

ФГБОУ ВО ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
АРХИТЕКТУРЫ И СТРОИТЕЛЬСТВА

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

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель –
доктор технических наук,
профессор С. Ю. Андреев

Пенза 2017

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ И КОНСТРУКТИВНЫХ РЕШЕНИЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОЧИСТКИ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИ- РОВАННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНОПРОИЗВОДСТВ	11
1.1. Состав и свойства сточных вод, образующихся на гальванопроизводствах.....	11
1.2. Состав и свойства отработанных технологических растворов травления печатных плат.....	17
1.3. Методы, используемые для выделения меди из высококонтрированных сточных вод	21
1.4 Методы очистки концентрированных сточных вод от ионов аммония и аммиака.....	28
Выводы.....	30
ГЛАВА 2. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА НАПРАВЛЕНИЙ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОЧИСТКИ ВЫСОКО- КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ОТРАБОТАННЫХ МЕДНО- АММИАЧНЫХ РАСТВОРОВ ТРАВЛЕНИЯ.....	32
2.1. Теоретические основы процессов восстановления металлической меди из раствора.....	32
2.1.1. Электрохимическое восстановление меди из раствора.....	32
2.1.2. Химическое восстановление меди из раствора.....	38
2.2. Теоретические основы процессов отдувки аммиака из медно- аммиачных травильных растворов, прошедших предварительную очистку методом цементации с использованием металлического магния.....	66

Выводы.....	80
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ВЫДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МЕДИ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ МЕДНО-АММИАЧНЫХ ТРАВИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ МЕТОДОМ ЦЕМЕНТАЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАГНИЕВОЙ СТРУЖКИ.....	82
3.1. Объект исследований, программа и методика проведения исследований	82
3.1.1. Объект и предмет исследований.....	82
3.1.2. Описание установки для проведения лабораторных исследований	82
3.1.3. Программа и методика проведения лабораторных исследований	84
3.2. Методика проведения химического анализа медно-аммиачных технологических растворов	86
3.3. Результаты экспериментальных исследований	87
3.4. Оценка достоверности полученных экспериментальных данных. Разработка математических зависимостей, описывающих процесс выделения металлической меди из отработанных медно-аммиачных травильных растворов методом цементации с использованием магниевой стружки.....	93
Выводы	97
ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ОТДУВКИ АММИАКА ИЗ ОТРАБОТАННЫХ МЕДНО-АММИАЧНЫХ ТРАВИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ, ПРОШЕДИХ ПРЕДВАРИТЕЛЬНУЮ ОЧИСТКУ МЕТОДОМ ЦЕМЕНТАЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАГНИЕВОЙ СТРУЖКИ	99
4.1. Программа и методика проведения исследований	99
4.1.1. Описание лабораторной установки для проведения	

исследований	99
4.1.2. Программа и методика проведения лабораторных исследований	100
4.2. Методика проведения количественного химического анализа содержания аммиака в отработанном травильном растворе и борной кислоте абсорбера.....	103
4.3. Результаты экспериментальных исследований	103
4.4. Оценка достоверности данных экспериментальных исследований процесса отдувки аммиака из отработанных медно-аммиачных травильных растворов. Разработка математических зависимостей, описывающих процесс отдувки аммиака	113
Выводы.....	115
ГЛАВА 5. ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ВНЕДРЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОЧИСТКИ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ СТОЧНЫХ ВОД, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В РЕЗУЛЬТАТЕ ТРАВЛЕНИЯ МЕДИ	117
5.1. Производственное внедрение технологии предварительной очистки высококонцентрированных отработанных медно-аммиачных травильных растворов на локальных очистных сооружениях АО «НПП «Рубин».....	117
5.2. Рекомендации по проектированию и расчету аппаратного оформления предлагаемой технологии. Расчет экономического эффекта, полученного от внедрения.....	125
Заключение.....	129
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	132
Приложение 1. Акт производственных испытаний.....	143
Приложение 2. Акт внедрения.....	144

ВВЕДЕНИЕ

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

Сточные воды гальванопроизводств должны в обязательном порядке подвергаться локальной очистке перед их сбросом в городскую канализационную сеть.

В настоящее время разработан целый ряд технологий предварительной очистки слабозагрязненных сточных вод гальванопроизводств физико-химическими методами, позволяющих достичь качества очищенных сточных вод, соответствующего требованиям предельно-допустимых концентраций.

Наряду со слабозагрязненными сточными водами в технологических процессах гальванических цехов образуются концентрированные сточные воды (отработанные растворы), которые перед сбросом на локальные очистные сооружения предприятия должны пройти процесс предварительной очистки.

Одним из таких процессов 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. Значительная рыночная стоимость металлической меди делает все более актуальной задачу их извлечения из высококонцентрированных растворов травления. Ежегодно со сточными водами гальванопроизводств теряется более 0,45 тысяч тонн меди, существенные объемы кислот и щелочей. 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 образуют

устойчивые высокотоксичные растворимые комплексные соединения. Величина ПДК для ионов меди составляет 0,001 мг/л.

Широко используется в настоящее время технология очистки кислых травильных растворов 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 эффективно очищаются 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, позволяющей получить ценные продукты: порошок меди (чистотой 99%) и удобрения (сульфат магния и аммиачную селитру).

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 отработанных медно-аммиачных травильных растворов, прошедших их предварительную очистку 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 целесообразность применения нового способа предварительной очистки отработанных медно-аммиачных травильных растворов, предусматривающей 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 среднегодовой 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, предусматривающие осаждение металлической меди на магниевых стружках и отдувку аммиака.

Достоверность полученных результатов оценена с помощью современных математических методов обработки экспериментов. При проведении 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 12 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 теоретических и 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 отдувку 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.

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ И КОНСТРУКТИВНЫХ РЕШЕНИЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОЧИСТКИ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНОПРОИЗВОДСТВ

1.1. Состав и свойства сточных вод, образующихся на гальванопроизводствах.

Состав сточных вод, образующихся на участках гальванопокрытий зависит от используемого там технологического процесса применяемых реагентов, вида выпускаемой продукции, состава исходной свежей воды, местных условий и т.п.

Производственные сточные воды, образующиеся в гальваноцехах, принято подразделять на следующие категории [96].

По характеру содержащихся в них загрязнений:

- производственные сточные воды, содержащие преимущественно минеральные примеси;
- производственные сточные воды, содержащие преимущественно органическими примесями;
- производственные сточные воды, содержащие как органические, так и минеральные примеси.

По дисперсному составу содержащихся в производственных сточных водах примесей:

- производственные сточные воды, содержащие примеси находящиеся преимущественно в форме крупнодисперсных и мелкодисперсных частиц;
- производственные сточные воды, содержащие примеси, находящиеся в форме коллоидных частиц;
- производственные сточные воды, содержащие примеси, находящиеся в форме истинных растворов;
- производственные сточные воды, содержащие примеси, находящиеся в различном дисперсном состоянии.

По активной реакции среды:

- нейтральные сточные воды рН 6,5-8,5;

- кислые сточные воды $pH < 6,5$;
- сточные воды, имеющие щелочную реакцию $pH > 8,5$.

По наименованию основного загрязнителя:

- цианосодержащие сточные воды;
- производственные сточные воды, содержащие ионы хрома (VI);
- производственные сточные воды, содержащие ионы тяжелых металлов (медь, цинк, никель, железо и т.п.).

По концентрации загрязняющих веществ:

- слабозагрязненные сточные воды (суммарная концентрация загрязняющих веществ менее 500 мг/л);
- загрязненные сточные воды (суммарная концентрация загрязняющих веществ от 500 до 5000 мг/л);
- сильнозагрязненные сточные воды (суммарная концентрация загрязняющих веществ от 5000 до 30000 мг/л);
- концентрированные сточные воды (суммарная концентрация загрязняющих веществ более 30000 мг/л);

Основной объем образующихся на участках гальванопокрытий (до 90-95%) - это слабозагрязненные сточные воды от операций промывки поверхности изделий.

Использование приема промывки поверхности детали позволяет снизить концентрацию раствора, выносимого из технологических ванн на ее поверхности.

Иногда перед операцией промывки поверхности детали используют технологическую операцию улавливания раствора, при этом предполагается возврат полученного раствора в технологическую ванну.

Использование технологического приема промывки изделия после каждой электролитной ванны позволяет сохранить химический состав и чистоту раствора, применяемого в последующих по ходу обработки ваннах.

В соответствии с [23] по способу удаления загрязнений на поверхности деталей различают следующие методы промывок (рис. 1.1):

- погружной метод промывки;

- комбинированный метод промывки;
- струйный метод промывки;
- аэрозольный метод промывки.

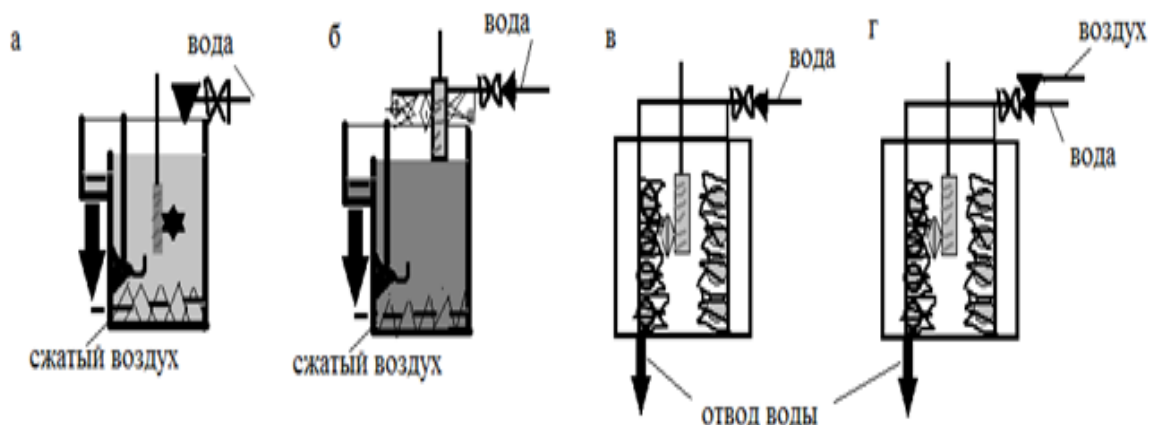


Рисунок 1.1 Методы промывки изделий:
 а-погружной; б-комбинированный; в-струйный; г-аэрозольный.

Удельный расход воды на технологическую операцию промывки поверхности изделия зависит от метода промывки и колеблется в широком диапазоне от 0,2 до 2,5 м³/м² [16].

Наибольший удельный расход промывочной воды наблюдается при погружном методе промывки. Погружной метод промывки получил наибольшее распространение вследствие своей простоты [97].

При погружном методе операция промывки поверхности детали осуществляется последовательно в ваннах с непроточной водой (ваннах улавливания) и в ваннах с проточной водой. С целью удаления с поверхности деталей промывочной воды из ванн улавливания, минимальная продолжительность их выдержки над зеркалом воды должна быть не менее 20 с. Погружной метод применяется при обработке на подвесках деталей, имеющих пазы, углубления и т.п., а также при обработке деталей насыпью.

Изделия простой конфигурации (линейки, листовые изделия, плоские детали) промываются струйным методом [19].

При струйном методе требуется значительно меньший удельный расход промывочной воды, чем при погружном методе промывки. Сокращение удельного

расхода воды при струйном методе промывки объясняется тем, что на поверхности промываемого изделия происходит не только процесс разбавления находящегося на ней выносимого технологического раствора, но и процесс его удаления вследствие замещения пленки раствора чистой водой, в результате гидродинамического действия промывной струи.

В процессе аэрозольной промывки поверхности детали используется не струя промывной воды, а поток аэрация мелкодисперсных капелек воды, раздробленных в специальных гидродинамических головках.

Комбинированный метод (погружной+струйный) используется для промывки изделий сложной конфигурации, а также для смыва с их поверхности вязких растворов. При комбинированном методе промывки изделия поступают в ванну, заполненную водой. Затем они извлекаются из нее и промываются струями воды из сеток или специальных сопел.

Слабоконцентрированные промывные сточные воды, образующиеся в гальваноцехах, сбрасываются в производственную канализационную сеть предприятия и отводятся на локальные очистные сооружения, где происходит их предварительная очистка химическими методами до норм, позволяющих выпустить их в городскую сеть канализации.

Для очистки сточных вод гальванопроизводств используются следующие методы химической очистки:

1. Метод нейтрализационной обработки;
2. Метод обработки окислителями;
3. Метод обработки восстановителями.

Сущность окислительно-восстановительных химических реакций, происходящих в производственных сточных водах, при добавлении в них реагентов-окислителей и восстановителей заключается в отнятии электронов от атомов или ионов вещества восстановителя и присоединения их к атомам или ионам вещества окислителя [82].

Метод обработки окислителями используется в частности при очистке цианосодержащих сточных вод.

Химическая реакция восстановления используется при очистке хромсодержащих сточных вод для перевода шестивалентных ионов хрома в трехвалентную форму.

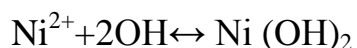
Основным методом очистки промывных сточных вод на локальных канализационных очистных сооружениях гальванопроизводств является их нейтрализационная обработка.

При очистке промывных сточных вод этим методом кислотнo-щелочные сточные воды смешиваются с циансодержащими и хромсодержащими сточными водами, прошедшими предварительную обработку реагентами-окислителями и восстановителями, после чего в них добавляется подщелачивающий реагент (реагент корректор уровня pH). В качестве подщелачивающего реагента, как правило, используются: каустическая сода NaOH, кальцинированная сода Na₂CO₃, гашеная известь Ca(OH)₂. Изменение уровня pH сточных вод (их подщелачивание) определяет направление и скорость фазово-дисперсных превращений содержащихся в них примесей и воздействует на химическое равновесие ионной и молекулярной составляющей примесей (переход моляризация/ионизация) [40].

Изменение фазово-дисперсного состояния примесей сточных вод за счет сдвига pH может быть вызвано:

1) изменением формы существования непосредственно вещества примеси согласно термодинамическим диаграммам Пурбе. Процесс моляризации при этом протекает без участия молекул воды и других, находящихся в ней веществ;

2) изменением формы существования примесей за счет взаимодействия с продуктами диссоциации воды при изменении величины pH. По этому механизму происходит процесс моляризации ионов тяжелых металлов при их взаимодействии с избытком ионов OH⁻ наблюдаемом при повышении уровня pH



3) изменением строения границы раздела фаз, сопровождающегося агрегацией загрязнений дисперсных примесей сточных вод.

При обработке промывных сточных вод методом «нейтрализации» учитывается, что часть гидроксидов тяжелых металлов обладает амфотерными свойствами, т.е. они способны растворяться в определенных условиях, как в кислотах, так и в щелочах. При этом образуются соли, растворимость которых больше растворимости гидроксидов этих металлов. В связи с этим для большинства ионов тяжелых металлов существует оптимальная величина уровня рН, представленные в таблице 1.1 по данным [49].

Таблица 1.1

Величина уровня рН начала осаждения, полного осаждения, начала растворения и полного растворения гидроксидов тяжелых металлов по данным [49]

Гидроксид	рН				
	начало осаждения, при исходной концентрации осаждаемого иона, моль/л		полного осаждения (остаточная концентрация меньше 10^{-5} моль/л)	начало растворения осадка (осаждение перестает быть полным)	полного растворения выпавшего осадка
1	2	3	4	5	6
Sn(OH)_4	0	0,5	1	13	15
TiO(OH)_2	0	0,5	2,0	-	-
Sn(OH)_2	0,9	2,1	4,7	10	13,5
ZrO(OH)_2	1,3	2,25	3,75	-	-
HgO	1,3	2,4	5,0	11,5	-
Fe(OH)_3	1,5	2,3	4,1	14	-
Al(OH)_3	3,3	4,0	5,2	7,8	10,8
Cr(OH)_3	4,0	4,9	6,8	12	15
Be(OH)_2	5,2	6,2	8,8	-	-
Zn(OH)_2	5,4	6,4	8,0	10,5	12-13
Ag_2O	6,2	8,2	11,2	12,7	-
Fe(OH)_2	6,5	7,5	9,7	13,5	-
Co(OH)_2	6,6	7,6	9,2	14,1	-
Ni(OH)_2	6,7	7,7	9,5	-	-
Cd(OH)_2	7,2	8,2	9,7	-	-
Mn(OH)_2	7,8	8,8	10,4	14	-
Mg(OH)_2	9,4	10,4	12,4	-	-
Cu(OH)_2	5,5		8-10	-	-

Наряду со слабозагрязненными сточными водами в технологических процессах гальванических цехов образуются и производственные сточные воды с высокой концентрацией загрязняющих веществ, которыми выступают отработанные технологические растворы различного состава.

Высококонцентрированные отработанные технологические растворы перед подачей на локальные очистные сооружения предприятия должны в обязательном порядке разбавляться до необходимого уровня или подвергаться предварительной очистке.

Отработанные высококонцентрированные технологические растворы с одной стороны содержат значительные количества высокотоксичных веществ, что приводит к существенному повышению нагрузки на локальные очистные сооружения, а с другой стороны они могут выступать в качестве вторичного сырьевого источника для получения ценных продуктов в частности порошка цветного металла.

Одним из технологических процессов, сопровождающихся образованием высококонцентрированных отработанных растворов, является процесс травления печатных плат.

В процессе травления печатных плат значительное количество покрывающей ее поверхность медной фольги переводится в раствор и не используется в дальнейшем производстве.

Высокая стоимость и дефицитность цветных металлов делает все более актуальной задачу их извлечения из отработанных технологических растворов.

1.2. Состав и свойства отработанных технологических растворов травления печатных плат.

В процессе обработки печатных плат используется технологическая операция травления их поверхности, в результате чего до 55-70% медной фольги стравливается и образуются высококонцентрированные отработанные травильные растворы. Образующиеся в процессе операции травления высококонцентрированные медьсодержащие растворы накапливаются на

локальных очистных сооружениях предприятия и подмешиваются в поток обрабатываемых производственных сточных вод, что приводит к загрязнению окружающей природной среды и безвозвратным потерям ценного сырья.

В процессе травления поверхности печатной платы протекает целый ряд химических окислительно-восстановительных реакций, в результате которых с поверхности незащищенных участков фольги (пробельных участков) происходит удаление меди, вследствие чего формируется рисунок схемы электрических соединений.

Стравливание поверхности незащищенных участков платы может быть произведено химическим или электрохимическим способами.

Существует множество способов травления поверхности платы (травление распылением, травление разбрызгиванием, погружной способ травления, погружное травление с барботажем). В этих процессах используются растворы различного химического состава. Процессы травления поверхности печатных плат характеризуются различными скоростями протекания реакции процесса растворения медной фольги.

Процесс погружного травления с барботажем осуществляется в объеме травильного раствора, в котором формируется большое количество воздушных пузырьков, что позволяет существенно повысить скорость процесса травления.

Значительная скорость процесса травления разбрызгиванием осуществляется за счет высокой интенсивности обновления поверхности контакта фаз «травильный раствор – медная фольга», поддерживаемой в специальных струйных условиях.

В процессе электрохимического травления поверхности печатной платы протекают сопряженные электрохимические реакции анодного растворения медной фольги и ее восстановления на катоде.

Электрохимическое травление характеризуется экономичностью, легкостью управления и автоматизации всех стадий процесса. При электрохимическом травлении в течение длительного периода времени поддерживаются высокие

скорости электрохимического растворения медной фольги и наблюдается стабильность всех технологических параметров процесса.

Недостатками процесса электрохимического травления является существенная неравномерность удаления металла на поверхности медной фольги, в результате чего образуются невытравленные участки платы [31].

Используемые в технологических операциях травления растворы должны отвечать следующим требованиям [37]:

- обеспечивать высокую интенсивность процесса травления;
- не взаимодействовать с основой печатной платы и не изменять ее диэлектрические свойства;
- иметь невысокую стоимость;
- в процессе травления не иметь бокового подтравливания.

В процессах химического травления поверхности печатных плат может быть использован раствор хлорного железа FeCl_3 , являющийся сильным окислителем. Химический процесс травления в этом случае описывается следующими реакциями:



При использовании раствора хлорного железа в процессе травления печатных плат может выпадать осадок $\text{Fe}(\text{OH})\text{Cl}_2$ при их промывке, вследствие протекания реакции гидролиза, что отрицательно влияет на качество готового изделия. Регенерируют кислые отработанные травильные растворы на основе хлорного железа, методом цементации на поверхности железных стружек.

Растворы на основе персульфатов содержат персульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и серную кислоту. Процесс травления описывается уравнением:



Недостатками процесса травления с использованием травильных растворов на основе персульфатов является высокая стоимость персульфатов, невысокая скорость травления и большое боковое подтравливание медных проводников.

Более дешевым, чем раствор хлорного железа, является травильный раствор на основе хлорной меди. Он легко отмывается и отличается стабильными параметрами травления. Регенерация отработанных травильных растворов в этом случае выполняется продувкой его газообразным хлором или введением в него перекиси водорода.

Используются в процессах травления печатных плат и медно-аммонийные травильные растворы, содержащие в своем составе CuCl_2 , NH_4Cl и NH_3 , имеющие уровень $\text{pH} = 9,0\text{--}9,5$. В процессе травления протекает химическая реакция



Предотвратить выпадение в осадок малорастворимого соединения CuCl может позволить добавление солей аммония и аммиака, образующих с одновалентной медью аммиачные комплексы.

Печатные платы, покрытые золотом, как правило, обрабатываются травильными растворами, содержащими хромовый ангидрид, растворенный в серной кислоте. Травильные растворы на основе хромового ангидрида не воздействуют на припой из-за образования защитной пленки сульфата свинца.

Широкое распространение получили травильные растворы на основе смеси пероксида водорода и соляной или серной кислот. При использовании этих растворов, процесс травления протекает с большой скоростью. Он отличается стабильностью, поскольку не происходит выпадение осадка и кристаллизации. В этом случае процесс травления описывается следующими химическими реакциями:



Недостатком процесса травления в этом случае является взрывоопасность пероксида водорода.

Также в процессах травления используются щелочные растворы хлоритов

$$2\text{Cu} + \text{NaClO}_2 + 4\text{NH}_4\text{Cl} + 4\text{NH}_4\text{OH} = 2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 + \text{NaCl} + 6\text{H}_2\text{O} \quad (1.8)$$

Щелочной травильный раствор на основе хлоритов весьма неустойчив, склонен к самопроизвольному разложению, что требует тщательного контроля состава при их использовании.

При использовании медно-аммиачного травильного раствора [11,31,37], протекают следующие химические реакции



Ускорить процесс протекания химической реакции (1.9) возможно путем добавления в травильный раствор ускорителя ELO-Fast [16].

1.3. Методы, используемые для выделения меди из высококонцентрированных сточных вод.

Отработанные технологические растворы травления печатных плат могут быть очищены с использованием химических и электрохимических методов выделения меди из раствора в виде порошка или фольги. Выделенная металлическая медь имеет высокую чистоту и может быть использована в промышленных целях.

Несмотря на высокую стоимость металлической меди, получаемой в процессе очистки травильных растворов, значительные объемы отработанных растворов травления, содержащих медь, сбрасываются в канализационную сеть без предварительной очистки [92]. Сброс отработанных травильных растворов без их предварительной очистки в канализационную сеть предприятия не только наносит значительный ущерб окружающей природной среде, но и существенно повышает себестоимость основного технологического процесса из-за высоких платежей.

Одним из основных способов реагентной очистки медьсодержащих высококонцентрированных сточных вод является нейтрализационная обработка с использованием гашеной извести [77]:



Эффективность процесса реагентного удаления из отработанных травильных растворов ионов меди с использованием известкового молока не

позволяет обеспечить предельно допустимой концентрации ионов меди в сточных водах, сбрасываемых в городскую водоотводящую сеть [86]. При разбавлении отработанных травильных растворов эффективность очистки существенно снижается [80].

Другим существенным недостатком метода предварительной очистки травильных растворов известкованием является невозможность утилизации меди, в связи с тем, что образующийся осадок не перерабатывается, а захоранивается на полигонах [70].

Наряду с подщелачивающими реагентами (известковое молоко, гидроксид натрия) для очистки высококонцентрированных отработанных травильных растворов могут быть использованы реагенты, образующие с ионами меди нерастворимые соединения.

Таковыми реагентами в частности являются диалкилдитиокарбаматы и сульфид натрия [6,32,77].

Утилизировать медь из отработанных травильных растворов в виде медной фольги позволяет метод электрохимического выделения меди. Данный метод позволяет получить металлическую медь высокой чистоты (99,9 %). Отделить медь из травильного раствора позволяет и метод экстракции. Метод экстракционного отделения ионов меди основан на распределении отделяемых ионов в смеси двух взаимонерастворимых жидкостей в процессе их контакта друг с другом. Концентрации отделяемого иона в этих жидкостях (раствор и экстрагент) через некоторое время примут равновесные значения, соответствующие его растворимости в них.

Распределение извлекаемого вещества между раствором и экстрагентами в состоянии равновесия определяется законом Нернста, в соответствии с которым отношение равновесных концентраций извлекаемого вещества в экстрагенте и растворе является постоянной величиной, называемой коэффициентом распределения.

Процесс экстракционного отделения ионов меди из отработанных травильных растворов может быть описан химическим уравнением:



где $\text{RH}_{(\text{орг})}$ – органический реагент МХ 80 или ДХ-510А.

Медь может быть извлечена впоследствии из экстрагента серной кислотой:



После контакта серной кислоты с экстрагентом, она направляется в электролизер с нерастворимыми электродами, где происходит выделение металлической меди в виде медной фольги.

Восстановленный электролит и серная кислота используются повторно [87]. Обработанный методом экстракции травильный раствор может быть повторно возвращен в производство.

Регенерированный травильный раствор обычно имеет пониженную концентрацию аммиака, поэтому к нему необходимо добавить свежий аммиак до получения требуемой для травления концентрации. Регенерированный травильный раствор является конечным продуктом, пригодным для повторного использования.

В патенте [56] в качестве растворителя - экстрагента используют бета - дикетон, а в [57] - высшие жирные кислоты.

В ряде патентов экстрагент или засекречен [58, 59, 60, 61], или приведен в виде кодового номера [62, 63, 64].

Если учесть, что все координационные соединения меди хорошо растворимы в воде, то очевидно, что экстракция, будучи равновесным процессом, никогда не может обеспечить требуемый уровень извлечения солей меди из воды. Для извлечения соединений меди из воды необходимо использовать большие объемы экстрагента, как это следует из формулы:

$$q_э = q_0 \left[1 - \left(\frac{KV_1}{KV_1 + V_2} \right)^n \right] \quad (1.13)$$

где $q_э$ - масса экстрагированного вещества из воды;

q_0 - масса вещества, растворенного в воде до экстракции;

V_1 и V_2 - объемы несмешивающихся жидкостей после установления экстракционного равновесия;

n - кратность экстракции.

Из (1.13) следует, что чем больше n , тем больше масса вещества, извлеченного из воды.

Для извлечения ионов меди из стабилизированных травильных растворов могут быть использованы и методы ионного обмена.

Процессы ионного обмена на ионитах (катионитах и анионитах) характеризуются электростатическими взаимодействиями, энергия которых намного превосходят энергии поверхностного натяжения.

При рассмотрении вопросов утилизации и очистки гальванических растворов, содержащих медные комплексы, положительный результат может быть достигнут при следующих условиях:

- на катионите осаждается только свободный катион меди (Cu^{2+}), который оказался в растворе в результате диссоциации медного комплекса типа $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 6\text{NH}_3$;

- на катионите может осаждаться только комплексный катион меди типа $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$;

- на катионите может осаждаться и свободный катион меди (Cu^{2+}), и комплексный катион меди типа $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$;

- на анионите может осаждаться комплексный анион меди, типа $[\text{CuEdta}]^{2-}$ или $[\text{Cu(Tart)}]^{2-}$.

Поэтому, при рассмотрении процессов ионного обмена на ионитах мы можем рассчитывать на более эффективные количественные показатели извлечения катионов и анионов из водных систем, чем в процессах сорбции.

Селективность ионного обмена на ионитах определяется многими факторами, такими как заряд и размер иона [46].

В ряду свойств ионов (лиотропные серии) [27] наблюдается четкая прямая зависимость сродства ионов к ионитам от величин ионного радиуса. Из лиотропного ряда катионов видно, что катионы меди обладают повышенной

селективностью к ионообмену [18,20,87], то есть, высока вероятность их улавливания из водных растворах на катионитах. Однако, следует учитывать, что в гальванических растворах катионы меди, как правило, образуются в виде комплексных катионов (аммиакаты и т.п.) и комплексных анионов. Поэтому, конечный результат очистки стоков на катионитах определяется конкурентными равновесными процессами, с одной стороны диссоциацией - ассоциацией катионов в комплексы, и с другой стороны диссоциацией и ассоциацией катионов на катионитах.

Ученые Волгоградского государственного технического университета [65] осуществили химическую модификацию резиновой крошки, в результате чего в щелочной среде сульфидные мостики резины гидролизировались с образованием сульфидных групп. Промывание продукта гидролиза соляной кислотой приводило к образованию тиолов, которые и обладали повышенной селективностью к катионам металлов, как в Н-форме, так и в Na-форме.

Было показано, что сорбционная емкость по отношению к катионам меди (свободные от комплексов) в Н-форме составляет 1,28 ммоль.экв./л, тогда как в Na-форме 3,21 ммоль.экв./л. При этом, при прочих равных условиях, сорбционная емкость для катионов меди максимальна в ряду медь > кобальт > никель > ртуть (II).

Однако, приведенные выше исследования проводились на образцах чистых солей этих катионов. То есть, остается неясным вопрос: можно ли использовать эти катиониты для утилизации и очистки медьсодержащих гальванических растворов?

Такие же результаты получены при извлечении катионов переходных металлов из слабокислых растворов с использованием карбоксильного ионообменного волокна [41,43].

Метод ионного обмена чаще всего встречается в сочетании с другими способами очистки сточных вод. Это обусловлено тем, что с целью уменьшения нагрузки на иониты, сточные воды предварительно обрабатывают каким-либо способом, существенно снижают содержание солей в растворе и тонкую очистку осуществляют на ионитах. Так, исследователи из США [66] осуществляли

предварительную коагуляцию введением в раствор соответствующего электролита-коагулянта при $pH=3-4$, потом воду очищали на катионите.

Другие американские изобретатели [67] показали, что при предварительной обработке сточной воды изотиазолоновым пестицидом повышается эффективность процесса удаления катионов меди из стоков. Однако, вызывает сомнение необходимость введения в раствор пестицидов для удаления катионов меди из гальванических растворов, так как возникает проблема дальнейшей обработки раствора для освобождения от пестицида.

Российские ученые [68] комплексы катионов меди извлекали из воды на слабоосновных анионитах в OH^- - форме. При этом, растворы предварительно обрабатывали импульсным низкочастотным магнитным полем. Так, после такой обработки раствора при $pH=9$ концентрация катионов меди снизилась от 3,25 мг/л до 0,03 мг/л.

Наиболее эффективной оказывается комплексная анионитно - катионитная обработка сточных вод. Таким способом можно достичь полного обессоливания воды. Так, в работе [110] исследована сорбция катионов меди из промывных вод на макро- и микропористых ионообменных смолах в H^+ - форме и на анионитах в OH^- - форме. Определена кинетика и изотермы сорбции этих металлов из сточных вод. Такая комплексная обработка позволяет уменьшить концентрацию катионов меди от 230 мг/л до 2,5 мг/л [69].

В промышленности западноевропейских стран используются модульные ионообменные установки производительностью 1,2 м³/час. Один фильтрующий элемент поглощает 400-800 граммов металлов, например кадмия, меди или никеля [111].

В работах [34,36,54,70,71,72,93,98,99,100,101,112] рассмотрена сорбция тяжелых металлов из сточных вод в виде хелатов - внутрикомплексных циклических соединений, образующихся при взаимодействии катионов металлов с молекулами некоторых органических соединений, имеющих солеобразующую и комплексообразующую группировки (типа аминокислот) [1,33].

Как следует из вышеизложенного материала, ионообменная технология очистки гальванических растворов от меди применима только для разбавленных водных растворов. В этих условиях ионный обмен весьма эффективный процесс, обеспечивающий количественное извлечение металлов, вплоть до достижения остаточных концентраций металлов, близких к значениям ПДК [44].

Однако, как показывает практика, очистка воды ионообменными смолами обходится дорого, и к ней прибегают при крайних обстоятельствах, тогда, когда нет других альтернатив. Например, такая необходимость возникает при эксплуатации котельных установок при химводоочистке потребляемой воды на ГРЭС, ТЭС и АЭС [15,88].

Проблема ионообменных смол заключается не только в сложности их обслуживания, требующего точного соблюдения концентрационных режимов обрабатываемых растворов во избежание осмотического удара [26,46]. Серьезные проблемы эксплуатации ионообменных смол также связаны с их регенерацией [47].

Отработанные травильные растворы, имеющие в своем составе персульфат аммония регенерируются методом охлаждения. При охлаждении отработанного травильного раствора до температуры $+5^{\circ}\text{C}$, из него в осадок выпадает двойная соль $\text{CuSO}_4 \cdot (\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ [90]. Дальнейшая обработка выпавшего осадка позволит извлечь из него медь электрохимическим способом [81,91].

Отделить медь из аммиачных отработанных травильных растворов возможно при их подщелачивании 10% раствором гидроксида натрия до значения pH 12,5-13 и нагревании до температуры $t=75-85^{\circ}\text{C}$ [73,74,76]. При этом протекает реакция



Содержащийся в растворе аммиак испаряется и улавливается в абсорбере, а выпавший осадок CuO отделяется от раствора.

1.4. Методы очистки концентрированных сточных вод от ионов аммония и аммиака.

Ионы аммония и аммиак являются биогенными веществами. При попадании биогенных веществ со сточными водами в открытые водоемы, в них наблюдается бурное развитие водорослей, что приводит к их зарастанию. При сезонном отмирании образовавшихся в водоеме водорослей, они выпадают на дно водоема, где происходит их гниение, в результате этого водоемы вторично загрязняются продуктами их распада и происходит снижение концентрации растворенного кислорода, что обуславливает ухудшение санитарного состояния водоемов [22,75].

Для извлечения из сточных вод ионов аммония и аммиака используются следующие методы:

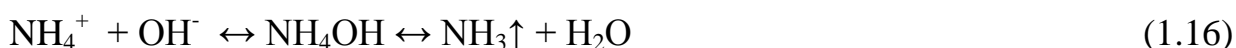
- физико-химические;
- химические;
- биологические.

Наибольшее распространение из физико-химических методов получил метод отдувки аммиака воздухом [28,76,80,84].

В водных растворах ионы аммония находятся в равновесии с аммиаком:



Изменение уровня pH позволяет сдвинуть это равновесие. При подщелачивании равновесие сдвигается вправо, образуется гидроксид аммония, которая через некоторое время разлагается на аммиак и воду:



Перед отдувкой аммиака воздухом, уровень pH водного раствора корректируется до величины 10–11,5, в результате чего происходит переход растворенного аммонийного азота в аммиак. Эффективность удаления аммиака в процессе отдувки воздухом определяется температурой раствора. При повышении температуры, растворимость аммиака в воде понижается и эффективность его отдувки воздухом увеличивается.

Обогащенный аммиаком воздух после процесса отдувки рекомендуется пропускать через абсорбер, содержащий раствор серной кислоты с целью получения раствора сульфата аммония.

При пропускании обогащенного аммиаком воздуха через слой воды, образуется аммиачная вода. Как сульфат аммония, так и аммиачная вода, являются ценными продуктами и могут быть использованы в качестве удобрения.

Содержащийся в сточных водах аммонийный азот может быть удален при совместной с морской водой обработке в мембранном электролизере [28,45].

В процессе обработки смеси сточных вод с морской водой в электролизере на аноде образуется хлор, а на катоде – гидроксид магния. Гидроксид магния $Mg(OH)_2$ реагирует с аммиаком и присутствующими в сточных водах ионами PO_4^{-3} , в результате чего образуется нерастворимое соединение магнийаммонийфосфат $MgNH_4PO_4$ [28,35].

Недостатком этого метода является необходимость использования морской воды и большой расход электроэнергии.

Для удаления из сточных вод соединений азота используются мембранные методы обратного осмоса и электродиализа, однако они не получили широкого распространения из-за своей сложности и высокой стоимости [28,80].

Удалить соединения азота из сточных вод позволяет и метод ионного обмена [12,55,80]. Для этих целей может быть использован катионит КУ–2. Регенерация катионита производится промывкой 10%-ным раствором серной или азотной кислоты [55,97].

В качестве ионообменных материалов могут быть использованы природные и синтетические цеолиты. Цеолиты представляют собой алюмосиликаты с некомпенсированными группами SiO_2 . Для удаления из водных растворов аммонийного азота используются цеолиты, содержащие максимальное количество кремнезема (до 85 %). Одним из таких высококремнеземных цеолитов является природный минерал клиноптилолит, который используется в ионообменных фильтрах, имеющих удельную объемную емкость материала

загрузки ионов $7 \text{ г NH}_4^+/\text{кг}$ или $300 \text{ г-экв NH}_4^+/\text{м}^3$. Высота слоя загрузки материала в этих фильтрах 2 м, скорость фильтрации 6–8 м/ч. Эффективность удаления аммонийного азота достигает 92–98 %, при концентрации аммонийного азота в сточных водах, подаваемых на такие фильтры 50 мг/л [38].

Очистка отработанных аммиачных электролитов методом ионного обмена считается нецелесообразной, так как они содержат поверхностно - активные вещества [76].

Известен метод адсорбции аммиака активированным углем с предварительным хлорированием [13].

Поскольку соли аммония не сорбируются активированными углями, возникает необходимость предварительной обработки активным хлором сточных вод.

Предварительное хлорирование сточных вод в зависимости от уровня их рН позволяет получить смесь, состоящую из монохлорамина и дихлорамина в различных соотношениях [38,53].

Наибольший эффект удаления аммонийного азота достигается при уровне рН обрабатываемых сточных вод 5-8 и соотношении активного хлора и аммонийного азота 10:1.

Двухстадийный процесс хлорирования – адсорбции на активированных углях позволяет снизить концентрацию аммонийного азота в сточных водах с 10–12 до 0,7–1,9 мг/л [52,80].

Обработка сточных вод, прошедших процесс предварительного хлорирования на активированных углях, позволяет также удалить свободный хлор и все формы хлораминов.

Недостатком данного процесса является существенное повышение концентрации хлоридов в обрабатываемых сточных водах.

ВЫВОДЫ

1. Отработанные медно-аммиачные технологические растворы травления печатных плат содержат значительные концентрации токсичных

компонентов (ионов меди и аммиака) и не могут быть сброшены на локальные очистные сооружения предприятия без предварительной обработки.

2. Высокая стоимость и дефицитность цветных металлов, позволяет рассматривать отработанные травильные растворы в качестве вторичного сырья для получения ценного продукта порошка металлической меди.

3. Наиболее простым методом удаления аммиака из отработанных медно-аммиачных травильных растворов является его отдувка сжатым воздухом, произведенная после разрушения комплексных соединений меди.

4. Удалить аммиак из отработанных медно-аммиачных травильных растворов отдувкой сжатым воздухом возможно только после разрушения содержащихся в них комплексных соединений.

5. Получить ценный продукт-порошок металлической меди и разрушить содержащиеся в отработанных медно-аммиачных травильных растворах комплексные соединения возможно, используя электрохимические и химические методы восстановления ионов меди.

ГЛАВА 2. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА НАПРАВЛЕНИЙ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОЧИСТКИ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ОТРАБОТАННЫХ МЕДНО-АММИАЧНЫХ РАСТВОРОВ ТРАВЛЕНИЯ

2.1. Теоретические основы процессов восстановления металлической меди из раствора.

2.1.1. Электрохимическое восстановление меди из раствора.

Процесс восстановления меди в растворе может быть осуществлен в результате протекания окислительно-восстановительной реакции, сущность которой заключается в отнятии электронов от атомов или ионов одного вещества (вещества-восстановителя) и присоединении их к атомам или ионам другого вещества (вещества-окислителя). Частным случаем окислительно-восстановительных реакций являются электрохимические реакции, происходящие под действием тока, протекающего через границу раздела электрод-раствор.

Упрощенно можно представить, что источник ЭДС подобно насосу засасывает электроны из электролита через поверхность анода и выталкивает их в электролит через поверхность катода. Металлические проводники хорошо проводят электрический ток и являются проводниками первого рода. Электролит в ванне является плохим проводником и электроны не могут свободно перемещаться в нем, так как они перемещаются в металлических проводах. В процессе диссоциации молекул электролита в растворе образуются ионы, которые под действием электрического поля, образующегося между электродами, двигаются в противоположных направлениях: отрицательно заряженные ионы (анионы) – к аноду, положительно заряженные ионы (катионы) к катоду. На поверхности катода катионы получают от него недостающие им электроны и становятся нейтральными атомами. В тоже время, достигая поверхности анода, анионы отдают ему свои электроны, также становясь нейтральными атомами. Электрический ток в металлических проводах, соединяющих полюсы источника тока с электродами поддерживается процессом непрерывного перехода электронов с анионов анода и с катодов на катионы.

В процессе электролиза число электронов снимаемых с катода равно числу электронов, передаваемых аноду, в результате чего ток во внешней цепи идет так, как он шел бы, если бы электроны непосредственно проходили через электролит. Электролит в отличие от металлических проводов обладает не электронной, а ионной проводимостью, является проводником второго рода. Протекание тока через проводник второго рода сопровождается выделением на электродах продуктов электрохимических реакций, являющихся продуктами взаимодействия ионов и электронов.

В электролитической ванне происходит превращение электрической энергии источника тока в химическую энергию реакций между ионами и электронами, протекающими на поверхности электродов.

Эти реакции являются разновидностью окислительно-восстановительных реакций, при протекании которых на аноде происходит потеря электронов (процесс окисления), на катоде электроны передаются ионам (процесс восстановления). Пространственное разделение окислительно-восстановительной реакции на два сопряженных процесса (две сопряженные электродные реакции) является особенностью электрохимического процесса, отличающей его от химической реакции. Электрохимическая реакция является гетерогенным процессом, имеющим специфические свойства, которых нет у классической химической гомогенной окислительно-восстановительной реакции. Протекание обычной окислительно-восстановительной реакции в растворе возможно только лишь при непосредственном взаимодействии реагирующих компонентов (ионов, атомов, молекул) при их столкновении друг с другом в любой точке раствора.

Переход электронов от реагирующего компонента восстановителя к компоненту окислителю при химической реакции возможен только если в процессе их взаимного столкновения. Вероятность этого перехода зависит от запаса энергии реагирующих веществ и его соотношения с необходимой энергией активации, которая является функцией природы взаимодействующих компонентов. Необходимость контакта реагирующих компонентов в растворе

является основной характерной особенностью гомогенного окислительно-восстановительного процесса.

Другая особенность химической окислительно-восстановительной реакции состоит в том, что в процессе ее протекания путь проходимый электроном оказывается очень малым, длина его не превышает радиуса атома или молекулы, при этом направления электронных переходов ориентированы в реакционном объеме любым образом при любых взаимных положениях реагирующих частиц. Химические реакции отличаются хаотичностью, беспорядочностью столкновений частиц и ненаправленностью возникающих при этом электронных переходов.

В процессе протекания электрохимической реакции создается пространственная направленность электронных переходов, в результате чего электронные переходы осуществляются в строго заданном направлении.

Путь, пройденный электронами, при электрохимическом процессе существенно увеличивается до макроскопических размеров, что позволяет пространственно разделить электрохимическую реакцию на два электродных акта не допускающих непосредственное взаимодействие участников реакции. Электролиз в отличие от химической реакции позволяет организовать гетерогенную систему, в которой переход электронов от одной группы атомов или молекул к другой осуществляется через проводники-электроды, а реагирующие компоненты пространственно отделены друг от друга.

Процесс электролиза сопровождается движением ионов в растворе под действием электрического поля, возникающим между электродами электродной системы электролизера и разрядом этих ионов на поверхности электродов.

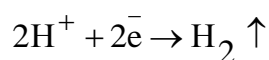
Наряду с электрохимическими процессами, происходящими на поверхности электродов в процессе электролиза протекают процессы, происходящие и в объеме электролита. Так в процессе электролиза в объеме электролита за счет протекания электродных процессов в прикатодных и прианодных областях происходит изменение активной реакции среды (изменения уровня pH) и изменение окислительного потенциала системы (E_h), которые могут привести к фазово-дисперсным превращениям компонентов, находящихся в электролите.

Основные электрохимические реакции в процессе электролиза связаны с прохождением тока через границу электрод-раствор.

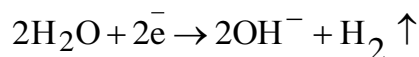
Электролит в ванне является проводником второго рода и ток в нем переносится заряженными ионами, а погруженные в электролит электроды и соединенные с ними токопроводы являются проводниками первого рода, ток в которых переносится электронами, поэтому на границе раздела электрод-раствор происходит переход электронов от электрода к ионам раствора (на катоде) или наоборот от ионов к электроду (на аноде).

Основными катодными процессами являются: выделение водорода, разряд ионов металлов, сопровождающийся электрохимическим выделением (осаждением) металлов на поверхности электрода, восстановление веществ без выделения самостоятельной фазы.

В кислой среде протекает реакция выделения водорода на катоде



В нейтральной и щелочной среде



Примером катодной реакции может служить реакция осаждения металлической меди

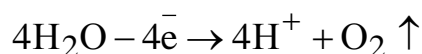


Другим примером катодной реакции может являться процесс электрохимического восстановления трехвалентного железа в двухвалентное

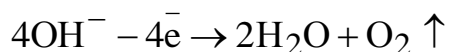


Основными анодными процессами являются: выделение кислорода, галогенов, окисление веществ, электрохимическое растворение металла анода.

В нейтральной и кислой среде протекает реакция выделения кислорода на аноде



В щелочной среде



Примером анодной реакции может служить реакция растворения медного анода, широко применяемая при электрорафинировании меди



Другим примером анодной реакции является реакция выделения на аноде газообразного хлора



Взаимосвязь между количеством пропущенного через электролит электричества и количеством вещества, претерпевшего те или иные химические изменения, на границе электрод-электролит устанавливают первый и второй закон Фарадея.

В соответствии с первым законом Фарадея количество вещества, прореагировавшего на электроде m (г/г), прямо пропорционально количеству прошедшего через него электричества q (Кл; А·ч).

$$\Delta m = A_{\text{э}} \cdot q_{\text{э}} = A_{\text{э}} \cdot I \cdot t, \quad (\text{г}) \quad (2.5)$$

где: $A_{\text{э}}$ – электрохимический эквивалент вещества, прореагировавшего на электроде (г/Кл; г/А·ч).

Электрохимический эквивалент показывает какое количество граммов вещества вступает в электрохимическую реакцию на электроде при прохождении через него единицы количества электричества $q_{\text{э}}$ (Кл; А·ч). При выделении на электродах газообразных веществ Δm может быть выражена вместо массовых единиц, единицами объема;

I – сила тока, А;

t – продолжительность процесса электролиза.

Второй закон Фарадея отражает связь между количеством прореагировавшего на границе электрод-электролит вещества и его химической природой и устанавливает, что количество различных веществ Δm (г)

прореагировавших на электроде при прохождении через него единицы количества электричества пропорционально химическому эквиваленту этих веществ A_x .

$$\frac{\Delta m_1}{A_{x1}} = \frac{\Delta m_2}{A_{x2}} = \frac{\Delta m_n}{A_{xn}} = \text{const} \quad (2.6)$$

где: A_{xi} – химический эквивалент рассматриваемого вещества.

Химический эквивалент определяется как отношение атомной массы рассматриваемого вещества M_i к его валентности Z_i

$$A_x = \frac{M_i}{Z_i} \quad (2.7)$$

На основании многочисленных экспериментальных данных было установлено, что при прохождении через электрод одного и того же количества электричества равного 96500 Кл (или 26,8 А·ч) называемого числом Фарадея (F) на электроде прореагирует одно и тоже количество вещества равное его электрохимическому эквиваленту.

Из первого и второго законов Фарадея следует, что существует прямо пропорциональная зависимость между величинами химического и электрохимического эквивалентами и коэффициентом пропорциональности является постоянная Фарадея F

$$A_x = \frac{A_x}{F} = \frac{1}{96500} \frac{M}{Z} \quad (2.8)$$

Подставляя (2.8) в (2.5) получим

$$\Delta m = \frac{A_x}{F} \cdot I \cdot t = \frac{1}{96500} \frac{M}{Z} \cdot I \cdot t \quad (2.9)$$

На практике принято продолжительность процесса электрообработки t определять не в секундах, а в часах. В этом случае постоянная Фарадея принимается равной $F=26,8$ А·ч.

Тогда формула (2.9) запишется в виде

$$\Delta m = \frac{1}{26,8} \frac{M}{Z} \cdot I \cdot t \quad (2.10)$$

При проведении процессов электролиза масса вещества прореагировавшего на электродах, как правило, бывает несколько меньше значения рассчитанного по формуле (2.10).

Снижение массы вещества прореагировавшего на электродах обуславливается следующими причинами:

- 1) Протекание на электроде побочных электрохимических реакций;
- 2) Химическое взаимодействие продуктов электродных реакций между собой или с веществами, содержащимися в электролите (протекание вторичных химических реакций);
- 3) Электрохимическое восстановление анодных продуктов на катоде и окисление катодных продуктов на аноде в бездиафрагменном электролизере;
- 4) Утечки тока, вызванные короткими замыканиями или другими процессами.

Добавление в формулу (2.10) коэффициента выхода по току K_B , который характеризует степень полезного использования тока и показывает ту часть количества протекшего электричества, которая приходится на долю рассматриваемой электродной реакции, позволяет учесть снижение массы вещества, прореагировавшего на электродах происходящего на практике.

$$\Delta m = \frac{1}{26,8} \frac{M}{Z} \cdot I \cdot t \cdot K_B \quad (2.11)$$

Величина выхода по току всегда относится к определенной электрохимической реакции, протекающей на аноде или катоде.

2.1.2. Химическое восстановление меди из раствора.

Существует целый ряд реакций химического осаждения ионов меди из раствора, представляющих собой различные разновидности окислительно-восстановительных реакций продуктом которых является металлическая медь.

Термодинамически возможны реакции химического восстановления большинства металлов, которые способны образовывать водные растворы. К таким металлам относятся ртуть, медь, свинец, никель, железо, кобальт, талий, кадмий и др.

Имеются литературные данные о протекании реакций восстановления в неводных средах более активных металлов, таких как алюминий и титан [94].

При выборе восстановителя для проведения технологического процесса химического осаждения металла из раствора учитывается, что восстановитель находится в водном растворе в определенной концентрации и раствор имеет строго заданное значение рН, в связи с чем величина его редокс-потенциала может значительно отличаться от стандартных значений, приведенных в справочной литературе, при этом характерно что, как правило, редокс-потенциал восстановителей в этих растворах имеет более отрицательные значения. В качестве реагентов-восстановителей в технологических процессах химического восстановления металлов из водных растворов используются: гипофосфат, гидрозин, формальдегид, борогидрит и др. Для получения пленок в виде сплошного слоя металла используются восстановители, имеющие незначительную разность редокс-потенциала с потенциалом восстанавливаемого металла. При существенной разности редокс-потенциалов реагента-восстановителя и восстанавливаемого металла, как правило, происходит быстрое, иногда почти мгновенное образование высокодисперсного порошка, выделенного из раствора металла [4].

С целью снижения скорости протекания реакции восстановления, в состав растворов при химическом осаждении металлов могут вводиться лиганды, образующие достаточно прочные комплексы с ионами восстанавливаемого металла, что приводит к уменьшению разности редокс-потенциалов за счет сдвига потенциала пары ион металла-металл в более отрицательную область.

Добавление в раствор лигандов предотвращает образование гидроксидов металлов в щелочной среде.

Увеличение значения рН раствора позволяет сместить потенциал окисления восстановителя в область более отрицательных значений, при этом разность редокс-потенциалов увеличивается. В связи с этим для получения более широкой области потенциалов, в которой устойчиво протекает процесс химического осаждения металлов, используются растворы с высоким значением рН,

содержащие лиганды, образующие стабильные комплексные соединения с осаждаемыми из раствора металлами [83].

Сопоставительная оценка значений редокс-потенциалов осаждаемого из раствора металла и реагента-восстановителя позволяет установить лишь принципиальную возможность протекания рассматриваемого процесса химического осаждения металла из раствора и не позволяет оценить кинетические закономерности протекания этой реакции.

Для осаждения металлической меди из водных растворов используются следующие реагенты-восстановители: формальдегид, борогидрид, ДМАБ, ГБ, гидразин, гипофосфат. Наибольшее распространение в процессах сплошной и избирательной металлизации и фотографического проявления получили формальдегид и борогидрид.

Окислительно-восстановительный потенциал формальдегида в значительной мере зависит от уровня рН раствора. В кислой среде (рН=1) он составляет – 0,06В, в щелочной среде рН=14 он увеличивается до значения – 1,07В.

В связи с этим химическое осаждение меди из раствора формальдегидом может производиться только в щелочных растворах и происходить согласно уравнению



Для протекания реакции (2.12) в щелочном растворе должны содержаться лиганды, связывающие ионы Cu^{2+} в устойчивые комплексные соединения и препятствующие образованию гидроксида меди.

В качестве одного из продуктов реакции при химическом осаждении меди в этом случае выделяется газообразный водород, а отношение количества образующейся меди и выделившегося водорода близко к единице [83,94,107].

В водных растворах формальдегид испытывает превращения за счет протекания реакций поликонденсации, гидратации, диспропорционирования и окисления кислородом.

В соответствии с данными, приводимыми в [89] в водных растворах формальдегид находится в виде гидрата метиленгликоля.



Реакция восстановления протекает с участием анионов $\text{CH}_2(\text{OH})\text{O}^-$, которые образуются при диссоциации гидрата метиленгликоля, протекающей в щелочной среде.

При повышении температуры и при $\text{pH} > 12$ происходит реакция диспропорционирования формальдегида (реакция Каниццаро)



В отличие от реакции (2.12) реакция (2.13) не катализируется металлической медью. При температуре 70°C реакция (2.13) протекает в 3-4 раза быстрее, чем реакция (2.12) [107].

Использование химических процессов, требующих повышенной температуры связано с существенными энергозатратами и технологическими трудностями.

В процессе окисления формальдегида кислородом, образуется муравьиная кислота. Реакция окисления протекает только на поверхности катализирующего ее металла (Cu, Pt, Au). В процессе химического осаждения меди, роль реакции окисления кислородом формальдегида незначительна, так как выделяющийся водород препятствует доступу кислорода к поверхности меди.

Медь в щелочных растворах должна находиться в виде комплексных соединений [24,29,85,102,103,104,109,111]. Наиболее часто используются лиганды ионов Cu^{+2} , содержащие карбоксильные и (или) гидроксильные группы, структура которых позволяет в процессе комплексообразования образоваться пятичленному циклу



Таковыми лигандами являются миндальная, гликолевая и α – оксимасляная кислота.

В работе [103] было установлено, что комплексные соединения, в которых двухвалентная медь окружена атомами азота (ЭДТА, триэтилен тетрамин, диэтилен триамин) являются малоактивными и не могут быть использованы в технологиях химического осаждения меди.

Вещества, являющиеся каталитическими ядами (такие как цианиды, гетероциклические соединения, тиосоединения) оказывают специфическое ингибирующее воздействие на каталитический процесс восстановления Cu (II) и также непригодны для выделения металлической меди из раствора.

В технологических процессах химического выделения металлической меди из раствора в качестве лигандов могут быть использованы оксикислоты [109], тартрат [25,108,109] цитрат, лактат, глюконат, глицерин, триэтаполамин, полигидроксильные спирты (мезозэритрит, маннит, адонит, дульцит, и др.), этиленгликоль, алкиполимироуксусные кислоты, НТА, ИДА [105]. Наибольшее распространение в технологических процессах химического осаждения меди получили растворы, в которых в качестве лигандов выступают анионы ЭДТА кислот [78,94].

Наряду с технологическими процессами химического восстановления меди, предусматривающими добавление в отработанные электролиты растворов, содержащих реагенты-восстановители, для выделения металлической меди может быть использован и метод цементации.

Метод цементации не требует наличия внешнего источника тока.

Цементация – гидрометаллургический процесс, широко используемый в цветной металлургии, сущность которого заключается в восстановлении более электроположительных металлов, находящихся в растворе, менее положительными металлами, находящимися в твердом состоянии [45].

Извлечение меди в виде металлического порошка из кислых отработанных технологических растворов методом цементации осуществляется на железном скрапе или никелевом песке [19,49,77].

В процессе цементации в кислой среде раствора протекают химические реакции



В результате протекания реакций (2.16) и (2.17) металлическое железо и никель переходят в раствор, а медь на поверхности скрапа и песка выделяется в виде пленки чистого металла [19].

В качестве металлоцементаторов в процессах выделения металлической меди из растворов также могут быть использованы: углеродная сталь, алюминий АД-1 и дюралаллюминий Д16 [19].

В кислых растворах (рН менее 3,2) выделение металлической меди на поверхности железа или никеля идет с достаточной скоростью и в течение 5-8 часов процесс очистки высококонцентрированных отработанных технологических растворов может быть полностью завершен.

Метод цементационной обработки высококонцентрированных отработанных технологических растворов позволяет решать возникающие экологические и технологические проблемы без существенных затрат и имеет следующие преимущества: простота и быстрота осуществления всех стадий процесса, практическое отсутствие отходов, высокая степень удаления меди из раствора, исключение затрат на электроэнергию.

Цементационное выделение металла из раствора может быть реализовано двумя способами:

- в процессе просачивания (фильтрации) раствора, вытесняемого металла через слой мелкодисперсных гранул (порошка или стружки) вытесняющего металла;

- в процессе перемешивания гранул вытесняющего металла в объеме раствора вытесняемого металла.

При оценке способов цементационного выделения металла из раствора учитываются следующие технологические факторы: степень трудоемкости

процесса цементационной обработки и возможность его автоматизации, экономичность процесса обработки, определяемая его энергоемкостью, величиной удельного расхода цементирующего металла и его стоимостью, получение цементного осадка с максимальной чистотой выделенного металла, обеспечение необходимой глубины очистки раствора и минимального времени его обработки [5].

Метод просачивания раствора вытесняемого металла через слой вытесняющего металла позволяет получить большую глубину изъятия металла из раствора.

В процессе просачивания реализуется принцип противотока, при котором раствор, содержащий наибольшие концентрации металла контактирует с наиболее сработанным порошком.

При прохождении через слой вытесняющего металла концентрация вытесняемого металла в растворе уменьшается и на выходе из фильтрующего слоя обедненный раствор вступает в контакт с порошком, имеющим наименьшую степень сработанности.

В неподвижном фильтрующем слое вытесняющего металла имеется электрический контакт между зернами электропроводного материала как в вертикальном, так и в горизонтальном направлениях, что позволяет более интенсивно протекать как анодным, так и катодным процессам.

При методе перемешивания каждое зерно металла работает обособленно от других и не может создать электрический контакт с другими зернами.

Интенсивное перемешивание также может привести к отрыву образовавшихся на поверхности зерен пленок выделенного металла и их уносу из аппарата.

В процессе фильтрации вытесненный металл полностью остается в толще фильтрующей загрузки.

В процессе перемешивания раствора с зернами вытесняющего металла концентрация вытесняемого металла остается постоянной во всем объеме

аппарата, в результате чего удельный расход вытесняющего металла на процесс цементационной обработки существенно увеличивается.

В работах Б.Н. Лебедева и В.А. Кузнецова было установлено, что в процессе цементационной очистки цинкового электролита от меди удельный расход цинковой пыли при методе просачивания не превышает 1,8, в то время, как при методе перемешивания величина удельного расхода составляет 2,5-3,0 [51].

Технологический процесс выделения металлической меди из кислых отработанных растворов на железном скрапе описан в работе [19].

На первой стадии процесса в ванну с кислым отработанным технологическим раствором загружают винипластовую корзину, заполненную железным скрапом. Затем отработанный раствор подогревают до температуры 50-60°C. Корзину с металлическим скрапом выдерживают в горячем растворе в течение 5-8 часов, затем ее вынимают, промывают водой и собирают накопившийся в ней медный порошок. Обезвреженный технологический раствор нейтрализуют известковым молоком. Образовавшийся осадок обезвоживают и захоранивают.

Цементационную обработку отработанных кислых технологических растворов также можно проводить с использованием порошка металлического никеля [90]. Процесс цементационной обработки кислых медьсодержащих растворов никелевым порошком характеризуется большой анодной поляризацией при малой катодной поляризации и протекает с «анодным контролем». Наличие «анодного контроля» предполагает необходимость перед началом процесса цементационной обработки удаления пассивирующей пленки с поверхности никелевого порошка. Никелевый порошок может быть приготовлен из сульфидного никелевого концентрата от флотации. Никелевый концентрат подвергают обжигу в кислородной среде, в результате чего получают закись никеля. Полученную таким образом закись восстанавливают до металлического никеля с помощью различных восстановителей (таких как генераторный газ или водород).

Процесс цементации ведется в аппарате, принципиальная схема которого представлена на рисунке 2.1.

Отработанный раствор (электролит) подается в нижнюю часть аппарата, проходит поддерживающую решетку и взвешивает лежащий на ней никелевый порошок. Свежие порции никелевого порошка подаются с верхней части аппарата. Корпус аппарата имеет конусообразную форму, в результате чего в суженной нижней части создаются скорости восходящего потока, обеспечивающие эффект «псевдооживления» порошка никеля.

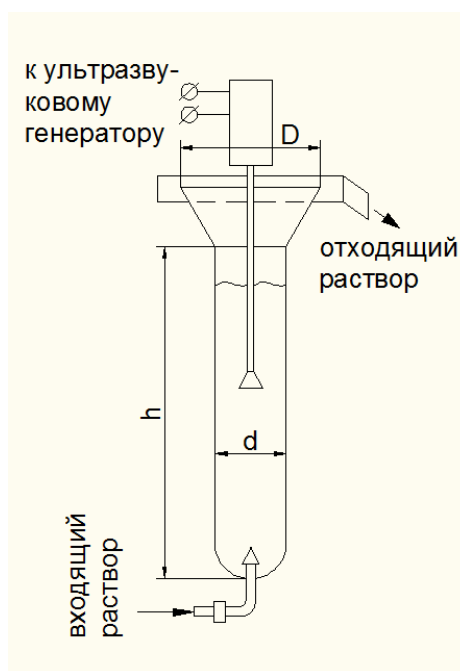


Рисунок 2.1. Принципиальная схема аппарата для цементационной обработки медьсодержащих кислотных отработанных технологических растворов в «кипящем слое» никелевого порошка.

В расширенной верхней части аппарата скорость восходящего потока жидкости падает до величины, обеспечивающей оседание порошка никеля, в результате чего только мелкодисперсные фракции никелевого порошка и цементной меди уносятся из аппарата.

Обезвреженный в цементационном аппарате технологический раствор отфильтровывается на фильтрпрессах.

Полученный медный порошок направляется на переработку в медеплавильные печи [2].

Несмотря на преимущества, которыми обладают технологии цементационной обработки, предусматривающие использование железного скрапа и никелевого порошка, они не могут быть использованы для обезвреживания щелочных медно-аммиачных отработанных растворов.

Невозможность реализации этих технологий определяется фундаментальными свойствами процесса цементации.

Принципиальную возможность протекания той или иной электрохимической реакции позволяет установить термодинамический анализ.

Химическая термодинамика изучает процессы, приводящие к изменению химического состава системы, ее структуры и фазово-дисперсного состояния содержащихся в ней компонентов под действием различных форм энергии и их переходов друг в друга.

Основополагающими взаимосвязанными понятиями термодинамики являются:

- 1) Теплота Q ;
- 2) Энергия (V);
- 3) Работа (A).

Различают внутреннюю энергию, которой обладает система и внешнюю энергию, которую к ней прикладывают.

Основным законом термодинамики является закон сохранения энергии, который может быть записан в вид

$$dQ = dV + p dV + dA_{\text{пол}} \quad (2.18)$$

Формула (2.18) означает, что малое количество теплоты dQ , подведенное к какой-либо системе расходуется на увеличение ее внутренней энергии на величину dV , совершение системой работы расширения $p dV$ (где p – внешнее давление; dV – изменение объема системы) и совершение системой полезной работы $dA_{\text{пол}}$. Полезная работа $dA_{\text{пол}}$ может быть механической, химической, электрохимической и т.д.

В выражении (2.18) dV и dV являются полными дифференциалами – это означает, что изменение величины внутренней энергии и объема системы не

зависит от способа (пути) перехода системы из одного состояния в другое при протекании рассматриваемого процесса, а определяется только ее начальным и конечным состоянием. В процессе протекания химических реакций происходит изменение внутренней энергии системы, которые обусловлены переходами электронов от одних реагирующих веществ к другим или изменение состояния электронов в атомах реагирующих веществ, которые могут проявляться в виде выделения или поглощения тепла.

Различают обратимые и необратимые термодинамические процессы. В отличие от необратимых, обратимые термодинамические процессы допускают возвращение системы в первоначальное состояние, без того, чтобы в окружающей среде остались какие-либо изменения. В обратимых процессах системы проходит целый ряд равновесных состояний, при этом выполняемая системой полезная работа имеет максимальное значение, так как какие-либо потери отсутствуют.

Обратимые процессы могут происходить только в идеальных системах. Реальные термодинамические процессы могут только в той или иной мере приближаться к обратимым процессам.

Измерить абсолютное значение внутренней энергии опытным путем в какой-либо системе невозможно. Поскольку внутренняя энергия системы является функцией ее состояния, имеется возможность определить величину изменения внутренней энергии системы при ее переходе из одного состояния в другое. Теплота и работа не являются характеристиками функции состояния системы, а характеризуют только сам процесс перехода.

Величины dQ и $dA_{\text{пол}}$ в уравнении (2.18) записаны в виде частных производных, что показывает, что теплота, поглощенная системой и произведенная системой полезная работа, зависят от пути перехода системы из начального состояния в конечное состояние.

Помимо внутренней энергии термодинамика рассматривает функции состояния системы: энтропия S и энтальпия H .

Энтропия функция состояния системы, оценивающая степень ее беспорядка, определяется как

$$S = \frac{Q}{T} \quad (2.19)$$

Величина приращения энтропии определяется как

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (2.20)$$

где: T – абсолютная температура, определяемая в °К.

Энтальпия - функция состояния, которая является комбинацией параметров V и pV

$$H = V + pV \quad (2.21)$$

С использованием понятия энтропии закон сохранения энергии может быть записан в виде

$$TdS = dV + p dV + dA_{\text{пол}} \quad (2.22)$$

Уравнение (2.22) может быть переписано в виде

$$dA_{\text{пол}} = TdS - (dV + p dV) \quad (2.23)$$

Очень многие процессы в химической технологии проводятся при постоянном давлении и температуре. В случае изобарно-изотермического процесса ($P=\text{const}$; $T=\text{const}$) постоянные величины в уравнении (2.23) можно внести под знак дифференциала

$$dA_{\text{пол},p} = d[TS - (V + pV)] = -d(V + pV - TS) \quad (2.24)$$

При постоянных значениях p и T малое изменение полезной работы определяется функцией $f(V + pV - TS)$ эта функция обозначается буквой G и называется изобарно-изотермическим потенциалом (изобарным потенциалом) или энергией Гиббса

$$G = (V + pV - TS) \quad (2.25)$$

Поскольку сумма $V + pV$ является функцией состояния энтальпией H , то можем записать

$$G = H - TS \quad (2.26)$$

Из уравнения (2.20) следует

$$dA_{\text{пол},p} = dG \text{ и } A_{\text{пол},p} = G_1 - G_2 \quad (2.27)$$

В химических процессах одновременно изменяется энергетический потенциал системы и степень ее беспорядка. Критерием направленности изобарно-изотермического процесса ($P=\text{const}$; $T=\text{const}$) служит энергия Гиббса (G) – изобарный потенциал, характер изменения которого позволяет судить о принципиальной возможности или невозможности осуществления процесса и подчиняется уравнению (2.26).

В этом случае тепловой эффект равен изменению энтальпии системы ΔH

$$Q_p = \Delta H = H_1 - H_2 \quad (2.28)$$

Понятие изобарного потенциала позволяет дать количественную оценку движущей силе процесса.

При увеличении абсолютной величины значения ΔG движущая сила реакции будет увеличиваться.

В случае постоянства величины T и v ($P=\text{const}$; $T=\text{const}$) величина $dV=0$, уравнение (2.24) можно записать в виде

$$dA_{\text{пол.рвТ}} = -d(V - TS) \quad (2.29)$$

Функция, стоящая в скобках в уравнении (2.29) называется изохорно-изотермическим потенциалом или энергией Гельмгольца и обозначается буквой F

$$F = V - TS \quad (2.30)$$

из уравнения (2.30) следует

$$dA_{\text{пол.рвТ}} = -dF \text{ и } dA_{\text{пол.рвТ}} = F_1 - F_2 \quad (2.31)$$

Связь между изобарно-изотермическим и изохорно-изотермическим потенциалом и их температурным коэффициентом дается уравнениями Гиббса-Гельмгольца

$$\Delta G = \Delta H + T(d\Delta G / dT)_p \quad (2.32)$$

$$\Delta F = \Delta V + T(d\Delta F / dT)_v \quad (2.33)$$

где ΔG , ΔH , ΔF и Δv - конечные приращения соответствующих функций состояния.

Величину полезной работы химической реакции в изобарно-изотермических и изохорно-изотермических процессах можно также определить

используя понятие химического потенциала μ_i . Химический потенциал μ_i характеризует запас химической энергии i -го составляющего (компонента) системы раствора.

$$dG_{p,T} = \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i \quad (2.34)$$

$$dF_{T,v} = \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i \quad (2.35)$$

где dN_i – изменение в процессе реакции числа молей i -го компонента.

Величина химического потенциала i -го компонента в идеальных системах (идеальных растворах или идеальных газах) зависит от его концентрации C_i .

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i \quad (2.36)$$

где: μ_i^0 – стандартный химический потенциал при постоянном давлении являющийся функцией температуры Дж/моль;

C_i – концентрация i -го компонента в растворе (моль/м³);

R – универсальная газовая постоянная (постоянная Больцмана)
 $R=8,31$ Дж/моль·°К.

Для реальных систем вводятся понятия коэффициента активности i -го компонента γ_i и его активности в растворе a_i

$$a_i = C_i \cdot \gamma_i \quad (2.37)$$

С учетом (2.36) (2.37) запишется в виде

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i \gamma = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (2.38)$$

Формула (2.38) используется для определения химического потенциала незаряженных частиц. В случае если частицы i -го компонента системы имеют заряд вместо понятия химического потенциала, используется понятие электрохимического потенциала, величина которого определяется по формуле

$$\mu_{эx,i} = \mu_c^0 + RT + Z_i F \varphi \quad (2.39)$$

где: F – число Фарадея $F=96500$ Кл;

φ – электрический потенциал электрода по отношению к бесконечно удаленной точке, лежащей в вакууме, В;

$Z_i F \varphi$ – запас электрической энергии 1 моля i -го вещества.

Для характеристики термодинамического состояния электрохимической системы применяют связь величины химического напряжения системы E и максимальной полезной работы системы $A_{\text{пол}}$. Максимальная полезная работа системы $A_{\text{пол}}$ (работа, которую может совершить система) равна убыли энергии Гиббса формула (2.27) и в электрохимической системе она равна произведению напряжения системы E на количество прошедшего электричества ZF

$$A_{\text{пол}} = ZFE = -\Delta G \quad (2.40)$$

где: E – химическое напряжение на равновесной электрохимической системе или ее электродвижущая сила (ЭДС).

Понятие «электродвижущая сила» отличается от понятия «электрическое напряжение системы (ячейки)» определяемого экспериментально.

При прохождении электрического тока через систему напряжение должно быть равно $V_{\text{э}}$.

ЭДС системы E относится только к состоянию равновесия и не является функцией силы тока.

При условии нахождения системы в состоянии электрохимического равновесия выполняется равенство

$$E = -V_{\text{э}} = \frac{-\Delta G}{ZF} \quad (2.41)$$

Основы теоретического описания процессов цементационной обработки растворов металлов были заложены классическими работами Н.Н.Бекетова и в настоящее время они развиваются в виде вариантов электрохимической теории [17].

В соответствии с представлениями электрохимической теории процесса цементации на границе раздела фаз электрод-электролит протекает ряд сопряженных катодных и анодных электрохимических реакций.

В отличие от традиционных электрохимических процессов для протекания электрохимических реакций цементации не требуется химической или физической неоднородности металлической поверхности, погруженной в электролит, позволяющей пространственно разделить ее на катодные и анодные участки. Процессы цементации могут протекать на совершенно однородной эквипотенциальной поверхности границы раздела электрод-электролит.

Вследствие термодинамической неустойчивости на однородной границе раздела возможно протекание сопряженных электрохимических реакций сопровождающихся обменом ионами между металлом и раствором в результате чего образуются локальные участки поверхности металла, покрытые вытесняемым металлом. Образование этих участков сопровождается перетеканием электронов по металлу от вытесняющего металла к катодным участкам вытесняемого металла (рисунок 2.2.)

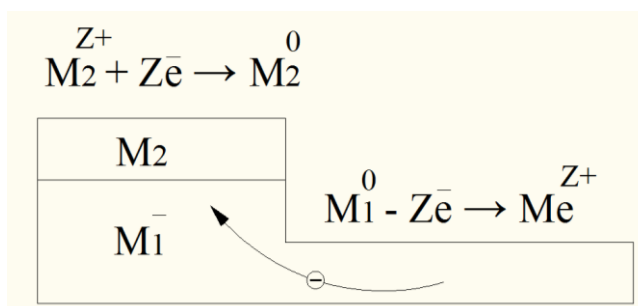


Рисунок 2.2. Схема процесса цементации.

В результате протекания сопряженных электрохимических реакций на анодных участках происходит обратный процесс ионизации атомов вытесняющего металла в количествах, эквивалентных количеству металла выделившегося на катодных участках.

Образование катодной поверхности из вытесняемого металла позволяет реализовываться возможности процесса дальнейшей нейтрализации ионов вытесняемого металла, как на высвободившейся поверхности, так и на ранее существовавших участках анодной поверхности, сохранившей свою активность.

Вероятности протекания этих процессов неравноправны. Процесс осаждения вытесняемого металла на вновь образовавшейся катодной поверхности термодинамически является более выгодным, чем разряд на однолинейной

поверхности, поэтому металл осаждается в первую очередь на образовавшихся участках вытесняемого металла. Осаждение вытесняемого металла на некоторых участках раннее существовавшей поверхности станет возможно в том случае, если произойдет пассивация катодных участков или их экранирование посторонними веществами.

Экспериментальные исследования процесса цементационного выделения металла из раствора, сопровождающиеся микроскопическими наблюдениями, выполненные российскими учеными, позволили сделать следующие выводы:

- рост осадка вытесняемого металла происходит за счет разряда ионов металла на наружной поверхности катодных участков;
- после завершения этапа образования первоначальной катодной поверхности, возникновение новых катодных участков существенно замедляется и происходит увеличение массы металла на ранее сформированной поверхности;
- на поверхности вытесняющего металла в течение всего процесса цементации наблюдаются четко разграниченные анодные и катодные участки.

Форма образовавшихся локальных участков выделяемого металла определяется условиями их электрокристаллизации и, как правило, не является компактной. Обычно эти участки имеют дендритное, игольчатое или губчатое строение. Образующиеся на первом этапе процесса цементации центры кристаллизации имеют компактную локализацию. После образования определенного количества центров кристаллизации имеющаяся сравнительно небольшая движущая сила реакции в дальнейшем оказывается недостаточной для интенсивного образования новых центров и осадок преимущественно растет на уже образовавшихся кристаллах, в результате чего они приобретают определенную (как правило, дендритную) форму.

В процессе цементации образовавшиеся гальванические микроструктуры позволяют протекать как минимум, четырем видам окислительно-восстановительных реакций, которые можно представить следующими уравнениями



Уравнения (2.42) и (2.44) характеризуют обмен ионами между растворами и катодными участками.

Уравнения (2.43) и (2.45) характеризуют обмен ионами между анодными участками и раствором.

Движущей силой процессов, описываемых уравнениями 2.42-2.45 будет являться величина химической поляризации, которая зависит от значения электропотенциалов [51].

Схема поляризационных кривых электродных реакций процесса цементации представлена на рисунке 2.3.

На катодных и анодных участках устанавливаются потенциалы, равные обратным потенциалам φ_{p_1} и φ_{p_2} . Суммарные поляризационные кривые, изображенные на рисунке 2.3. пунктирными линиями могут быть получены алгебраическим сложением кривых описываемыми уравнениями (2.42) и (2.43), а также (2.44) и (2.45).

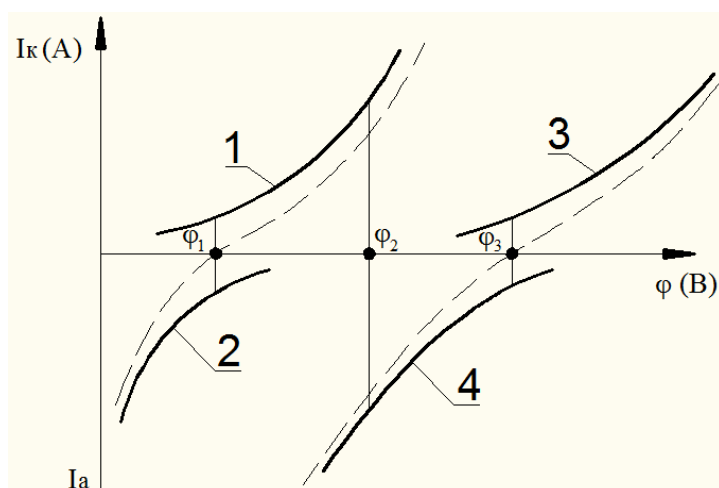
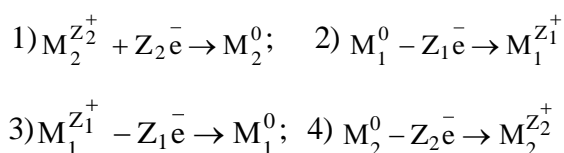


Рисунок 2.3. Схема поляризационных кривых электродных реакций процесса цементации



При условии, что скорости катодного и анодного процессов поляризации определяются не величиной химической, а величиной концентрационной поляризации суммарные поляризационные кривые будут выглядеть несколько по-иному. В случае определяющего значения концентрационной поляризации катодная кривая возрастает с замедлением и переходит в конце концов в горизонтальную прямую, отвечающую предельному току, при этом вид анодной кривой аналогичен виду при химической поляризации, но возрастает гораздо круче (рисунок 2.4.).

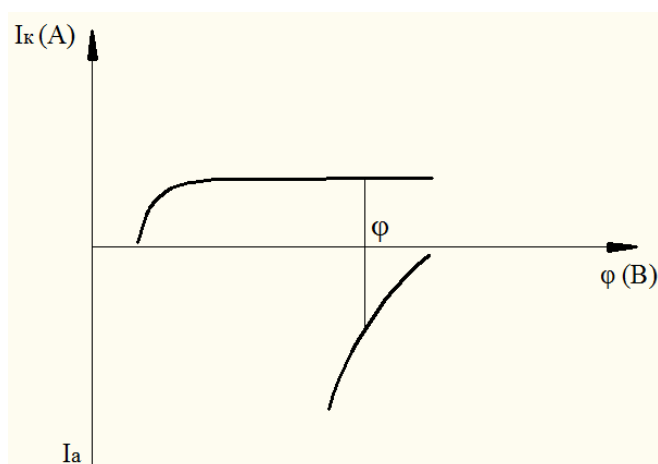


Рисунок 2.4. Схема поляризационных кривых процесса цементации с концентрационной поляризацией.

В случае возникновения электрического контакта между катодными и анодными участками при их замыкании электролитом, в котором содержатся катионы растворяемого и выделяемого металлов, образуется электрическая цепь, в которой протекает ток, величина которого пропорциональна потоку разряжающихся в единицу времени ионов (рисунок 2.5).

Ток процесса цементации будет тем больше, чем будет больше разность электрических потенциалов анодных и катодных участков (электродвижущая сила гальванического элемента) и чем меньше будет поляризационное и омическое сопротивление системы.

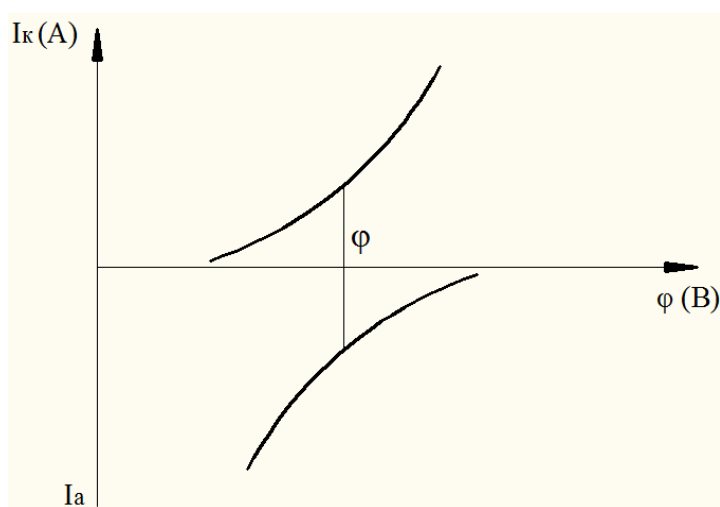
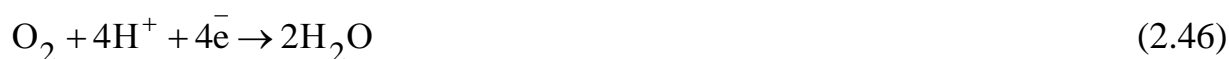


Рисунок 2.5. Схема поляризационных кривых процесса цементации с химической поляризацией.

Помимо реакций (2.42) – (2.45) на катодных участках в процессе цементации также возможно протекание дополнительных электрохимических реакций. В электролите помимо ионов вытесняемого металла всегда присутствует растворенный кислород, который обладает высоким электро-положительным потенциалом и восстанавливается на катоде по реакции



В некоторых случаях помимо процессов цементации может происходить и рабочий процесс саморастворения цементирующего металла, сопровождающийся выделением водорода, что приводит к протеканию электрохимических реакций в кислой среде



в нейтральной и щелочной среде



Побочные реакции (2.46) – (2.48) сопровождаются непроизводительным растворением вытесняющего металла, в результате чего не происходит эквивалентное выделение вытесняемого металла. Также в этом случае на последней стадии процесса цементации возможно протекание процессов обратного растворения ранее вытесненного металла. Выделение значительных объемов газообразного водорода может привести к нарушению условий пожаровзрывобезопасности технологического процесса выделения металла из раствора.

Величина перенапряжения выделения водорода на вытесняемом и вытесняющем металлах, а также значение рН раствора, существенным образом влияют на кинетику процесса выделения газообразного водорода. Смещение равновесного потенциала водородного электрода при изменении уровня рН раствора описывается формулой Нернста. Чем кислее электролит и ниже величина перенапряжения водорода, тем меньше эффективность процесса цементации, тем больше доля тока, идущая на побочную реакцию выделения водорода.

Существенное влияние на скорость и эффективность процесса цементации оказывает величина удельной поверхности контакта вытесняющего металла с электролитом.

При увеличении удельной поверхности контакта вытесняющего металла с электролитом, увеличиваются поверхности катодных и анодных участков, что приводит к снижению плотности тока и уменьшению поляризационных сопротивлений в микроэлементах, в результате чего увеличивается скорость протекания процесса цементации.

Нарушение электрического контакта между катодными и анодными участками также приводит к понижению эффективности процесса цементации.

В этом случае вытесненный металл будет работать в качестве анода, а катодные реакции при термодинамической возможности процесса будут заключаться в восстановлении кислорода и выделении водорода.

Таким образом, протекание побочных реакций на катодных участках микропар наряду с величиной их омического и поляризационного сопротивления является существенным фактором, обуславливающим понижение эффективности процесса цементации.

Существенным фактором, оказывающим влияние на эффективность процесса цементации является и температура электролита. При повышении температуры электролита, как правило, скорость процесса цементации увеличивается, наблюдается повышение эффективности этого процесса, вследствие увеличения скорости молекулярной диффузии ионов к катодным участкам и снижение величины химической поляризации, происходит депассивирование анодных участков.

В некоторых случаях при повышении температуры электролита происходит образование оксидных или иных пленок на поверхности катодных и анодных участков, в результате чего скорость процесса цементации снижается.

Важное значение в процессе цементации играет и анионный состав электролита, наличие в нем поверхностно активных веществ и других химических добавок.

В работах Н.А. Изгарышева было показано, что значения ряда напряжений в азотнокислых растворах отклоняются от стандартных величин, поскольку нитрат-ионы легче восстанавливаются до нитрит-ионов, чем ионы металлов до металла [41].

Наличие в электролите ионов хлора благоприятно влияет на процесс вытеснения электроположительных ионов меди никелем, поскольку ионы хлора затрудняют пассивирование поверхности никеля.

Также известно, что добавка в электролит небольших количеств тиомочевины смещает катодную поляризационную кривую в сторону отрицательных значений, а анодную - в сторону положительных, в результате скорость контактного выделения металлической меди в процессе цементации снижается на порядок [41].

Одним из факторов, определяющим значение скорости процесса цементации является концентрация в растворе вытесняемого металла.

В процессе контакта вытесняющего металла с раствором происходит снижение концентрации вытесняемого металла и рост концентрации вытесняющего металла, вследствие чего изменяется значение электропотенциалов обоих металлов и величины анодной и катодной поляризации. Процесс цементационного выделения металла из раствора не является стационарным и его скорость существенно меняется в зависимости от продолжительности этого процесса. В начальные моменты процесса цементации величина скорости осаждения вытесняемого металла, в первую очередь зависит от скорости образования центров кристаллизации и увеличивается с формированием катодной поверхности.

Завершение процесса образования центров кристаллизации на поверхности вытесняющего металла приводит к прекращению роста скорости процесса цементации и наблюдается ее снижение под действием комплекса лимитирующих факторов (в частности снижения концентрации вытесняемого металла).

График зависимости скорости процесса цементации dC/dt (кг/с) от времени t имеет ярко выраженный максимум (рисунок 2.6.). Восходящий участок графика зависимости скорости процесса цементации от времени, как правило, имеет очень небольшую длину и его не всегда удается обнаружить.

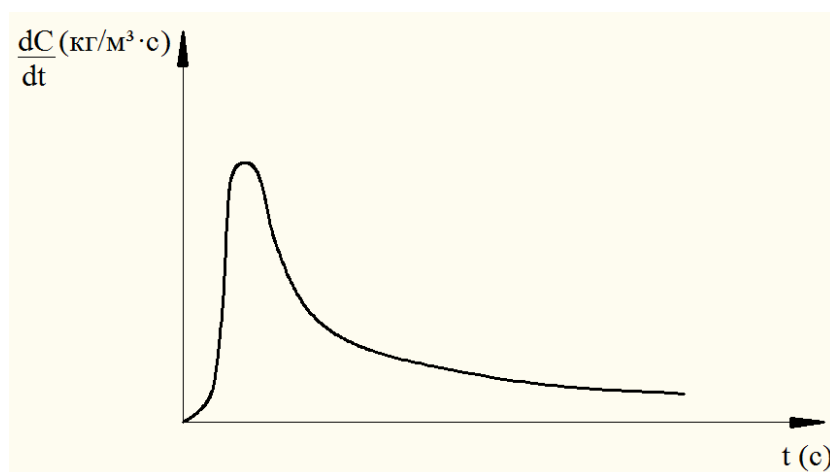


Рисунок 2.6. График зависимости скорости процесса цементации dC/dt (кг/м³·с) от времени t (с).

При рассмотрении кинетических закономерностей процесса цементации, как правило, восходящий участок кривой не учитывается, а оцениваются факторы, понижающие скорость осаждения вытесняемого металла, такие как катодные или анодные ограничители процесса, снижающие скорость протекания анодных или катодных реакций, либо омическое падение напряжения в электролите.

В процессе протекания электрохимических реакций цементации со временем, под действием анодного ограничения, электропотенциал образовавшейся поверхности вытесняемого металла смещается в сторону электроположительных значений, приближаясь к потенциалу электроположительного металла. При катодном ограничении процесса цементации (катодном контроле) электропотенциал вытесняющего металла сдвигается в сторону электроотрицательных значений и приближается к потенциалу отрицательного металла гальванического элемента.

Процессы анодного ограничения были описаны в работах Б.В. Дроздова [31], проводившего исследования цементации меди никелем, позволившие установить смещение со временем электропотенциала образовавшейся поверхности вытесняемого металла в сторону электроположительных значений, что подтвердило гипотезу автора об анодном ограничении скорости цементации ионов меди никелем.

Исследования микроэлементов медь-цинк позволили выявить сдвиг катодного потенциала в сторону отрицательных значений при неизменной величине электропотенциала цинкового анода и установить факт катодного ограничения скорости процесса цементации.

Изменение скорости процесса цементации во времени, как правило, корректно описывается классической кинетической моделью, предложенной в 1876 году Богуски. В соответствии с представлениями этой модели процесс цементационного вытеснения металла из раствора может быть описан реакцией первого порядка

$$\frac{dC}{dt} = K_S \frac{S}{W} C, \text{ с} \quad (2.49)$$

где C – текущее значение концентрации вытесняемого металла в растворе (кг/м^3);

t – время процесса цементации (с);

K_S – коэффициент скорости реакции (м/с);

S – площадь раздела поверхности контакта твердой и жидкой фазы (м^2).

Соотношение $\frac{S}{W}$ (м^{-1}) является удельной величиной межфазовой поверхности, выражающей значение площади контакта приходящейся на единицу объема жидкости. Произведение величины межфазовой поверхности на коэффициент скорости реакции K_S называется объемным коэффициентом скорости реакции K_W (с^{-1})

$$K_W = K_S \frac{S}{W}, \text{ с} \quad (2.50)$$

С учетом (2.50) (2.49) запишется в виде

$$\frac{dC}{dt} = K_W C, \text{ с} \quad (2.51)$$

Разделяя переменные в уравнении (2.51) и проводя интегрирование, получим

$$C = C_0 \cdot e^{-K_w t} \quad (2.52)$$

где C_0 – начальная концентрация вытесняемого металла в растворе (кг/м³);
Введя понятие степени превращения $\alpha = 1 - \frac{C}{C_0}$ уравнение (2.52) можно

записать в виде

$$\alpha = 1 - e^{-K_w t} \quad (2.53)$$

В настоящее время имеется значительное число работ, подтверждающих первый порядок кинетики процессов протекания электрохимических реакций цементации (формула 2.18) [3,17,95,104].

Как правило, такой характер протекания реакций цементации наблюдается в процессах с участием металла цементатора большой активности, например цинка.

В некоторых случаях могут наблюдаться и отклонения от закономерностей реакции первого порядка [2]. Одним из признаков отклонения полученных в эксперименте данных от закономерностей реакции первого порядка является нелинейная связь между $\ln C$ и t . Отклонения экспериментальных данных от закономерностей реакции первого порядка могут быть как в положительную сторону (кривая 3 рисунок 2.7.), так и в отрицательную сторону (кривая 1 рисунок 2.7.)

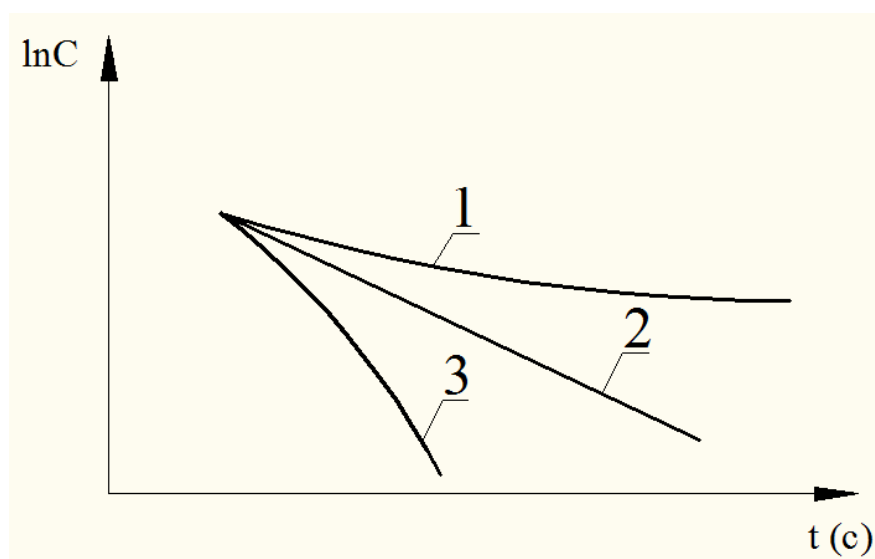


Рисунок 2.7. Графики зависимости величины логарифма концентрации вытесняемого в процессе цементации металла $\ln C$ от времени t

1. Положительное отклонение от реакции первого порядка;
2. Реакция первого порядка;
3. Отрицательное отклонение от реакции первого порядка.

Присутствующие в медно-аммиачных отработанных растворах комплексные соединения, в которых двухвалентная медь находится совместно с атомами азота, являются малоактивными и величины разности электрохимических потенциалов пар металлов в ряду напряжений медь-железо, медь-никель недостаточны для выделения металлической меди.

Реакция цементации, сопровождающаяся вытеснением из раствора ионов одного металла, который переходит из ионного состояния в металлическое, другого металла, который при этом переходит из металлического состояния в ионное, протекает только тогда, когда она сопровождается убылью термодинамического изобарного потенциала. Убыль термодинамического изобарного потенциала происходит только в том случае, если вытесняющий металл M_1 обладает более отрицательным электрохимическим потенциалом, чем вытесняемый металл M_2 .

Разность этих потенциалов и является движущей силой процесса цементации.

Процесс цементации будет протекать до тех пор (при условии, что вытесняющий металл имеется в избытке), пока не наступит состояние равновесия, определяемое равенством изобарных потенциалов, характеризующееся равенством электрохимических обратимых потенциалов вытесняющего и вытесняемого из раствора металлов.

Условие электрохимического равновесия и равенства изобарных потенциалов вытесняющего и вытесняемого металлов запишется в виде [21]

$$\varphi_1^0 + \frac{RT}{Z_1 F} \ln a_1 = \varphi_2^0 + \frac{RT}{Z_2 F} \ln a_2 \quad (2.54)$$

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 $F=96500 \text{ Кл/моль}$;

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 (2.54) может быть приведена к виду

$$\bar{a} = \frac{a_1}{a_2} = e^{(\varphi_2 - \varphi_1) \frac{F \cdot Z}{RT}} \quad (2.55)$$

В таблице 2.1 приведены величины относительной активности вытесняющего и вытесняемого металлов в растворе $\bar{a} = \frac{a_1}{a_2}$ в состоянии равновесия, вычисленные по формуле (2.55) для двухвалентных металлов ($Z=Z_1 = Z_2=2$) при температуре раствора $T=293^\circ\text{K}$.

Таблица 2.1

Относительные активности ионов вытесняющего и вытесняемого металлов в растворе $\bar{a} = \frac{a_1}{a_2}$ в состоянии равновесия, вычисленные по формуле (2.55)

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 2.1, 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.

Высокая относительная активность ионов пары металлов магний-медь, позволит успешно провести процесс цементационной обработки щелочных медно-аммиачных отработанных технологических растворов.

Метод цементации в отличие от электрохимического восстановления меди является ресурсо- и энергосберегающей технологией, обладает простотой и эффективностью осуществления всех стадий процесса, позволяет получить ценное вторичное сырье, обладает высокой степенью удаления меди из раствора и позволяет значительно сократить выбросы вредных веществ в водоемы.

2.2. Теоретические основы процессов отдувки аммиака из медно-аммиачных травильных растворов, прошедших предварительную очистку методом цементации с использованием металлического магния.

Наиболее простым и эффективным методом удаления из сточных вод аммиака является технологический прием его отдувки воздухом.

Процесс отдувки аммиака воздухом был заимствован из химической технологии и может быть осуществлен двумя способами:

- 1) При разбрызгивании сточных вод на градирнях и брызгальных бассейнах;
- 2) При барботировании объема сточных вод сжатым воздухом.

Существенными недостатками метода разбрызгивания сточных вод является сопутствующее ему загрязнение атмосферы и также зашламливание поверхности загрузки градирни выделяющимся карбонатом кальция, что приводит к снижению ее пропускной способности, а иногда полному прекращению ее работы.

Процесс отдувки аммиака барботированием сжатым воздухом можно осуществлять в аппаратах с замкнутым газовым контуром, что позволит пропускать обогащенный аммиаком сжатый воздух через раствор серной кислоты и в результате этого получить удобрение сульфат аммония.

Известен способ удаления соединений азота их хозяйственно-бытовых сточных вод, прошедших процесс предварительной биологической очистки на аэротенках, предусматривающей добавление в них гашеной извести и отдувку образовавшегося аммиака при барботировании сжатым воздухом [39].

Ионы аммония в сточных водах находятся в состоянии динамического равновесия с аммиаком и ионами водорода



Добавление в сточные воды гашеной извести позволяет увеличить их pH, в результате чего образуется гидроокись аммония, которая диссоциирует с образованием аммиака и воды



В процессе барботирования сточных вод, образовавшийся аммиак удаляется вместе с воздухом.

На рисунке 2.8 показаны графики зависимости распределения в сточных водах ионов аммония и аммиака в зависимости от температуры и уровня pH.

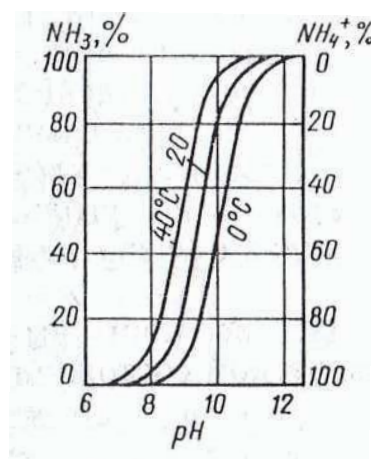


Рисунок 2.8. Графики зависимости распределения в сточных водах ионов аммония и аммиака в зависимости от температуры и уровня pH.

Величина удельного расхода воздуха \bar{Q}_B , определяемая как отношение степени расхода воздуха Q_B ($\text{м}^3/\text{ч}$) к расходу сточных вод $Q_{\text{св}}$ ($\text{м}^3/\text{ч}$), зависит от степени растворимости аммиака в воде

$$\bar{Q}_B = \frac{Q_B}{Q_{\text{св}}} \quad (2.58)$$

Чем выше величина растворимости аммиака в воде, тем больше величина удельного расхода воздуха \bar{Q}_B . Как правило, в процессе отдувки аммиака необходимо подать несколько сотен объемов сжатого воздуха на один объем обрабатываемой воды.

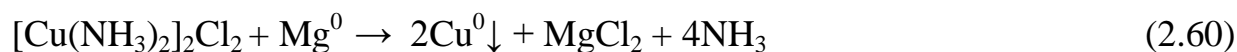
При повышении температуры сточных вод растворимость аммиака в воде резко падает, что позволяет существенно уменьшить значение удельного расхода воздуха.

Процесс травления аммиачным медно-хлоридным раствором описывается уравнением

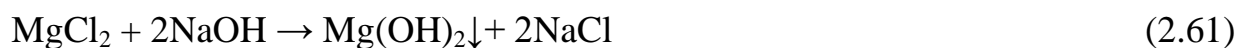


В отработанных медно-аммиачных технологических травильных растворах свободный аммиак образуется в процессе их предварительной очистки методом цементации с использованием магниевой стружки.

Комплекс хлориддиамина меди (I), образовавшийся в процессе травления печатных плат аммиачным медно-хлоридным раствором, при взаимодействии с магниевой стружкой вступает в реакцию



В сильнощелочной среде образуется гидроксид магния, выпадающий в осадок



Образовавшийся аммиак может быть удален из раствора в процессе барботирования сжатым воздухом.

В процессе барботирования сжатый воздух подается по системе воздухопроводов в воздухораспределительное устройство, смонтированное на дне емкости с обрабатываемым раствором. В зависимости от размера образующихся на выходе из воздухораспределительного устройства пузырьков воздуха различают: систему барботирования тонкодиспергированным воздухом, среднепузырчатые барботирующие системы и крупнопузырчатые барботирующие системы.

Система барботирования тонкодиспергированным воздухом позволяет создать водовоздушную смесь, содержащую пузырьки воздуха, имеющие средний диаметр поперечного сечения $d_p = 3-5$ мм. Пузырьки мелкого размера образуются при пропускании сжатого воздуха через пористые керамические, тканевые или пластмассовые диспергаторы. Размер пор в этих диспергаторах колеблется от 50

до 400мкм. При уменьшении диаметра пор в диспергирующем устройстве уменьшается и диаметр образующихся пузырьков, но при этом резко возрастает сопротивление прохождению воздуха и повышается вероятность закупоривания пор. В практике барботирования используются пористые воздухораспределительные устройства, выполненные в виде пластин, трубок, куполов, дисков, грибов и т.п.

Наибольшее применение в системах тонкого диспергирования воздуха получили воздухораспределительные устройства, оснащенные фильтросными пластинами. Обычно фильтросная пластина имеет квадратную в плане форму размером 300×300×35мм и изготавливается из огнеупорного дробленого шамота, смешанного с силикатом натрия, или из кварцевого песка и кокса, связанных бакелитовой смолой путем формовки под давлением с последующей сушкой и обжигом при температуре около 1200°С.

Пористые трубы более удобны при монтаже и в процессе эксплуатации, чем фильтросные пластины. Используются керамические и пластиковые трубы диаметром 80-200мм. Трубчатые воздухораспределительные устройства с тонким диспергированием воздуха могут быть выполнены в виде решеток, набранных из 10-12 трубок на одном метре длины общего воздушного коллектора, присоединенного к стояку.

Несмотря на высокую эффективность системы барботирования мелкодиспергированным воздухом не нашли широкого применения из-за их склонности к засорению.

Большей надежностью и удобством в эксплуатации обладают среднепузырчатые барботирующие системы. Воздухораспределительные устройства среднепузырчатой системы барботирования представляют собой систему труб, уложенных на дно сооружения, в которых с определенным шагом просверлены отверстия диаметром 0,5-2мм или выполнены пропилы на 1/3 их диаметра. Среднепузырчатые системы барботирования позволяют сформировать воздушные пузырьки диаметром 5-8мм.

Воздухораспределительные устройства крупнопузырчатой барботирующей системы выполнены в виде вертикальных стояков диаметром 15-50мм с открытыми концами, погруженными в барботируемую жидкость на глубину 0,3-0,5м от дна сооружения. Вертикальные воздушные стояки располагаются на расстоянии друг от друга 1-1,5м. Крупнопузырчатые барботирующие системы не получили широкого распространения.

При подаче сжатого воздуха через распределительные устройства в жидкость, создается двухфазная система «жидкость-газ». В первом приближении в качестве простейшей модели двухфазной системы «жидкость-газ» можно принять одиночный пузырек воздуха, имеющий строго сферическую форму и диаметр $d_{п}$ (м), свободно всплывающий через слой жидкости H (м) со скоростью $v_{п}$ (м/с) рисунок 2.9.

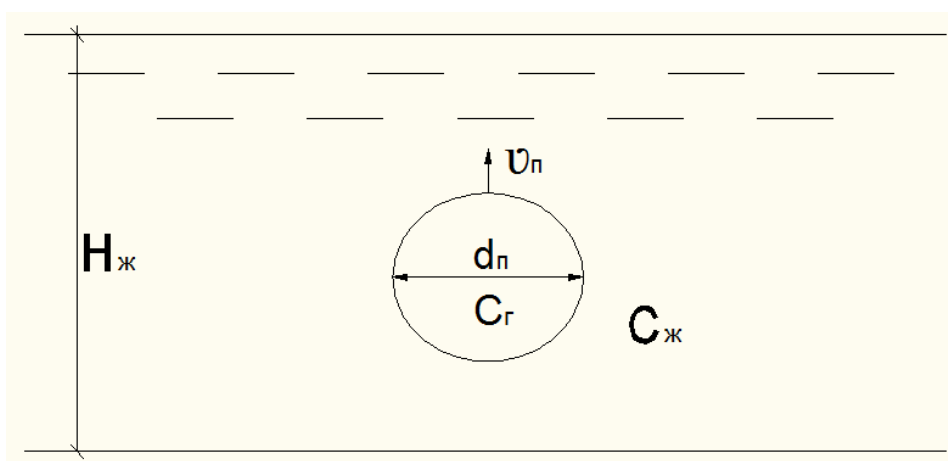


Рисунок 2.9. Модель двухфазной системы «жидкость-газ».

Время контакта $\Delta T_{п}$ (с) газовой и жидкой фазы в этом случае можно определить как

$$\Delta T_{п} = \frac{H_{ж}}{v_{п}} \quad (2.62)$$

В двухфазной системе присутствует третий компонент аммиак. За время свободного всплывания воздуха через слой жидкости (отработанный технологический раствор) ΔT (с) третий компонент (аммиак) распределится между фазами в определенном соотношении, в результате чего установится динамическое равновесие.

Условием динамического равновесия при постоянстве температуры и давления будет равенство химических потенциалов третьего компонента (аммиака) в жидкой и газовой фазах

$$\mu_{\text{ж}} = \mu_{\text{г}} \quad (2.63)$$

Условие динамического равновесия (2.63) также можно записать в виде

$$\mu_{\text{ж}}^0 + RT \ln a_{\text{ж}} = \mu_{\text{г}}^0 + RT \ln a_{\text{г}} \quad (2.64)$$

где: $a_{\text{ж}}$ и $a_{\text{г}}$ – активности третьего компонента (аммиака) в жидкой газовой фазе.

Откуда

$$\ln \frac{a_{\text{ж}}}{a_{\text{г}}} = \frac{\mu_{\text{г}}^0 + \mu_{\text{ж}}^0}{RT} \quad (2.65)$$

Учитывая, что стандартные химические потенциалы $\mu_{\text{ж}}^0$ и $\mu_{\text{г}}^0$ - постоянны, то постоянно и отношение активностей третьего компонента (аммиака) в газовой и жидкой фазах

$$K_0 = \frac{a_{\text{ж}}}{a_{\text{г}}} = \text{const} \quad (2.66)$$

K_0 называется термодинамической константой распределения.

Величина термодинамической константы распределения зависит от температуры и природы веществ, образующих равновесную систему, но не зависит от концентрации распределяемого вещества.

Величина активностей распределяемого вещества в жидкой $a_{\text{ж}}$ и газовой $a_{\text{г}}$ фазах связана с концентрациями распределяемого вещества в этих фазах $C_{\text{ж}}$ и $C_{\text{г}}$ соотношениями

$$a_{\text{ж}} = \gamma_{\text{ж}} \cdot C_{\text{ж}} \quad (2.67)$$

$$a_{\text{г}} = \gamma_{\text{г}} \cdot C_{\text{г}} \quad (2.68)$$

где: $\gamma_{\text{ж}}$ и $\gamma_{\text{г}}$ – коэффициенты активности распределяемого вещества в жидкой и газообразной фазе, которые формально учитывают все виды взаимодействий

молекул распределяемого вещества, приводящие к отклонению от свойств идеального раствора.

С учетом (2.67) и (2.68), (2.69) можно записать в виде

$$K_0 = \frac{a_{\text{ж}}}{a_{\text{г}}} = \frac{C_{\text{ж}}}{C_{\text{г}}} \cdot \frac{\gamma_{\text{ж}}}{\gamma_{\text{г}}} = K_{\text{р}} \frac{\gamma_{\text{ж}}}{\gamma_{\text{г}}} \quad (2.69)$$

$$K_{\text{р}} = \frac{C_{\text{ж}}}{C_{\text{р}}} \quad (2.70)$$

где: $K_{\text{р}}$ – коэффициент распределения, определяемый как отношение равновесных концентраций распределяемого компонента в жидкой и газовой фазе.

Коэффициент распределения $K_{\text{р}}$ в отличие от термодинамической константы распределения K_0 зависит не только от температуры и природы компонентов системы, но и от ионной силы раствора распределяемого вещества.

Величина растворимости аммиака в воде $C_{\text{а}}$ ($\text{кг}/\text{м}^3$) зависит от температуры раствора t ($^{\circ}\text{C}$) и связана с величиной коэффициента абсорбции Бунзена α ($\text{м}^3/\text{м}^3$) соотношением

$$C_{\text{а}} = \alpha_{\text{а}} \cdot \rho_{\text{а}} \quad (2.71)$$

где: $\rho_{\text{а}}$ ($\text{кг}/\text{м}^3$) – плотность газа аммиака при температуре t ($^{\circ}\text{C}$).

Коэффициент абсорбции Бунзена α характеризует величину объема газа, поглощенного единицей объема жидкости при температуре t ($^{\circ}\text{C}$) и стандартном парциальном давлении.

В таблице 2.2 приведены значения растворимости аммиака в воде $C_{\text{а}}$ ($\text{кг}/\text{м}^3$), плотности газа аммиака $\rho_{\text{а}}$ ($\text{кг}/\text{м}^3$) и величины коэффициента абсорбции Бунзена α ($\text{м}^3/\text{м}^3$) при разных температурах t ($^{\circ}\text{C}$)

Таблица 2.2

Значения растворимости аммиака в воде C_a (кг/м³), плотности газа аммиака ρ_a (кг/м³) и величины коэффициента абсорбции Бунзена α (м³/м³) при разных температурах t (°C)

Температура раствора t (°C)	10	20	30	40	50	80	100
Растворимость аммиака в воде C_a (кг/м ³)	679	526	403	307	229	154	74
Плотность газа аммиака ρ_a (кг/м ³)	0,74	0,72	0,69	0,67	0,65	0,60	0,56
Коэффициент абсорбции Бунзена α (м ³ /м ³)	917	731	584	458	352	257	132

Движущей силой процесса массопередачи аммиака через границу раздела фаз «жидкость-газ» является разность концентраций насыщения воды газом C_H и текущей концентрации газа в жидкости C

$$\Delta C = C_H - C \quad (2.72)$$

Концентрация насыщения жидкости газом C_H (кг/м³) зависит от концентрации газа в пропускаемом через жидкость воздухе C_G (кг/м³) и значения коэффициента абсорбции Бунзена α (м³/м³).

$$C_H = C_G \cdot \alpha \quad (2.73)$$

В случае если разность концентрации насыщения жидкости газом C_H и текущей концентрации газа C_G является положительной величиной, то имеет место процесс сорбционного перехода газа из воздуха в жидкость, если эта разность является отрицательной величиной, то наблюдается процесс десорбции – перехода газа из воды в воздух.

Скорость процесса массопередачи газа $\frac{dm}{dt}$ (кг/с) при барботировании прямо пропорциональна величине движущей силы процесса ΔC (кг/м³), площади раздела фаз «воздух-жидкость» A (м²) и величине поверхностного коэффициента массопередачи (коэффициента массопередачи жидкой пленки) K_A (м/с).

$$\frac{dm}{dt} = K_A \cdot A(C_H - C) \quad (2.74)$$

Свободно всплывающий сферический пузырек воздуха диаметром d_{Π} через слой жидкости толщиной $H_{\text{ж}}$ (рисунок 2.10) можно рассматривать как дисперсную частицу, обладающую существенным свойством – дисперсностью. Дисперсность – признак объекта, указывающий на наличие межфазовой поверхности (в данном случае границы раздела фаз «вода-воздух»), характеризующий его гетерогенность или многофазность.

Степень дисперсности пузырька воздуха характеризуется следующими величинами:

1. Линейный размер воздушного пузырька. В качестве линейного размера пузырька воздуха принимается диаметр его поперечного сечения наибольшей площади d_{Π} (м).

2. Объем пузырька воздуха W_{Π} (м³). Для сферического пузырька

$$W_{\Pi} = \frac{\pi d_{\Pi}^3}{6} \quad (2.75)$$

3. Площадь внешней поверхности воздушного пузырька S_{Π} (м²). Для сферического пузырька воздуха

$$S_{\Pi} = \pi d_{\Pi}^2 \quad (2.76)$$

4. Площадь поперечного сечения воздушного пузырька f_{Π} (м²). Поперечное сечение пузырька воздуха всегда имеет круглую форму

$$f_{\Pi} = \frac{\pi d_{\Pi}^2}{4} \quad (2.77)$$

5. Дисперсный размер воздушного пузырька δ_{Π} (м²), определяемый как отношение объема пузырька воздуха W_{Π} (м³) к площади его поверхности S_{Π} (м²)

$$\delta_{\Pi} = \frac{\pi d_{\Pi}^3}{6} \cdot \frac{1}{\pi d_{\Pi}^2} = \frac{d_{\Pi}}{6} \quad (2.78)$$

6. Коэффициент дисперсности $K_{\text{д}}$, определяемый как отношение линейного размера пузырька воздуха d_{Π} (м) к его дисперсному размеру δ_{Π} (м²)

$$K_{\text{д}} = \frac{d_{\Pi}}{\delta_{\Pi}} \quad (2.79)$$

Для пузырька воздуха сферической формы

$$K_d = d_{\Pi} \frac{6}{d_{\Pi}} = 6$$

7. Удельная площадь поверхности пузырька воздуха A_{Π} (м^{-1}), определяемая как отношение площади поверхности пузырька воздуха S_{Π} (м^2) к его объему W_{Π} (м^3)

$$A_{\Pi} = \frac{S_{\Pi}}{W_{\Pi}} = \frac{1}{d_{\Pi}} \quad (2.80)$$

Для сферического пузырька воздуха

$$A_{\Pi} = \frac{1}{d_{\Pi}} = \frac{6}{d_{\Pi}}$$

Для пузырька воздуха произвольной формы

$$A_{\Pi} = \frac{K_d}{d_{\Pi}}$$

8. Коэффициент формы пузырька воздуха K_{Φ} , определяемый как отношение площади поверхности пузырька воздуха S_{Π} (м^2) к площади его поперечного сечения f_{Π} (м^2)

$$K_{\Phi} = \frac{S_{\Pi}}{f_{\Pi}} \quad (2.81)$$

Для пузырька воздуха сферической формы

$$K_{\Phi} = \pi d^2 \frac{4}{\pi d^2} = 4$$

Всплывающий в воде пузырек воздуха имеет сферическую форму лишь в том случае, если его диаметр меньше $d_{\Pi}=1,8\text{мм}$. При диаметре пузырька воздуха более $1,8\text{мм}$ он деформируется, в результате чего его сферическая форма переходит в форму сплющенного сфероида и скорость его всплывания u_{Π} уменьшается (рисунок 2.10) [8].

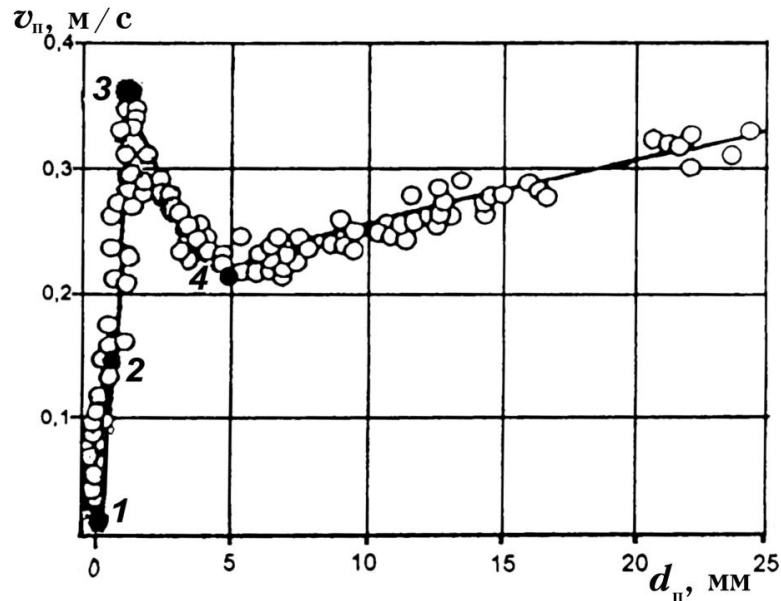


Рисунок 2.10. Зависимость скорости свободного всплывания воздушного пузырька в воде $v_{п}$ от величины его диаметра по данным.

Деформация воздушных пузырьков, всплывающих в воде и имеющих диаметр более $d_{п}=5$ мм прекращается. Его сплюснутая форма сфероида переходит в форму выпукло-вогнутой линзы. В этом режиме всплывания зависимость величины скорости всплывания $v_{п}$ от диаметра $d_{п}$ может быть описана формулой [8]

$$v_{п} = 0,0206 \cdot d_{п}^{-0,438} \quad (2.82)$$

В первом приближении скорость свободного всплывания воздушного пузырька, имеющего диаметр $d_{п}=5-8$ мм может быть принята равной $v_{п}=0,25$ м/с.

Для практических расчетов процессов массопередачи газа через поверхность контакта фаз «воздух-вода» по предложению Холройда, Паркера, Даунанга, а затем и многих других исследователей вместо пленочного коэффициента массопередачи K_A (c^{-1}), стали применять объемный коэффициент массопередачи K_w и выражать скорость массопередачи в объемных единицах концентрации [48].

С этой целью в уравнении (2.74) правая и левая часть делится на объем барботируемой жидкости $W_{ж}$ (m^3)

$$\frac{dC}{dt} = \frac{dm}{W_{ж} dt} = K_A \cdot \frac{A}{W_{ж}} (C_H - C) = K_w (C_H - C) \quad (2.83)$$

где: $K_w = K_A \cdot \frac{A}{W_{ж}}$ - объемный коэффициент массопередачи, (с⁻¹);

$\frac{A}{W_{ж}}$ - удельная межфазовая площадь контакта фаз (площадь границы раздела фаз, приходящаяся на единицу объема жидкости) (м²/м³);

W - объем барботируемой жидкости (м³).

Разделяя переменные в уравнении (2.83) и интегрируя его в интервале изменения переменных dt от 0 до T и dC от C_0 до C_T получим

$$K_w = \frac{1}{T} \ln \frac{(C_n - C_0)}{(C_n - C)} \quad (2.84)$$

где: T - продолжительность процесса барботирования, (с);

C_n - концентрация насыщения жидкости газом, (кг/м³);

C_0 - концентрация газа в жидкости в начальный момент барботирования (кг/м³);

C - концентрация газа в жидкости в конечный момент барботирования (кг/м³).

Экспериментально было установлено, что характер пузырьков воздуха по их размерам в барботажном слое, образуемом над работающим барботером описывается кривой Гаусса, что позволило предложить для определения величины удельной площади контакта фаз A (м²/м³) использовать понятие пузырька воздуха среднего диаметра $d_{пс}$, формирующего водовоздушную смесь, имеющую при одинаковой величине коэффициента газонаполнения φ площадь контакта фаз, равную площади контакта фаз в реальной водовоздушной смеси [79].

Величина коэффициента газонаполнения водовоздушной смеси φ определяется как отношение объема газовой фазы смеси $W_{г}$ (м³) к общему объему водовоздушной смеси $W_{с}$

$$\varphi = \frac{W_{г}}{W_{с}} = \frac{W_{г}}{W_{г} + W_{ж}} \quad (2.85)$$

Площадь межфазового контакта A (м^2) в водовоздушной смеси, имеющей объем W_c при среднем диаметре всплывающих воздушных пузырьков d_{Π} имеющих объем W_{Γ} и площадь поверхности S_{Π} , коэффициент дисперсности K_d , может быть определена как

$$A = S_{\Pi} \cdot N_{\Pi} \quad (2.86)$$

где: N – число пузырьков в водовоздушной смеси, поскольку

$$\varphi = \frac{W_{\Gamma}}{W_{\Gamma} + W_{\text{ж}}} = \frac{W_{\Gamma}}{W_c}$$

$$\text{то } W_{\Gamma} = \varphi W_c \text{ и } W_{\text{ж}} = W_c(1 - \varphi) \quad (2.87)$$

Количество пузырьков воздуха диаметром d_{Π} в водовоздушной смеси, имеющей газонаполнение φ может быть определено

$$N_{\Pi} = \frac{W_{\text{в}}}{W_{\Gamma}} = \frac{W_c \varphi}{W_{\Gamma}} \quad (2.88)$$

С учетом $\delta_{\Pi} = \frac{W_{\Pi}}{S_{\Pi}} = \frac{d_{\Pi}}{K_d}$ и $W_{\Pi} = \frac{S_{\Pi} d_{\Pi}}{K_d}$ формула (2.86) может быть записана в

виде

$$A = S_{\Pi} \cdot W_c \cdot \varphi \cdot \frac{K_d}{S_{\Pi} d_{\Pi}} = \frac{K_d}{d_{\Pi}} \cdot W_c \cdot \varphi \quad (2.89)$$

Величина объемного коэффициента массопередачи с учетом (2.89) может быть определена как

$$K_w = K_A \cdot \frac{A}{W_{\text{ж}}} = K_A \cdot \frac{K_d}{d_{\Pi}} \cdot \frac{W_c}{W_{\text{ж}}} \cdot \varphi$$

поскольку $\frac{W_c}{W_{\text{ж}}} = \frac{1}{1 - \varphi}$, то

$$K_w = K_A \cdot \frac{K_d}{d_{\Pi}} \cdot \frac{\varphi}{1 - \varphi} \quad (2.90)$$

Величина коэффициента дисперсности пузырька воздуха K_d в зависимости от его диаметра может быть определена по графику, представленному в работе [8] изображенному на рисунке 2.11.

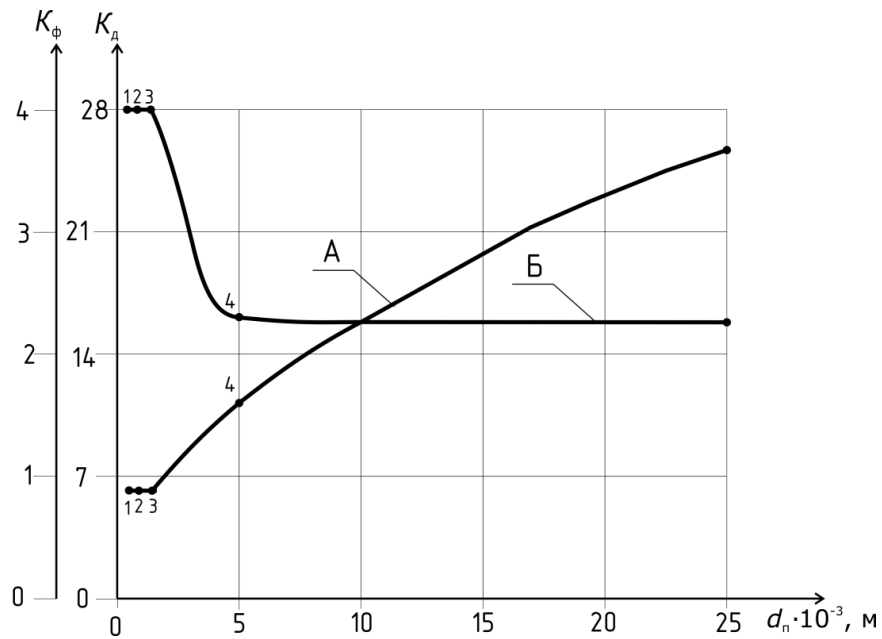


Рисунок 2.11. Зависимость величины коэффициента дисперсности K_d (А) и коэффициента формы K_ϕ (Б) пузырька воздуха в воде от его диаметра по данным.

В отличие от пневматических систем в процессе отдувки аммиака из отработанных технологических медно-аммиачных растворов травления, прошедших предварительную обработку методом цементации концентрация удаляемого газа во всплывающем пузырьке воздуха изменяется от $C_\Gamma^{\text{ВХ}} = 0$ до величины концентрации аммиака в пузырьке воздуха на поверхности жидкости $C_\Gamma^{\text{ВЫХ}}$ (кг/м³). В этом случае

$$C_\Gamma^{\text{ср}} = \frac{C_\Gamma^{\text{ВХ}} + C_\Gamma^{\text{ВЫХ}}}{2} = \frac{0 + C_\Gamma^{\text{ВЫХ}}}{2} = \frac{C_\Gamma^{\text{ВЫХ}}}{2} \quad (2.91)$$

Средняя величина концентрации насыщения аммиаком барботируемого воздухом травильного раствора C_n (кг/м³) может быть определена как

$$C_n = \frac{C_\Gamma^{\text{ВЫХ}}}{2} \alpha \quad (2.92)$$

где α – коэффициент абсорбции аммиака в воде при температуре t (°C) (коэффициент Бунзена, таблица 2.2).

Величина снижения концентрации аммиака в объеме технологического раствора в процессе барботирования за период времени ΔT_n составит

$$\Delta C_{\text{ж}} = \bar{W} \Delta C_\Gamma = \bar{W} \Delta C_\Gamma^{\text{ВЫХ}} \quad (2.93)$$

При изучении кинетики процесса отдувки аммиака воздухом величины коэффициента газонаполнения водовоздушной смеси φ и относительного объема водовоздушной смеси \bar{W} могут быть определены по формулам

$$\varphi = \frac{\Delta H}{H_c} = \frac{H_c - H_{ж}}{H_c} \quad (2.94)$$

$$W = \frac{\Delta H}{H_{ж}} = \frac{H_c - H_{ж}}{H_{ж}} \quad (2.95)$$

Продолжительность всплывания пузырька воздуха $T_{п}$ (с) (время контакта газовой и жидкой фазы) может быть определена по формулам

$$\Delta T_{п} = \frac{H_c}{v_{п}} \quad (2.96)$$

$$\Delta T_{п} = \frac{W_{г}}{Q_{г}} = \frac{\Delta H \cdot F}{I \cdot F} = \frac{\Delta H}{I} = \frac{\varphi H_c}{I} \quad (2.97)$$

где: $v_{п}$ – скорость всплывания пузырька воздуха (м/с);

$Q_{г}$ – расход воздуха подаваемого в воздухораспределительное устройство (барботер);

F – площадь поперечного сечения емкости с барботируемой жидкостью, (m^2);

$I = \frac{Q}{F}$ – интенсивность барботирования ($m^3/m^2 \cdot ч$).

Поскольку $\frac{H_c}{v_{п}} = \frac{\varphi H_c}{I}$

то

$$v_{п} = \frac{I}{\varphi} = I \frac{H_c}{H_c - H_{ж}} \quad (2.98)$$

ВЫВОДЫ

1. Метод цементации в отличие от электрохимического восстановления меди является ресурсо- и энергосберегающей технологией, обладает простотой и эффективностью осуществления всех стадий процесса, позволяет получить

ценное вторичное сырье, обладает высокой степенью удаления меди из раствора и позволяет значительно сократить выбросы вредных веществ в водоемы.

2. Широко используемая в настоящее время технология удаления меди из кислых травильных растворов, позволяющая получить медный порошок путем химического восстановления меди на железном скрапе и никелевом порошке, не может быть применена для предварительной очистки щелочных медно-аммиачных технологических растворов, вследствие недостаточной относительной активности ионов железа и никеля при вытеснении меди из комплексных азотсодержащих соединений щелочных медно-аммиачных растворов.

3. Удалить ионы меди из отработанных щелочных медно-аммиачных растворов травления возможно в процессе их цементационной обработки с использованием магниевых стружек. Относительная активность ионов магния при вытеснении ионов меди из раствора 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.

4. Технология предварительной очистки отработанных медно-аммиачных растворов травления методом цементации с использованием магниевых стружек при последующей отдувке образовавшегося аммиака сжатым воздухом позволит получить медь в виде порошка цветного металла и подавать прошедшие обработку технологические растворы в приемный резервуар локальных канализационных очистных сооружений.

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ВЫДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МЕДИ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ МЕДНО- АММИАЧНЫХ ТРАВИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ МЕТОДОМ ЦЕМЕНТАЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАГНИЕВОЙ СТРУЖКИ

3.1. Объект исследований, программа и методика проведения исследований.

3.1.1. Объект и предмет исследований.

Объектом исследований в данном цикле работ являлись реальные медно-аммиачные технологические растворы, образующиеся в процессе травления печатных плат.

В отработанном технологическом растворе, образующемся в процессе травления печатных плат содержание ионов меди составляло 2,8 – 15,6 г/л, содержание аммиака составляло 3,8 – 12,3 г/л.

Качество образующихся на предприятии отработанных травильных растворов не позволяет без предварительной очистки сбрасывать их на локальные очистные сооружения предприятия.

Предметом данного этапа исследований являлась технология предварительной очистки отработанных травильных растворов методом цементационной обработки, предусматривающей использование магниевых стружек.

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

3.1.2. Описание установки для проведения лабораторных исследований.

Исследования процесса выделения металлической меди из отработанных медно-аммиачных травильных растворов методом цементации с использованием магниевой стружки проводились на лабораторной установке, схема которой приведена на рисунке 3.1.

Общий вид лабораторной установки для исследования процесса выделения металлической меди представлен на рисунке 3.2.

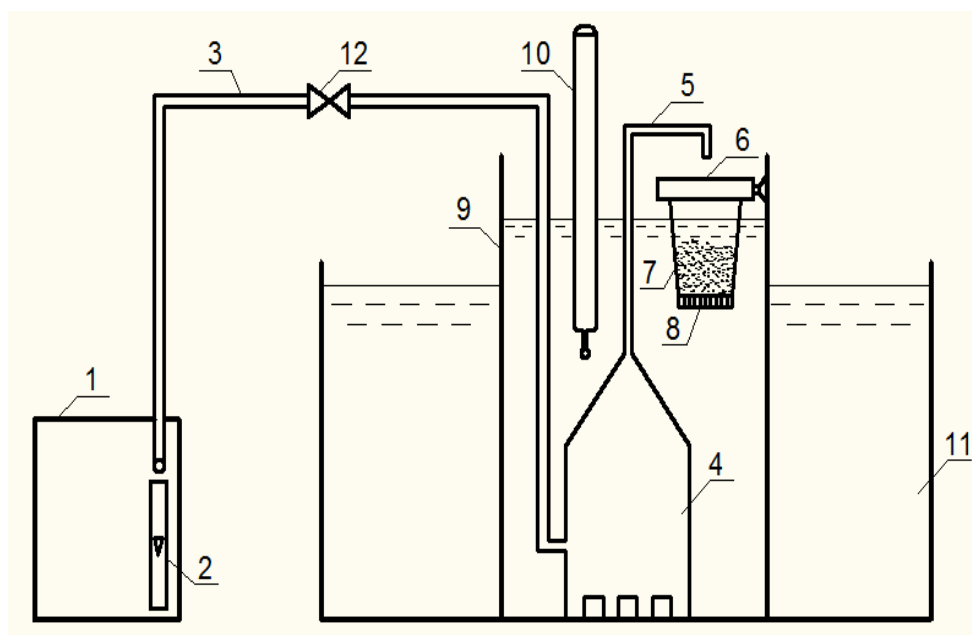


Рисунок 3.1. Схема лабораторной установки для исследования процесса выделения металлической меди из отработанных медно-аммиачных травильных растворов методом цементации с использованием магниевой стружки

1 – компрессор; 2 – поплавковый ротаметр; 3 – трубопровод подачи сжатого воздуха; 4 – эрлифтное устройство; 5 – трубопровод подачи смеси сточных вод с воздухом; 6 – стакан; 7 – магниевая стружка; 8 – перфорированное дно; 9 – мерная емкость; 10 – термометр; 11 – ванна термостата; 12 – вентиль.



Рисунок 3.2. Общий вид лабораторной установки для исследования процесса выделения металлической меди.

Лабораторная установка включала в себя: компрессор 1, оборудованный поплавковым ротаметром 2, мерную емкость 9 объемом 1 литр, размещаемую в ванне термостата 11, эрлифтное устройство 4, соединяемое трубопроводом сжатого воздуха 3 с компрессором 1, и трубопроводом 5 со стаканом 6, в мерной емкости установлен термометр 10.

На трубопроводе подачи сжатого воздуха 3 устанавливается регулировочный вентиль 12. В стакане 6 размещалась магниевая стружка 7 толщиной слоя 40 мм, поддерживаемая перфорированным дном 8.

3.1.3. Программа и методика проведения лабораторных исследований.

Программа данного этапа лабораторных исследований предусматривала изучение процесса гальванокоагуляционной обработки отработанных медно-аммиачных травильных растворов, предусматривающего использование магниевой стружки.

Проведение данного этапа исследований предусматривало решение следующих задач:

1) Определение целесообразности использования магниевой стружки для цементационной обработки отработанных медно-аммиачных травильных растворов;

2) Установление зависимости эффективности процесса цементационной обработки отработанных медно-аммиачных травильных растворов от скорости их фильтрации через слой магниевой стружки;

3) Выявление влияния величины температуры отработанных медно-аммиачных травильных растворов на эффективность процесса цементационной обработки;

4) Определение кинетических закономерностей процесса выделения металлической меди при цементационной обработке отработанных медно-аммиачных технологических растворов методом цементации с использованием магниевой стружки.

В ходе проведения исследований процесса галванокоагуляционной обработки реальный медно-аммиачный технологический травильный раствор заливался в мерную емкость 9 лабораторной установки, схема которой представлена на рисунке 3.1. Мерная емкость 9 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 с магниевой стружкой 7, поддерживаемой перфорированным дном 8 и эрлифтное устройство 4. В эрлифтное устройство 4 по трубопроводу 3 подавался сжатый воздух от компрессора 1. Расход сжатого воздуха контролировался поплавковым ротаметром 2 и изменялся при помощи вентиля 12. Смесь сточных вод с воздухом по трубопроводу 5 перекачивалась в стакан 6. Таким образом, осуществлялась многократная рециркуляция обрабатываемого раствора. Время контакта раствора со слоем магниевой стружки варьировалось от 2 до 12 часов.

Расход отработанного технологического раствора, подаваемого в контейнер 6 эрлифтным устройством 4 $Q_{ж}$ (м³/ч) определялся по формуле

$$Q_{ж} = \frac{Q_{в}}{\bar{Q}} \quad (3.1)$$

где \bar{Q} - удельный расход воздуха в эрлифте, $\bar{Q} = 2,1$.

Скорость фильтрования отработанного технологического раствора через слой магниевой стружки $v_{ф}$ (м/ч) определялась по формуле

$$v_{ф} = \frac{Q_{ж}}{F_{ф}} \quad (3.2)$$

где $F_{ф}$ – средняя величина площади поперечного сечения слоя магниевой стружки, м².

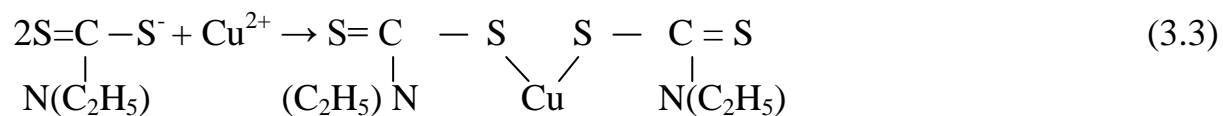
Образцы отработанного технологического раствора через определенные промежутки времени отбирались из мерной емкости 9 и проводился их химический анализ.

3.2. Методика проведения химического анализа медно-аммиачных технологических растворов.

В процессе проведения экспериментальных исследований процесса цементационной обработки медно-аммиачных растворов с использованием магниевых стружек контролировалось содержание в них ионов меди.

Концентрацию ионов меди в технологических растворах определяли в соответствии с методикой количественного химического анализа ПНД Ф 14.1;2.48-96.

Использовался колориметрический метод определения массовой концентрации ионов меди, основанный на химическом взаимодействии ионов меди с диэтилдитиокарбонатом натрия $(C_2H_5)_2NCS_2Na$ в четыреххлористом углероде в кислой среде ($pH=1,0-1,5$) с образованием диэтилдитиокарбамата меди, окрашенного в желто-коричневый цвет, с максимумом поглощения при $\lambda=430nm$.



Оптическая плотность получаемых растворов в широких пределах была пропорциональна концентрации ионов меди.

Образовавшиеся комплексные соединения экстрагировались четыреххлористым углеродом из аммиачной среды [10].

Ход определения.

В делительную воронку емкостью 200 см³ ГОСТ 2533 добавляли 100 см³ разбавленной дистиллированной водой пробы таким образом, чтобы во взятом объеме содержалось 0,005-0,1 мг меди. Уровень pH раствора доводили до 1,0-1,5 разбавленной соляной кислотой ГОСТ 3118. Затем к пробе приливали 10 мл четыреххлористого углерода ГОСТ 20288 и 10 мл 0,1% водного раствора диэтилдитиокарбамата натрия ГОСТ 8864. Смесь энергично встряхивали в течение 2-3 минут.

После разделения слоев сливали органический слой в кювету с толщиной поглощающего слоя 5 мм и определяли оптическую плотность раствора на

фотоколориметре при длине световой волны $\lambda=430\text{нм}$. По градуировочному графику определяли содержание меди. При анализе проб выполняли не менее двух параллельных определений.

Построение градуировочного графика.

Для построения градуировочного графика приготавливали образцы градуировки определяемого компонента в диапазоне концентраций $0,05-1\text{ мг/дм}^3$.

Допустимая погрешность, возникающая в процессе приготовления образцов не превышала $2,5\%$. Приготовленную искусственную смесь в процессе построения градуировочного графика фотометрировали не менее чем 3 раза. Для построения графика принимали среднеарифметическое значение полученных результатов. Измерение образцов проводили в порядке возрастания их концентрации.

3.3. Результаты экспериментальных исследований.

Результаты экспериментальных исследований зависимости величины концентрации ионов меди C_{Cu} (мг/л) в отработанном медно-аммиачном технологическом растворе имеющем начальную концентрацию меди $C_{\text{Cu}_0}=3250\text{мг/л}$ от продолжительности процесса цементационной обработки T (ч) и температуры раствора t ($^{\circ}\text{C}$) при скорости фильтрования через слой магниевой стружки $v_{\text{ф}}=5\text{ м/ч}$ представлены в виде графиков, изображенных на рисунке 3.3.

Результаты экспериментальных исследований зависимости величины концентрации ионов меди C_{Cu} (мг/л) в отработанном медно-аммиачном технологическом растворе имеющем начальную концентрацию меди $C_{\text{Cu}_0}=3250\text{мг/л}$ от продолжительности процесса цементационной обработки T (ч) и температуры раствора t ($^{\circ}\text{C}$) при скорости фильтрования через слой магниевой стружки $v_{\text{ф}}=10\text{ м/ч}$ представлены в виде графиков, изображенных на рисунке 3.4.

Результаты экспериментальных исследований зависимости величины концентрации ионов меди C_{Cu} (мг/л) в отработанном медно-аммиачном технологическом растворе имеющем начальную концентрацию меди $C_{\text{Cu}_0}=3250\text{мг/л}$ от продолжительности процесса цементационной обработки T (ч)

и температуры раствора t ($^{\circ}\text{C}$) при скорости фильтрования через слой магниевой стружки $v_{\phi}=15$ м/ч представлены в виде графиков, изображенных на рисунке 3.5.

Результаты экспериментальных исследований зависимости величины концентрации ионов меди C_{Cu} (мг/л) в отработанном медно-аммиачном технологическом растворе имеющем начальную концентрацию меди $C_{\text{Cu}_0}=3250$ мг/л от продолжительности процесса цементационной обработки T (ч) и температуры раствора t ($^{\circ}\text{C}$) при скорости фильтрования через слой магниевой стружки $v_{\phi}=20$ м/ч представлены в виде графиков, изображенных на рисунке 3.6.

Результаты экспериментальных исследований зависимости величины концентрации ионов меди C_{Cu} (мг/л) в отработанном медно-аммиачном технологическом растворе имеющем начальную концентрацию меди $C_{\text{Cu}_0}=3250$ мг/л от продолжительности процесса цементационной обработки T (ч) и температуры раствора t ($^{\circ}\text{C}$) при скорости фильтрования через слой магниевой стружки $v_{\phi}=25$ м/ч представлены в виде графиков, изображенных на рисунке 3.7.

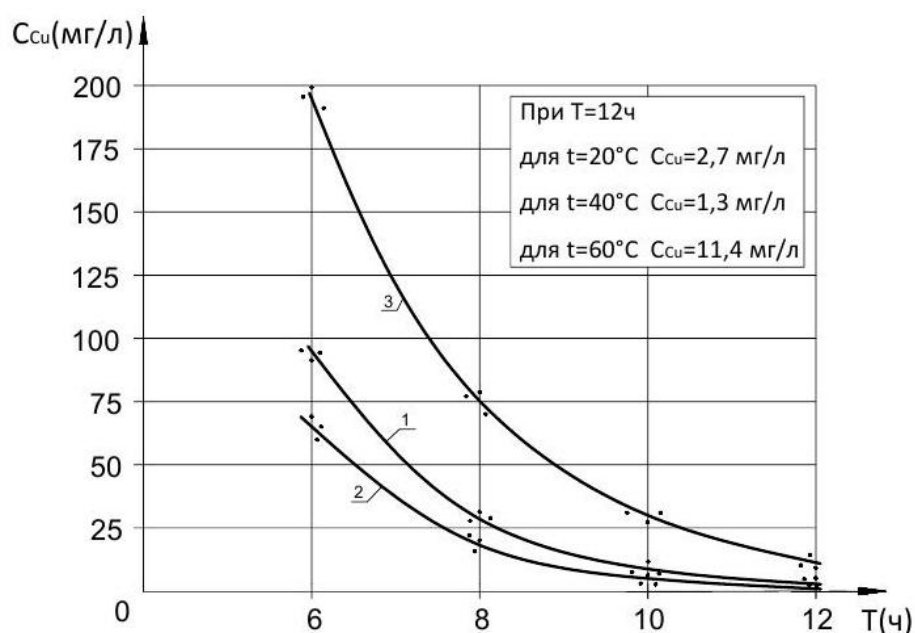


Рисунок 3.3. Зависимость величины концентрации ионов меди C_{Cu} (мг/л) в отработанном медно-аммиачном технологическом растворе, имеющем начальную концентрацию меди

$C_{\text{Cu}_0}=3250$ мг/л от продолжительности процесса цементационной обработки T (ч) и температуры раствора t ($^{\circ}\text{C}$) при скорости фильтрования через слой магниевой стружки $v_{\phi}=5$ м/ч

1. $t=20^{\circ}\text{C}$; 2. $t=40^{\circ}\text{C}$; 3. $t=60^{\circ}\text{C}$

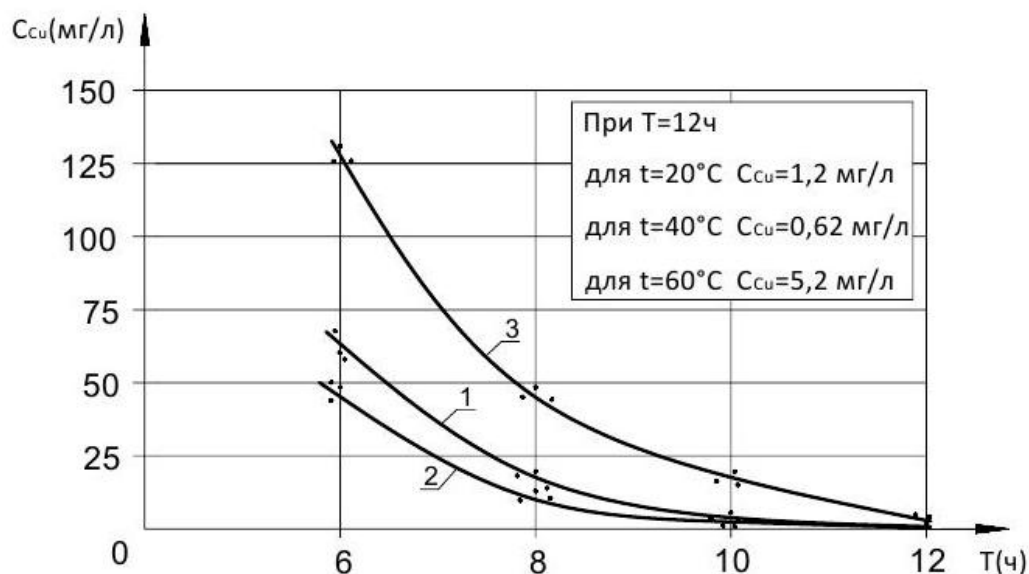


Рисунок 3.4. Зависимость величины концентрации ионов меди C_{Cu} (мг/л) в обработанном медно-аммиачном технологическом растворе, имеющем начальную концентрацию меди $C_{Cu_0} = 3250$ мг/л от продолжительности процесса цементационной обработки T (ч) и температуры раствора t ($^{\circ}$ C) при скорости фильтрования через слой магниевой стружки $v_{\phi} = 10$ м/ч

1. $t = 20^{\circ}$ C; 2. $t = 40^{\circ}$ C; 3. $t = 60^{\circ}$ C

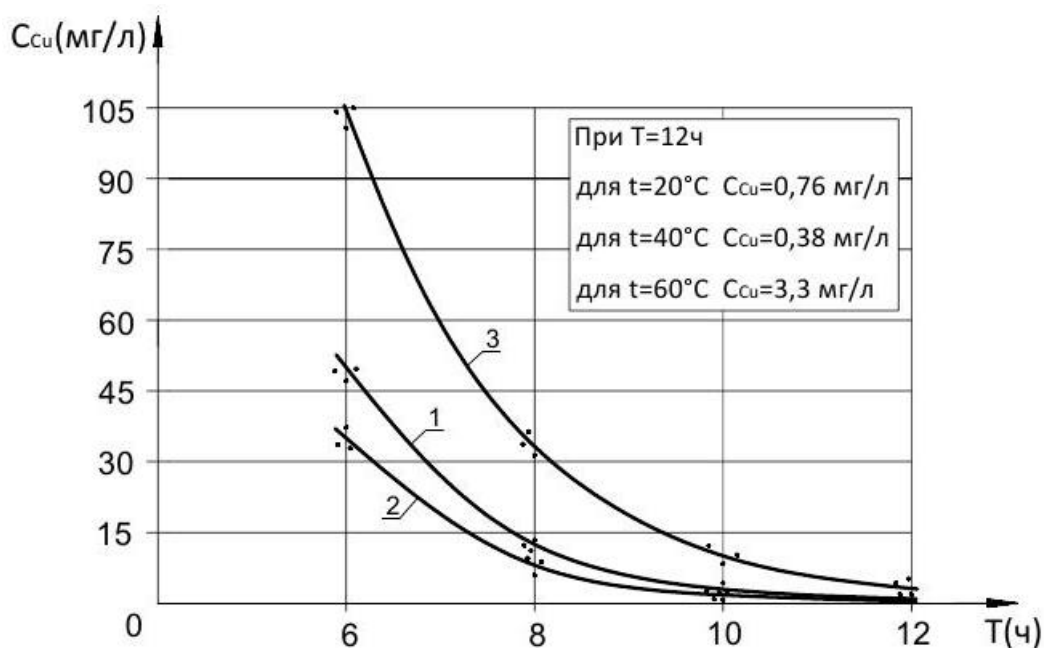


Рисунок 3.5. Зависимость величины концентрации ионов меди C_{Cu} (мг/л) в обработанном медно-аммиачном технологическом растворе, имеющем начальную концентрацию меди $C_{Cu_0} = 3250$ мг/л от продолжительности процесса цементационной обработки T (ч) и температуры раствора t ($^{\circ}$ C) при скорости фильтрования через слой магниевой стружки $v_{\phi} = 15$ м/ч

1. $t = 20^{\circ}$ C; 2. $t = 40^{\circ}$ C; 3. $t = 60^{\circ}$ C

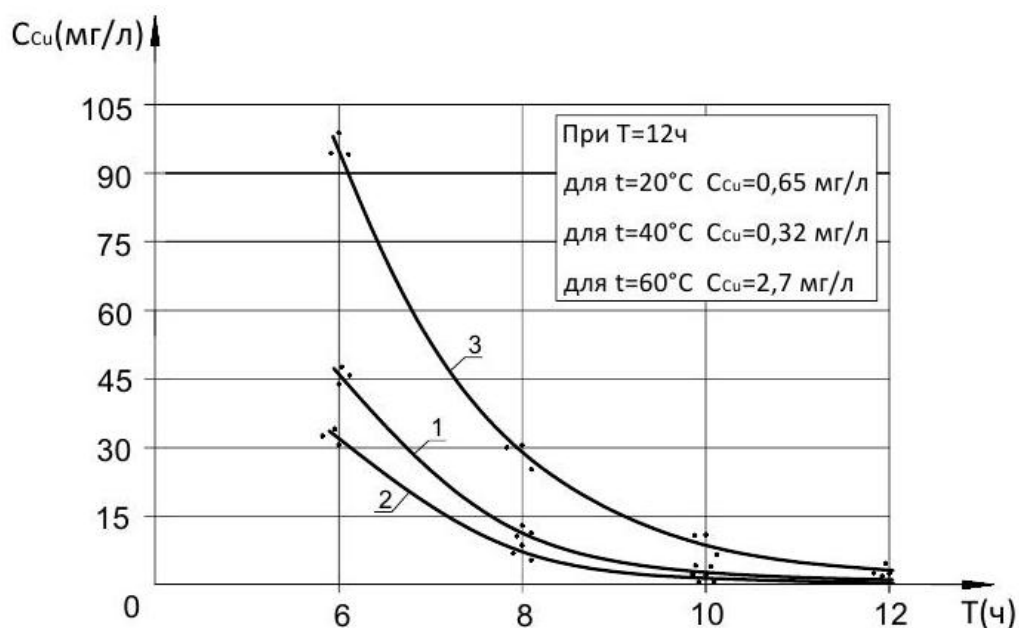


Рисунок 3.6. Зависимость величины концентрации ионов меди C_{Cu} (мг/л) в отработанном медно-аммиачном технологическом растворе, имеющем начальную концентрацию меди $C_{Cu_0} = 3250$ мг/л от продолжительности процесса цементационной обработки T (ч) и температуры раствора t ($^{\circ}C$) при скорости фильтрования через слой магниевой стружки $v_{\phi} = 20$ м/ч

1. $t = 20^{\circ}C$; 2. $t = 40^{\circ}C$; 3. $t = 60^{\circ}C$

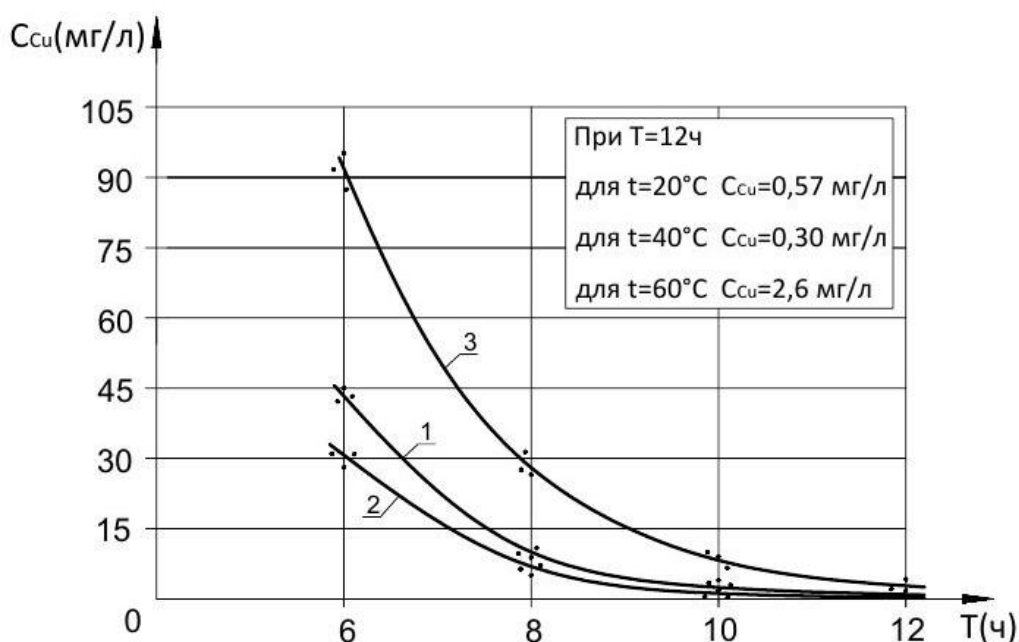


Рисунок 3.7. Зависимость величины концентрации ионов меди C_{Cu} (мг/л) в отработанном медно-аммиачном технологическом растворе, имеющем начальную концентрацию меди $C_{Cu_0} = 3250$ мг/л от продолжительности процесса цементационной обработки T (ч) и температуры раствора t ($^{\circ}C$) при скорости фильтрования через слой магниевой стружки $v_{\phi} = 25$ м/ч

1. $t = 20^{\circ}C$; 2. $t = 40^{\circ}C$; 3. $t = 60^{\circ}C$.

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 3.1.

Таблица 3.1

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

Температура раствора t ($^{\circ}C$)	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	1,2
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

Анализируя данные, представленные на рисунках 3.3-3.7 и в таблице 3.1 данные можно сделать следующие выводы:

1. При увеличении скорости циркуляционного фильтрования медно-аммиачных технологических растворов через слой магниевой стружки с 5 м/ч до 20 м/ч эффективность процесса выделения металлической меди значительно повышается.

2. Повышение эффективности обработки медно-аммиачного травильного раствора методом цементации при увеличении скорости циркуляционного фильтрования может быть объяснено интенсификацией процессов массообмена на поверхности магниевой стружки под действием повышенной турбулентности обрабатываемого раствора при одинаковом времени обработки рециркуляционного потока.

3. Увеличение температуры обрабатываемого методом цементации медно-аммиачного технологического раствора с $t=20^{\circ}\text{C}$ до $t=40^{\circ}\text{C}$ приводит к повышению эффективности процесса выделения металлической меди. При температуре $t=40^{\circ}\text{C}$ и скорости фильтрования $v_{\text{ф}}=20$ м/ч остаточная концентрация меди в растворе снижается до 0,32-1,2 мг/л.

4. Последующее увеличение температуры обрабатываемого методом цементации медно-аммиачного технологического раствора с $t=40^{\circ}\text{C}$ до $t=60^{\circ}\text{C}$ приводит к снижению эффективности процесса выделения металлической меди.

5. Снижение эффективности выделения металлической меди при увеличении температуры обрабатываемого методом цементации медно-аммиачного технологического раствора с $t=40^{\circ}\text{C}$ до $t=60^{\circ}\text{C}$ может быть объяснено протеканием побочной реакции выделения водорода, сопровождающейся непроизводительным растворением вытесняющего металла, в результате чего не происходит эквивалентное выделение вытесняемого металла.

**3.4. Оценка достоверности полученных экспериментальных данных.
Разработка математических зависимостей, описывающих процесс
выделения металлической меди из отработанных медно-аммиачных
травильных растворов методом цементации с использованием
магниевого стружки.**

При каждом этапе лабораторных исследований процесса выделения металлической меди из отработанных медно-аммиачных травильных растворов методом цементации с использованием магниевого стружки проводилось три параллельных серии опытов, выполняемых в одинаковых условиях. Результаты, полученные от трех параллельных серий опытов, выполняемых в одинаковых условиях, позволили произвести оценку их достоверности путем вычисления и анализа следующих показателей:

1. Величины среднеарифметического значения исследуемого параметра x_i , при числе повторений $n=3$ ($n < 30$)

$$x_i = \frac{\sum_{i=1}^3 x_i}{n} \quad (3.4)$$

2. Величины отклонения для каждого измерения

$$a_i = x_i - \bar{x} \quad (3.5)$$

3. Величины среднеквадратичной ошибки данной серии опытов

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^3 a_i^2}{n-1}} \quad (3.6)$$

4. Величины ошибки репрезентативности рассматриваемой серии опытов

$$m = \frac{\sigma}{\sqrt{\gamma}} \quad (3.7)$$

5. Величины коэффициента вариации серии опытов

$$K_v = \frac{100\sigma}{\bar{x}}, \% \quad (3.8)$$

Коэффициент вариации на каждом этапе лабораторных исследований процесса выделения металлической меди из отработанных медно-аммиачных травильных растворов методом цементации с использованием магниевой стружки не превышал 5%, что свидетельствует о достоверности полученных результатов.

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

$$\frac{dC_{\text{Cu}}}{dt} = K_w C_{\text{Cu}} \quad (3.9)$$

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

$$C_{\text{Cu}_T} = C_{\text{Cu}_0} e^{-K_w T} \quad (3.10)$$

где C_{Cu_0} и C_{Cu_T} – 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}).

Используя метод наименьших квадратов, были определены значения объемных коэффициентов скорости реакции цементации, представленные в таблице 3.2.

Таблица 3.2

Значения объемных коэффициентов скорости реакции цементации K_w (ч^{-1}) в зависимости от величины скорости фильтрования раствора через слой магниевой стружки v_ϕ (м/ч) и температуры раствора t ($^\circ\text{C}$)

Температура раствора	Значения объемных коэффициентов скорости реакции цементации K_w (ч^{-1}) при величине скорости фильтрования 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

Гипотеза об адекватности уравнения (3.12) результатам, полученным в ходе проведения экспериментальных исследований, оценивалась по выполнению условия

$$F_{\text{рас}} \leq F_{\text{таб}}(\alpha, f_1, f_2) \quad (3.11)$$

где $F_{\text{таб}}(\alpha, f_1, f_2)$ – табличное значение критерия Фишера при уровне значимости α , числе степеней свободы числителя f_1 и знаменателя f_2 .

Функция (3.12) была представлена в виде

$$Y_{ji} = f(x_{ji}) \quad (3.12)$$

где $i(1 \leq j \leq n)$ – число параллельно проводимых опытов на каждом уровне фактора (номер элемента группы);

$i(1 \leq i \leq m)$ – число уровней факторов x_i (номер группы).

Число степеней свободы числителя определялось как

$$f_1 = m - 1 \quad (3.13)$$

Число степеней свободы знаменателя определялось как

$$f_2 = m(n - 1) \quad (3.14)$$

Результаты экспериментальных исследований были оформлены в виде таблицы 3.3.

Таблица 3.3

Результаты экспериментальных исследований

Номер опыта (измерения) номер элемента группы j	Номер уровня фактора x_i номер группы i	Среднее значение функции
	$x_{j1} \quad x_{j2} \dots x_{ji} \dots x_{jm}$	
1	$y_{11} \quad y_{12} \dots y_{1i} \dots y_{1m}$	
2	$y_{21} \quad y_{22} \dots y_{2i} \dots y_{2m}$	
.....	
j	$y_{j1} \quad y_{j2} \dots y_{ji} \dots y_{jm}$	
n	$y_{n1} \quad y_{n2} \dots y_{ni} \dots y_{nm}$	
Групповое среднее	$\bar{y}_1 \quad \bar{y}_2 \dots \bar{y}_i \dots \bar{y}_m$	$\bar{f}_{(x)}$

В последней строке таблицы записаны средние арифметические значения наблюдений выходного параметра \bar{y}_i для каждого уровня фактора x_i

$$\bar{y}_i = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n y_{ji} \quad (3.15)$$

В последнем столбце таблицы записано среднее арифметическое значение функции $\bar{f}(x)$

$$\bar{f}(x) = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m f_{(x_i)} \quad (3.16)$$

Расчетное значение критерия Фишера определялось по формуле

$$F_{\text{рас}} = \frac{S_{\text{ад}}^2}{S_{\text{вос}}^2} \quad (3.17)$$

где $S_{\text{ад}}^2$ - оценка дисперсии адекватности (межгрупповой дисперсии);

$S_{\text{вос}}^2$ - оценка дисперсии воспроизводимости опытов (средней внутренней дисперсии).

Величину оценки дисперсии адекватности определяли по формуле

$$S_{\text{ад}}^2 = \frac{n \sum_{i=1}^n (\bar{y}_i - \bar{f}(x))^2}{m - 1} \quad (3.18)$$

Величину оценки дисперсии воспроизводимости определяли по формуле

$$S_{\text{вос}}^2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \frac{(y_{ji} - \bar{y}_i)^2}{m(n-1)} \quad (3.19)$$

Проведенная оценка показала, что уравнение (3.10) со значениями объемных коэффициентов скорости реакции $K_w(\text{ч}^{-1})$ представленными в таблице 3.2 адекватно описывает кинетику процесса цементационной обработки медно-аммиачного травильного раствора магниевыми стружками.

Математическая обработка данных представленных в таблице 3.2 показала, что наиболее значимое повышение эффективности процесса выделения металлической меди происходит при повышении температуры с 20 до 40°C при скорости фильтрования медно-аммиачного раствора через слой магниевой стружки с $v_{\text{ф}}=5$ м/ч до $v_{\text{ф}}=20$ м/ч.

Величины объемных коэффициентов скорости реакции $K_w(\text{ч}^{-1})$ при температуре медно-аммиачного раствора $t=20^\circ\text{C}$ и диапазоне изменения скорости его фильтрации через слой магниевой стружки $v_\phi=5-20$ м/ч могут быть определены по формуле

$$K_w = 0,4668 \cdot v_\phi^{0,1477} \quad (3.20)$$

Величины объемных коэффициентов скорости реакции $K_w(\text{ч}^{-1})$ при температуре медно-аммиачного раствора $t=40^\circ\text{C}$ и диапазоне изменения скорости его фильтрации через слой магниевой стружки $v_\phi=5-20$ м/ч могут быть определены по формуле

$$K_w = 0,5221 \cdot v_\phi^{0,1361} \quad (3.21)$$

ВЫВОДЫ

1. Использование технологии цементационной обработки позволяет эффективно выделять из отработанных медно-аммиачных травильных растворов медь в виде металлического порошка в процессе их рециркуляционного фильтрования через слой магниевой стружки.

2. Увеличение скорости 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 повышению эффекта очистки.

3. Установлено, что повышение температуры фильтруемых технологических растворов с $t=20^\circ\text{C}$ до $t=40^\circ\text{C}$ приводит к уменьшению концентрации ионов меди в обрабатываемых растворах снижается в 2,0–2,2 раза при скорости фильтрования от 15 до 20 м/ч и времени фильтрования 12ч. 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 в обрабатываемых растворах, что может быть объяснено протеканием побочной реакции выделения водорода, сопровождающейся непроизводительным растворением вытесняющего металла.

4. Наиболее 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.

5. Разработаны математические зависимости, адекватно описывающие закономерности процесса цементационной обработки отработанных медно-аммиачных травильных растворов при их фильтровании через слой магниевой стружки.

ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ОТДУВКИ АММИАКА ИЗ ОТРАБОТАННЫХ МЕДНО-АММИАЧНЫХ ТРАВИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ, ПРОШЕДИХ ПРЕДВАРИТЕЛЬНУЮ ОЧИСТКУ МЕТОДОМ ЦЕМЕНТАЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАГНИЕВОЙ СТРУЖКИ

4.1. Программа и методика проведения исследований.

4.1.1. Описание лабораторной установки для проведения исследований.

Исследования процесса отдувки аммиака из отработанных медно-аммиачных травильных растворов, прошедших предварительную очистку методом цементации с использованием магниевой стружки проводились на лабораторной установке, схема которой представлена на рисунке 4.1.

Общий вид лабораторной установки для исследований процесса отдувки аммиака представлен на рисунке 4.2.

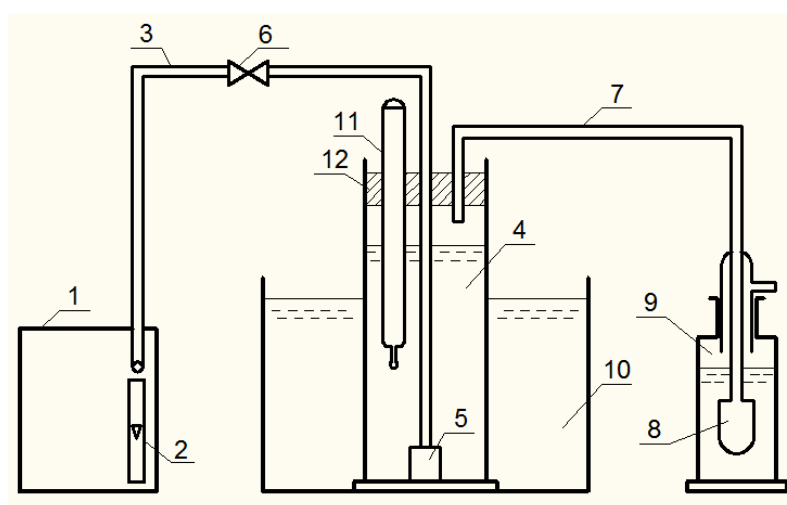


Рисунок 4.1. Схема лабораторной установки для исследований процесса отдувки аммиака из отработанных медно-аммиачных травильных растворов, прошедших предварительную очистку методом цементации с использованием магниевой стружки

1 – компрессор; 2 – поплавковый ротаметр; 3 – трубопровод подачи сжатого воздуха; 4 – мерный цилиндр с медно-аммиачным раствором; 5 – диспергатор воздуха; 6 – вентиль; 7 – трубопровод отвода воздушной смеси, обогащенной аммиаком; 8 – диспергатор воздушной смеси; 9 – абсорбер; 10 – ванна термостата; 11 – термометр; 12 – герметичная пробка.



Рисунок 4.2. Общий вид лабораторной установки для исследований процесса отдувки аммиака.

Лабораторная установка включала в себя: компрессор 1, оборудованный поплавковым ротаметром 2, мерный цилиндр с медно-аммиачным раствором 4, размещаемый в ванне термостата 10. Мерный цилиндр 4 закрыт герметичной пробкой 12, соединен трубопроводом сжатого воздуха 3 с компрессором 1 и трубопроводом отвода воздушной смеси 7 с абсорбером 9. На трубопроводе подачи сжатого воздуха 3 имеется регулировочный вентиль 6. В мерном цилиндре 4 установлен термометр.

4.1.2. Программа и методика проведения лабораторных исследований.

Целью проведения данного этапа исследований являлось определение оптимальных параметров процесса отдувки аммиака из отработанных медно-аммиачных травильных растворов, прошедших процесс предварительной цементационной обработки.

В ходе проведения данного этапа исследований решались следующие задачи:

1. Определение целесообразности использования метода отдувки сжатым воздухом для удаления аммиака из отработанных медно-аммиачных травильных растворов, прошедших процесс предварительной цементационной обработки.

2. Выявление влияния величины температуры отработанных медно-аммиачных травильных растворов, прошедших процесс предварительной

цементационной обработки на эффективность процесса отдувки аммиака сжатым воздухом.

3. Установление зависимости эффективности процесса отдувки аммиака сжатым воздухом от величины удельного расхода сжатого воздуха.

4. Определение кинетических закономерностей процесса отдувки сжатым воздухом аммиака из отработанных медно-аммиачных травильных растворов, прошедших процесс предварительной цементационной обработки.

В ходе проведения исследований процесса отдувки аммиака отработанные реальные медно-аммиачные травильные растворы 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 технологического раствора на постоянном уровне. Температура раствора контролировалась термометром 11. Компрессором 1 по трубопроводу 3 подавался сжатый воздух в диспергатор 5. Величина расхода сжатого воздуха контролировалась ротаметром 2 и регулировалась при помощи вентиля 6. В мерном цилиндре 4 измерялся уровень жидкости $H_{ж}$ (м) до начала процесса барботирования и уровень водовоздушной смеси H_c (м) после подачи в него сжатого воздуха. Воздушная смесь, обогащенная аммиаком, по трубопроводу 7 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.

Величина удельного расхода сжатого воздуха $Q_{ув}$ ($м^3/м^3 \cdot ч$), подаваемого в диспергатор 5 определялась по формуле

$$Q_{ув} = \frac{Q_{в}}{W_{ж}} \quad (4.1)$$

где $Q_{в}$ – расход сжатого воздуха, измеренный поплавковым ротаметром 2 ($м^3/ч$);

$W_{ж}$ – объем раствора в мерном цилиндре 4 $W_{ж}=0,001 м^3$.

Величина интенсивности барботирования I ($\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$) определялась по формуле

$$I = \frac{4Q_{\text{в}}}{\pi d_{\text{ц}}^2} \quad (4.2)$$

где $d_{\text{ц}}$ – внутренний диаметр мерного цилиндра (м).

Величина коэффициента газонаполнения водовоздушной смеси в мерном цилиндре 4 определялась по формуле [9]

$$\varphi = \frac{H_{\text{с}} - H_{\text{ж}}}{H_{\text{с}}} \quad (4.3)$$

где $H_{\text{ж}}$ и $H_{\text{с}}$ – соответственно высота слоя жидкости до начала барботирования и высота слоя водовоздушной смеси в процессе барботирования (м).

Продолжительность всплывания пузырьков воздуха $\Delta T_{\text{п}}$ (м/с) в мерном цилиндре 4 определялась по формуле

$$\Delta T_{\text{п}} = \frac{3600(H_{\text{с}} - H_{\text{ж}})}{I} \quad (4.4)$$

Среднюю концентрацию аммиака во всплывающем пузырьке воздуха $C_{\text{ап}}$ ($\text{г}/\text{м}^3$) определяли по формуле

$$C_{\text{ап}} = \frac{C_{\text{ав}}}{2} \quad (4.5)$$

где $C_{\text{ав}}$ – концентрация аммиака в водовоздушной смеси, пропущенной через абсорбер 9, ($\text{г}/\text{м}^3$).

Величина насыщения травильного раствора аммиаком определялась по формуле

$$C_{\text{н}} = C_{\text{ап}} \cdot \alpha \quad (4.6)$$

где α – коэффициент абсорбции Бунзена, ($\text{м}^3/\text{м}^3$).

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

$$K_w = \frac{1}{T} \ln \frac{C_{H_0} - C_{ap0}}{C_{HT} - C_{apT}} \quad (4.7)$$

где T – продолжительность процесса барботирования, (ч);

C_{H_0} и C_{HT} – концентрация насыщения жидкости газом в начальный и конечный момент барботирования, (г/м³);

C_{ap0} и C_{apT} – концентрация аммиака в растворе в начальный и конечный момент барботирования, (г/м³).

4.2. Методика проведения количественного химического анализа содержания аммиака в отработанном травильном растворе и борной кислоте абсорбера.

В процессе проведения экспериментальных исследований отдувки аммиака из отработанных медно-аммиачных травильных растворов, прошедших предварительную обработку методом цементации, контролировалось содержание аммиака в барботируемом технологическом растворе и борной кислоте абсорбера.

Концентрацию аммиака определяли фотометрическим методом в соответствии с методикой количественного химического анализа ПНД Ф 14.1.1-95.

Определение концентрации аммиака проводили с использованием сегнетовой соли ГОСТ 5845-79 и реактива Несслера ГУ6-09-2089-77.

Оптическую плотность полученного окрашенного раствора проводили в кювете толщиной 1 см при длине волны $\lambda=425$ нм. Содержание аммиака находили по градуировочному графику. При анализе проб выполняли не менее двух параллельных исследований.

4.3. Результаты экспериментальных исследований.

Результаты экспериментальных исследований зависимостей величины коэффициента газонаполнения водовоздушной смеси в мерном цилиндре ϕ , скорости всплывания пузырька воздуха v_{Π} и продолжительности всплывания пузырька воздуха ΔT_{Π} от удельного расхода сжатого воздуха $Q_{ув}$ (м³/м³·ч) и

интенсивности барботирования I ($\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$) представлены в виде графиков, изображенных на рисунке 4.3.

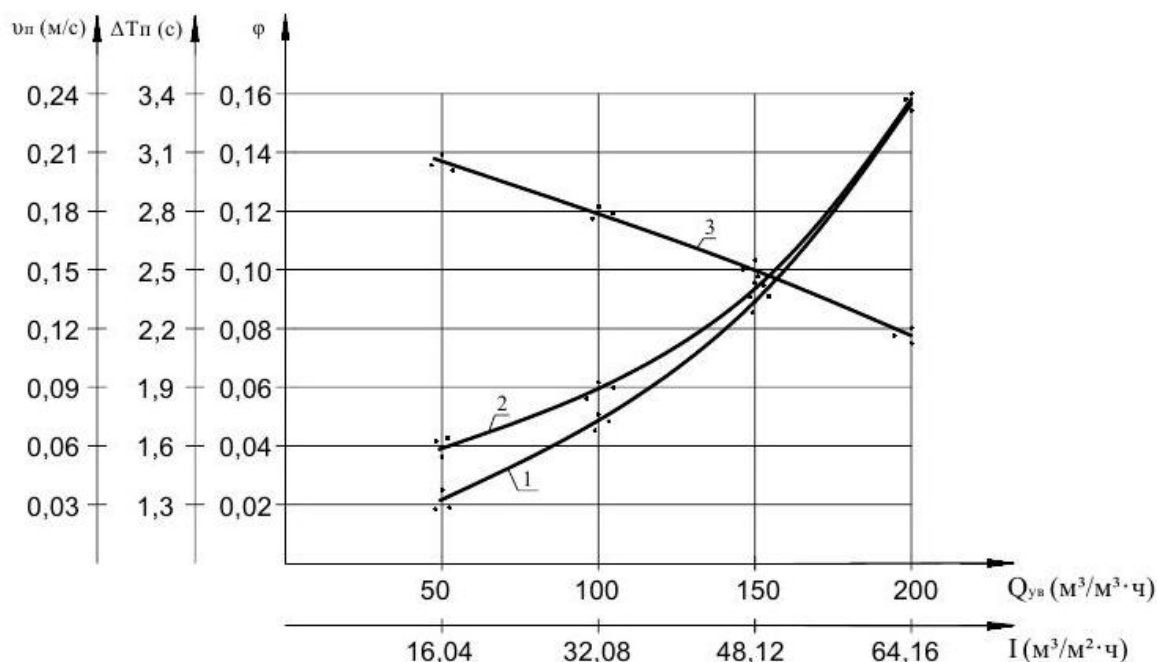


Рисунок 4.3. Зависимости величины коэффициента газонаполнения водовоздушной смеси в мерном цилиндре φ , скорости всплывания пузырька воздуха $v_{\text{п}}$ и продолжительности всплывания пузырька воздуха $\Delta T_{\text{п}}$ от удельного расхода сжатого воздуха $Q_{\text{ув}}$ ($\text{м}^3/\text{м}^3 \cdot \text{ч}$) и интенсивности барботирования I ($\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$)
1 – φ ; 2 – $\Delta T_{\text{п}}$ ($\text{м}/\text{с}$); 3 – $v_{\text{п}}$ ($\text{м}/\text{с}$).

Результаты экспериментальных исследований зависимостей величины концентрации аммиака $C_{\text{ар}}$ ($\text{мг}/\text{л}$) в отработанном медно-аммиачном травильном растворе, прошедшем предварительную обработку методом цементации, имеющем начальную концентрацию аммиака $C_{\text{а0}}=2640$ $\text{мг}/\text{л}$ от продолжительности процесса отдувки T_0 (ч) и температуры раствора t ($^{\circ}\text{C}$) при удельном расходе сжатого воздуха $Q_{\text{ув}}=50$ $\text{м}^3/\text{м}^3 \cdot \text{ч}$ представлены в виде графиков, изображенных на рисунке 4.4.

Результаты экспериментальных исследований зависимостей величины концентрации аммиака $C_{\text{ар}}$ ($\text{мг}/\text{л}$) в отработанном медно-аммиачном травильном растворе, прошедшем предварительную обработку методом цементации, имеющем начальную концентрацию аммиака $C_{\text{а0}}=2640$ $\text{мг}/\text{л}$ от продолжительности процесса отдувки T_0 (ч) и температуры раствора t ($^{\circ}\text{C}$) при

удельном расходе сжатого воздуха $Q_{ув}=100 \text{ м}^3/\text{м}^3 \cdot \text{ч}$ представлены в виде графиков, изображенных на рисунке 4.5.

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 $C_{а0}=2640 \text{ мг/л}$ от продолжительности процесса отдувки T_0 (ч) и температуры раствора t ($^{\circ}\text{C}$) при удельном расходе сжатого воздуха $Q_{ув}=150 \text{ м}^3/\text{м}^3 \cdot \text{ч}$ представлены в виде графиков, изображенных на рисунке 4.6.

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 $C_{а0}=2640 \text{ мг/л}$ от продолжительности процесса отдувки T_0 (ч) и температуры раствора t ($^{\circ}\text{C}$) при удельном расходе сжатого воздуха $Q_{ув}=200 \text{ м}^3/\text{м}^3 \cdot \text{ч}$ представлены в виде графиков, изображенных на рисунке 4.7.

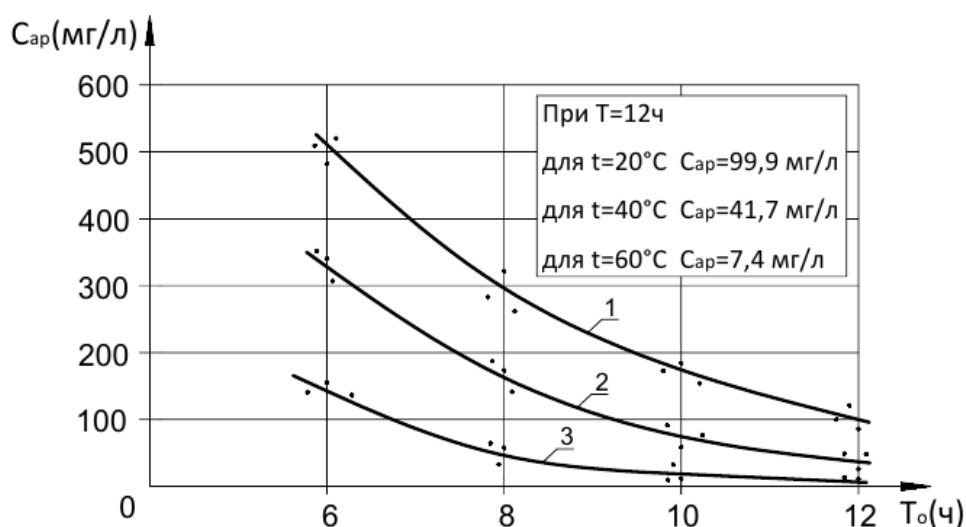


Рисунок 4.4. Зависимости величины концентрации аммиака $C_{ар}$ (мг/л) в отработанном медно-аммиачном травильном растворе, прошедшем предварительную обработку методом цементации, имеющем начальную концентрацию аммиака $C_{а0}=2640 \text{ мг/л}$ от продолжительности процесса отдувки T_0 (ч) и температуры раствора t ($^{\circ}\text{C}$) при удельном расходе сжатого воздуха $Q_{ув}=50 \text{ м}^3/\text{м}^3 \cdot \text{ч}$
 1 . $t=20^{\circ}\text{C}$; 2. $t=40^{\circ}\text{C}$; 3. $t=60^{\circ}\text{C}$.

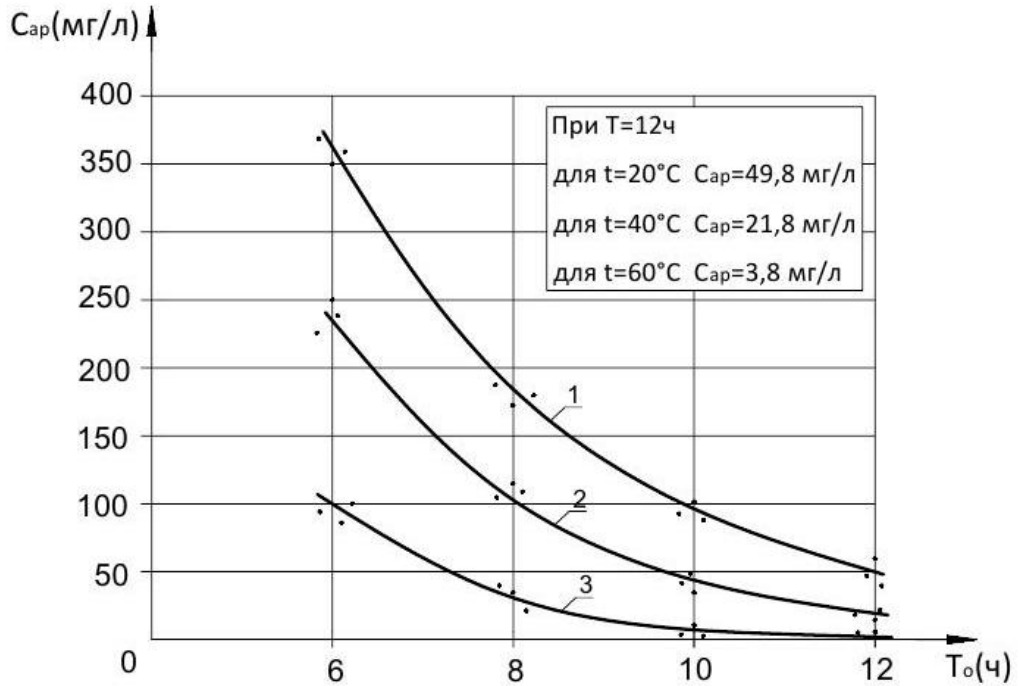


Рисунок 4.5. Зависимости величины концентрации аммиака $C_{ар}$ (мг/л) в отработанном медно-аммиачном травильном растворе, прошедшем предварительную обработку методом цементации, имеющем начальную концентрацию аммиака $C_{а0}=2640$ мг/л от продолжительности процесса отдувки T_0 (ч) и температуры раствора t ($^\circ\text{C}$) при удельном расходе сжатого воздуха

$$Q_{ув}=100 \text{ м}^3/\text{м}^3 \cdot \text{ч}$$

1 . $t=20^\circ\text{C}$; 2. $t=40^\circ\text{C}$; 3. $t=60^\circ\text{C}$.

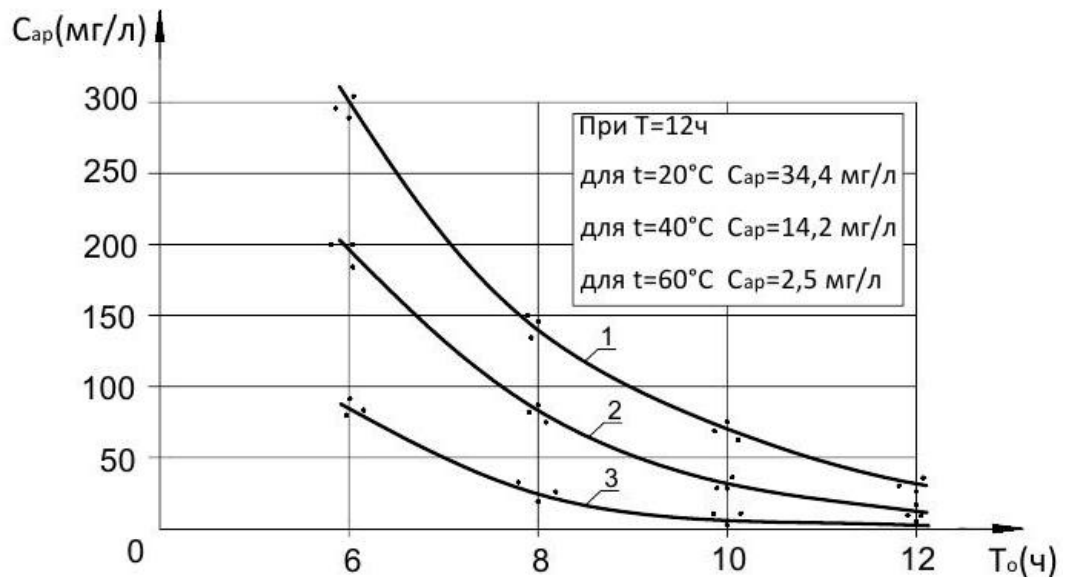


Рисунок 4.6. Зависимости величины концентрации аммиака $C_{ар}$ (мг/л) в отработанном медно-аммиачном травильном растворе, прошедшем предварительную обработку методом цементации, имеющем начальную концентрацию аммиака $C_{а0}=2640$ мг/л от продолжительности процесса отдувки T_0 (ч) и температуры раствора t ($^\circ\text{C}$) при удельном расходе сжатого воздуха

$$Q_{ув}=150 \text{ м}^3/\text{м}^3 \cdot \text{ч}$$

1 . $t=20^\circ\text{C}$; 2. $t=40^\circ\text{C}$; 3. $t=60^\circ\text{C}$.

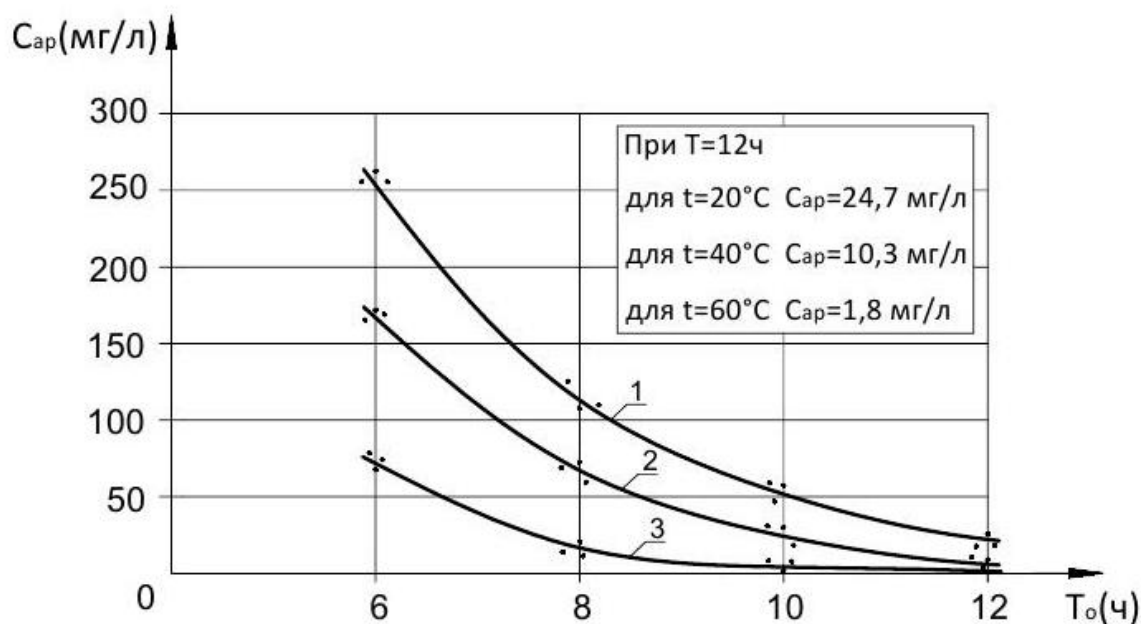


Рисунок 4.7. Зависимости величины концентрации аммиака $C_{ар}$ (мг/л) в отработанном медно-аммиачном травильном растворе, прошедшем предварительную обработку методом цементации, имеющем начальную концентрацию аммиака $C_{а0}=2640$ мг/л от продолжительности процесса отдувки T_0 (ч) и температуры раствора t (°C) при удельном расходе сжатого воздуха $Q_{ув}=200$ м³/м³·ч
 1 . $t=20^\circ\text{C}$; 2. $t=40^\circ\text{C}$; 3. $t=60^\circ\text{C}$.

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 $C_{а0}=10250$ мг/л от продолжительности процесса отдувки T_0 (ч) и температуры раствора t (°C) при удельном расходе сжатого воздуха $Q_{ув}=50$ м³/м³·ч представлены в виде графиков, изображенных на рисунке 4.8.

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 $C_{а0}=10250$ мг/л от продолжительности процесса отдувки T_0 (ч) и температуры раствора t (°C) при удельном расходе сжатого воздуха $Q_{ув}=100$ м³/м³·ч представлены в виде графиков, изображенных на рисунке 4.9.

Результаты экспериментальных исследований зависимостей величины концентрации аммиака C_{ap} (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 $Q_{yв}=150$ м³/м³·ч представлены в виде графиков, изображенных на рисунке 4.10.

Результаты экспериментальных исследований зависимостей величины концентрации аммиака C_{ap} (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 $Q_{yв}=200$ м³/м³·ч представлены в виде графиков, изображенных на рисунке 4.11.

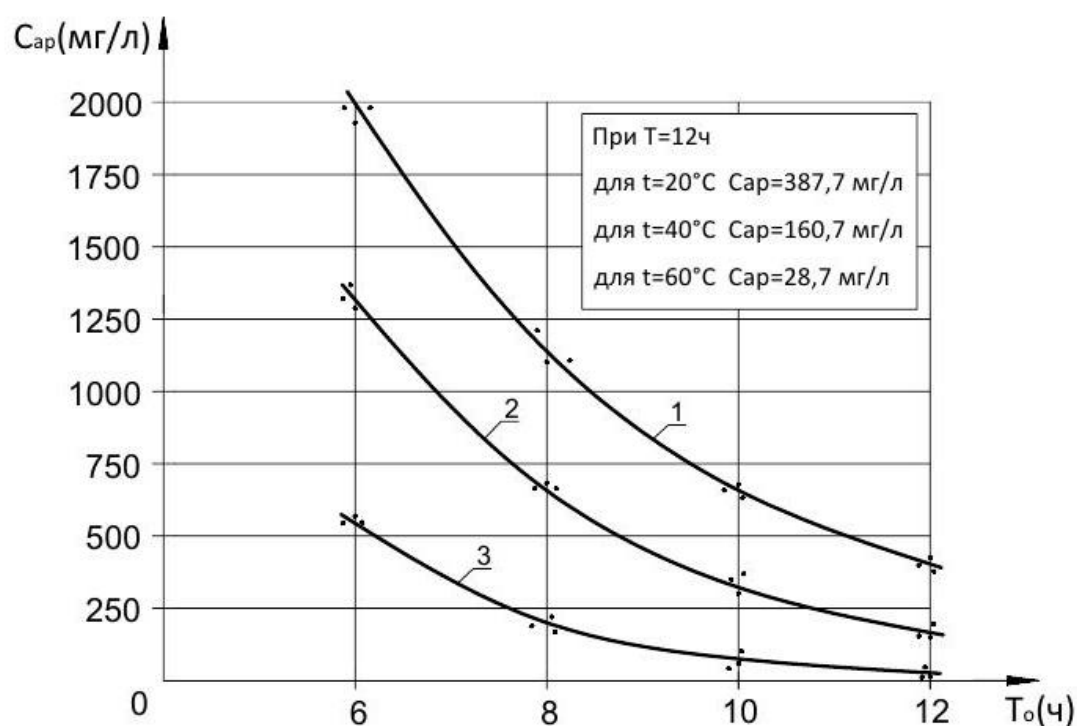


Рисунок 4.8. Зависимости величины концентрации аммиака C_{ap} (мг/л) в отработанном медно-аммиачном травильном растворе, прошедшем предварительную обработку методом цементации, имеющем начальную концентрацию аммиака $C_{a0}=10250$ мг/л от продолжительности процесса отдувки T_0 (ч) и температуры раствора t ($^{\circ}\text{C}$) при удельном расходе сжатого воздуха $Q_{yв}=50$ м³/м³·ч
1. $t=20^{\circ}\text{C}$; 2. $t=40^{\circ}\text{C}$; 3. $t=60^{\circ}\text{C}$.

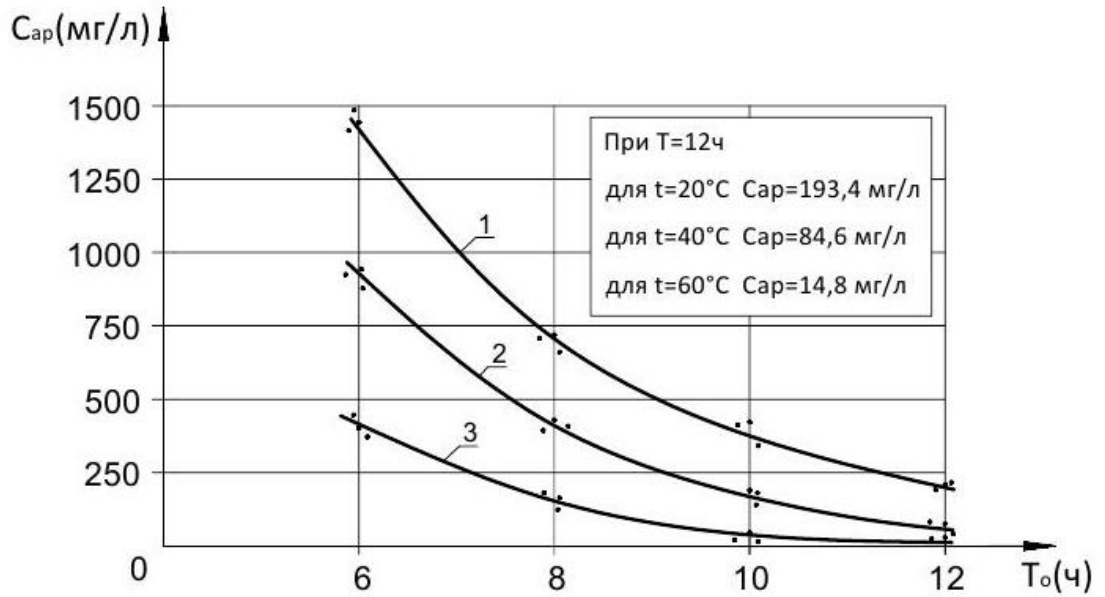


Рисунок 4.9. Зависимости величины концентрации аммиака $C_{ар}$ (мг/л) в отработанном медно-аммиачном травильном растворе, прошедшем предварительную обработку методом цементации, имеющем начальную концентрацию аммиака $C_{а0}=10250$ мг/л от продолжительности процесса отдувки T_0 (ч) и температуры раствора t ($^\circ\text{C}$) при удельном расходе сжатого воздуха $Q_{ув}=100 \text{ м}^3/\text{м}^3 \cdot \text{ч}$
1 . $t=20^\circ\text{C}$; 2. $t=40^\circ\text{C}$; 3. $t=60^\circ\text{C}$.

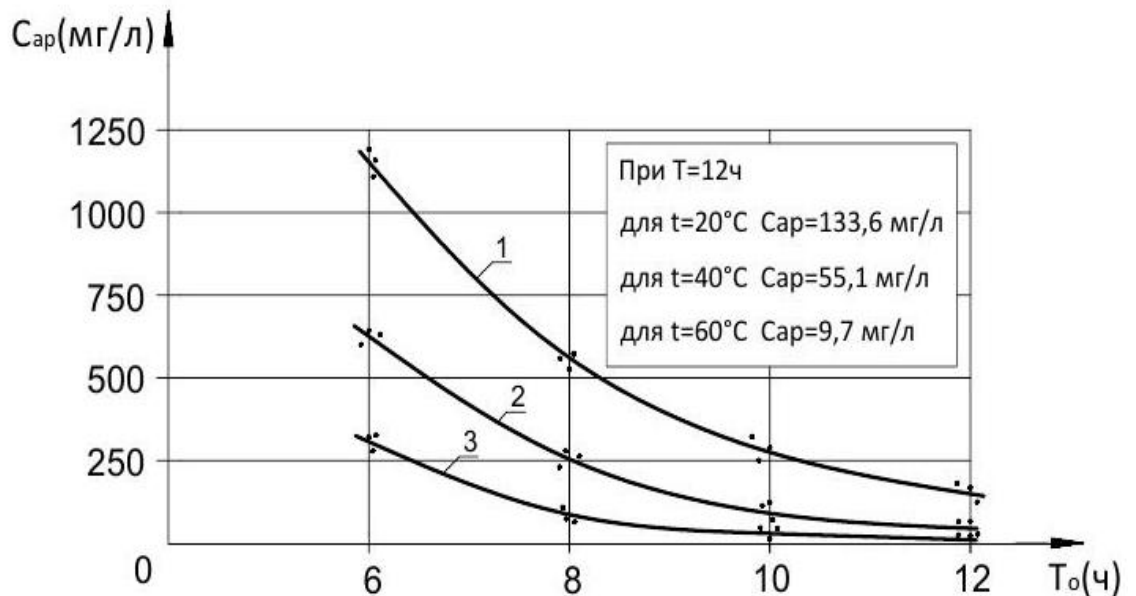


Рисунок 4.10. Зависимости величины концентрации аммиака $C_{ар}$ (мг/л) в отработанном медно-аммиачном травильном растворе, прошедшем предварительную обработку методом цементации, имеющем начальную концентрацию аммиака $C_{а0}=10250$ мг/л от продолжительности процесса отдувки T_0 (ч) и температуры раствора t ($^\circ\text{C}$) при удельном расходе сжатого воздуха $Q_{ув}=150 \text{ м}^3/\text{м}^3 \cdot \text{ч}$
1 . $t=20^\circ\text{C}$; 2. $t=40^\circ\text{C}$; 3. $t=60^\circ\text{C}$.

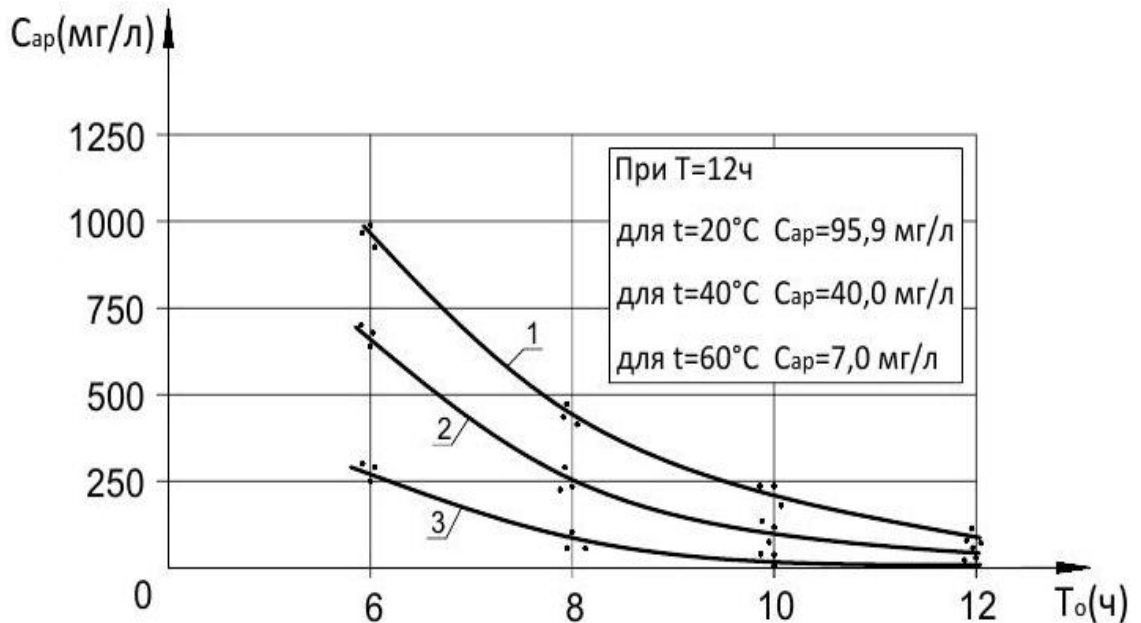


Рисунок 4.11. Зависимости величины концентрации аммиака $C_{ар}$ (мг/л) в отработанном медно-аммиачном травильном растворе, прошедшем предварительную обработку методом цементации, имеющем начальную концентрацию аммиака $C_{а0}=10250$ мг/л от продолжительности процесса отдувки T_0 (ч) и температуры раствора t ($^\circ\text{C}$) при удельном расходе сжатого воздуха $Q_{ув}=200$ м³/м³·ч
1 . $t=20^\circ\text{C}$; 2. $t=40^\circ\text{C}$; 3. $t=60^\circ\text{C}$.

Результаты экспериментальных исследований зависимостей величины концентрации аммиака $C_{ав}$ (мг/л) в воздушной смеси, поступающей на абсорбер, при начальной концентрации аммиака в растворе $C_{а0}=2640$ мг/л от продолжительности процесса отдувки T_0 (ч) и температуры раствора t ($^\circ\text{C}$) при удельном расходе сжатого воздуха $Q_{ув}=50;100;150$ и 200 м³/м³·ч представлены в виде таблицы 4.1.

Результаты экспериментальных исследований зависимостей величины концентрации аммиака $C_{ав}$ (мг/л) в воздушной смеси, поступающей на абсорбер, при начальной концентрации аммиака в растворе $C_{а0}=10250$ мг/л от продолжительности процесса отдувки T_0 (ч) и температуры раствора t ($^\circ\text{C}$) при удельном расходе сжатого воздуха $Q_{ув}=50;100;150$ и 200 м³/м³·ч представлены в виде таблицы 4.2.

Таблица 4.1

Результаты экспериментальных исследований зависимостей величины концентрации аммиака $C_{ав}$ (мг/л) в воздушной смеси, поступающей на абсорбер, при начальной концентрации аммиака в растворе $C_{а0}=2640$ мг/л от продолжительности процесса отдувки T_0 (ч) и температуры раствора t ($^{\circ}\text{C}$) при удельном расходе сжатого воздуха $Q_{yb}=50 - 200 \text{ м}^3/\text{м}^3 \cdot \text{ч}$

Температура раствора t ($^{\circ}\text{C}$)	Продолжительность процесса отдувки, T_0 (ч)					
	2	4	6	8	10	12
	$Q_{yb}=50 \text{ м}^3/\text{м}^3 \cdot \text{ч}$					
20	8,37	4,85	2,81	1,63	0,94	0,55
40	9,16	4,59	2,30	1,15	0,58	0,29
60	9,73	3,65	1,38	0,52	0,19	0,073
	$Q_{yb}=100 \text{ м}^3/\text{м}^3 \cdot \text{ч}$					
20	4,52	2,33	1,20	0,62	0,32	0,17
40	4,76	2,14	0,96	0,43	0,19	0,087
60	4,85	1,63	0,55	0,19	0,062	0,021
	$Q_{yb}=150 \text{ м}^3/\text{м}^3 \cdot \text{ч}$					
20	3,13	1,52	0,74	0,36	0,17	0,084
40	3,24	1,36	0,57	0,24	0,099	0,042
60	3,25	1,02	0,32	0,098	0,031	0,0098
	$Q_{yb}=200 \text{ м}^3/\text{м}^3 \cdot \text{ч}$					
20	2,37	1,09	0,50	0,23	0,11	0,048
40	2,44	0,97	0,38	0,15	0,060	0,024
60	2,19	0,71	0,21	0,064	0,019	0,0056

Таблица 4.2

Результаты экспериментальных исследований зависимостей величины концентрации аммиака $C_{ав}$ (мг/л) в воздушной смеси, поступающей на абсорбер, при начальной концентрации аммиака в растворе $C_{а0}=10250$ мг/л от продолжительности процесса отдувки T_0 (ч) и температуры раствора t ($^{\circ}\text{C}$) при удельном расходе сжатого воздуха $Q_{yb}=50 - 200 \text{ м}^3/\text{м}^3 \cdot \text{ч}$

Температура раствора t ($^{\circ}\text{C}$)	Продолжительность процесса отдувки, T_0 (ч)					
	2	4	6	8	10	12
	$Q_{yb}=50 \text{ м}^3/\text{м}^3 \cdot \text{ч}$					
20	32,47	18,82	10,90	6,32	3,65	2,12
40	35,56	17,81	8,93	4,47	2,24	1,79
60	37,77	14,18	5,32	1,99	0,75	0,38
	$Q_{yb}=100 \text{ м}^3/\text{м}^3 \cdot \text{ч}$					
20	17,5	9,03	4,66	2,40	1,24	0,64
40	18,43	8,29	3,72	1,34	0,75	0,34
60	18,79	6,31	2,12	0,71	0,24	0,08
	$Q_{yb}=150 \text{ м}^3/\text{м}^3 \cdot \text{ч}$					
20	12,15	5,90	2,86	1,39	0,67	0,33
40	11,97	4,75	1,89	0,80	0,32	0,13
60	12,59	3,95	1,24	0,39	0,12	0,038
	$Q_{yb}=200 \text{ м}^3/\text{м}^3 \cdot \text{ч}$					
20	9,22	4,23	1,94	0,89	0,41	0,19
40	9,46	3,75	1,48	0,59	0,23	0,093
60	9,30	2,76	0,82	0,24	0,073	0,022

Экспериментально установлено, что при увеличении удельного расхода сжатого воздуха с 200 до 250 $\text{м}^3/\text{м}^3 \cdot \text{ч}$ остаточная концентрация аммиака в растворе снижается незначительно (не более чем на 5-6%).

Анализируя данные, представленные на рисунках 4.4-4.11, можно сделать следующие выводы:

1. Метод отдувки аммиака сжатым воздухом из отработанных медно-аммиачных травильных растворов, прошедших предварительную цементационную обработку в исследуемом диапазоне величин Q_{yb} и t при времени

обработки 12 часов, позволяет снизить его концентрацию с $C_{a0} = 2640-10250$ мг/л до $C_{ap} = 1,8-7,0$ мг/л.

2. Увеличение расхода сжатого воздуха, подаваемого на барботирование отработанного медно-аммиачного травильного раствора с $50 \text{ м}^3/\text{м}^3 \cdot \text{ч}$ до $200 \text{ м}^3/\text{м}^3 \cdot \text{ч}$ при постоянной температуре приводит к снижению концентрации аммиака в растворе в 4,0–4,1 раза. При увеличении расхода сжатого воздуха с 200 до $250 \text{ м}^3/\text{м}^3 \cdot \text{ч}$, эффект отдувки аммиака повышается незначительно.

3. Увеличение температуры отработанных медно-аммиачных травильных растворов с $t=20^\circ\text{C}$ до $t=60^\circ\text{C}$ при времени обработки 12 часов приводит к снижению концентрации аммиака в растворе в 13,1–13,8 раза.

4. Наиболее рациональными параметрами процесса обработки травильных растворов методом цементации являются: удельный расход сжатого воздуха $Q_{yb} = 150-200 \text{ м}^3/\text{м}^3 \cdot \text{ч}$, температура раствора $t=60^\circ\text{C}$. Рекомендуемое время процесса отдувки 12 часов.

4.4. Оценка достоверности данных экспериментальных исследований процесса отдувки аммиака из отработанных медно-аммиачных травильных растворов. Разработка математических зависимостей, описывающих процесс отдувки аммиака.

Оценка достоверности данных экспериментальных исследований процесса отдувки аммиака из отработанных медно-аммиачных травильных растворов проводилась по методике, описанной в п. 3.4.

Концентрацию насыщения аммиаком раствора в начальный момент времени C_{H0} и через T часов после начала процесса отдувки C_{HT} (мг/л) определяем по формулам:

$$C_{H0} = \frac{C_{ав0}}{2} \alpha \quad (4.8)$$

$$C_{HT} = \frac{C_{авT}}{2} \alpha \quad (4.9)$$

где $C_{ав0}$ и $C_{авТ}$ – соответственно концентрация аммиака в воздушной смеси, подаваемой на абсорбер в начальный момент времени и через T часов после начала отдувки (мг/л).

Величина объемного коэффициента массопередачи K_w ($ч^{-1}$) определялась по формуле

$$K_w = \frac{1}{T} \ln \frac{C_{н0} - C_{ар0}}{C_{нТ} - C_{арТ}} \quad (4.10)$$

где $C_{ар0}$ и $C_{арТ}$ – соответственно концентрация аммиака в растворе в начальный момент барботирования и через T часов после начала процесса отдувки (мг/л).

Были определены значения величин объемных коэффициентов массопередачи аммиака в процессе отдувки сжатым воздухом, представленные в таблице 4.3.

Таблица 4.3

Значения величин объемных коэффициентов массопередачи аммиака в процессе отдувки K_w ($ч^{-1}$) в зависимости от удельного расхода сжатого воздуха $Q_{ув}$ ($м^3/м^3 \cdot ч$) и температуры раствора t ($^{\circ}C$)

Температура раствора t , $^{\circ}C$	Значения величин объемных коэффициентов массопередачи аммиака в процессе отдувки K_w ($ч^{-1}$) при удельном расходе сжатого воздуха $Q_{ув}$ ($м^3/м^3 \cdot ч$)			
	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

Концентрация аммиака в воздушной смеси, подаваемой на абсорбер $C_{ав}$ (мг/л) может быть определена по уравнению

$$C_{ав} = \frac{K_w C_{ар} \Delta T_{п}}{3600} \cdot \frac{1 - \varphi}{\varphi} \quad (4.11)$$

где φ – коэффициент газонаполнения водовоздушной смеси в процессе барботирования, определяемый по формуле (4.3);

$\Delta T_{п}$ – средняя продолжительность всплывания пузырьков воздуха в водовоздушной смеси (с), определяемая по формуле (4.4).

Гипотеза об адекватности уравнений (4.10) и (4.11) экспериментальным данным, полученным в ходе проведения исследований процесса отдувки аммиака из отработанных медно-аммиачных травильных растворов, оценивалась по критерию Фишера.

Проведенная оценка показала, что уравнения (4.10) и (4.11) со значениями объемных коэффициентов массопередачи K_w ($ч^{-1}$), представленными в таблице 4.3 адекватно описывают кинетику процесса отдувки аммиака из отработанных медно-аммиачных травильных растворов.

Математическая обработка данных, представленных в таблице 4.3 показала, что величины объемных коэффициентов массопередачи при диапазоне изменения удельного расхода сжатого воздуха $Q_{уб}=50-200$ $м^3/м^3 \cdot ч$ и температуре медно-аммиачного раствора $t=20^\circ C$ могут быть определены по формуле

$$K_w = 0,1000 \cdot Q_{уб}^{0,2566} \quad (4.12)$$

При температуре медно-аммиачного раствора $t=40^\circ C$ могут быть определены по формуле

$$K_w = 0,1520 \cdot Q_{уб}^{0,21} \quad (4.13)$$

При температуре медно-аммиачного раствора $t=60^\circ C$ могут быть определены по формуле

$$K_w = 0,2683 \cdot Q_{уб}^{0,154} \quad (4.14)$$

ВЫВОДЫ

1. В процессе барботирования при удельном расходе сжатого воздуха $Q_{уб}$ до 200 $м^3/м^3 \cdot ч$ и температуре t до $60^\circ C$ отработанных медно-аммиачных травильных растворов, прошедших предварительную цементационную обработку в течение 12 часов, концентрация содержащегося в них аммиака снижается с $C_{a0} = 2640-10250$ мг/л до $C_{ap} = 1,8-7,0$ мг/л.

2. Увеличение удельного расхода сжатого воздуха, подаваемого на барботирование отработанных медно-аммиачного травильного раствора с $Q_{ув}=50 \text{ м}^3/\text{м}^3\cdot\text{ч}$ до $Q_{ув}=200 \text{ м}^3/\text{м}^3\cdot\text{ч}$ при постоянной температуре приводит к снижению концентрации аммиака в растворе в 4,0–4,1 раза. При увеличении расхода сжатого воздуха $Q_{ув}=250 \text{ м}^3/\text{м}^3\cdot\text{ч}$, эффект отдувки аммиака повышается незначительно.

3. Повышение температуры обрабатываемых методом отдувки сжатым воздухом медно-аммиачных технологических растворов с $t=20^\circ\text{C}$ до $t=60^\circ\text{C}$ при времени обработки 12 часов приводит к снижению концентрации аммиака в растворе в 13,1–13,8 раза.

4. Наиболее 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.

5. Разработаны математические зависимости, адекватно описывающие закономерности процесса отдувки аммиака сжатым воздухом из отработанных медно-аммиачных травильных растворов, прошедших предварительную цементационную обработку.

ГЛАВА 5. ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ВНЕДРЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОЧИСТКИ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ СТОЧНЫХ ВОД, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В РЕЗУЛЬТАТЕ ТРАВЛЕНИЯ МЕДИ

5.1. Производственное внедрение технологии предварительной очистки высококонтрированных отработанных медно-аммиачных травильных растворов на локальных очистных сооружениях АО «НПП «Рубин».

Производственное внедрение технологии предварительной очистки высококонтрированных отработанных медно-аммиачных травильных растворов было произведено на локальных очистных сооружениях АО «НПП «Рубин» г. Пензы.

В 2011 году на АО «НПП «Рубин» был произведен демонтаж существующих локальных очистных сооружений, работающих по старой технологической схеме и на их месте смонтированы, и запущены в эксплуатацию новые локальные очистные сооружения.

Расчетная производительность новых локальных очистных сооружений при работе в одну смену – 22 м³/сут., при работе в три смены – 66 м³/сут.

Принципиальная технологическая схема локальной очистки сточных вод АО «НПП «Рубин» представлена на рисунке 5.1.

Общий вид локальных очистных сооружений АО «НПП «Рубин» представлен на рисунке 5.2.

Сточные воды, образующиеся на гальванопроизводствах предприятия, отводятся отдельно по видам и самотеком поступают в соответствующие емкости:

- хромсодержащие сточные воды поступают в сборную емкость хромовых стоков;
- щелочные сточные воды поступают в сборную емкость щелочных стоков;
- кислые сточные воды поступают в сборную емкость кислотных стоков.

Наполнение емкостей автоматически регулируется и устанавливается с помощью датчиков уровней.

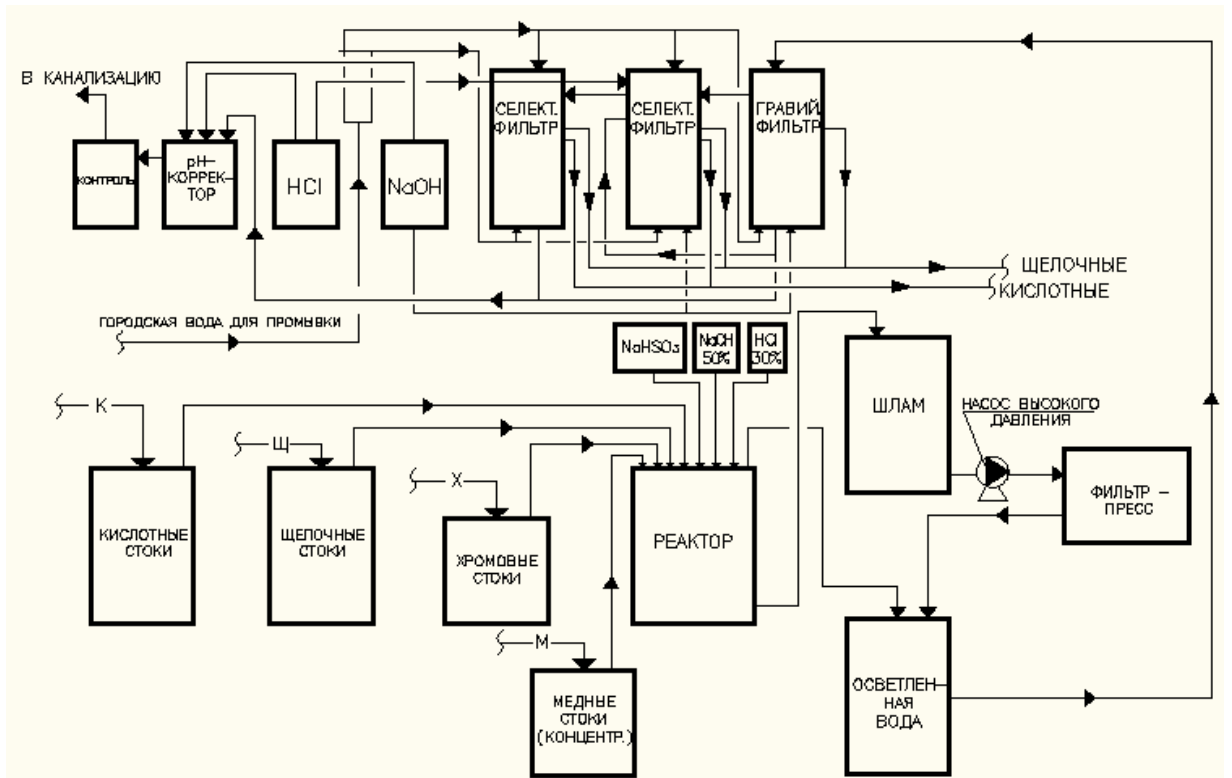


Рисунок 5.1. Принципиальная технологическая схема локальной очистки сточных вод АО «НПП «Рубин».



Рисунок 5.2. Общий вид локальных очистных сооружений АО «НПП «Рубин».

Производственные сточные воды из сборных емкостей перекачиваются насосами в реактор, где происходит их обработка.

Весь процесс обработки сточных вод в реакторе программируется и осуществляется в автоматическом режиме.

Обработка сточных вод в реакторе включает в себя следующие этапы:

1. Заполнение реактора хромсодержащими сточными водами из сборной емкости хромовых стоков. Перемешивание содержимого реактора механической мешалкой мощностью $N=1,1$ кВт.

2. pH – кондиционирование хромсодержащих сточных вод. В реактор дозируется 30% раствор HCl, в результате чего достигается значение уровня pH=2. Продолжительность процесса pH – кондиционирования – 5 минут.

3. Восстановление хрома VI до хрома III. В реактор дозируется 30% раствор гидросульфата натрия (NaHSO_3), в результате чего в реакторе поддерживается уровень REDOX потенциала $E_h=+240$ мВ. Продолжительность процесса восстановления хрома – 10 минут.

4. Перекачивание в реактор кислых и щелочных сточных вод из емкостей щелочных и кислотных стоков.

5. Предварительная нейтрализация сточных вод в процессе дозирования 30% раствора гидроксида натрия Na(OH) до уровня pH=6,0. Продолжительность процесса предварительной нейтрализации – 5 минут.

6. Нейтрализация сточных вод в процессе дозирования 10% раствора гашеной извести Ca(OH)_2 до уровня pH=9,0. Продолжительность процесса нейтрализации – 20 минут.

7. Флокуляционная обработка сточных вод путем дозирования катионного сополимера полиакриламида КП-555. Продолжительность флокуляционной обработки – 2 минуты.

8. Отстаивание сточных вод (седиментация). Продолжительность процесса отстаивания – 90 минут.

9. Перекачивание осветленных сточных вод в резервуар очищенных сточных вод.

10. Перекачивание жидкого шлама в шламоборник.

11. Механическое обезвоживание шлама на камерном фильтр-пресе.

12. Доочистка сточных вод на гравийном фильтре и ионообменных фильтрах.

Гравийный фильтр – 1шт., диаметр $D_{\phi} = 0,469\text{м}$. Загрузка фильтра: гравийная крошка $d_3 = 3,0-5,6$ мм, гравийная крошка $d_3 = 0,8-1,2$ мм. Расчетная скорость фильтрования $v_{\phi} = 16$ м/ч.

Ионообменные фильтры – 2шт. Фильтры установлены последовательно, диаметр $D_{\phi} = 0,469\text{м}$. Загрузка фильтра – смола TP207.

На предприятии в течение суток образуется 200 литров высококонцентрированных отработанных медно-аммиачных травильных растворов.

Сброс отработанных травильных растворов в сборные емкости сточных вод привел к нарушению режима функционирования локальных очистных сооружений, в связи с чем, возникла необходимость в разработке технологии предварительной очистки отработанных высококонцентрированных растворов.

С целью повышения надежности и эффективности работы локальных очистных сооружений АО «НПП «Рубин» была разработана технологическая схема предварительной очистки сточных вод, позволяющая полностью утилизировать содержащиеся в отработанных травильных растворах ценные компоненты, предусматривающая их цементационную обработку на магниевых стружках, нагрев до 60°C и отдувку аммиака [10]. В соответствии с разработанной технологией предварительной очистки отработанных медно-аммиачных травильных растворов силами АО «НПП «Рубин» была проведена реконструкция локальных очистных сооружений. В ходе проведения реконструкции на локальных очистных сооружениях были смонтированы: реактор для предварительной очистки отработанных растворов и абсорбер, предназначенный для поглощения аммиака из отходящей от реактора воздушной смеси.

Принципиальная технологическая схема предварительной очистки высококонцентрированных отработанных медно-аммиачных травильных

растворов, внедренная в процессе реконструкции на локальных очистных сооружениях АО «НПП «Рубин» представлена на рисунке 5.3.

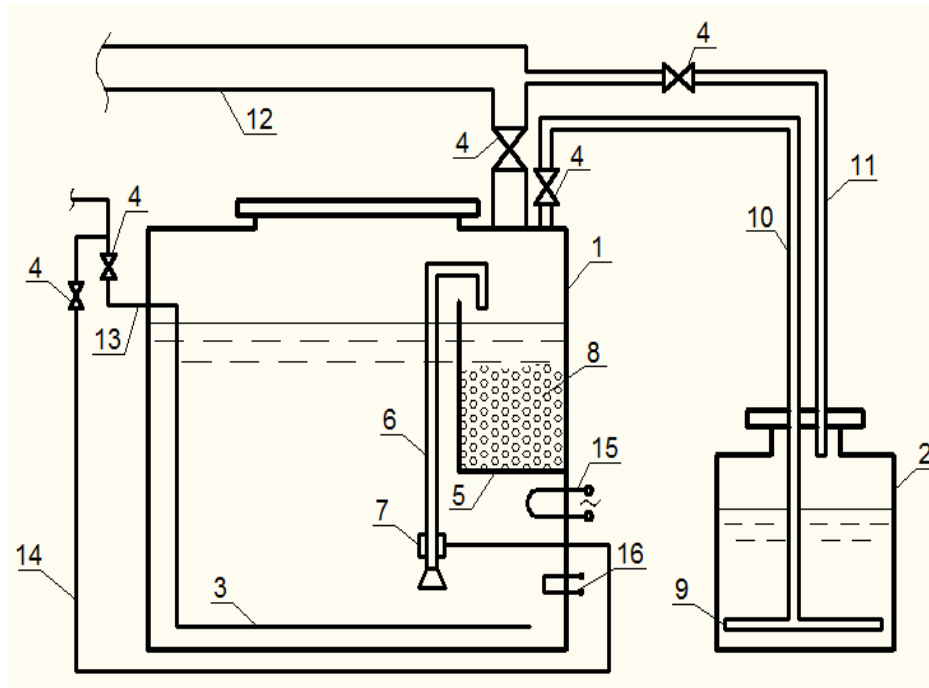


Рисунок 5.3. Принципиальная технологическая схема предварительной очистки высококонцентрированных отработанных медно-аммиачных травильных растворов АО «НПП «Рубин»

- 1 – реактор; 2 – абсорбер; 3 – система барботирования реактора; 4 – запорная арматура; 5 – перфорированный карман; 6 – перекачивающий эрлифт; 7 – смеситель эрлифта; 8 – засыпка из магниевой стружки; 9 – система барботирования; 10 – трубопровод отвода из реактора воздушной смеси; 11 – трубопровод отвода из абсорбера воздушной смеси; 12 – вытяжная вентиляция; 13 – трубопровод подачи сжатого воздуха в систему барботирования; 14 – трубопровод подачи сжатого воздуха в эрлифт; 15 – электротэн; 16 – датчик температуры.

Общий вид реактора для предварительной очистки высококонцентрированных отработанных медно-аммиачных травильных растворов и абсорбера, представлен на рисунке 5.4.



Рисунок 5.4. Общий вид реактора для предварительной очистки высококонцентрированных отработанных медно-аммиачных травильных растворов и абсорбера.

Предварительная очистка травильных растворов производилось по следующей схеме. 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 м/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 м³/м³·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.

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 5.1.

Таблица 5.1

Результаты внедрения технологии предварительной очистки высококонцентрированных отработанных медно-аммиачных травильных растворов на локальных очистных сооружениях АО «НПП «Рубин»

№ п/п	Показатели	Концентрация загрязнений в растворах, поступающих на очистку, мг/л	Концентрация загрязнений в растворах, после обработки, мг/л	Эффективность процесса очистки Э, %
1	Концентрация ионов меди	$\frac{2880-15600}{4600}$	$\frac{0,7-1,5}{1,1}$	99,98
2	Концентрация аммиака	$\frac{2240-12400}{3700}$	$\frac{1,9-7,2}{4,6}$	99,88

Примечание: В знаменателе показано среднее значение рассматриваемого показателя.

Полученные в ходе производственных испытаний на АО «НПП «Рубин» технологии предварительной очистки высококонцентрированных отработанных медно-аммиачных травильных растворов показали, что:

1. Обработка высококонцентрированных отработанных медно-аммиачных травильных растворов по предложенной технологии позволяет достичь качества очищенных растворов, позволяющих отводить их в сборную емкость производственных сточных вод и обрабатывать совместно с производственными сточными водами на локальных очистных сооружениях предприятия.

2. В результате обработки отработанных высококонцентрированных медно-аммиачных травильных растворов концентрация содержащихся в них ионов меди снижается в 4110-10400 раз, аммиака в 1180-1720 раз.

3. Предложенная технология предварительной очистки высококонцентрированных медно-аммиачных травильных растворов позволяет полностью утилизировать содержащиеся в них загрязнения в виде порошка цветного металла (меди) и удобрений (аммиачной селитры и сульфата магния).

5.2. Рекомендации по проектированию и расчету аппаратного оформления предлагаемой технологии. Расчет экономического эффекта, полученного от внедрения.

Суточный расход отработанных медно-аммиачных травильных растворов, образующихся на предприятии, составляет $Q_{\text{сут}}=0,2 \text{ м}^3/\text{сут}$.

Требуемый объем реактора $W_{\text{ж}}$ (м^3) для очистки травильных растворов, образующихся за период $T_p=1 \text{ сут}$.

$$W_{\text{ж}} = Q_{\text{сут}} \cdot T_p \quad (5.1)$$

$$W_{\text{ж}} = 0,2 \cdot 1 = 0,2 \text{ м}^3$$

Реактор имеет квадратную в плане форму с размерами стороны $B_p=0,7 \text{ м}$.

Площадь поперечного сечения реактора

$$S_p = B_p^2, \text{ м}^2 \quad (5.2)$$

$$S_p = 0,7^2 = 0,49 \text{ м}^2$$

Высота слоя жидкости в реакторе

$$H_{\text{ж}} = \frac{W_{\text{ж}}}{S_p}, \text{ м} \quad (5.3)$$

$$H_{\text{ж}} = \frac{0,2}{0,49} = 0,41 \text{ м}$$

Площадь поперечного сечения съемного кармана составляет $S_k=0,07 \text{ м}^2$. При скорости фильтрования через слой магниевой стружки $v_{\text{ф}}=20 \text{ м/ч}$ величина расхода травильного раствора перекачиваемого эрлифта

$$Q_{\text{ж}} = v_{\text{ф}} \cdot S_k, \text{ м}^3 / \text{ч} \quad (5.4)$$

$$Q_{\text{ж}}=20 \cdot 0,07=1,4 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Расход сжатого воздуха, подаваемого в смесительное устройство при величине относительного расхода эрлифтного устройства $\bar{Q} = 2,1$

$$Q_{\text{в}} = Q_{\text{ж}} \cdot \bar{Q}, \text{ м}^3 / \text{ч} \quad (5.5)$$

$$Q_{\text{в}}=1,4 \cdot 2,1=2,94 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Площадь сечения перекачивающего эрлифтного устройства, при скорости движения жидкости $v_{ж}=1,1$ м/с

$$S_{\text{эр}} = \frac{Q_{ж}}{3600v_{ж}}, \text{ м}^2 \quad (5.6)$$

$$S_{\text{эр}} = \frac{1,4}{3600 \cdot 1,1} = 0,000354 \text{ м}^2$$

Величина ствола перекачивающего эрлифтного устройства

$$d_{\text{эр}} = \sqrt{\frac{4S_{\text{эр}}}{\pi}}, \text{ м} \quad (5.7)$$

$$d_{\text{эр}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 0,000354}{3,14}} = 0,021 \text{ м}$$

К установке принимается эрлифтное устройство с диаметром ствола $d_{\text{эр}}=25$ мм.

Масса меди $M_{\text{м}}$ (г) в травильном растворе, обрабатываемом в реакторе при концентрации меди $C_{\text{м}}=16000$ (мг/л) ($\text{г}/\text{м}^3$)

$$M_{\text{м}} = W_{ж} \cdot C_{\text{м}}, \text{ г} \quad (5.8)$$

$$M_{\text{м}} = 0,2 \cdot 16000 = 3200 \text{ г}$$

Теоретический расход металлического магния $M_{\text{мг.т}}$ в процессе цементационной обработки травильного раствора

$$M_{\text{мг.т}} = M_{\text{м}} \frac{M_{\text{Cu}}}{M_{\text{Mg}}}, \text{ г} \quad (5.9)$$

где $M_{\text{Cu}}=63,6$ г и $M_{\text{Mg}}=24,3$ г – соответственно атомарные массы меди и магния.

$$M_{\text{мг.т}} = 3200 \frac{63,6}{24,3} = 8375 \text{ г}$$

Практический расход металлического магния, необходимого для цементационной обработки травильного раствора $M_{\text{мг.п}}$ (г)

$$M_{\text{мг.п}} = \frac{M_{\text{мг.г}}}{K_{\text{в}}}, \text{ Г} \quad (5.10)$$

где $K_{\text{в}}$ – коэффициент выхода металлической меди в процессе цементационной обработки травильного раствора $K_{\text{в}}=0,74$.

$$M_{\text{мг.п}} = \frac{8375}{0,74} = 11318 \text{ Г}$$

При растворении 24,3 г металлического магния в щелочном растворе, образуется 58,3 г гидроксида магния, а при растворении 11318 г металлического магния образуется 27154 г гидроксида магния ($M_{\text{гм}}=27154 \text{ Г}$).

В соответствии с реакцией



для растворения 58,3 г гидроксида магния необходимо 98 г серной кислоты, при этом образуется 120,3 г сульфата магния, для растворения 27154 г гидроксида магния необходимо 45645 г серной кислоты, при этом образуется 56031 г сульфата магния.

Масса аммиака $M_{\text{а}}$ (г) в травильном растворе, обрабатываемом в реакторе при концентрации аммиака $C_{\text{а}}=1300 \text{ г/м}^3$.

$$M_{\text{а}} = W_{\text{ж}} \cdot C_{\text{а}}, \text{ Г} \quad (5.12)$$

$$M_{\text{а}} = 0,2 \cdot 13000 = 2600 \text{ Г}$$

В соответствии с реакцией



для растворения 17 г аммиака необходимо 64 г азотной кислоты, при этом образуется 81 г аммиачной селитры, для абсорбции 2600 г аммиака необходимо 9788 г азотной кислоты, при этом образуется 17388 г аммиачной селитры.

При числе дней работы локальных очистных сооружений в течение года $N=247$ дней, масса получаемого медного порошка составит

$$M_{\text{м.г.}} = M_{\text{м}} \cdot N = 3200 \cdot 247 = 790400 \text{ Г} \approx 0,79 \text{ Т} \quad (5.14)$$

Масса получаемого сульфата магния

$$M_{\text{с.м.г.}} = M_{\text{с.м.}} \cdot N = 56032 \cdot 247 = 13839904 \text{ Г} \approx 13,8 \text{ Т} \quad (5.15)$$

Масса получаемой аммиачной селитры

$$M_{a.c.g.} = M_{a.c.} \cdot N = 12388 \cdot 247 = 138399042 \text{ г} \approx 3,1 \text{ т} \quad (5.16)$$

Годовая потребность в металлическом магнии составит

$$M_{m.g.} = M_{m.p.} \cdot N = 11318 \cdot 247 = 2795546 \text{ г} \approx 2,8 \text{ т} \quad (5.17)$$

Расход серной кислоты в течение года

$$M_{c.k.g.} = M_{c.k.} \cdot N = 45645 \cdot 247 = 11274315 \text{ г} \approx 11,3 \text{ т} \quad (5.18)$$

Расход азотной кислоты в течение года

$$M_{a.k.g.} = M_{a.k.} \cdot N = 9788 \cdot 247 = 2417636 \text{ г} \approx 2,4 \text{ т} \quad (5.19)$$

Годовая прибыль от реализации полученных продуктов

$$П = M_{m.g.} \cdot Ц_m + M_{c.m.} \cdot Ц_{c.m.} + M_{a.c.g.} + Ц_{a.c} \quad (5.20)$$

где $Ц_m = 2100$ тыс.руб/т, $Ц_{c.m.} = 55$ тыс.руб/т, $Ц_{a.c.} = 100$ тыс.руб/т соответственно цена металлического медного порошка, цена сульфата магния и цена аммиачной селитры

$$П = 0,79 \cdot 2100 + 13,8 \cdot 55 + 3,1 \cdot 100 = 1659 + 759 + 310 = 2728 \text{ тыс.руб/год.}$$

Годовые затраты на приобретение реагентов

$$З = M_{m.g.} \cdot Ц_{m.g.} + M_{c.k.g.} \cdot Ц_{c.k.} + M_{a.k.g.} + Ц_{a.k} \quad (5.21)$$

где $Ц_{m.g.} = 210$ тыс.руб/т, $Ц_{c.k.} = 80$ тыс.руб/т, $Ц_{a.k.} = 160$ тыс.руб/т соответственно цена металлического магния, цена серной кислоты и цена азотной кислоты

$$З = 2,8 \cdot 210 + 11,3 \cdot 80 + 2,4 \cdot 160 = 1876 \text{ тыс.руб/год.}$$

Полученный расчетный экономический эффект от внедрения предложенной технологии на локальных очистных сооружениях АО «НПП «Рубин» в ценах 2017 года составил

$$Э = П - З = 2728 - 1876 = 852 \text{ тыс.руб/год.}$$

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 обработанных 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 $v_{\phi}=20$ 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.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Абалдуева, Е.В., Дедова В.В., Смоленская Л.М. Использование модифицированного поликапроамидного волокна в качестве сорбента для концентрирования ионов меди (II). – URL [http:// www.rfcontact.ru/text/1132/2](http://www.rfcontact.ru/text/1132/2).
2. Алкацев, М.И. Макрокинетика цементации меди никелем в ультразвуковом поле / М.И. Алкацев // Известия вузов. Цветная металлургия. - 1973. – № 5. – С. 34–41.
3. Алкацев, М.И. Процессы цементации в цветной металлургии / М.И. Алкацев. – М.: Металлургия. 1981. – 116 с.
4. Алкацев, М.И. Влияние индифферентных ионов на кинетику контактного вытеснения металлов из их соединений / Алкацев М.И. // Известия вузов. Цветная металлургия. - 1977. – № 2. – С. 32–36.
5. Андреев, С.Ю. Использование реагентов – осадителей для интенсификации работы станций нейтрализации сточных вод цехов гальванопокрытий / С.Ю. Андреев, А.С. Кочергин, В.А. Князев // Совершенствование работы систем водоснабжения и водоотведения населенных пунктов и промышленных предприятий: сб. тр. Международ. науч.-прак. конф. – Пенза: ПГУАС, 2012.
6. Андреев, С.Ю. Повышение эффективности работы локальных очистных сооружений сточных вод гальванопроизводств за счет использования реагентов – осадителей / С.Ю. Андреев, А.С. Кочергин, В.А. Князев // Проблемы энергосбережения и экологии в промышленном и жилищно – коммунальном комплексах: сб. тр. XIV Международ. науч.-прак. конф. – Пенза: ПГУАС, 2013.
7. Андреев, С.Ю. Новая технология обезвреживания высококонцентрированных медно-содержащих отработанных травильных растворов / С.Ю. Андреев, И.А. Гарькина, В.А. Князев // Региональная архитектура и строительство. – 2015. – №4.– С. 102-109.
8. Андреев, С.Ю. Интенсификация работы канализационных очистных сооружений с использованием диспергированных водовоздушных смесей: дис. ... д-ра. техн. наук: 05.23.04 / Андреев Сергей Юрьевич. – Пенза, 2007. – 331с.

9. Андреев, С.Ю. 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 // Совершенствование работы систем водоснабжения и водоотведения: сб. тр. Международ. науч.-прак. конф. – Пенза: ПГУАС, 2014. – С. 3-10.

10. Андреев, С.Ю. Обезвреживание медно-аммиачных растворов с использованием методов химической деструкции / С.Ю. Андреев, Т.В. Алексеева, В.А. Князев // Проблемы энергосбережения и экологии в промышленном, жилищном и коммунальном комплексах: сб. тр. XV Международ. науч.-прак. конф. – Пенза: ПГУАС, 2014. – С. 22-27.

11. Андреев, С.Ю. Использование новой технологии электрохимической активации щелочных реагентов локальных канализационных очистных сооружений для повышения их барьерной функции по отношению к ионам тяжелых металлов / С.Ю. Андреев, М.А. Сафронов, В.А. Князев // Молодой ученый. – 2015. – №12. – С. 363-366.

12. Аширов, А. Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов / А. Аширов – Л.: Химия. – 1983. – 295 с.

13. Балавадзе, Э.М. Экологически чистая технология травления печатных плат / Э.М. Балавадзе, И.М. Цейтлин, О.В. Бобрешова, П.И. Кулинцов, П.А. Худоян, В.А. Улбабянц // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1993. – Т. 2. – № 1. – С.43–47.

14. Балберижский, Т., Ибагос, Л. - В кн.: Гидрометаллургия: Пер. с англ./Под ред. Б.Н. Ласкорина. М.: Metallurgia, 1978. – С. 204 – 219.

15. Барковский, Е.Б. Введение в химию биогенных элементов и химический анализ: учебное пособие /Е.Б. Барковский, С.В. Ткачув [и др.]: под общ. ред. Е.Б. Барковский. – Минск, 1997. – 176 с.

16. Блутштейн, С. Процесс травления печатных плат и регенерация травящего раствора фирмы ELO-CHEM/Компоненты и технология, 2002. – №2. – С. 32-33.

17. Бекетов, Н.Н. Исследования над явлениями вытеснения одних металлов другими. Избранные произведения по физической химии / Н.Н. Бекетов. – Харьков, 1985. – С. 83–84.
18. Бельчинская, Л.И. Эффективность очистки сточных вод от ионов аммония щелочно-активированным алюмосиликатным сорбентом / Л.И. Бельчинская, Лы Тхи Иен, В.Ю. Хохлов // Экология и промышленность России. – 2012. – №8. – С. 17–19.
19. Бондаренко А.В. Экология и регенерация травильных растворов / А.В. Бондаренко, Е.И. Бубликов, С.А. Семенченко // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1993. – Т.2. – № 6. – С. 50–52.
20. Ванюков, А.В., Иванов, Г.Ф. Цветные металлы, №4, 1949. – С.53–57.
21. Виноградов, С.С. Экологически безопасное гальваническое производство/ С.С. Виноградов: под ред. В.Н. Кудрявцева; изд. 2-е, перераб. и доп.. – М.: Производственно-издательское предприятие «Глобус», 2002 – 352 с.
22. Воробьева, О.И. Извлечение ионов меди из аммиачных и тетрачных растворов методом электрофлотации / О.И. Воробьева, В.А. Колесников, С.О. Вараксин // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2011. – Т.19. – № 2. – С. 58–64.
23. Гиндлин, В.К. Остапкович Т.В., Чернова В.В. Исследование скорости химического меднения в тартратных электролитах / В.К. Гиндлин, Т.В. Остапкович, В.В. Чернова – М., 1976. – 14с. – Деп. в ВИНТИ 00.00.76, № 3073.
24. Гогина, Е.С. Ресурсосберегающие технологии промышленного водоснабжения и водоотведения: справочное пособие / Е.С. Гогина, А.Д. Гуринович, Е.А. Урецкий. – М.: Изд-во АСВ, 2012. – с. 23-28.
25. Головня, К.И. Исследование кинетики процесса химического меднения металлов и диэлектриков из растворов / К.И. Головня, Н.М. Дятлова, Н.Н. Балашова //Электрохимия, 1969. – С.703–705.
26. Головня, К.И. и др. О механизме процесса химического меднения / К.И. Головня, Н.М. Дятлова, Н.Н. Балашова [и др.]. - М., 1970. - II с. Деп. в ВДНИТИ ВНИИ ИРЕА 21 июля 1970, № 2053-70.

27. Гордон, А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд. - М.: Мир, 1976. – 541 с.
28. ГОСТ 9.314-90. Единая система защиты от коррозии и старения. Вода для гальванического производства и схемы промывок. Общие требования. – М.: Издательство стандартов, 1990. – 14с.
29. Грисбах, Р. Теория и практика ионного обмена. [Текст] / Р. Грисбах; пер. с нем.; под ред. К.В. Чмутова - М.: Иностран. лит., 1963. - 499с.
30. Гюнтер, Л.И. Гребеневич Е.В., Стерина Р.М. Современные методы удаления соединений азота из городских сточных вод / Л.И. Гюнтер, Е.В. Гребеневич, Р.М. Стерина - ГОСИНТИ.– 1977. – № 25–77. – 26 с.
31. Дроздов, Б.В. Изучение процесса цементации меди никелевым порошком / Б.В. Дроздов//Цветные металлы. - 1947. - №1.– С. 51–56.
32. Евдокимова, Н.А., Макаров, В.М. Утилизация медьсодержащих отработанных травильных растворов / Евдокимова, Н.А., В.М. Макаров //Экология и промышленность России. - 2005. - №1. – С. 28-29.
33. Ершов, В.А. Общая химия. Химия биогенных элементов / В.А.,Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд. – М.: Высшая школа, 1993. – 60с.
34. Запольский, А.К. Комплексная переработка сточных вод гальванического производства / А.К. Запольский. В.В. Образцов.– Киев: Техника, 1989. – 200 с.
35. Заявка 3903775 ФРГ МКИ C02F 1/62. Способ удаления тяжелых металлов из сточных вод [Текст] / Chenli-Fei, Hsi Chi Chen. (ФРГ). - №Р 3903775.4; заявл.09.02.89; опубл. 23.08.90.
36. Зубарева, Г.И. Очистка кислотно-щелочных сточных вод гальванического производства от ионов тяжелых металлов с применением флотации / Г.И. Зубарева, М.Н.Черникова, А.В. Гуринович // Экология и промышленность России. – 2012. – № 2. – С. 8-9.
37. Зубченко, В.Л. Гибкие автоматизированные гальванические линии/ В.Л. Зубченко: справочник под общ. ред. В.Л. Зубченко. – М.: Машиностроение, 1989. – 672с.

38. Зуева, Т.В. Разработка технологии утилизации отработанных медно-аммиачных растворов травления: дис... канд. техн. наук: 03.02.08 /Зуева Татьяна Владимировна. – Пенза, 2014– 120 с.
39. Иванова, В.И. Утилизация отработанных травильных растворов плат печатного монтажа / В.И. Иванова, О.В. Мишина, Л.А. Трофимова, О.Г. Тагильцев //Гальванотехника и обработка поверхности .– 1993. – Т. 2. – № 4. – С.88–89.
40. Идрисов, М. А. Интенсификация процессов удаления аммонийного азота на городских канализационных очистных сооружениях: дис...канд. техн. наук: 05.23.04/ Идрисов М. А. – Пенза, 2003.– 143 с.
41. Изгарышев, Н.А. Теория и практика взаимного замещения металлов в свете современной электрохимии. / Н.А. Изгарышев. - М.: ОНТИ, 1936. – 24с.
42. Ильин, В.А. Технология изготовления печатных плат / В.А. Ильин. – Л.: Мишиностроение, 1984. – 77с.
43. Карелин, Я.Л. Очистка производственных сточных вод в аэротенках / Я.Л. Карелин, Д.Д. Жуков, В.Н. Журов, Б.Н. Репин. - М.: Стройздат, 1973. – 224с.
44. Кокотов, Ю. А. Иониты и ионный обмен /Ю. А. Кокотов. - Л.: Химия, 1980. - 152с.
45. Копылова, В.Д. Энтальпия и термокинетика ионообменным волокном ВИОН КН-1 / В.Д. Копылова, А. И. Вальдман, Д. И. Вальдман, И.В. Портных, Т.И. Иванова //Журн. прикладной химии. - 1962. - №2. - С. 302.
46. Корякова, З.В. Технологический процесс комплексной утилизации медьсодержащих растворов травления от производства печатных плат / З.В. Корякова, С.В. Казимирчук, Л.К. Никерова // Журнал депонированных рукописей. – 2000. – № 5. – С. 14-22.
47. Красногорская, Н.Н. Физико-химическое сопоставление реагентных методов очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов / Н.Н. Красногорская, Сапожникова, А.Т. Нибигаева, А.В. Головина, Э.Ф. Легуше, С.В. Пестриков // Успехи современного естествознания. - 2004. – №2. – С. 114-115.

48. Кругликов, С.С. Регенерация травильных растворов и рекуперация меди в производстве печатных плат / С.С. Кругликов // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1993. – Т.2. – № 4. – С. 69–72.
49. Кутателадзе, С. С. Гидродинамика газожидкостных систем / С. С. Кутателадзе, М.А. Стырикович. – М. Энергия, 1976. – 296с.
50. Кучеренко, В.Т. Разработка принципов замкнутой технологии Травление-регенерация и их реализация в производстве печатных плат: автореф. дис.... д-ра техн. наук / В.Т. Кучеренко. – М., 1983. – С. 39.
51. Лебедев, Б.Н. Очистка сернокислых цинковых растворов от меди и кадмия просасыванием через цинковую пыль / Б.Н. Лебедев, В.А. Кузнецов // Цветные металлы. 1956. – № 3. – С. 38–42.
52. Левин, А.И. Теоретические основы электрохимии / А.И. Левин. - Изд-во «Металлургия», 2-е изд., 1972. – 554с.
53. Лобанов, С. А. Технология выделения и утилизации аммонийного азота из сточных вод химических предприятий: дисс... канд. техн. наук / С.А. Лобанов. - Пермь, 2007. – 111 с.
54. Лобанов, С.А. Очистка сточных вод от ионов аммония методом окисления / С.А. Лобанов, В.З. Пойлов, А.В. Софронова // Журнал прикладной химии. – 2006. –Т. 79. – №. 10. – С. 1638–1641.
55. Масафуми, М. Современные тенденции удаления тяжелых металлов из СВ с помощью хелатных смол / М. Масафуми // РРМ. - 1988. - №8. - С. 33-51.
56. Никулин, Ф. Е. Утилизация и очистка промышленных отходов / Ф.Е. Никулин.– Л.: Судостроение, – 1980. – 232 с.
57. Пат 6060029 США, 423/24, 204/567, 205/580. Process for extraction of metals from aqueous ammoniacal solutions with beta-diketone extractants while maintaining a voltage potential to control entrainment of the aqueous layer into the organic layer [Текст] / Fisher, G.; заявитель и патентообладатель HENKEL CORPORATION - № 9295854; заявл. 21.04.1999; опубл. 09.05.2000.
58. Пат. 4927610 США, 423/24, 210/688, 210/912. Method for extracting copper, silver and related metals [Текст] / Moyer, Bruce A., Oak Ridge; заявитель и

патентообладатель Department of energy - № 7214814; заявл. 01.07.1988; опубл. 22.05.1999.

59. Пат. 08311664 Япония, МПК⁷ C23F 01/46. Method for reutilizing waste liquid etchant [Текст] / Hosodahideji, Каору, Kasuya, Nagao; заявитель и патентообладатель AIN KK ИТЕС КК - № 07114830; заявл. 12.05.1995; опубл. 26.11.1996.

60. Пат. 11158661 Япония, МПК⁷ C23F 01/46. Method for reutilizing waste liquid etchant [Текст] / Hosoda Hideji, Оно Каора, Kasuya Yutaka, Nagao Minoru; заявитель и патентообладатель AIN KK ИТЕС КК - № 09330193; заявл. 01.12.1997; опубл. 15.06.1999.

61. Пат. 5662871 США, 422/259 210/205 210/511 366/184 366/279. Method for extracting metals from large solution flows and apparatus for realizing the same [Текст] / Nyman, Bror, Ulvila ; заявитель и патентообладатель Outokumpu engineering contractors - № 8349052; заявл. 02.12.1994; опубл. 02.09.1997.

62. Пат. 11140672 Япония, C23F 01/46, HOIL-23/50. Method of regenerating waste liquid of copper etching solution [Текст] / Nakamura Sachiko, Тејиматака Hiro; заявитель и патентообладатель Meckk - № 09307246; заявл. 10.11.1997; опубл. 25.05.1999.

63. Пат. 6165344 США, 205/581. Method for removing copper ions from copper ore using organic extractants [Текст] / Green, Dennis, Arvada ; заявитель и патентообладатель HW Process Technologies - № 9052869; заявл. 31.03.1998; опубл. 26.12.2000.

64. Пат. 6177055 США, 423/24 252/184. Process for extracting and recovering copper [Текст] / Virnig, Michael ; заявитель и патентообладатель Henkel Corporation - № 9389134; заявл. 02.09.1999; опубл. 23.01.2001.

65. Пат. 6706186 США, 210/634 210/639 422/256 423/24 423/27. Method for extracting copper from an aqueous solution [Текст] / Nyman, Bror, Vanha-Ulvila ; заявитель и патентообладатель Outokumpu OYJ - № 10019967; заявл. 05.04.2002; опубл. 16.03.2004.

66. Пат. 2071947 РФ, МПК⁷ С 02 F 1/42, С 02 F 1/28. Способ извлечения

ионов металлов из растворов [Текст] / Пузей Н.В.; заявитель и патентообладатель ОАО "Московский радиотехнический завод". - № 93028923/26; заявл. 1993.06.04; опубл. 1997.01.20.

67. Пат. 6203705 США, 210/638 210/639 210/650. Process for treating waste water containing copper [Текст] / James, Dustin, Kimbel, Sugar; заявитель и патентообладатель Koch Microelectronic Service Company - № 9426116; заявл. 22.10.1999; опубл. 20.03.2001.

68. Пат. 5252223 США, 210/688, 106/155, 162/161. Reduction of copper discharge to waste streams contaminated with isothiazolone biocides [Текст] / Goodman, Walter, Lisle ; заявитель и патентообладатель Nalco Chemical Company - № 7980029; заявл. 23.11.1992; опубл. 12.10.1993.

69. Пат. 2040476 РФ, МПК6 C02F 1/42. Способ очистки сточных вод гальванического производства [Текст] / Неделькин Ю.В., Журавлев С.Г.; заявитель и патентообладатель Волжское объединение по производству легковых автомобилей. - № 92010802/26; заявл. 1992.12.08; опубл. 1995.07.25.

70. Пат. 2071947 РФ, МІЖ С 02 F 1/42, С 02 F 1/28. Способ извлечения ионов металлов из растворов [Текст] / Пузей Н.В.; заявитель и патентообладатель ОАО "Московский радиотехнический завод". - № 93028923/26; заявл. 1993.06.04; опубл. 1997.01.20.

71. Пат. 58-14269 Япония, МКИ С02F 1/42. Способ удаления ионов железа из водных растворов [Текст] / Хираи Масахидэ, Исибаси Тазия (Япония). - № 49-57538; заявл. 22.05.74; опубл. 18.03.83.

72. Пат. 49-101961 Япония, МПК С02F 1/62, С02F 9/00. Удаление ионов тяжелых металлов из сточных вод [Текст] / Ая Тосихино, Мацуура Кадзуа (Япония). - №49- 101961; заявл. 06.09.74; опубл. 20.06.80.

73. Пат. 56-15311 Япония, МПК С02F 1/42, ВОІJ 45/00. Очистка сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов [Текст] / Ковамото Митио, Мацуи Юнио (Япония). - №51-40615; заявл. 09.04.76; опубл. 09.04.81.

74. Пашаян, Ал.А. Регенерационная утилизация медьсодержащих гальванических растворов / Ал.А. Пашаян, О.С. Щетинская, А.А. Пашаян //

Вестник Брянского государственного университета. – 2009. – № 4. – С. 163–172.

75. Пашаян, Ал.А. Новые решения и эколого-экономические подходы при утилизации растворов медного травления / Ал.А. Пашаян, О.С. Щетинская, А.А. Пашаян, Н.Н. Роева // Экология и промышленность России. – 2007. – № 10. – С. 36–38.

76. Перелыгин, Ю.П. Очистка отработанных травильных растворов и сточной воды от ионов тяжелых металлов и аммония / Ю.П. Перелыгин// Обмен производственно техническим опытом. – 1990 – вып. 7, с. – 34.

77. Пестриков, С.В. Утилизация отработанных медно-аммиачных растворов травления печатных плат / С.В. Пестриков, А.И. Зельдова. – Уфа: ГУП РБ «Уфимский полиграфкомбинат». - 2009. – 100 с.

78. Пиршина, Л.А. Электродные процессы в водных растворах / Л.А. Пиршина, К.И. Литовенко, В.С. Кублановский. – Киев: Наук. думка, 1979. – С.78–104.

79. Попкович, Г.С. Системы аэрации сточных вод / Г.С. Попкович, Б.Н. Репин. – М.: Стройздат, 1986. – 133с.

80. Проскуряков, В.А. Очистка сточных вод в химической промышленности / В.А. Проскуряков, Л.И. Шмидт. – Л.: Химия, 1977. – 464с.

81. 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.

82. РД 52.24.494-2006 Массовая концентрация никеля в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с диметилглиоксимом. – Взамен РД 52.24.494-95; введ. 01.07-2006. – Ростов-на-Дону: ГУ Гидрохимический институт, 2006.

83. Розовский Г.И., Кимтене Д.П. Тр. АН ЛитССР Т.В1 (48), 1967. – С.3–9.

84. Самохин В.Н. Канализация населенных мест и предприятий. Справочник проектировщика / В.Н. Самохин. – М.: Стройиздат, 1981. – 639с.

85. Свиридов, В.В., Воробьева, Т.Н., Гаевская, Т.В., Степанова, Л.И. Химическое осаждение металлов из водных растворов/Под ред. В.В. Свиридова. – Мн.: изд-во «Университетское», 1987. – 270с.
86. Святохина, В.П. Оценка эффективности удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод в форме гидроксидов / В.П. Святохина, О.Ю. Исаева, С.В. Пестриков, Н.Н. Красногорская // Журнал прикладной химии, 2003. – Т. 76. - №2. – С.330-332.
87. Ситтиг, М. Извлечение металлов и неорганических соединений из отходов / М. Ситтиг; пер. с англ., под ред. Н. М. Эмануеля. - М.: Metallurgia, 1985. - 408с.
88. Стерман, Л.С. Физические и химические методы обработки воды на ТЭС / Л.С. Стерман, В.Н. Покровский - М.: Энергоиздат, 1991. - 328с.
89. Турьян Я.И. Полярографическое исследование кинетики образования роданистых комплексов никеля в водном растворе / Я.И. Турьян, Г.Ф. Серов // Журнал общей химии. - 1980. - Т.50,– С.1923–1931.
90. Федотьев, Н.П. Электролитические сплавы / Н.П. Федотьев, Н.Н. Бибииков, П.М. Вячеславов, С.Я Грилихес. - Л.: МАШГИЗ, Ленинградское отделение, 1962. – 312с.
91. Фотохимическое фрезерование тонколистовых металлов и сплавов. Обзор отечественного и зарубежного опыта. НИАТ. – 1980. – 149 с.
92. Фриден, Э. Биохимия меди. Молекулы и клетки: пер. с англ., В.4. – М.: Мир, 1969. – 240с.
93. Хоботова, Э.Б. Обработка травильного медно-аммиачного раствора для решения экологической проблемы / Э.Б. Хоботова, В.И. Ларин, В.В. Даценко // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2003.№ 5. С. 40–43.
94. Шалкаускас, М. Химическая металлизация пластмасс / М. Шалкаускас, А. Вашкялис. - Л.: Химия, 1985. – 143с.
95. Шахов, А.С. ЖФХ, т. 8, 1936. – С. 525–537.
96. Яковлев, С.В. Водоотводящие системы промышленных предприятий: учеб. для вузов/под редак. С.В. Яковлева / С.В. Яковлев, Я.А. Карелин, Ю.М

Ласков. Ю.В. Воронов.– М.: Стройиздат, 1990 . – 205с.

97. Яковлев, С. В. Водоотведение и очистка сточных вод: учебник для вузов по спец. "Водоснабжение и водоотведение":3-е изд., перераб. и доп. под общ. ред. проф., д.т.н. Ю. В. Воронова./С. В. Яковлев, Ю. В. Воронов.– М.: Изд-во АСВ, 2004 – 704 с.

98. Dengter, H. Ruckgewinnung von stoffen aus abwasser [Текст] / H. Dengter - 1985. - №12.

99. Hudson, M.Y. Metal removal using coordinating copolymers [Текст] / M.Y. Hudson - 1986. - С. 137-156.

100. Mark, A. Selective recovery of metals from waste water streams [Текст] / A. Mark - 1990. - № 2-3. - С 310.

101. Metal recovery using chitosan [Текст] /E. Onsoyer - 1990. - №4. - С. 395-404.

102. Ohno S. / Plating, 1971. – Vol. 58. – P. 350–351.

103. Ohno S. / Bull. Chem. Soc. Japan, 1978. – Vol. 51. – P. 3101–3102.

104. Ohno S. / J. Metal Finish. Soc. Japan, Vol. 29, N11, 1976. – P.607–619.

105. Ohno S. / J. Metal Finish. Soc. Japan, Vol. 27, N11, 1976. – P.607–610.

106. Paunovic M. / J. Electrochem. Soc., 1977. – Vol. 124, N3. – P.349–354.

107. Saito M., Honma H. / J. Metal Finish. Soc. Japan, Vol. 29, N8, 1978. – Vol. 403–408.

108. Saito M., Honma H. // J. Metal Finish. Soc. Japan, Vol. 29, N2, 1978. – P.88–93.

109. Schoenberg L.N. / J. Electrochem. Soc., 1971. – Vol. 118. – P. 1571–1576.

110. Sub, M. Abtrennung von Kupfer In Cr Zn u Ag aus galvanischen [Текст]/ M. Sub, L. Rub //Nachp. Aussenhand.-1988. - № 244. - С. 61-87.

111. Wahl, K.L. A modular System for ion exchange water and recycling in the electroplating industry [Текст] / K.L. Wahl, N. H. Silma/Trans Inst. Metal Finish. - 1988. - №1. - С 15-17.

112. Wasay, S.A. Removal of trace heavy metals by metalchelates [Текст] / S.A. Wasay, B.K. Pur - 1990.- №3.- С 191-197.



АКТ

производственных испытаний технологии очистки высококонцентрированных медьсодержащих гальванических стоков АО «НПП «Рубин»

Производственные испытания технологии обезвреживания высококонцентрированных медьсодержащих гальванических стоков проводились на промышленной установке емкостью 100 литров.

В процессе обезвреживания высококонцентрированные медьсодержащие сточные воды подвергались подщелачиванию каустической содой до $\text{pH}=12,0$ и обработке методом цементации с использованием металлического магния. Растворимый аммиак из сточных вод удалялся в процессе их подогрева до 70°C и отдувки сжатым воздухом. Обработка высококонцентрированных гальванических сточных вод на промышленной установке позволила снизить концентрацию ионов меди с 12000 мг/л до $2,1 \text{ мг/л}$ (эффект очистки составил $99,98\%$), концентрация аммиака уменьшилась с 1850 мг/л до $0,3 \text{ мг/л}$ (эффект очистки составил $99,98\%$).

Качество сточных вод прошедших обезвреживание по предложенной технологии позволило отвести их в приемный резервуар локальных очистных сооружений АО «НПП «Рубин».

Члены комиссии

Начальник ЭМО
 Начальник хим. лаборатории
 Начальник участка №7040
 Д.т.н. профессор каф. «В, В и Г»
 ФГБОУ ВО «ПГУАС»
 Аспирант каф. «В, В и Г»
 ФГБОУ ВО «ПГУАС»

Авдеев С.Д.
 Пустова Н.В.
 Ткаченко К.А.
 Андреев С.Ю.
 Князев В.А.



УТВЕРЖДАЮ
 Главный инженер
 АО «НПП «Рубин»
 Н.В. Клюев
 «28» 08 2014 г.

АКТ

внедрения технологии предварительной очистки высококонцентрированных медьсодержащих гальванических стоков АО «НПП «Рубин»

На участке №7040 АО «НПП «Рубин» в 2016 году внедрена установка предварительной очистки высококонцентрированных медьсодержащих гальванических стоков емкостью 200 литров. Установка состояла из: реактора, перекачивающего эрлифта, перфорированного кармана, загруженного магниевой стружкой и абсорбера.

На данной установке в процессе очистки высококонцентрированные медьсодержащие сточные воды подвергаются подщелачиванию каустической содой до $pH=12,0$ и обработке методом цементации с использованием металлического магния. Растворимый аммиак из сточных вод удаляется в процессе их подогрева до $60^{\circ}C$ и отдувки сжатым воздухом. Обработка высококонцентрированных гальванических сточных вод на промышленной установке позволяет снизить концентрацию ионов меди с 15600 мг/л до 1,5 мг/л (эффект очистки составил 99,95%), концентрация аммиака уменьшилась с 12400 мг/л до 1,3 мг/л (эффект очистки составил 99,94%).

Опыт эксплуатации установки показал, что качество предварительной очистки медьсодержащих сточных вод АО «НПП «Рубин» позволяет отвести их в приемный резервуар локальных очистных сооружений для дальнейшей обработки совместно с кислыми и щелочными стоками предприятия.

Члены комиссии

Начальник ЭМО

Начальник участка №7040

Д.т.н. профессор каф. «В, В и Г»
 ФГБОУ ВО «ПГУАС»

Аспирант каф. «В, В и Г»
 ФГБОУ ВО «ПГУАС»

Авдеев С.Д.

Ткаченко К.А.

Андреев С.Ю.

Князев В.А.