентрацию аммиака $C_{a0}=10250$ мг/л от продолжительности процесса отдувки T_0 (ч) и температуры раствора t ($^{\circ}\text{C}$) при удельном расходе сжатого воздуха $Q_{ув}=50$ и 200 $\text{м}^3/\text{м}^3\cdot\text{ч}$ представлены в виде графиков, изображенных на рисунке 3.

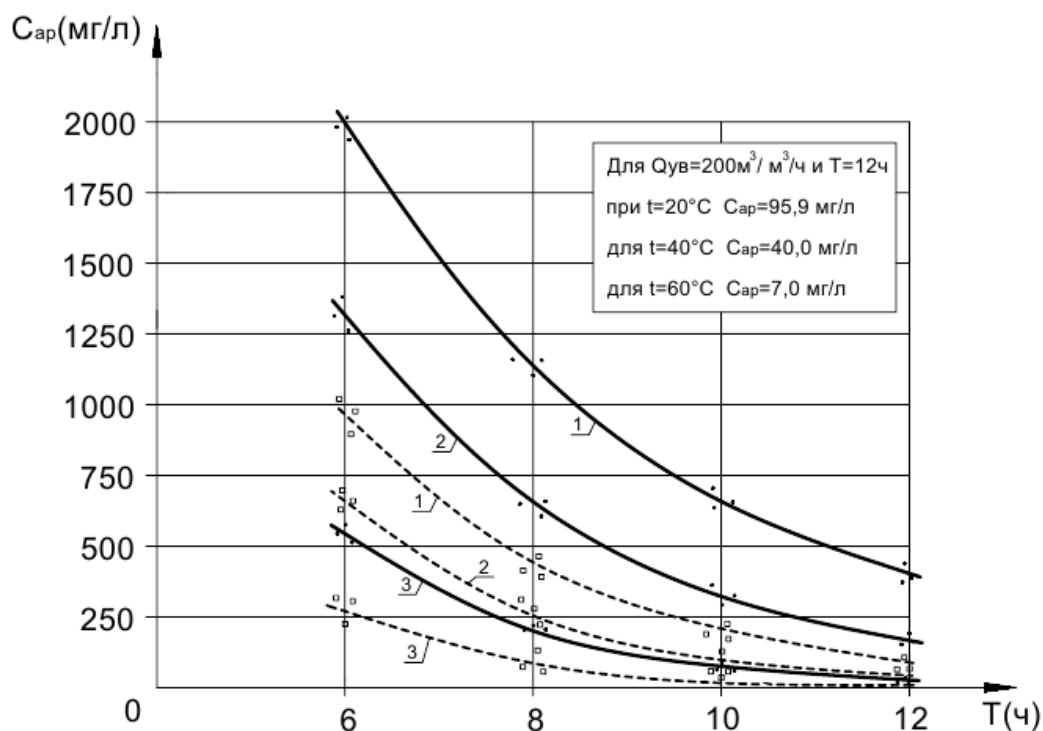


Рис. 3. Зависимости величины концентрации аммиака $C_{ар}$ (мг/л) в отработанном медно-аммиачном травильном растворе, прошедшем предварительную обработку методом цементации от продолжительности процесса отдувки T_0 (ч) и температуры раствора t ($^{\circ}\text{C}$) при удельных расходах сжатого воздуха $Q_{ув}=50 \text{ м}^3/\text{м}^3\cdot\text{ч}$ (—) и $Q_{ув}=200 \text{ м}^3/\text{м}^3\cdot\text{ч}$ (- -) 1 - $t=20^{\circ}\text{C}$; 2 - $t=40^{\circ}\text{C}$; 3 - $t=60^{\circ}\text{C}$.

Величины концентраций насыщения аммиаком раствора в начальный момент барботирования $C_{н0}$ и через T часов после начала отдувки $C_{нт}$ могут быть определены по формулам

$$C_{н0} = \frac{C_{ав0}}{2} \alpha; \quad C_{нт} = \frac{C_{авт}}{2} \alpha \quad (7)$$

где $C_{ав0}$ и $C_{авт}$ – соответственно концентрации аммиака в воздушной смеси, подаваемой на абсорбер в начальный момент барботирования и через T часов после начала отдувки (мг/л); α – коэффициент абсорбции Бунзена, ($\text{м}^3/\text{м}^3$).

Величину объемного коэффициента массопередачи K_w (ч^{-1}) определяли по формуле

$$K_w = \frac{1}{T} \ln \frac{C_{н0} - C_{ар0}}{C_{нт} - C_{арт}} \quad (8)$$

где T – продолжительность процесса барботирования, (ч);

$C_{ар0}$ и $C_{арт}$ – концентрация аммиака в растворе в начальный и конечный момент барботирования, (г/м³).

Значения величин объемных коэффициентов массопередачи аммиака в процессе отдувки сжатым воздухом, представленные в таблице 4.

Таблица 4

Температура раствора t , °С	Значения величин объемных коэффициентов массопередачи аммиака в процессе отдувки K_w (ч ⁻¹) при удельном расходе сжатого воздуха $Q_{ув}$ (м ³ /м ³ ·ч)			
	50	100	150	200
20	0,2729	0,3309	0,3617	0,3894
40	0,3456	0,3998	0,4353	0,4624
60	0,4900	0,5453	0,5804	0,6067

Математическая обработка данных представленных в таблице 4 показала, что величины объемных коэффициентов массопередачи при диапазоне изменения удельного расхода сжатого воздуха $Q_{ув}=50-200$ м³/м³·ч могут быть определены по формулам

- при температуре раствора $t=20^{\circ}\text{C}$

$$K_w = 0,1000 \cdot Q_{ув}^{0,2566} \quad (9)$$

- при температуре раствора $t=40^{\circ}\text{C}$

$$K_w = 0,1520 \cdot Q_{ув}^{0,21} \quad (10)$$

- при температуре раствора $t=60^{\circ}\text{C}$

$$K_w = 0,2683 \cdot Q_{ув}^{0,154} \quad (11)$$

Анализ результатов проведенных экспериментальных исследований показал, что в процессе отдувки аммиака сжатым воздухом, при удельном расходе сжатого воздуха $Q_{ув}$ до 200 м³/м³·ч и температуре t до 60°С отработанных медно-аммиачных травильных растворов, прошедших предварительную цементационную обработку в течение 12 часов, концентрация содержащегося в них аммиака снижается с $C_{а0}=2640-10250$ мг/л до $C_{ап}=1,8-7,0$ мг/л. Увеличение удельного расхода сжатого воздуха, подаваемого на барботирование с $Q_{ув}=50$ м³/м³·ч до $Q_{ув}=200$ м³/м³·ч при постоянной температуре приводит к снижению концентрации аммиака в растворе в 4,0–4,1 раза. При увеличении расхода

сжатого воздуха до $Q_{ув}=250 \text{ м}^3/\text{м}^3\cdot\text{ч}$, эффект отдувки аммиака повышается незначительно. Повышение температуры с $t=20^\circ\text{C}$ до $t=60^\circ\text{C}$ приводит к снижению концентрации аммиака в растворе в 13,1–13,8 раза. Анализ полученных данных показал, что рациональными параметрами процесса отдувки аммиака из отработанных медно-аммиачных травильных растворов, прошедших предварительную цементационную обработку являются: удельный расход сжатого воздуха $Q_{ув}=150\text{--}200 \text{ м}^3/\text{м}^3\cdot\text{ч}$, температура раствора $t=60^\circ\text{C}$, рекомендуемое время отдувки - 12 часов.

В пятой главе приводятся результаты производственного внедрения предлагаемой технологии предварительной очистки высококонцентрированных сточных вод, образующихся в процессе травления меди на локальных канализационных очистных сооружениях АО «НПП «Рубин» г. Пензы.

На основании проведенных экспериментальных исследований была разработана технологическая схема предварительной очистки отработанных медно-аммиачных травильных растворов, внедренная в процессе реконструкции локальных канализационных очистных сооружений АО «НПП «Рубин», представленная на рисунке 4.

Общий вид реактора для предварительной очистки отработанных растворов и абсорбера представлен на рисунке 5.

Отработанные медно-аммиачные растворы перекачивались химическими насосами в реактор 1. Емкость реактора составляла $0,2 \text{ м}^3$. После заполнения реактора 1 открывался вентиль 4 на трубопроводе 14, подающем сжатый воздух в смеситель 7 перекачивающего эрлифта 6. Эрлифт 6 перекачивал рециркуляционный поток раствора в перфорированный карман 5, загруженный магниевой стружкой 8. При фильтрации через магниевую стружку из травильного раствора в результате протекания процесса цементации, выделялась металлическая медь, скорость фильтрования составляла $20 \text{ м}/\text{ч}$. Образующаяся в результате растворения металлического магния гидроокись магния задерживалась в порах загрузки из магниевой стружки, время обработки составляло 12 часов. После окончания процесса цементационной обработки травильного раствора, вентиль 4 закрывался, а перфорированный карман 5 с магниевой стружкой 8 вынимался из реактора 1. Температура раствора, прошедшего предварительную цементационную обработку, поднималась до 60°C в результате включения электротэна 15. Значение температуры раствора в реакторе 1 контролировалось датчиком 16. Затем открывался вентиль 4 на трубопроводе подачи сжатого воздуха в систему барботирования 3. Открывались вентили 4 на трубопроводах отвода воздушной смеси из реактора 10 и абсорбера 11 в систему вытяжной

вентиляции, расход воздуха при этом составлял $200 \text{ м}^3/\text{м}^3\cdot\text{ч}$. В процессе всплывания пузырьков воздуха, образующихся в системе барботирования абсорбера 9, в слое азотной кислоты происходит абсорбция содержащегося в воздушной смеси аммиака, в результате чего образуется нитрат аммония (аммиачная селитра), время отдувки составляло 12 часов.

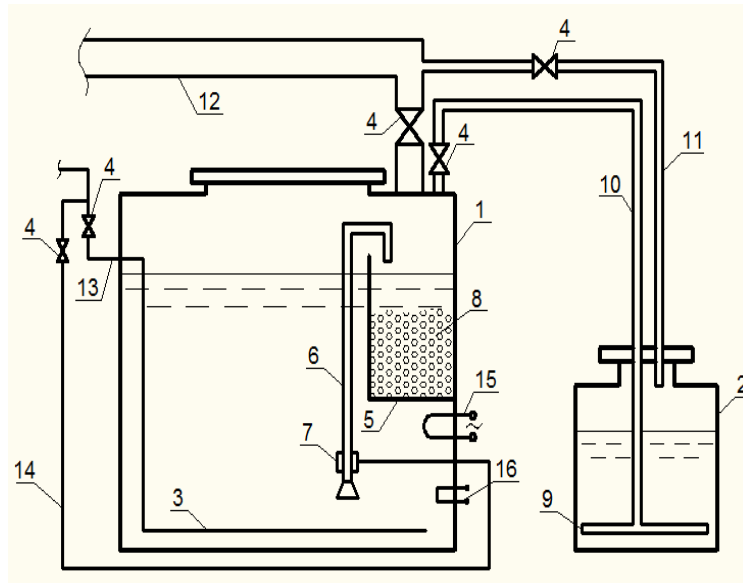


Рисунок 4. Технологическая схема предварительной очистки отработанных медно-аммиачных травильных растворов АО «НПП «Рубин»



Рис. 5. Общий вид реактора и абсорбера для предварительной очистки отработанных растворов

После отдувки аммиака очищенный раствор перекачивался в сборную емкость сточных вод, смешивался со сточными водами и подвергался дальнейшей очистке на локальных очистных сооружениях. Перфорированный карман 5 с магниевой стружкой 8 вновь устанавливался в реактор 1, после чего процесс очистки отработанных медно-аммиачных растворов повторялся.

После проведения нескольких циклов цементационной обработки растворов смесь образовавшегося медного порошка и гидроксида магния выгружалась из кармана 5. Далее в карман 5 загружалась магниевая стружка и процесс обработки травильных растворов продолжался. Смесь медного порошка и гидроксида магния промывалась серной кислотой. Гидроксид магния растворялся, в результате чего образовывался сульфат магния. Очищенный сток направлялся на локальные очистные сооружения предприятия.

Результаты, полученные от внедрения технологии предварительной очистки высококонцентрированных отработанных медно-аммиачных травильных растворов на локальных очистных сооружениях АО «НПП «Рубин» представлены в таблице 5.

Таблица 5

№ п/п	Показатели	Концентрация загрязнений в растворах, поступающих на предварительную очистку, мг/л	Концентрация загрязнений в растворах, после предварительной очистки, мг/л	Эффективность процесса предварительной очистки Э, %
1	Концентрация ионов меди	<u>2880-15600</u> 4600	<u>0,7-1,5</u> 1,1	99,98
2	Концентрация аммиака	<u>2240-12400</u> 3700	<u>1,9-7,2</u> 4,6	99,88

Примечание: В знаменателе показано среднее значение рассматриваемого показателя.

Достигнутое качество сточных вод (концентрация ионов меди $C_{Cu}=0,7-1,5$ мг/л; концентрация аммиака $C_a=1,9-7,2$ мг/л) в результате предварительной очистки отработанных медно-аммиачных травильных растворов по предлагаемой технологии, позволило отвести их на локальные очистные сооружения предприятия (концентрация загрязнений в сточных водах, подаваемых на локальные очистные сооружения предприятия не должна превышать: ионов меди – 25 мг/л; аммиака – 10 мг/л).

В пятой главе приводится методика расчета аппаратного оформления технологии предварительной очистки отработанных медно-аммиачных травильных растворов, даются рекомендации к проектированию.

Приводится расчет среднегодового экономического эффекта, полученного от внедрения предлагаемой технологии предварительной очистки отработанных травильных растворов. Для АО «НПП «Рубин» расчетный годовой экономический эффект от внедрения составил 852 тыс. рублей в ценах 2017 года.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основе теоретического анализа процессов химического восстановления меди на железном скрапе и никелевом порошке установлено, что широко используемые в настоящее время технологии удаления меди из кислых травильных растворов не могут быть эффективно использованы для предварительной очистки щелочных медно-аммиачных растворов вследствие недостаточной относительной активности ионов железа и никеля при вытеснении меди из комплексных азотосодержащих соединений щелочных медно-аммиачных растворов.

2. Предложен новый способ предварительной очистки высококонцентрированных отработанных медно-аммиачных растворов травления методом цементации, предусматривающий их пропускание через слой магниевых стружек методом рециркуляции и последующую отдувку сжатым воздухом образовавшегося аммиака, позволяющий получить ценный продукт - медь в виде порошка цветного металла и достичь качества очищенных растворов, обеспечивающего возможность их сброса в приемный резервуар локальных очистных сооружений предприятия.

3. Экспериментально установлено, что в процессе цементационной обработки медно-аммиачных технологических растворов с использованием магниевой стружки увеличение скорости циркуляционного фильтрования растворов через слой магниевой стружки с 5 м/ч до 20 м/ч при постоянной температуре позволяет снизить концентрацию меди в обрабатываемых растворах в 4,1–4,4 раза за счет интенсификации процессов массообмена на поверхности магниевой стружки под действием повышенной турбулентности обрабатываемого раствора при одинаковом времени обработки рециркуляционного потока. Дальнейшее увеличение скорости фильтрования до 25 м/ч не приводит к существенному повышению эффекта очистки. Повышение температуры фильтруемых технологических растворов с $t=20^{\circ}\text{C}$ до $t=40^{\circ}\text{C}$ приводит к уменьшению концентрации ионов меди в отработанных растворах в 2,0–2,2 раза при скорости фильтрования от 15 до 20 м/ч и времени фильтрования 12 часов. Показано, что при температуре $t=40^{\circ}\text{C}$ и скорости фильтрования $v_{\text{ф}}=20$ м/ч

остаточная концентрация ионов меди в растворе снижается с 3250–12900 мг/л до 0,32–1,2 мг/л. Дальнейшее повышение температуры обрабатываемых методом цементации медно-аммиачных технологических растворов с $t=40^{\circ}\text{C}$ до $t=60^{\circ}\text{C}$ приводит к увеличению концентрации ионов меди в обрабатываемых растворах, что может быть объяснено протеканием побочной реакции выделения водорода, сопровождающейся непроизводительным растворением вытесняющего металла. Рекомендуемое время обработки раствора на магниевой стружке составляет 12 часов.

4. Экспериментально установлено, что в процессе отдувки аммиака сжатым воздухом, при удельном расходе сжатого воздуха $Q_{\text{ув}}$ до $200 \text{ м}^3/\text{м}^3 \cdot \text{ч}$ и температуре t до 60°C отработанных медно-аммиачных травильных растворов, прошедших предварительную цементационную обработку в течение 12 часов, концентрация содержащегося в них аммиака снижается с 2640–10250 мг/л до 1,8–7,0 мг/л. Увеличение удельного расхода сжатого воздуха, подаваемого на барботирование отработанных медно-аммиачных травильных растворов с $Q_{\text{ув}}=50 \text{ м}^3/\text{м}^3 \cdot \text{ч}$ до $Q_{\text{ув}}=200 \text{ м}^3/\text{м}^3 \cdot \text{ч}$ при постоянной температуре приводит к снижению концентрации аммиака в растворах в 4,0–4,1 раза. При увеличении расхода сжатого воздуха до $Q_{\text{ув}}=250 \text{ м}^3/\text{м}^3 \cdot \text{ч}$, эффект отдувки аммиака повышается незначительно. Повышение температуры с $t=20^{\circ}\text{C}$ до $t=60^{\circ}\text{C}$ приводит к уменьшению концентрации аммиака в барботируемых растворах в 13,1–13,8 раза при рекомендуемом времени отдувки аммиака 12 часов.

5. Разработаны математические зависимости, адекватно описывающие закономерности процесса цементационной обработки отработанных медно-аммиачных травильных растворов при их фильтровании через слой магниевой стружки, а также закономерности процесса отдувки аммиака сжатым воздухом из отработанных медно-аммиачных травильных растворов, прошедших предварительную цементационную обработку.

6. Разработана методика расчета и рекомендации к проектированию аппаратного оформления технологии предварительной очистки отработанных медно-аммиачных травильных растворов.

7. Технология предварительной очистки высококонцентрированных отработанных медно-аммиачных травильных растворов с использованием магниевой стружки была внедрена в процессе реконструкции локальных очистных сооружений АО «НПП «Рубин» г. Пензы. Проведение реконструкции позволило достичь качества очищенных травильных растворов, обеспечивающего их сброс в приемный резервуар локальных очистных сооружений. Расчетный годовой экономический эффект, полученный от промышленного внедрения технологии предварительной очистки отработанных травильных растворов составил 852 тыс. рублей в ценах 2017 года.

Основные положения и результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

1. Князев, В.А. Математическое моделирование кинетики процессов массопередачи из всплывающих пузырьков в технологиях очистки сточных вод / С.Ю. Андреев, А.А. Петрунин, Г.П. Давыдов, В.А. Князев // Региональная архитектура и строительство №3. – Пенза: ПГУАС. – 2013. – С. 134-140.

2. Князев, В.А. Новая технология предварительной физико-химической очистки сточных вод / С.Ю. Андреев, Г.П. Давыдов, П.А. Полубояринов, В.А. Князев // Региональная архитектура и строительство №3. – Пенза: ПГУАС. – 2013. – С. 107-114.

3. Князев, В.А. Использование комбинированной системы перемешивания сточных вод для интенсификации процессов реагентной очистки / С.Ю. Андреев, Г.П. Давыдов, А.А. Петрунин, В.А. Князев // Сб. тр. II Международ. науч.-прак. конф.: Проблемы энергосбережения и экологии в промышленном и жилищно – коммунальном комплексах. – Пенза: ПГУАС. – 2013.

4. Князев, В.А. Обезвреживание медно – аммиачных технологических растворов с использованием метода химической деструкции / С.Ю. Андреев, Т.В. Алексеева, В.А. Князев // Сб. тр. XIV Международ. науч.-прак. конф.: Проблемы энергосбережения и экологии в промышленном, жилищном и коммунальном комплексах. – Пенза: ПГУАС. – 2013.

5. Князев, В.А. Кинетические закономерности процессов массопередачи из всплывающих пузырьков воздуха в технологиях очистки сточных вод / С.Ю. Андреев, А.А. Петрунин, Г.П. Давыдов, П.А. Полубояринов, В.А. Князев // Сб. тр. XX Международ. науч.-прак. конф.: Совершенствование системы водоснабжения и водоотведения. – Пенза: ПГУАС. – 2014.

6. Князев, В.А. Обезвреживание медно-аммиачных растворов с использованием методов химической деструкции / С.Ю. Андреев, А.А. Петрунин, В.А. Князев // Сб. тр. XX Международ. науч.-прак. конф.: Проблемы энергосбережения и экологии в промышленном, жилищном и коммунальном комплексах. – Пенза: ПГУАС. – 2014.

7. Князев, В.А. Новая технология обезвреживания высококонцентрированных медно-содержащих отработанных травильных растворов / С.Ю. Андреев, И.А. Гарькина, В.А. Князев // Региональная архитектура и строительство №4. – Пенза: ПГУАС. – 2015. – С. 102-109.

8. Князев, В.А. Теоретические основы расчета работы эрлифтных устройств / С.Ю. Андреев, И.А. Гарькина, В.А. Князев // Региональная архитектура и строительство №3. – Пенза: ПГУАС. – 2016. – С. 116-125.

9. Князев, В.А. Теоретические основы процесса массопередачи в объеме динамической двухфазной смеси «вода-воздух» / С.Ю. Андреев, И.А. Гарькина, А.И. Шейн, В.А. Князев // Региональная архитектура и строительство №3. – Пенза: ПГУАС. – 2017. – С. 152-159.

10. Князев, В.А. Новая технология повышения эффективности очистки сточных вод, содержащих ионы меди / Сб. тр. V Международ. науч.-прак. конф.: Актуальные проблемы инженерных наук в области промышленности, экологии и охраны водных ресурсов. – Пенза: ПГУАС. – 2017.

11. Князев, В.А. Опыт внедрения новой технологии цементационного осаждения металлической меди из медно-аммиачных травильных растворов / Сб. тр. V Международ. науч.-прак. конф.: Актуальные проблемы инженерных наук в области промышленности, экологии и охраны водных ресурсов. – Пенза: ПГУАС. – 2017.

12. Патент №157170 Российской Федерации, МПК C02F 1/62, C23G 1/36, C23F 1/46, C25C 1/12. Устройство для обезвреживания отработанных медно-аммиачных травильных растворов / С.Ю. Андреев, В.А. Князев, П.А. Полубояринов; патентообладатель ФГБОУ ВПО ПГУАС. – заявлено 30.03.2015, опубликовано 20.11.2015. Бюл. №32.

*** Примечание. Жирным шрифтом выделены работы в изданиях, рекомендованных ВАК.**