

На правах рукописи



ЗУЕВА Татьяна Владимировна

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ УТИЛИЗАЦИИ
ОТРАБОТАННЫХ МЕДНО-АММИАЧНЫХ
РАСТВОРОВ ТРАВЛЕНИЯ**

Специальность 03.02.08 – экология (в химии и нефтехимии)

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Пенза – 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Пензенский государственный университет» на кафедре «Химия».

Научный руководитель – доктор технических наук, профессор
Перелыгин Юрий Петрович.

Официальные оппоненты: **Гришин Борис Михайлович**,
доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой «Водоснабжение,
водоотведение и гидротехника» ФГБОУ
ВПО «Пензенский государственный
университет архитектуры и строительства»;
Виноградов Сергей Станиславович,
доктор технических наук,
начальник сектора гальванических
покрытий ФГУП «Всероссийский научно-
исследовательский институт авиационных
материалов».

Ведущая организация – ФГБОУ ВПО «Нижегородский
государственный технический
университет имени Р.Е. Алексеева».

Защита состоится 24 декабря 2014 г. в 12 часов 30 минут на заседании диссертационного совета ДМ 212.337.02 на базе ФГБОУ ВПО «Пензенский государственный технологический университет» по адресу: 440039, г. Пенза, пр. Байдукова / ул. Гагарина, д. 1а / 11.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Пензенский государственный технологический университет» и на сайте www.penzgtu.ru.

Автореферат разослан 30 октября 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Коростелёва Анна Владимировна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Отработанные растворы, образующиеся в больших количествах в гальваническом производстве, с одной стороны, относятся к опасным загрязнителям природной среды, а с другой – являются вторичными источниками получения многих цветных металлов. Высокая стоимость и дефицитность цветных металлов делают задачу утилизации отработанных электролитов из отходов производства и потребления все более актуальной. Общими недостатками существующих технологий извлечения ионов меди и аммиака являются применение дорогостоящих реагентов и оборудования, сложность эксплуатации, а также безвозвратная потеря ионов меди и аммония.

В связи с этим разработка ресурсосберегающей технологии очистки отработанных медно-аммиачных растворов травления с использованием химических (реагентных) и физико-химических методов, обеспечивающей возврат в производство ионов меди и аммония, является актуальной.

Цель диссертационной работы – исследование и разработка технологии утилизации отработанных медно-аммиачных растворов травления, обеспечивающей возможность использования полученных соединений в качестве сырья или готовых товарных продуктов.

В соответствии с поставленной целью решались следующие **задачи**:

1) исследовать влияние различных параметров процесса электролиза на эффективность извлечения меди из отработанных медно-аммиачных растворов травления;

2) изучить влияние различных технологических факторов на эффективность процесса реагентного выделения ионов меди из отработанных медно-аммиачных растворов травления, теоретически определить рН максимального извлечения ионов меди из медно-аммиачного раствора травления;

3) теоретически обосновать возможность очистки медно-аммиачного раствора травления от аммиака методом осаждения в виде магнийаммонийфосфата и исследовать влияние параметров процесса на эффективность удаления ионов аммония из изучаемых растворов;

4) разработать технологию утилизации отработанного медно-аммиачного раствора травления с получением товарных продуктов;

5) определить эколого-экономическую эффективность внедрения предлагаемой технологии.

Объектом исследования являются отработанные медно-аммиачные сульфатные растворы травления.

Предметом исследования являются ресурсосберегающие технологии утилизации медно-аммиачных растворов травления с получением товарных продуктов.

Методы исследования: метод определения концентрации ионов меди в растворе по величине оптической плотности, фотоколориметрический метод (определения концентрации аммиака в растворе с реактивом Несслера), потенциометрический метод (определение рН растворов), метод электрохимического

осаждения, методы обработки экспериментальных данных с применением пакетов прикладных программ.

Научная новизна работы.

1. Изучено влияние плотности тока, концентрации ионов меди, температуры и фактора перемешивания раствора на эффективность извлечения ионов меди из медно-аммиачных водных растворов с использованием электрохимического метода.

2. Впервые теоретически получена и экспериментально подтверждена зависимость катодного выхода по току меди от параметров процесса электролиза и концентрации ионов меди в растворе, позволяющая подобрать режимы, обеспечивающие наибольший выход по току.

3. Изучено влияние рН раствора на остаточную концентрацию ионов меди при различных значениях концентрации аммиака в растворе и длительности процесса с использованием реagentного метода. Определено значение рН раствора, при котором достигается наибольшая эффективность очистки водных растворов от ионов меди.

4. Теоретически обоснована возможность реagentной очистки раствора от аммиака методом осаждения в виде магнийаммонийфосфата, используемого в качестве удобрения.

5. Изучено влияние рН раствора и соотношения добавленных объемов хлорида аммония, хлорида магния и тринатрийфосфата на эффективность очистки растворов от аммиака реagentным методом.

Практическая значимость работы.

1. Разработана технология утилизации отработанных медно-аммиачных растворов травления гальванического производства, основанная на возможности образования малорастворимых соединений меди и магнийаммонийфосфата, которые могут быть использованы в качестве сырья при производстве меди и в виде удобрения, соответственно.

2. Разработанная технология может быть использована на предприятиях машиностроительной и приборостроительной отрасли, имеющих гальванические производства, для очистки сточных вод и утилизации отработанных медно-аммиачных растворов травления.

На защиту выносятся.

1. Результаты теоретических и экспериментальных исследований влияния различных параметров процесса электролиза (плотности тока, рН, температуры, фактора перемешивания раствора, концентрации меди и аммиака) на эффективность извлечения ионов меди из отработанных сульфатно-аммиачных растворов травления.

2. Теоретические и экспериментальные исследования влияния различных параметров процесса (рН, температуры, концентрации меди и аммиака и времени протекания) на эффективность реagentного выделения ионов меди из отработанных медно-аммиачных растворов травления.

3. Результаты исследования влияния различных параметров процесса (температуры, рН, концентрации ионов меди и аммиака и времени протекания) на эффективность удаления ионов аммония из исследуемых растворов.

4. Технологическая схема процесса утилизации отработанных медно-аммиачных растворов травления, содержащих ионы меди и аммония, которая основана на образовании малорастворимых соединений меди и магнийаммонийфосфата.

5. Эколого-экономическое обоснование технологии утилизации отработанных медно-аммиачных растворов травления, содержащих ионы меди и аммония.

Реализация и внедрение результатов работы. Разработанная технология утилизации отработанных медно-аммиачных растворов травления прошла экспериментальную проверку в ОАО «Научно-производственное предприятие «Рубин», г. Пенза, и была рекомендована к дальнейшему внедрению в производство.

Результаты работы используются в учебном процессе Пензенского государственного университета по дисциплине «Инженерная защита водных объектов от негативного воздействия промышленных сточных вод».

Публикации и апробация работы. По теме диссертации опубликовано 25 печатных работ, в том числе 4 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК. Результаты докладывались и обсуждались на международных и всероссийских научно-практических конференциях: «Прогрессивная технология и вопросы экологии в гальванотехнике и производстве печатных плат» (Пенза, 2004), «Защитные покрытия в машиностроении и приборостроении (Пенза, 2005, 2006, 2010, 2011), «Экономика природопользования и природоохраны» (Пенза, 2005), «Глобальный научный потенциал» (Тамбов, 2007), «Экология и ресурсо- и энергосберегающие технологии на предприятиях народного хозяйства» (Пенза, 2008, 2011, 2012), «Экологические проблемы современности» (Пенза, 2009), «Покрытия и обработка поверхности. Последние достижения в технологиях и оборудовании» (Пенза, 2009), «Покрытие и обработка поверхности. Качество, эффективность, конкурентоспособность» (Москва, 2009), «Проблемы энергосбережения и экологии в промышленном и в жилищно-коммунальном комплексах» (Пенза, 2009), «Современные технологии в машиностроении» (Пенза, 2009), «Экологическая безопасность регионов России и риск от техногенных аварий и катастроф» (Пенза, 2012).

Личный вклад автора состоит в экспериментальном и расчетном подтверждении теоретических выводов. Работы опубликованы в соавторстве с научным руководителем, с которым совместно производились постановка цели и задач исследований, анализ полученных результатов и формулирование выводов.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Диссертация соответствует паспорту специальности 03.02.08 – экология (в химии и нефтехимии) по пунктам 4.4 «Научное обоснование, разработка и совершенствование методов проектирования технологических систем и нормирования проектной и изыскательской деятельности, обеспечивающих минимизацию антропогенного воздействия объектов легкой, текстильной, химических и нефтехимических отраслей промышленности на окружающую среду» и 4.5 «Научное обоснование принципов и разработка методов инженерной защиты территорий

естественных и искусственных экосистем от воздействия предприятий легкой, текстильной, химических и нефтехимических отраслей промышленности».

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы и двух приложений. Работа изложена на 120 страницах, содержит 10 таблиц, 14 рисунков, библиографический список из 135 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение посвящено обоснованию актуальности выбранной темы диссертационной работы. Определена цель работы, приведены основные положения диссертации: научная новизна, практическая значимость и результаты, вынесенные на защиту.

В **главе 1** выполнен литературный обзор. Проанализированы существующие методы очистки, регенерации или утилизации медно-аммиачных растворов травления от ионов меди и аммиака, приведены преимущества и недостатки рассмотренных методов, виды растворов травления и сведения по их токсичности.

Дается характеристика соединений меди и аммиака, приводятся сведения об их применении, токсичности, клинической картине отравления, а также об их пагубном влиянии на флору и фауну.

В выводах данного раздела поставлены цель и задачи исследования.

В **главе 2** представлены объекты, методы и методики исследования.

Объектом исследования являлись отработанные медно-аммиачные сульфатные растворы травления следующего состава:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 25 г/л с добавлением NH_4OH 25 % до 10,85 рН.

Приведены методы определения концентрации ионов меди и аммиака в растворе, методики приготовления модельных растворов, осадителей, вспомогательных аналитических растворов, для которых использовались реактивы марок «х.ч.» и «ч.д.а.». Представлены основные уравнения и методики для определения катодного выхода по току, исследования кинетической закономерности процесса химического растворения меди на катоде.

Дано описание используемых в работе физико-химических и электрохимических методов определения концентраций ионов меди и аммиака в растворах: метод определения концентрации ионов меди в растворе по величине оптической плотности, фотоколориметрический метод (определения концентрации аммиака в растворе с реактивом Несслера), потенциометрический метод, метод электрохимического осаждения, рН-метрии. В работе использовали: источник постоянного тока марки Б5-71, амперметр М-1104, фотоколориметр «КФК-2», прибор рН-340, мембранный электрод марки ЭЛИС-121 NH_4 , стеклянный электрод ЭСП-02-14, хлорсеребряный электрод, кулонометр, аналитические весы марки «Adventurer Ohaus». Обработка полученных данных позволила изучить влияние параметров процесса электролиза на эффективность извлечения ионов меди из медно-аммиачных растворов травления, а также показала возможность очистки раствора от аммиака методом осаждения в виде магнийаммонийфосфата.

Обработка полученных результатов выполнялась методом наименьших квадратов с применением пакета прикладных программ MathCAD.

В главе 3 приводятся результаты исследований и их обсуждение. Выявлено, что технология утилизации состоит из двух стадий. На первой стадии проводилось определение режимов извлечения ионов меди с применением процесса электролиза и реагентного метода, на второй – извлечение аммиака из раствора путем его перевода в малорастворимое соединение магнийаммонийфосфат. В таблице 1 представлены результаты исследования зависимости катодного выхода по току меди от плотности катодного тока и концентрации ионов меди в растворе.

Таблица 1 – Зависимость катодного выхода по току меди от плотности тока и концентрации ионов меди в растворе

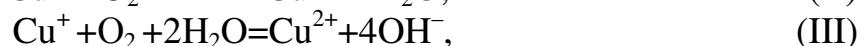
Концентрация CuSO ₄ ·5H ₂ O, г/л	Катодный выход по току (%) при плотности тока (А/дм ²)			
	0,23	0,25	0,38	0,58
25	34	41	58	82
50	–	–	–	–26
100	–	–	–	–59

Результаты исследований показали, что при комнатной температуре и увеличении плотности катодного тока от 0,23 до 0,58 А/дм² катодный выход по току металла возрастает с 34 до 72 %. Увеличение концентрации сульфата меди в данном растворе в 4 раза или перемешивание раствора при плотности тока 0,48 А/дм² приводит к снижению катодного выхода по току с 65 до –133 % (выход по току имеет отрицательное значение, так как происходит растворение медного катода) (см. таблицу 1). При повышении температуры электролита от 2 до 25 °С и плотности катодного тока 0,23 А/дм² катодный выход по току меди снижается с 80 до 34 %. Анализируя данные факты, можно предположить, что растворение осажденной на катоде меди происходит по реакции



что имеет место при разряде многозарядных ионов металлов.

Образовавшиеся ионы Cu⁺ могут участвовать в следующих реакциях, которые протекают в объеме раствора:



а также восстанавливаться на катоде



Масса осажденной меди определяется по закону Фарадея $m = \sum si_k t$. Масса растворенного за это же время металла по уравнению (I) определяется как $m_p = kAst[\text{Cu}^{+2}]^n$. Тогда масса осадка будет

$$m_{\text{ос}} = m - m_p = \sum si_k t - kAst[\text{Cu}^{+2}]^n,$$

где k – константа скорости химической реакции (I); $[\text{Cu}^{+2}]$ – концентрация ионов меди; \sum – электрохимический эквивалент меди, равный $A / 2F$; A – атомная

масса меди; n – порядок реакции (I) по ионам меди; F – постоянная Фарадея; s – площадь поверхности катода.

Определить массу осадка меди можно с учетом катодного выхода по току (ВТ) по уравнению

$$m_{\text{ос}} = \text{ВТ} \cdot \Delta s i_k t.$$

Приравняв два последних уравнения и приняв во внимание, что константа скорости химической реакции подчиняется уравнению Аррениуса, получим уравнение зависимости катодного выхода по току металла от плотности тока, температуры и концентрации ионов меди в растворе в виде:

$$1 - \text{ВТ} = \frac{2Fk_0 e^{-W/RT} [\text{Cu}^{2+}]^n}{i_k}. \quad (1)$$

Из уравнения (1) следует, что увеличению катодного выхода по току металла способствует повышение катодной плотности тока и уменьшение концентрации ионов меди в растворе. Между $1 - \text{ВТ}$ и $1/i_k$ должна наблюдаться линейная зависимость, проходящая через начало координат, что имеет место при электроосаждении меди из сульфатного и аммиачно-хлоридного раствора (рисунок 1, а).

Математическая обработка прямых, приведенных на рисунке 1, методом наименьших квадратов позволила установить следующие уравнения зависимости катодного выхода по току меди из сульфатного (Лайнер В.И., Кудрявцев Н.Т.) и аммиачно-хлоридного (Хаустова В.П., Бондаренко А.В.) растворов от плотности тока: $1 - \text{ВТ} = \frac{12,9}{i_k}$ и $1 - \text{ВТ} = \frac{0,82}{i_k}$.

Коэффициенты корреляции данных уравнений 0,94 и 0,99, соответственно.

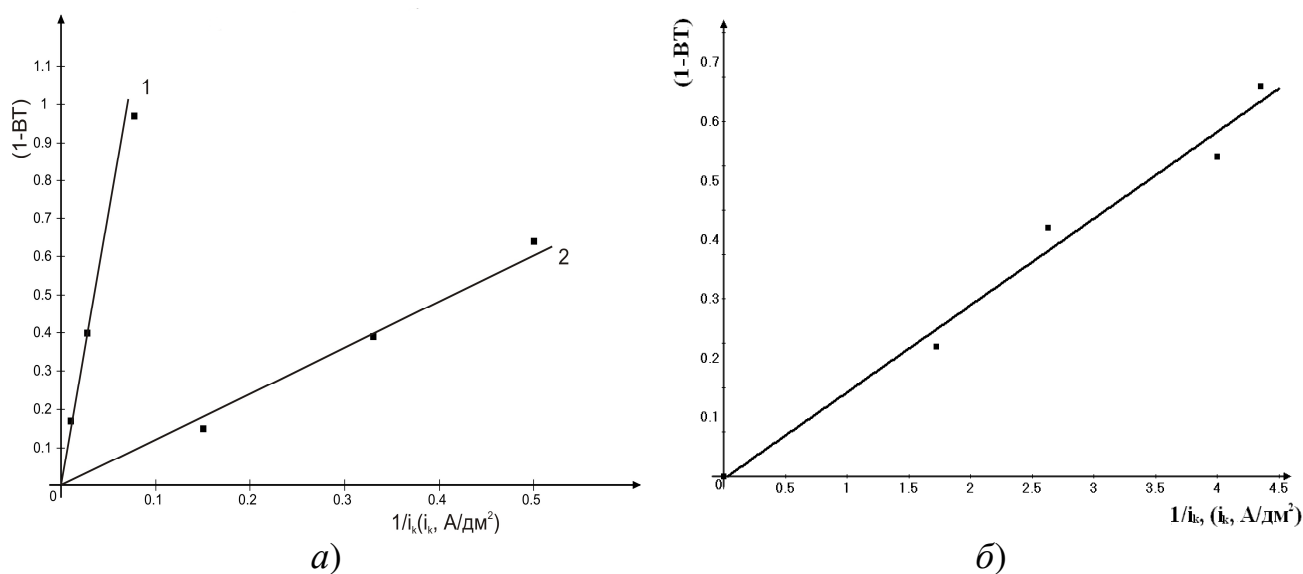


Рисунок 1 – Зависимость $1 - \text{ВТ}$ от $1/i_k$ (i_k , А/дм²) при электроосаждении меди из сульфатного (1) и аммиачно-хлоридного (2) растворов (а) и из исследуемого медно-аммиачного сульфатного раствора (б)

Из уравнения (1) следует, что зависимость $\lg(1 - \text{BT})$ от $\lg[\text{Cu}^{2+}]$ должна быть линейной и иметь угол наклона, равный порядку реакции (I) по ионам меди. Обработка экспериментальных данных, представленных в таблице 1, приводит к следующим зависимостям $\lg(1 - \text{BT})$ от $\lg[\text{Cu}^{2+}]$ (концентрация ионов меди, моль/л) и $1 - \text{BT}$ от $1/i_k$ (рисунок 1, б) соответственно:

$$\lg(1 - \text{BT}) = 0,725 + 1,25 \cdot \lg[\text{Cu}^{2+}] \text{ и } 1 - \text{BT} = \frac{14,8}{i_k}.$$

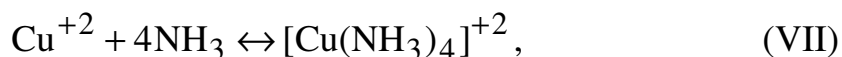
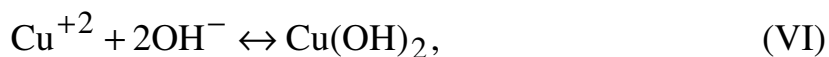
Коэффициенты корреляции данных уравнений 0,86 и 0,98, соответственно.

Порядок реакции по ионам меди равен 1,25, что говорит о многостадийности реакции растворения меди и наличии как минимум двух стадий – стадии подвода частиц, содержащих ионы меди, к поверхности катода, и самой химической реакции (I).

На основании изложенного можно сделать вывод, что в данном случае электроосаждение меди из сульфатно-аммиачных растворов травления необходимо осуществлять при низкой температуре и малой концентрации ионов меди в растворе, без перемешивания раствора и при более высоких плотностях тока, что затруднительно в производственных условиях.

В данном случае целесообразен способ утилизации меди путем ее осаждения в виде гидроксидов.

В системе, состоящей из раствора, содержащего аммиак и осадка гидроксида меди, устанавливаются следующие равновесия



Концентрацию ионов меди в растворе ($[\text{Cu}^{+2}]$) над осадком гидроксида меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$ можно определить, зная произведение растворимости гидроксида меди ($\text{ПР} = 5,6 \cdot 10^{-20}$) по уравнению

$$[\text{Cu}^{+2}] = \frac{\text{ПР}}{[\text{OH}^-]^2}. \quad (2)$$

Концентрацию ионов меди в растворе, содержащем аммиак, можно определить через константу нестойкости аммиачного комплекса меди ($K = 1,26 \cdot 10^{-13}$) по уравнению

$$[\text{Cu}^{+2}] = \frac{K[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}}{[\text{NH}_3]^4}. \quad (3)$$

Совместное решение этих уравнений позволяет определить концентрацию аммиачного комплекса меди в растворе над осадком гидроксида меди:

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}] = \frac{\text{ПР}[\text{NH}_3]^4}{[\text{OH}^-]^2 K}. \quad (4)$$

Общая концентрация меди (c) в растворе над осадком равна сумме концентраций ионов меди и аммиачного комплекса меди:

$$c = [\text{Cu}^{+2}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}] \text{ или } c = \frac{\text{ПР}}{[\text{OH}^-]^2} + \frac{\text{ПР}[\text{NH}_3]^4}{[\text{OH}^-]^2 K} \quad (5)$$

Согласно материальному балансу общая концентрация аммиака ($c_{\text{ам}}$) в растворе равна сумме концентраций $[\text{NH}_3]$, $[\text{NH}_4^+]$ и $4[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}]$:

$$c_{\text{ам}} = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] + 4[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}]. \quad (6)$$

Поскольку концентрация ионов меди в растворе над осадком очень мала и она несоизмеримо меньше общей концентрации аммиака в растворе, то концентрацией $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}]$ можно пренебречь, а концентрация аммиака связана с концентрацией ионов аммония уравнением

$$K_1 = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}, \quad (7)$$

где K_1 – константа кислотности ионов аммония, равная $5,75 \cdot 10^{-10}$.

Подставив концентрацию ионов аммония, вычисленную из уравнения (7), в уравнение (6), получим уравнение, которое позволяет определить концентрацию аммиака в растворе:

$$[\text{NH}_3] = \frac{K_1 c_{\text{об}}}{[\text{H}^+] + K_1}. \quad (8)$$

Подставив полученное уравнение в уравнение (5) и принимая во внимание, что $[\text{OH}^-] = K_{\text{в}} / [\text{H}^+]$ ($K_{\text{в}}$ – ионное произведение воды, равное 10^{-14}), получим уравнение, которое позволяет рассчитать общую концентрацию меди (моль/л) в растворе над осадком в присутствии аммиака:

$$c = \frac{\text{ПР}[\text{H}^+]^2}{K_{\text{в}}^2} + \frac{\text{ПР}[\text{H}^+]^2 \cdot (K_1 \cdot c_{\text{об}})^4}{K_{\text{в}}^2 \cdot K \cdot ([\text{H}^+] + K_1)^4} \quad (9)$$

или (мг/л)

$$c = \frac{63,55 \cdot 10^3 \text{ПР}[\text{H}^+]^2}{K_{\text{в}}^2} + \frac{63,55 \cdot 10^3 \text{ПР}[\text{H}^+]^2 (K_1 c_{\text{об}})^4}{K_{\text{в}}^2 K ([\text{H}^+] + K_1)^4}. \quad (10)$$

В таблице 2 представлены значения концентраций ионов меди в растворе, рассчитанные по уравнению (10), по которым построен график зависимости остаточной концентрации ионов меди в растворе от рН (рисунок 2). Установлено, что с повышением рН остаточная концентрация меди в растворе имеет два минимальных значения (при рН = 6,5..7 и рН > 12).

Оптимальное значение рН, при которой происходит максимальное удаление ионов меди, зависит от концентрации аммиака в растворе. Повышение концентрации аммиака (таблица 2) в растворе приводит к уменьшению рН, при котором наблюдается наименьшая концентрация меди в растворе. Так, при концентрации аммиака 0,1 и 1,0 моль/л минимальная концентрация меди должна быть при рН = 7 и рН = 6, соответственно.

Таблица 2 – Зависимость остаточной концентрации ионов меди в растворе от рН

Концентрация аммиака, моль/л	Остаточная концентрация меди (мг/л) при рН раствора								
	5,5	6	6,5	7	8	11	12	13	14
0,1	–	36	3,7	0,64	20	0,26	0,03	0	0
1,0	359	66	313	3050	–	–	283	2,83	0,03

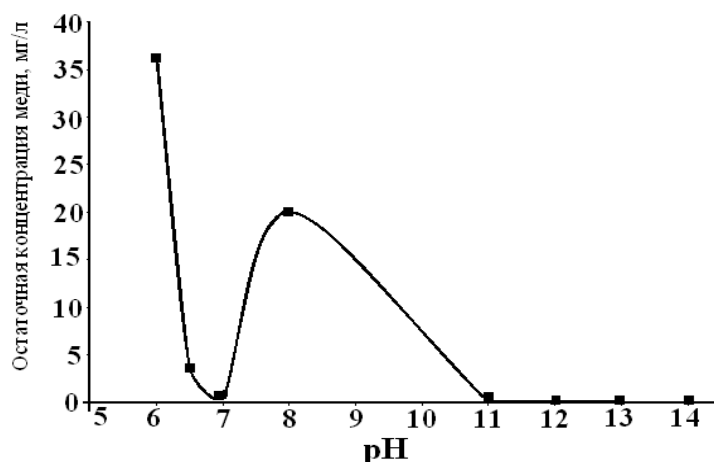


Рисунок 2 – Зависимость остаточной концентрации ионов меди в растворе от рН (расчетные значения)

Анализ данных, представленных на рисунке 2, позволил установить, что с уменьшением (путем добавления раствора соляной кислоты) рН раствора с 10,85 до 6,4 происходит снижение остаточной концентрации ионов меди до 0,02 г/л, что качественно согласуется с полученным уравнением (10) и расчетными значениями (таблица 2). Дальнейшее понижение рН раствора приводит к повышению остаточной концентрации ионов меди в растворе. Изменение времени хранения раствора с выпавшим осадком гидроксида меди от одного часа до суток практически не оказывает влияния на остаточную концентрацию ионов меди в растворе, однако рН раствора увеличивается на 0,2–0,3 единицы. Эффективность очистки при первом оптимальном значении рН составляет 94 % и более.

В таблице 3 приведены экспериментальные значения остаточной концентрации ионов меди в зависимости от рН раствора, по которым построен график (рисунок 3).

Таблица 3 – Зависимость остаточной концентрации ионов меди в медно-аммиачном растворе от рН

рН	10,85	8,45	7,5	7,2	6,4	5,65	4,8
[Cu ⁺²], г/л	6,35	5,43	3,04	0,67	0,02	2,36	4,73

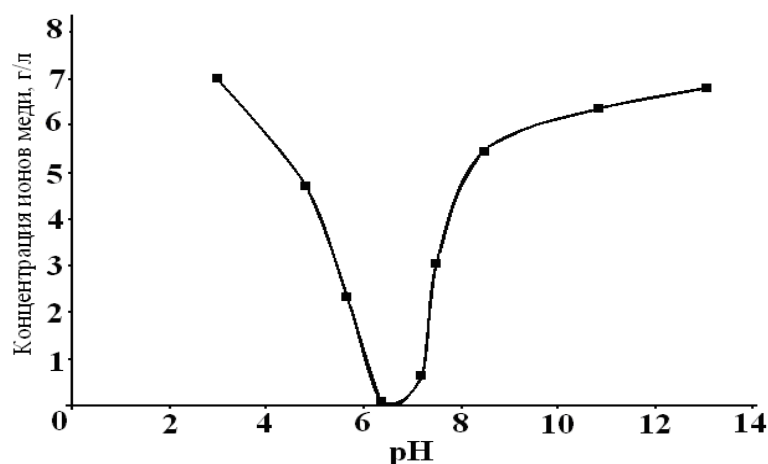
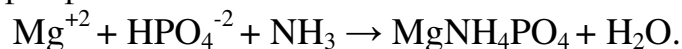


Рисунок 3 – Зависимость остаточной концентрации ионов меди в медно-аммиачном растворе от pH (экспериментальные значения)

Из рисунка 3 видно, что наиболее полное извлечение ионов меди происходит при pH = 6,4 (остаточная концентрация ионов меди равна 0,02 г/л). Дальнейшее понижение или повышение pH раствора приводит к увеличению концентрации ионов меди в растворе над осадком гидроксида меди.

Таким образом, приведенные данные исследований позволяют сделать вывод, что отделение ионов меди в виде гидроксидов из раствора, содержащего аммиак, можно проводить в слабокислой или сильнощелочной области pH. При концентрации аммиака более 1 моль/л осаждение гидроксида меди наиболее полно происходит в сильнощелочном растворе. Однако при таких значениях pH происходит интенсивное выделение аммиака не только в воздух рабочей зоны, но и в атмосферу, что говорит о нецелесообразности применения сильнощелочных растворов.

Далее определялись режимы извлечения аммиака из медно-аммиачных растворов травления, позволяющие более полно извлекать одновременно ионы меди и аммония из раствора по реакции качественного обнаружения магния в виде магнийаммонийфосфата



Поскольку произведение растворимости MgNH_4PO_4 равно $2,5 \cdot 10^{-13}$ т.е.

$$\text{ПР}(\text{MgNH}_4\text{PO}_4) = [\text{Mg}^{+2}] \cdot [\text{HPO}_4^{-2}] \cdot [\text{NH}_3] = 2,5 \cdot 10^{-13},$$

то концентрация аммиака в воде зависит от концентрации ионов магния и гидрофосфат ионов (HPO_4^{-2}) и может быть определена по уравнению:

$$[\text{NH}_3] = 2,5 \cdot 10^{-13} / [\text{Mg}^{+2}] \cdot [\text{HPO}_4^{-2}].$$

Концентрация гидрофосфат ионов $[\text{HPO}_4^{-2}]$ зависит от pH раствора и, следовательно, концентрация аммиака в растворе также зависит от pH раствора.

Анализ полученных данных, представленных в таблице 4, позволил установить, что с увеличением объемов добавленных растворов хлорида магния и тринатрийфосфата к 200 мл раствора хлорида аммония при pH = 8, концентрация ионов аммония снижается с 3400 до 6 и с 1700 до 4,4 мг/л, соответственно. Эффективность очистки при этом составляет 99,7–99,8 %.

Достигнуть ПДК по аммиаку не удалось из-за невысокого значения рН раствора.

При повышении рН раствора остаточная концентрация ионов аммония уменьшается (т.е. аммиак переходит в осадок). Образование осадка происходит при $\text{pH} \geq 8$, а при рН более 8,5 концентрация ионов аммония в растворе не превышает ПДК (1 мг/л).

Таблица 4 – Зависимость остаточной концентрации аммиака от количества добавленных реагентов

Объем добавляемых растворов хлорида магния и тринатрийфосфат натрия, мл	0	0,2	1,8	4,0	6,0
Концентрация NH_3 в растворе, мг/л	3400	2650	827	110	6
	1700	1404	287	4,4	4,4

Образовавшийся осадок магнийаммонийфосфата можно использовать в качестве удобрения, выпускаемого промышленностью в виде моно- или гексагидрата MgNH_4PO_4 .

Глава 4 посвящена разработке технологической схемы утилизации растворов травления. По результатам выполненных исследований разработана технологическая схема (рисунок 4) по утилизации концентрированных медно-аммиачных растворов травления, включающая в себя две стадии: на первой стадии из раствора удаляется большая часть (до 95 %) ионов меди, на второй стадии удаляется аммиак в виде магнийаммонийфосфата и остаточная концентрация ионов меди в виде фосфата или гидроксида меди.

Отработанный электролит поступает в камеру усреднения 1. Далее раствор самотеком поступает в реактор 11, куда из емкости 2 дозирующим насосом 3 подается раствор кислоты (3–5 %) для корректировки рН до 5,5–6,5, при котором происходит образование гидроксида меди. Перемешивание растворов происходит при помощи мешалки 10. Из данной емкости раствор направляется на узел обезвоживания осадка, на фильтр-пресс 12, где происходит фильтрование раствора. Образовавшийся при этом осадок идет на склад и далее – на предприятия для получения меди, например, с использованием электролитического метода. Образовавшийся фильтрат поступает в реактор 11, куда дозирующими насосами 5 и 7 из отдельных емкостей 4 и 6 добавляются растворы, содержащие ионы магния и фосфата с концентрацией 5–10 %, а затем раствор щелочи из емкости 8 до достижения рН = 9. При этом происходит образование магнийаммонийфосфата. Перемешивание растворов также происходит при помощи мешалки 10. Раствор с магнийаммонийфосфатом поступает в узел обезвоживания осадка, на фильтр-пресс 12, где осадок обезвоживается, а фильтрат направляется на заводские очистные сооружения. Магнийаммонийфосфат может быть использован в качестве готового товарного продукта, а именно удобрения.

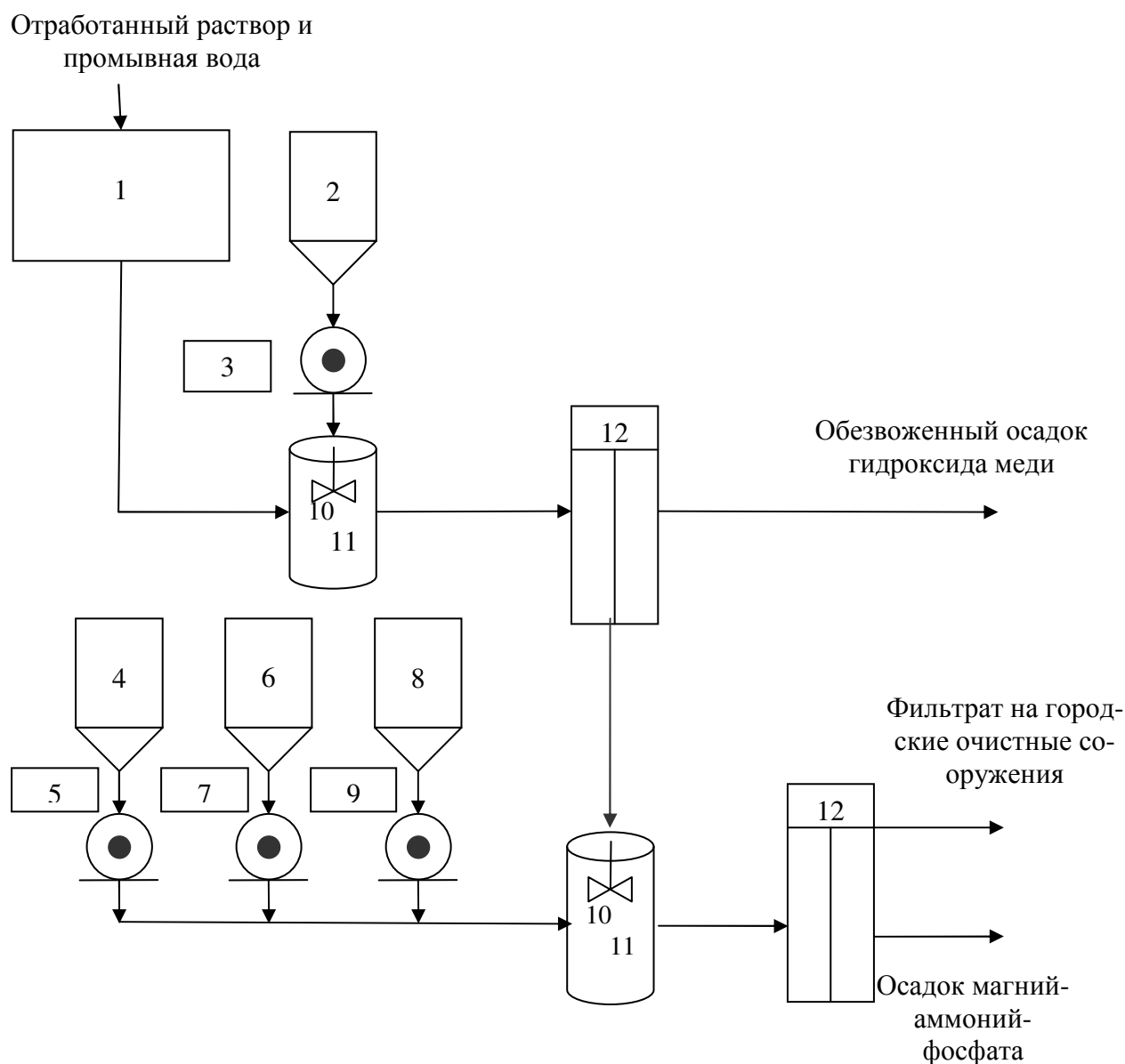


Рисунок 4 – Технологическая схема обезвреживания отработанных растворов, содержащих ионы меди и аммиака: 1– камера усреднения; 2, 4, 6, 8 – емкости для приготовления реагентов; 3, 5, 7, 9 – дозирующие насосы; 10 – мешалки; 11 – реакторы; 12 – узлы обезвреживания осадка (фильтр-прессы)

Предлагаемый метод очистки отработанных медно-аммиачных растворов травления от ионов меди и аммиака обеспечивает достижение остаточной концентрации аммонийного азота до норм, равных ПДК, и поэтому является перспективным.

Данный метод позволяет также использовать не только специально приготовленные растворы, содержащие фосфат ионы, но и отработанные растворы фосфатирования и обезжиривания на оборудовании, которое имеется на очистных сооружениях.

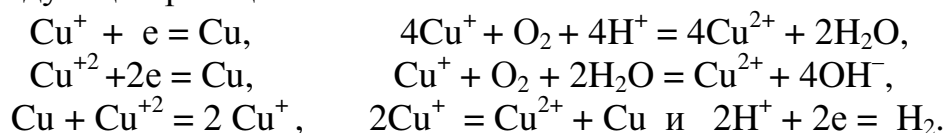
В пятой главе представлены результаты расчета предотвращенного экологического ущерба от сбросов ионов аммония и меди в реку Суру, исходя из величины показателя удельного экологического ущерба, наносимого загрязне-

нием по конкретному виду, величина которого составит по меди 440770 руб. и по азоту аммонийному 1930 руб. на каждую тонну раствора.

В приложении приведены технологическая инструкция по утилизации медно-аммиачного раствора травления реагентным методом, акт промышленного испытания и акт внедрения.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. При разработке электрохимического метода удаления ионов меди из медно-аммиачного раствора травления установлено, что при комнатной температуре и увеличении плотности катодного тока от 0,23 до 0,58 А/дм² катодный выход по току металла возрастает с 34 до 72 %. Увеличение концентрации сульфата меди в данном растворе в 4 раза или перемешивание раствора при плотности тока 0,48 А/дм² приводит к снижению катодного выхода по току с 65 до -133 % (выход по току имеет отрицательное значение, так как происходит растворение медного катода). При повышении температуры электролита от 2 до 25 °С и плотности катодного тока 0,23 А/дм² катодный выход по току меди снижается с 80 до 34 %. Это обусловлено протеканием на катоде и в объеме раствора следующих реакций



2. Теоретически получено новое уравнение зависимости катодного выхода по току от плотности тока, температуры и концентрации ионов меди в растворе:

$$1 - \text{ВТ} = \frac{2Fk_0 e^{-W/RT} [\text{Cu}^{2+}]^n}{i_k}, \text{ которое подтверждено экспериментально.}$$

Данное уравнение позволяет определять энергию активации химической реакции растворения меди $\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} = 2\text{Cu}^+$.

3. При разработке реагентного метода утилизации медно-аммиачного раствора травления теоретически получено уравнение для определения оптимальной величины рН, при которой наблюдается максимальное удаление ионов меди из раствора:

$$c = \frac{63,55 \cdot 10^3 \text{ПР}[\text{H}^+]^2}{K_{\text{в}}^2} + \frac{63,55 \cdot 10^3 \text{ПР}[\text{H}^+]^2 (K_{1\text{с}_{06}})^4}{K_{\text{в}}^2 K([\text{H}^+] + K_1)^4},$$

которое подтверждено экспериментально.

4. Экспериментально установлено, что удаление ионов меди из раствора, содержащего аммиак, в виде гидроксида можно проводить в слабощелочной (рН = 6,5) или сильнощелочной области (рН > 12). Это качественно согласуется с приведенным в п. 3 уравнением.

5. При разработке реагентного метода очистки медно-аммиачного раствора травления от аммиака теоретически обоснована и экспериментально подтверждена область значений рН (более 8), при которых образуется малорастворимое соединение – магнийаммонийфосфат.

6. Установлено, что содержание ионов меди в фильтрате после удаления осадка гидроксида меди и магнийаммонийфосфата методом фильтрования не превышает 0,05 мг/л, а азота аммонийного – 1 мг/л.

7. Разработана технология утилизации концентрированных медно-аммиачных растворов травления, состоящая из двух стадий. На первой стадии из раствора удаляется большая часть (до 95 %) ионов меди, на второй стадии удаляется аммиак и оставшиеся ионы меди. Эффективность очистки растворов от ионов меди и аммония составляет 99,7–99,8 %.

8. Предложенная технология позволяет получать товарные продукты: гидроксид меди, используемый в качестве сырья при производстве меди, и магнийаммонийфосфат, который может применяться в готовом виде как удобрение.

9. Расчет предотвращенного экологического ущерба от сбросов сточных вод, содержащих ионы меди и аммония, в реку Суру составит 442700 руб. на каждую тонну сточных вод.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК

1. Зуева, Т.В. Очистка сточных вод гальванических цехов от аммонийного азота [Текст] / Ю.П. Перельгин, Т.В. Зуева, О.В. Зорькина // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2006. – Т. XIV. – № 2. – С. 19–21.

2. Зуева, Т.В. Технология утилизации концентрированных растворов, содержащих ионы цинка, кадмия или меди и аммония [Текст] / Ю.П. Перельгин, А.А. Флягин, Т.В. Зуева [и др.] // Водоочистка. – 2010. – № 6. – С. 62–65.

3. Зуева, Т.В. Расчет оптимального значения рН осаждения ионов меди в виде гидроксидов при утилизации отработанных медно-аммиачных растворов травления печатных плат [Текст] / Ю.П. Перельгин, Т.В. Зуева // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2012. – Т. XX. – № 2. – С. 50–52.

4. Зуева, Т.В. Реагентная технология утилизации медно-аммиачного раствора травления печатных плат [Текст] / Ю.П. Перельгин, Т.В. Зуева, О.В. Зорькина // Водоочистка. – 2013. – № 5. – С. 63–67.

Публикации в других изданиях

5. Зуева, Т.В. Очистка сточных вод от аммонийного азота [Текст] / Ю.П. Перельгин, Т.В. Зуева // Прогрессивная технология и вопросы экологии в гальванотехнике и производстве печатных плат: Сборник статей Всероссийской научно-практической конференции. – Пенза: ПДНТП, 2004. – С. 72–73.

6. Зуева, Т.В. Очистка сточных вод от аммонийного азота [Текст] / Ю.П. Перельгин, Т.В. Зуева // Защитные покрытия в машиностроении и приборостроении: Сборник статей II Всероссийской научно-практической конференции. – Пенза, 2005. – С. 17–20.

7. Зуева, Т.В. Обезвреживание сточных вод промышленных предприятий от аммиака [Текст] / Ю.П. Перельгин, Т.В. Зуева. – Деп. в ВИНТИ, № 701–В, 2005. – С. 9–18.

8. Зуева, Т.В. Очистка сточных вод гальванических производств и отработанных электролитов от ионов аммония [Текст] / Ю.П. Перелыгин, Т.В. Зуева, О.В. Зорькина // Экономика природопользования и природоохраны: Сборник статей VIII Международной научно-практической конференции. – Пенза: ПДНТП, 2005. – С. 188–190.

9. Зуева, Т.В. Новый подход к очистке сточных вод и отработанных электролитов гальванических производств [Текст] / Ю.П. Перелыгин, Т.В. Зуева, О.В. Зорькина [и др.] // Защитные покрытия в машиностроении и приборостроении: Сборник статей III Всероссийской научно-практической конференции. – Пенза, 2006. – С. 15–19.

10. Зуева, Т.В. Способ обезвреживания отработанных аммиакатных электролитов меднения, цинкования и кадмирования [Текст] / Ю.П. Перелыгин, Т.В. Зуева, О.В. Зорькина [и др.] // Глобальный научный потенциал: Сборник материалов III Международной научно-практической конференции. – Тамбов: Изд-во ТГТУ, 2007. – С. 160–161.

11. Зуева, Т.В. Технология утилизации аммиачных растворов, содержащих ионы меди [Текст] / С.Ю. Киреев, Т.В. Зуева // Экология и ресурсо- и энергосберегающие технологии на предприятиях народного хозяйства (промышленность, транспорт, сельское хозяйство): Сборник статей VIII Международной научно-практической конференции. – Пенза, 2008. – С. 98–101.

12. Зуева, Т.В. Экологический взгляд на проблему очистки сточных вод, содержащих ионы аммония и меди [Текст] / Ю.П. Перелыгин, Т.В. Зуева, В.И. Волчихин // Экологические проблемы современности: Сборник статей V Международной научно-практической конференции. – Пенза, 2009. – С. 30–34.

13. Зуева, Т.В. Реагентная технология утилизации высококонцентрированных растворов, содержащих ионы цинка, кадмия или меди и аммония [Текст] / Ю.П. Перелыгин, Т.В. Зуева, О.В. Зорькина [и др.] // Региональная архитектура и строительство. – Пенза: Изд-во ПГУАС, 2009. – № 1. – С. 87–91.

14. Зуева, Т.В. Технология утилизации медно-аммиачного раствора [Текст] / Ю.П. Перелыгин, Т.В. Зуева // Покрытие и обработка поверхности. Качество, эффективность, конкурентноспособность: Сборник тезисов докладов VI международной конференции. – М., 2009. – С. 55–56.

15. Зуева, Т.В. Реагентная технология утилизации растворов, содержащих ионы цинка, кадмия или меди и аммония [Текст] / Ю.П. Перелыгин, Т.В. Зуева, О.В. Зорькина [и др.] // Проблемы энергосбережения и экологии в промышленном и в жилищно-коммунальном комплексах: Сборник трудов X Международной научно-практической конференции. – Пенза: Изд-во ПГУАС, 2009. – С. 283–285.

16. Зуева, Т.В. Влияние плотности катодного тока на выход по току металла [Текст] / Ю.П. Перелыгин, Т.В. Зуева, Н.В. Ягниченко [и др.] // Современные технологии в машиностроении: Сборник статей XIII Международной научно-практической конференции. – Пенза, 2009. – С. 17–21.

17. Зуева, Т.В. Новый подход к очистке сточных вод и отработанных электролитов гальванических производств [Текст] / Ю.П. Перелыгин, О.В. Зорькина, О.Е. Безбородова, Т.В. Зуева [и др.] // Водоочистка, водоподготовка, водоснабжение. – 2010. – № 2. – С. 54–57.

18. Зуева, Т.В. Закономерности электроосаждения меди из аммиачно-сульфатного раствора [Текст] / Ю.П. Перелыгин, Т.В. Зуева // Защитные и специальные покрытия, обработка поверхности в машиностроении и приборостроении: Сборник статей VII Всероссийской научно-практической конференции. – Пенза: Приволжский Дом знаний, 2010. – С. 66–69.

19. Зуева, Т.В. К вопросу о равновесии между осадком гидроксида металла и раствором, содержащим лиганд [Текст] / Ю.П. Перелыгин, О.В. Зорькина, Т.В. Зуева // Альманах современной науки и образования. – 2012. – № 12 (67). – Ч. II. – С. 121–123.

20. Зуева, Т.В. Новый подход к очистке сточных вод и отработанных электролитов [Электронный ресурс] / Ю.П. Перелыгин, О.В. Зорькина, О.Е. Безбородова, Т.В. Зуева [и др.] // Мир гальваники. – Режим доступа: http://www.galvanicworld.com/articles/articles_129.html.

21. Зуева, Т.В. О зависимости катодного выхода по току металла от плотности тока [Текст] / Ю.П. Перелыгин, Т.В. Зуева, Н.В. Ягниченко [и др.] // Мир гальваники. – 2011. – № 1 (17). – С. 17–19.

22. Зуева, Т.В. Определение оптимального значения рН осаждения ионов тяжелых металлов в виде гидроксидов при обезвреживании отработанных электролитов [Текст] / Ю.П. Перелыгин, Т.В. Зуева, О.В. Зорькина [и др.] // Защитные и специальные покрытия, обработка поверхности в машиностроении и приборостроении: Сборник статей VIII Всероссийской научно-практической конференции. – Пенза: Приволжский Дом знаний, 2011. – С. 62–66.

23. Зуева, Т.В. Определение оптимального значения рН осаждения тяжелых металлов в виде гидроксидов при очистке сточных вод и отработанных электролитов [Текст] / Ю.П. Перелыгин, Т.В. Зуева, И.В. Рашевская [и др.] // Экология и ресурсо- и энергосберегающие технологии на предприятиях народного хозяйства: Сборник статей XI Международной научно-практической конференции. – Пенза: Приволжский Дом знаний, 2011. – С. 51–56.

24. Зуева, Т.В. Технология утилизации травильных растворов производства печатных плат [Текст] / Ю.П. Перелыгин, Т.В. Зуева, О.В. Зорькина // Экологическая безопасность регионов России и риск от техногенных аварий и катастроф: Сборник статей XII Международной научно-практической конференции. – Пенза: Приволжский Дом знаний, 2012. – С. 63–67.

25. Зуева, Т.В. Очистка сточных вод и отработанных электролитов гальванических производств – новый подход [Текст] / Ю.П. Перелыгин, Т.В. Зуева, О.В. Зорькина [и др.] // Экология и ресурсо- и энергосберегающие технологии на промышленных предприятиях, в строительстве, на транспорте и в сельском хозяйстве: Сборник статей XII Международной научно-практической конференции. – Пенза: Приволжский Дом знаний, 2012. – С. 40–45.

ЗУЕВА Татьяна Владимировна

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ УТИЛИЗАЦИИ
ОТРАБОТАННЫХ МЕДНО-АММИАЧНЫХ
РАСТВОРОВ ТРАВЛЕНИЯ**

Специальность 03.02.08 – экология (в химии и нефтехимии)

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Редактор Л.Ю. Горюнова
Корректор А.Ю. Тощева
Компьютерная верстка Т.А. Антиповой

Сдано в производство 21.10.14. Формат 60x84 ¹/₁₆
Бумага типогр. № 1. Печать трафаретная. Шрифт Times New Roman Cyr.
Уч.-изд л. 1,18. Усл. печ. л. 1,16. Заказ № 2498. Тираж 100

Пензенский государственный технологический университет
440039, Россия, г. Пенза, пр. Байдукова/ул. Гагарина, 1^а/11

