

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский горный университет»

На правах рукописи

КОНОНЧУК ОЛЬГА ОЛЕГОВНА



**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ
ОКСИХЛОРИДНОГО КОАГУЛЯНТА ПРИ
ПЕРЕРАБОТКЕ
МЕДНО-АММИАЧНЫХ И АЛЮМИНИЕВЫХ
ОТХОДОВ**

Специальность 05.17.01 – Технология неорганических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой
степени кандидата
технических наук

Научный
руководитель –
д.т.н., профессор
Алексеев А.И.

Санкт-Петербург – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|----|
| ВВЕДЕНИЕ | 5 |
| ГЛАВА 1 МЕДНО-АММИАЧНЫЕ И АЛЮМИНИЕВЫЕ ОТХОДЫ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ КАК СЫРЬЕ ДЛЯ СИНТЕЗА ОКСИХЛОРИДНОГО КОАГУЛЯНТА | 11 |
| 1.1 Стоки промышленных предприятий..... | 11 |
| 1.2 Методы очистки промышленных сточных вод, содержащих ионы меди | 16 |
| 1.2.1 Реагентный метод | 16 |
| 1.2.2 Ионообменный метод..... | 18 |
| 1.2.3 Электрохимические методы..... | 19 |
| 1.3 Теоретические основы технологии получения оксихлоридного коагулянта . | 20 |
| 1.4 Физико-химические свойства основных хлоридных соединений алюминия | 23 |
| 1.5 Способы получения основных хлоридов алюминия..... | 28 |
| 1.6 Применение оксихлоридного коагулянта при очистке сточных вод | 33 |
| 1.6.1 Теоретические основы и механизм процесса коагуляционной очистки воды солями алюминия..... | 34 |
| 1.6.2 Оптимизация дозы реагентов | 38 |
| 1.6.3 Перемешивание сточных вод с реагентами | 39 |
| 1.6.4 Отделение взвешенных частиц..... | 41 |
| 1.7 Выводы по первой главе..... | 41 |
| ГЛАВА 2 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЛЮМИНИЯ С МЕДНО-АММИАЧНЫМ РАСТВОРОМ | 43 |
| 2.1 Термодинамический анализ процесса взаимодействия металлического алюминия с медно-аммиачным раствором следует | 43 |
| 2.2 Анализ химических реакций с использованием диаграммы Пурбе | 46 |
| 2.3 Исследование процесса выделения тепла при взаимодействии алюминия с медно-аммиачным раствором..... | 52 |
| 2.4 Выводы по второй главе | 56 |
| ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИХЛОРИДНОГО КОАГУЛЯНТА. ИЗУЧЕНИЕ КОАГУЛЯЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ | 57 |

| | | |
|---|---|----|
| 3.1 | Материалы для проведения лабораторных экспериментов..... | 57 |
| 3.2 | Методика и методология лабораторных экспериментов..... | 57 |
| 3.2.1 | <i>Получение оксихлоридного коагулянта</i> | 57 |
| 3.2.2 | <i>Характеристика используемых материалов</i> | 58 |
| 3.2.3 | <i>Тест на флокуляцию</i> | 59 |
| 3.2.4 | <i>Исследование кинетики флокуляции</i> | 59 |
| 3.3 | Подготовка отходов к переработке | 60 |
| 3.3.1 | <i>Подготовка отработанного медно-аммиачного раствора</i> | 60 |
| 3.3.2 | <i>Подготовка алюминиевого отхода</i> | 61 |
| 3.5. | Получение оксихлоридного коагулянта (раствора) и медьсодержащего шлама | 66 |
| 3.6 | Получение товарной формы оксихлоридного коагулянта | 70 |
| 3.7 | Исследование синтезированных продуктов | 73 |
| 3.7.1 | <i>Исследование химического состава медьсодержащего шлама</i> | 73 |
| 3.7.2 | <i>Исследование кристаллической структуры оксихлоридного коагулянта</i> ... | 73 |
| 3.7.2 | <i>Термогравиметрическое исследование оксихлоридного коагулянта</i> | 75 |
| 3.7.3 | <i>Исследование химического состава оксихлоридного коагулянта</i> | 78 |
| 3.8 | Проведение экспериментов по флокуляции с применением синтезированного коагулянта..... | 79 |
| 3.8.1 | <i>Модельный раствор</i> | 79 |
| 3.8.2 | <i>Исследование флокуляционной активности</i> | 80 |
| 3.8.3 | <i>Исследование кинетики флокуляции</i> | 84 |
| 3.8.4 | <i>Исследование влияния синтезированного коагулянта на процесс флокуляции сточных вод</i> | 87 |
| 3.9 | Выводы по третьей главе | 92 |
| ГЛАВА 4 ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ПРОЦЕССА | | 93 |
| 4.1 | Принципиальная схема получения оксихлоридного коагулянта | 93 |
| 4.2 | Материальный баланс процесса..... | 94 |
| 4.3 | Технико-экономическое обоснование | 95 |
| 4.3.1 | <i>Реагентные затраты</i> | 95 |

| | | |
|---|---|-----|
| 4.3.2 | <i>Расчет производства оксихоридного коагулянта</i> | 95 |
| 4.3.3 | <i>Производственные затраты</i> | 96 |
| 4.4 | Аппаратурно-технологическая схема процесса | 99 |
| 4.5 | Выводы по четвертой главе | 101 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ | | 102 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ | | 102 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ А Акт о промышленном опробовании..... | | 114 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ Б Акт внедрения в учебный процесс | | 115 |

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Широкое применение оксихлоридного коагулянта в постоянно развивающихся новых технологиях очистки сточных вод, требует вовлечения все большего количества алюминийсодержащего сырья для его производства, в том числе за счет ресурсов вторичной металлургии – алюминийсодержащих отходов. Известно, что для производства оксихлоридного коагулянта используют минеральное сырье либо отвальные солевые шлаки. Одним из приоритетных направлений представляется сбор и переработка медно-аммиачных (отработанные растворы травления печатных плат) и алюминиевых отходов (алюминиевый лом), с получением товарных форм оксихлоридного коагулянта. В настоящее время такая технология может быть реализована на ряде машиностроительных предприятий, в ходе технологических операций которых образуются медно-аммиачные и алюминиевые отходы. Это позволит вести утилизацию отходов с получением оксихлоридного коагулянта требуемого качества, выход которого при переработке 1 т медно-аммиачных отходов составит от 3,5 до 4 т. Так же при утилизации отходов образуется медь. Выход меди при данных условиях составит 0,1 т.

Степень разработанности исследуемого направления

Значительный вклад в развитие теории и практики получения оксихлоридного коагулянта внесли отечественные ученые Савчук С.И., Рыбачук С.Я., Перевозкин Ю.Л., Фурман А.А. и др., специалисты отраслевых, академических и учебных институтов. Для производства оксихлоридного коагулянта по известной технологии предложено использование минерального сырья: нефелины, бокситы и др., либо отвальные солевые шлаки - отходы выплавки вторичного алюминия.

Основным недостатком разработанной технологии является сложность и энергоемкость процесса: при использовании минерального сырья температура реакции повышается до 110 – 160 °С, кроме того, возникает необходимость в

измельчении минерального сырья до крупности менее 120 мкм.

Ключевыми вопросами, нацеленными на решение задач, связанных с недостатками технологии являются снижение себестоимости продукта и повышение его качества, упрощение и ускорение процесса. Поставленная задача достигается использованием в качестве сырья для производства коагулянта жидких медно-аммиачных отходов производства печатных плат – отработанных растворов травления с содержанием медно-аммиачного комплекса 350-400 г/дм³, массовой концентрацией органических примесей и взвешенных частиц не более 0,5 г/дм. В качестве алюминийсодержащего компонента используют алюминиевые отходы металлообрабатывающего производства в виде алюминиевой стружки содержащей 84 - 90% γ – Al.

Цель работы

Разработка технических решений и научное обоснование получения товарных форм оксихлоридного коагулянта на основе медно-аммиачных и алюминиевых отходов, обеспечивающего эффективную очистку промышленных сточных вод.

Научная новизна работы:

1. Изучены процессы образования оксихлоридного коагулянта, полученного растворением алюминиевого отхода в медно-аммиачных растворах различных концентраций (20-40 г/л по меди) гидрохимическим методом.

2. Установлено, что образующийся в процессе переработки медно-аммиачных и алюминиевых отходов коагулянт состава $AlCl_3 \cdot 6 H_2O$, NH_4Cl , инициирует процесс флокуляции взвесей вод различного происхождения, увеличивая эффективность водоочистки.

3. Установлено, что отвержденная форма оксихлоридного коагулянта по своей эффективности, не уступает, а в ряде случаев и превосходит наиболее распространенные алюминий содержащие коагулянты в процессах очистки вод от тонкодисперсных взвесей.

4. Предложена аппаратурно-технологическая схема получения оксихлоридного коагулянта при переработке комплекса медно-аммиачных и

алюминиевых отходов.

Задачи исследований:

1. Проанализировать состав сточных вод предприятий, установить концентрацию стоков, содержащих медь.
2. Проанализировать химический состав алюминиевых отходов по содержанию основных компонентов и примесей и создать их классификацию с учетом возможности совместной комплексной переработки.
3. Дать теоретическую оценку гидрохимического метода растворения алюминиевого отхода медно-аммиачным раствором с использованием термодинамического анализа.
4. Исследовать кинетику процесса растворения алюминиевого отхода медно-аммиачным раствором и определить кинетические параметры уравнения, выражающего скорость реакции.
5. Проверить в лабораторных условиях технологию получения оксихлоридного коагулянта при переработке медно-аммиачных отходов.
6. Изучить влияние полученного в лабораторных условиях оксихлоридного коагулянта на скорость осаждения примесей сточных вод.

Основные защищаемые положения:

1. Разработанная технология утилизации медно-аммиачных и алюминиевых отходов, включающая: сбор, сортировку и дробление алюминиевого отхода, гидрохимическую обработку медно-аммиачным раствором с концентрацией 20-30 г/л по меди при температуре 291-296 К, отделение фильтрата с последующей концентрацией растворенных веществ, сушку при температуре 80 °С, измельчение в шаровой мельнице позволяет получить неорганический коагулянт состава $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, NH_4Cl .
2. Установленные физико-химические закономерности взаимодействия алюминиевых сплавов и медно-аммиачных растворов позволили сформировать новое техническое решение для очистки промышленных стоков предприятий производящих печатные платы, с получением товарных форм многофункционального коагулянта на основе алюминия, которое позволяет

повысить комплексность использования сырья и снизить затраты на сброс сточных вод.

Теоретическая и практическая значимость:

1. Результаты диссертационных исследований могут быть использованы в учебных дисциплинах: «Основные процессы химической технологии», «Физико-химические основы химических технологий», «Кинетика гетерогенных процессов», «Термодинамика» при подготовке студентов по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология» по специальности «Химическая технология неорганических веществ».

2. Полученные результаты позволяют сформулировать задачи научно-исследовательских работ и опытно-промышленных работ в области теории и практики получения оксихлоридного коагулянта на основе медно-аммиачных и алюминиевых отходов.

Методология и методы исследований

В ходе работы проведены теоретические и экспериментальные исследования, включая термодинамический и кинетический анализ процесса взаимодействия алюминия с медно-аммиачным раствором. Исследование медно-аммиачных отходов, используемых в качестве сырья для получения коагулянта, а так же технологических продуктов выполнялось с применением аналитических методик и высокотехнологичных методов»: масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, ионной хроматографии, инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье. Исследования проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет (г. Санкт-Петербург, Россия) и Institut für Technische Chemie TU Bergakademie Freiberg (г. Фрайберг, Германия): масс-спектрометр OPTIMA 4300 DV, ионный хроматограф ICS-3000, ИК-Фурье спектрометр Nicolet iS50 FT-IR (TGA-IR-Modul).

Достоверность и обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций доказываются с позиций термодинамической теории гидрохимических процессов и кинетического анализа процесса. В работе

применены методы физико-химического анализа с использованием высокотехнологичного оборудования, проведен анализ теоретических и экспериментальных данных. Разработанная технология соответствует современным тенденциям развития в области получения неорганических коагулянтов. В работе использованы методы физико-химического анализа с применением высокотехнологичного оборудования, проведен анализ экспериментальных и теоретических данных. Разработанная технология соответствует современным тенденциям в области производства неорганических коагулянтов на основе алюминия.

Апробация работы

Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на Всероссийских и международных научных конференциях: X Международный форум-конкурс молодых ученых «Проблемы недропользования» Санкт-Петербургский горный университет, г. Санкт-Петербург, 22-24 апреля 2015; II Международная научно-практическая конференция «Проблемы и достижения в науке и технике» Инновационный центр развития образования и науки, г. Омск, 07 мая 2015; XX Международный научный симпозиум имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр» Томский политехнический университет, г. Томск 04-08 апреля 2016; XXIII Международная конференция студентов, аспирантов, молодых ученых «Ломоносов», Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва, 11-15 апреля 2016; 67-th Berg- und Hüttenmännischer Tag 2016, TU Bergakademie Freiberg, г. Фрайберг (Германия), 10 июня 2016; III Всероссийская научно-техническая конференция с участием молодых ученых «Инновационные материалы в технологии и дизайне», Санкт-Петербургский государственный институт кино и телевидения, г. Санкт-Петербург, 23-24 марта 2017; XXIV Международная конференция студентов, аспирантов, молодых ученых «Ломоносов», Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва, 10-14 апреля 2017; III Круглый стол «Высокие технологии: потенциал и перспективы», Центр инновационного развития Санкт-

Санкт-Петербургского государственного экономического университета, г. Санкт-Петербург, 14 ноября 2017.

Публикации

Основные положения диссертации опубликованы в 17 печатных работах, в том числе 2 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК Министерства науки и высшего образования России, 1 в журналах, индексируемых Scopus.

Объем и структура работы:

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, и библиографического списка, включающего 109 наименований и двух приложений. Работа изложена на 115 страницах машинописного текста, содержит 16 таблиц и 43 рисунка.

Личный вклад автора заключается в определении целей и задач исследования, выборе и обосновании направления исследований по данным анализа патентной и научно-технической литературы, методической и теоретической проработке выбранного направления исследований, проведении экспериментальных исследований, обработке результатов лабораторных исследований и анализе полученных данных, разработке технических решений получения коагулянта на основе медно-аммиачных и алюминиевых отходов, апробации полученных результатов и их подготовке к публикации.

ГЛАВА 1 МЕДНО-АММИАЧНЫЕ И АЛЮМИНИЕВЫЕ ОТХОДЫ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ КАК СЫРЬЕ ДЛЯ СИНТЕЗА ОКСИХЛОРИДНОГО КОАГУЛЯНТА

1.1 Стоки промышленных предприятий

Индустрия 4.0, беспилотное вождение, быстрая связь (5G) в настоящее время на устах у всех, когда речь заходит о будущих ключевых технологиях и IT-приложениях. Однако, такие разработки невозможны без высокопроизводительных печатных плат (ПП). Поэтому неудивительно, что мировое производство ПП устойчиво растет в течение многих лет (2017-2018: +6 %). Ожидается, что к 2024 году объем мирового рынка возрастет с 64,6 млрд. долларов США (2018 год) до 76,9 млрд. долларов США (темпы роста: +3,1% в год)[1].

Сточные воды производства ПП содержат в своем составе кислоты, щелочи и соли тяжелых металлов. Стоки образуются при проведении технологических операций: химической, электрохимической, а также механической обработки металлов и их сплавов. Производства ПП являются токсичными для окружающей среды [99, 104]. Наиболее опасным фактором является попадание тяжелых металлов в сточные воды и отвалы. При попадании в организм тяжелые металлы могут вызывать у человека заболевания сердца, печени, кровеносных сосудов, центральной нервной системы. Ионы тяжелых металлов обладают мутагенным, канцерогенным и тератогенным действием, а так же способны к кумуляции [14, 63, 68, 69]. Попадание тяжелых металлов в составе сточных вод в природную среду приводит к нарушению геоэкологического баланса. В связи с этим ключевым вопросом очистки стоков является разработка технологии эффективной очистки сточных вод от тяжелых металлов с постадийным выделением и получением товарных форм ценных компонентов [24, 25, 28, 35, 106].

Восстановление ценных компонентов, т.е. извлечение неорганического коагулянта и медьсодержащего шлама, является необходимым условием

эффективной переработки отработанных медно-аммиачных растворов. Анализ литературных данных позволил сделать выводы о возможности использования медьсодержащего шлама в качестве сырья для производства катодной меди. Это позволит повторно использовать ресурсы и сохранить геоэкологический баланс территорий.

Большинство ПП производится с использованием так называемого процесса печати. До 70% применяемой меди удаляется травлением (аммиачный раствор CuCl_2). Примерно 1,5...3,5 литра травильного раствора на 1 м^2 ПП требуется для этого этапа производства. Ежегодно во всем мире образуется более 1 млрд. м^3 экологически опасных щелочных травильных растворов с содержанием меди 60-80 г/л.[23, 24] Во время травления концентрация ионов меди (II) уменьшается за счет элементарной меди. Как только концентрация ионов меди (II) становится слишком низкой для эффективного травления, происходит замена травильного раствора.

Отработанный раствор травления ПП сначала нейтрализуется, фильтруется, а затем подается в систему водоочистки. Твердая фаза должна осаждаться из-за повышенного содержания тяжелых металлов, особенно меди. Для предотвращения вредного воздействия остаточных материалов на окружающую среду необходима эффективная очистка сточных вод и экологически чистая утилизация. В связи с высоким содержанием меди в растворе, извлечение меди является желательным с экономической точки зрения.

Предыдущие процессы работают экстрактивно или электролитически [23, 25, 26, 27]. Электролиз требует предварительного удаления хлорид ионов для предотвращения выброса хлора в ходе процесса. При извлечении меди из отработанных растворов используются органические экстракторы, такие как фенилалкилкетоны. Они селективно извлекают ионы меди, но не извлекают хлорид ионы из травильного раствора. После экстракции, путем снижения рН ($\text{pH} < 4$), медьсодержащий раствор может быть восстановлен электролитически [13].

Размеры инвестиций необходимых на строительство очистных сооружений

на действующих производствах ПП могут быть приравнены к капитальным затратам. Данная ситуация объясняется высокой стоимостью оборудования, сложностью технологических процессов очистки сточных вод, а также затратами на создание автоматизированных систем управления и регулирования технологических процессов.

Сточные воды, образующиеся в процессе производства ПП на участке изготовления печатных плат (ИПП) и гальваническом участке (ГУ) «АО «Северный Рейд», весьма разнообразны и представляют широкую гамму соединений. Среди них представлены все классы неорганических соединений и многие органические.

Поступающие на очистные сооружения сточные воды цехов подразделяются на следующие основные потоки:

- цианосодержащие сточные воды участка ГУ;
- хромсодержащие сточные воды участка ГУ;
- кислотнo-щелочные сточные воды участка ГУ;
- кислотнo-щелочные сточные воды участка ИПП.

Несмотря на интегрированный процесс управления производством ПП, в ходе технологических операций образуется большое количество отработанных растворов, которые должны быть выведены из технологического процесса.

Щелочные медно-аммиачные растворы травления, широко применяются в технологии изготовления ПП. Емкость промышленного медно-аммиачного раствора по меди составляет 60-80 г/л, то есть при достижении данных концентраций раствор является отработанным. Таким образом, в сточных водах производства ПП содержится значительное количество растворенной меди. [25].

В настоящее время на АО «Северный рейд» для утилизации отработанного медно-аммиачного раствора применяется способ разбавления водой до предельно-допустимых концентраций. Способ требует использования больших объемов воды, так как для разбавления одного литра отработанного медно-аммиачного раствора до достижения ПДК=0,005 мг/л по меди необходимо 40000 литров воды.

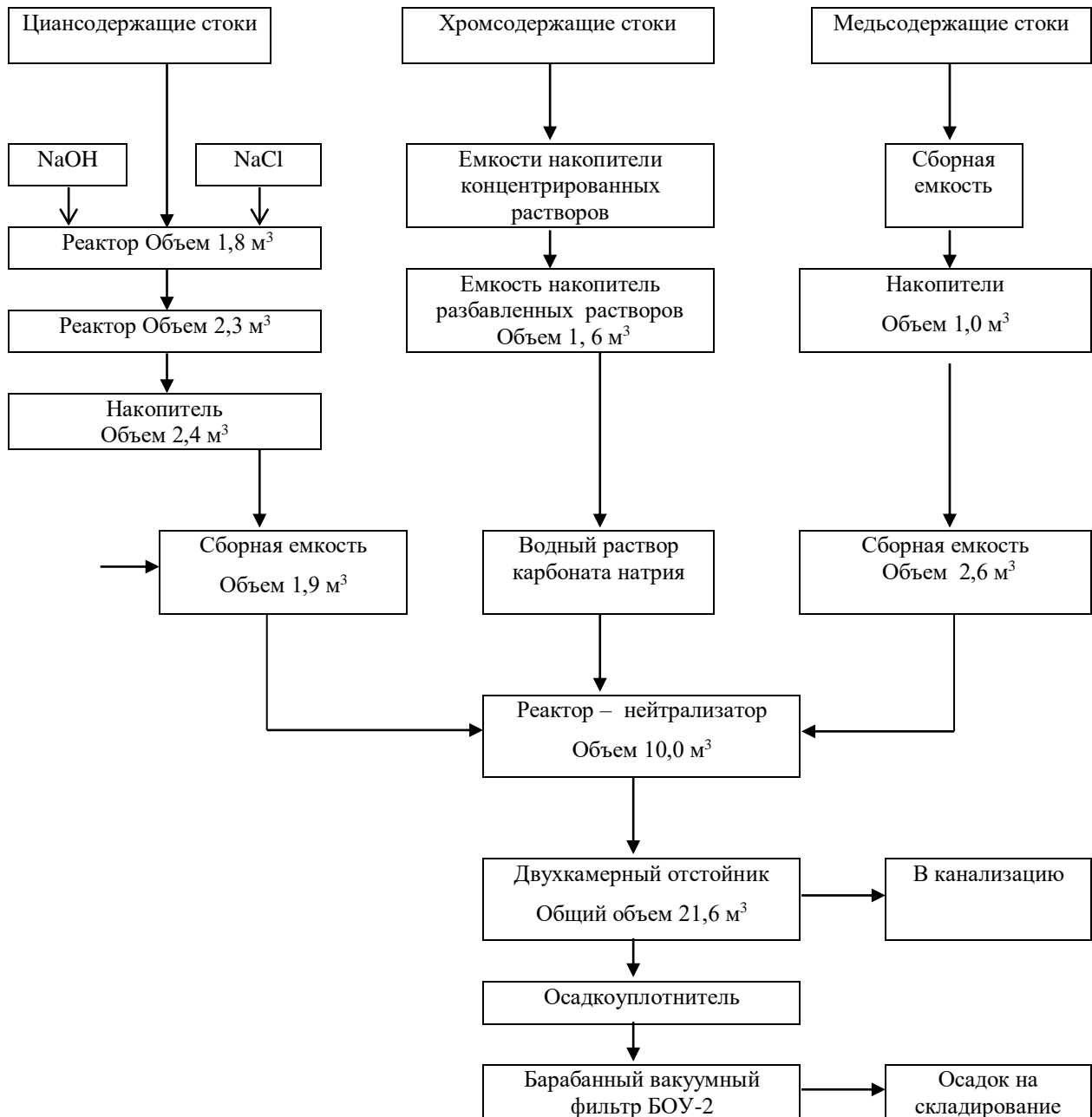


Рисунок 1.1 – Блок-схема очистки сточных вод «АО «Северный рейд»

На рисунке 1.1 представлена общая схема станции нейтрализации сточных вод АО «Северный Рейд», в том числе отработанных технологических медно-аммиачных растворов, подлежащих выводу из технологического цикла. Отработанный раствор травления печатных плат поступает на станцию нейтрализации, затем на канализационно-очистные сооружения.

Таблица 1.1 – Состав сточных вод по основным компонентам

| Элемент | Концентрация элемента в пробе, мг/л | |
|----------|--------------------------------------|----------------------------------|
| | Отработанный медно-аммиачный раствор | Сток в канализацию после очистки |
| Алюминий | 250,00 | 2,30 |
| Барий | 0,12 | - |
| Бериллий | $3,21 \cdot 10^{-3}$ | $1,70 \cdot 10^{-3}$ |
| Бор | 0,79 | 0,57 |
| Железо | 430,00 | 20,70 |
| Иод | $2,07 \cdot 10^{-2}$ | $0,12 \cdot 10^{-2}$ |
| Кадмий | 0,21 | - |
| Калий | $303,00 \cdot 10^3$ | $0,14 \cdot 10^3$ |
| Кальций | 302,00 | 31,20 |
| Кобальт | $7,42 \cdot 10^{-3}$ | - |
| Кремний | 62,10 | 0,86 |
| Литий | $2,29 \cdot 10^{-2}$ | $1,40 \cdot 10^{-2}$ |
| Магний | 41,00 | 3,96 |
| Медь | $119,00 \cdot 10^3$ | 7,14 |
| Натрий | $185,00 \cdot 10^3$ | 54,2 |
| Никель | 100,00 | 1,70 |
| Олово | 180,00 | 0,15 |
| Палладий | $8,00 \cdot 10^{-3}$ | $1,18 \cdot 10^{-3}$ |
| Свинец | 660 | 0,26 |
| Сера | $6,3 \cdot 10^3$ | 35,2 |
| Серебро | $1,81 \cdot 10^{-4}$ | - |
| Титан | 0,65 | 0,23 |
| Фосфор | $33,30 \cdot 10^3$ | $1,54 \cdot 10^{-3}$ |
| Хром | 1,76 | - |
| Цинк | 23,50 | - |

В таблице 1.1 представлен состав сточных вод «АО «Северный Рейд» по основным компонентам, поступающих на станцию нейтрализации. После чего

твердая фаза очищенных стоков отправляется на площадку хранения токсичных отходов, очищенная вода – в рыбохозяйственные водоемы. Данные меры не являются эффективными с технологической точки зрения, ведь, как показывает передовая производственная практика, стоки большинства отечественных производств печатных плат имеют превышения норм ПДК. Постепенное извлечение ценных компонентов, а именно получение эффективного коагулянта и медьсодержащего шлама, является предпосылкой для эффективной утилизации отработанных медно-аммиачных растворов.

Анализ литературных данных позволил сделать вывод о возможности использования медьсодержащего шлама в качестве сырья для получения катодной меди. Это позволит повторно использовать ресурсы и сохранить геоэкологический баланс территорий.

1.2 Методы очистки промышленных сточных вод, содержащих ионы меди

1.2.1 Реагентный метод

Суть реагентного удаления токсичных веществ из сточных вод состоит в превращении соединений тяжелых металлов, путем добавления различных реагентов, в нерастворимые формы с последующим выделением осадков (рисунок 1.2). Щелочные агенты, чаще всего используемые для этой цели: гидрокарбонаты, гидроксиды. Применение сульфидов обеспечивает более глубокую очистку сточных вод [86, 88].

Реагентное удаление меди из сточных вод можно выразить химической реакцией:



Гидроксид меди осаждается из щелочного медно-аммиачного раствора каустической содой. Основной недостаток этого метода – высокая стоимость щелочи, применяемой в качестве реагента, а также значительные потери аммиака. Вместо щелочи допустимо применять гидроксид кальция или гидроксид магния.

Процесс осаждения гидроксида меди изучен достаточно хорошо и установлено, что медь и аммиак могут быть выделены из отработанного раствора при конечном значении $pH=11,0-11,5$. Такая же степень выделения меди из раствора может быть достигнута при концентрации гидроксида кальция в растворе 250-260 г/л.

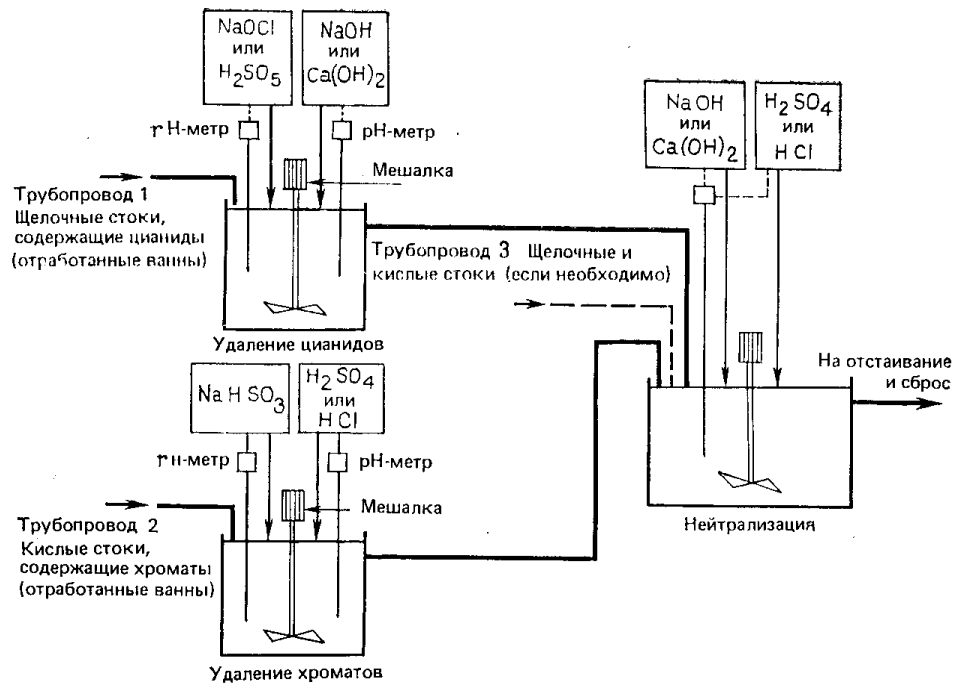


Схема процесса обезвреживания стока в обычной незамкнутой системе с непрерывным автоматическим управлением

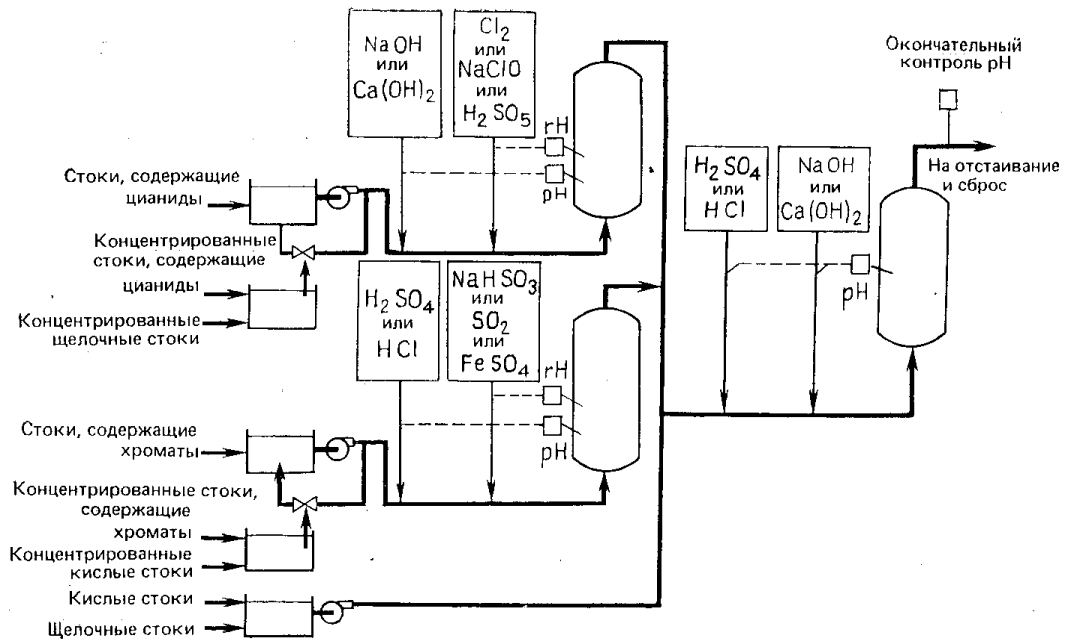


Схема процесса обезвреживания стоков в незамкнутой системе, включающей установку «Турбактор», с непрерывным автоматическим управлением

Рисунок 1.2 – Схема очистки промышленных стоков с применением реагентного метода

Оптимальными условиями для выделения меди из отработанных растворов являются: рН раствора = 11,0-11,5, температура раствора 18-23 °С, интенсивное перемешивание. В производстве сложных удобрений могут использоваться осадки содержащие гидроксиды меди и кальция. При использовании щелочно-содержащих реагентов [NaOH, Ca(OH)₂] образуются гидроксиды и другие нерастворимые соединения меди, которые осаждаются в отстойниках. Осветление воды по эксплуатационным данным достигает 99,5-99,8%.

Основной недостаток реагентного метода: является необходимость дальнейшей обработки. Крайне низкая скорость осаждения сыпучих хлопьев гидроксида меди делает процесс осаждения недостаточным способом фазового разделения. Осадок, содержащий 99,9% влаги, очень плохо конденсируется как в естественных условиях, так и при использовании вакуумных фильтров. Недостаточно также фильтрации на металлических фильтрах с применением кварцевого песка, глины или дробленого антрацита.

1.2.2 Ионообменный метод

Технология ионного обмена в очистке сточных вод требует наличия ряда фильтров: механических, сорбционных, катионных, анионных слабоосновных, анионных сильноосновных [20, 23, 66].

Технологии ионного обмена имеют ряд существенных недостатков:

- перед нанесением на фильтры требуется специальная подготовка, включая удаление органических загрязнений (ХПК < 10 мг/л), взвешенных частиц (< 5 мг/л) и ионов железа (< 0,05 мг/л) из воды и снижение общей жесткости воды до 1,0 мг/экв/л, иначе возможно необратимое отравление слоя ионов обмена;
- на процесс существенно влияет кислотность окружающей среды;
- расчет нагрузки ионообменного фильтра основан на постоянном количестве и качестве сточных вод;
- только разбавленные растворы с содержанием соли менее 500 мг/л могут быть

подвергнуты ионообменной обработке;

- высокий расход реагентов для регенерации ионообменных смол.

Кроме того, ионный обмен может привести к проникновению загрязняющих веществ в растворы смолы. Для того чтобы в полной мере использовать технологии ионообмена, необходимо повысить их экономическую и экологическую эффективность.

Использование ионообменных фильтров для извлечения ионов меди из сточных вод встречается очень редко, так как затраты на селективное извлечение меди из рассолов высоки, катионная нагрузка задерживает ряд других примесей, приводя к значительному сокращению фильтрационного цикла ионообменного оборудования.

1.2.3 Электрохимические методы

Электрохимические процессы, используемые в промышленности для очистки воды, включают извлечение металлов (электролиз), электрокоагуляцию и гальваническую коагуляцию катодами [23, 41, 45, 59, 93].

Эффективность очистки сточных вод от металлов зависит от конструкции устройства, материала катода, концентрации растворов сточных вод, кислотности окружающей среды, электротехнических параметров (плотности тока на катоде). Процедура имеет смысл применять только к высококонцентрированным растворам, поскольку при уменьшении концентрации ионов металлов концентрация поляризации катода возрастает, начинается водный электролиз и, соответственно, резко падает токовый выход металла.

Процесс электрокоагуляции происходит при прохождении через раствор электролита постоянного тока с применением растворимых электродов из стали или алюминия. В то же время электролиз, электрофорез, электрофорез, различные окислительно-восстановительные реакции происходят, процесс сопровождается изменением кислотности окружающей среды, образованием рабочего объема

газов, гидроксидов металлов и т.д. [20, 59].

Процесс гальванической коагуляции основан на работе короткозамкнутого купола гальванического покрытия. Принцип работы устройства основан на использовании железного и медного скрапа или железного скрапа и графита. Во время вращения барабана переменный контакт обеспечивается газообразной (воздух или кислород), твердой или жидкой (раствор) фазами в пленочном слое. Затем контактный пар железа и углерода разрушается, создавая условия для быстрого окисления от двухвалентного железа до трехвалентного железа.

Сравнительный анализ качества воды после химической (реагентной) и гальванической коагуляции показывает существенные преимущества последней: меньшее остаточное содержание солей тяжелых металлов, органических веществ, общая жесткость ниже. Ионы меди удаляются из сточных вод при использовании гальванической коагуляции 97 - 99%.

1.3 Теоретические основы технологии получения оксихлоридного коагулянта

Первые сообщения о применении гидроксохлорида алюминия (ГОХА, полиалюминийхлорид) в качестве коагулянта относятся к 1933 г., когда фирма Бомонти и К° ЛТД запатентовала в США способ очистки сахарного раствора путем флокуляции загрязнений при рН 4,7-5,2 [1].

Впервые в РФ Э.А. Левицким в 1958 г. на Пикалевском глиноземном комбинате в лабораторном масштабе был отработан и предложен способ получения гидроксохлорида алюминия с использованием гидроксида алюминия, осажденного быстрой карбонизацией на холоду алюминатного раствора глиноземного производства с последующей промывкой осадка и растворением его в соляной кислоте при нагревании [2,3].

Последующие исследования Запольского А.К. и Баран А.А [4] исследовали возможность использования в качестве исходного алюминийсодержащего сырья для получения оксихлорида алюминия свежесожденного гидроксида алюминия

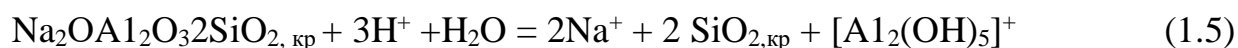
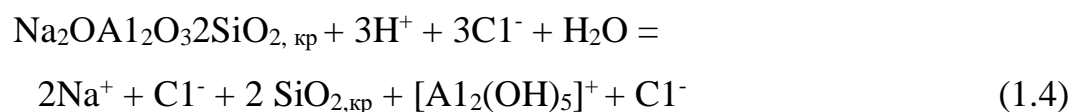
$Al(OH)_3$, полученный при обработке обескремненного алюминатного раствора глиноземного производства газами известковых обжиговых печей/ содержащими CO_2 .

Выполненные исследования Запольского А.К. и Баран А.А показали что использование промежуточного гидроксида алюминия глиноземного производства получаемый в условиях промышленного производства, не пригоден для получения гидроксохлорида алюминия из-за пониженной активности и возможных процессов старения, кристаллизации и агрегации частиц гидроксида алюминия, отрицательно влияющих на его растворимость.

По мнению Запольского А.К. и Баран А.А наиболее реальной технологической схемой получения оксихлорита алюминия является обработка нефелинового концентрата соляной кислотой в соответствии с химической реакцией:



однако в настоящий момент этот процесс исследован только в лабораторном масштабе и изучен не в полной мере.



Выполненный анализ показывает, что наиболее важной в научном плане задачей при разработке технологии получения оксихлорида алюминия является обоснованный выбор исходного алюминийсодержащего соединения.

Алюминиевые сплавы и соответственно алюминиевые отходы представляют собой целую гамму металлических сплавов алюминия с включением элементов: магния, меди, кремнезема, цинка, железа. Анализ алюминиевых отходов $Al - Si - Zn - Fe$ показывает, что в зависимости от содержания того или иного металла процесс растворения алюминиевого отхода следует рассматривать как результат электрохимического взаимодействия металла с раствором.

Поверхность алюминиевых сплавов (отходов) неоднородна, поэтому ионизация атомов Al, Si, Fe сосредотачивается на отдельных небольших участках алюминиевого сплава и определяется локальной электрохимической парой элементов (например Al, Zn).

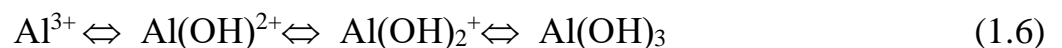
Кристаллическую структуру алюминиевые сплавы следует рассматривать как равномерное распределение элементов в кристаллической решетке. Однако с точки зрения химической активности поверхность алюминиевых сплавов представляют собой локальные гальванические элементы, которые возникают при их контакте с водой и щелочными растворами.

В этом случае возникает электрохимический потенциал, значение которого и определяет растворение алюминиевого сплава (отхода).

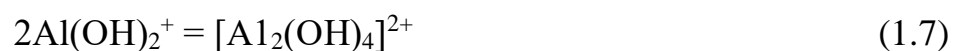
Например, если в алюминиевом отходе содержится (железо) и медь, то возможно образование различных локальных гальванических элементов (– алюминий (раствор) медь +). (– железо (раствор) медь +).

В этом случае элементы алюминия и железа становятся ионами, а затем переходят в раствор вследствие того, что они отбирают у меди свободные электроны.

Суть известных способов получения основных хлоридов алюминия сводится к процессу гидролиза:



Дальнейшее взаимодействие продуктов гидролиза между собой приводит к образованию полимерных гидроксо соединений, например :



образовавшиеся соединения гидролизуются:



Выявлено несколько десятков продуктов гидролиза хлорида алюминия. Тем не менее, следующие соединения фактически выделены в твердой форме из растворимых основных солей: $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$, $\text{Al}_3(\text{OH})_8\text{Cl}$ и $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}\text{Cl}_7$.

Поскольку в основе производства гидроксида алюминия лежат амфотерные свойства гидроксида алюминия, в ряде исследований «предлагается

получение основных хлоридов путем растворения оксида алюминия или гидроксида алюминия в соляной кислоте или хлориде алюминия.

Особое внимание уделяется технологиям использования глиноземсодержащего сырья, всесторонне рассматривается качество алюминийсодержащего сырья. Значительное количество исследовательских проектов посвящено изучению свойств гидроксидов алюминия. Установлено, что только что осажденный гидроксид алюминия, получаемый, например, при взаимодействии алюмината натрия» и хлорида алюминия или при быстрой карбонизации раствора алюмината натрия при низких температурах, особенно интенсивно растворяется соляной кислотой.

1.4 Физико-химические свойства основных хлоридных соединений алюминия

Хлорид алюминия $AlCl_3$ представляет собой белый кристаллический порошок плотностью 2470 кг/м^3 , кристаллизованный в виде бесцветных псевдогексагональных пластин. Зависимость растворимости хлористого алюминия в воде от температуры показана на рисунке 1.3.

Гексагидрат плотностью 2400 кг/м^3 кристаллизуется из водного раствора. При взаимодействии с влажностью воздуха хлорид алюминия гидролизуеться:



При «нагревании водных растворов в результате гидролиза алюминия образуется гидроксохлорид $Al_2(OH)_3Cl_3$. При электролизе водных хлоридных растворов алюминия гидроксохлорид получает гидроксохлориды $Al(OH)_2Cl$ и $Al_2(OH)_5Cl$. В водных растворах соляной кислоты растворимость хлорида алюминия значительно снижается (рисунок 1.4).

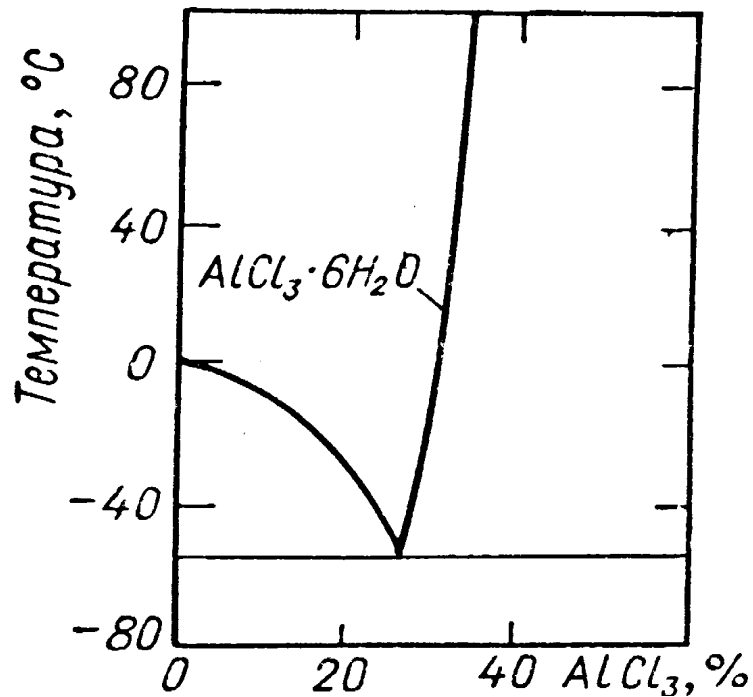


Рисунок 1.3 – Диаграмма состояния системы хлорид алюминия – вода

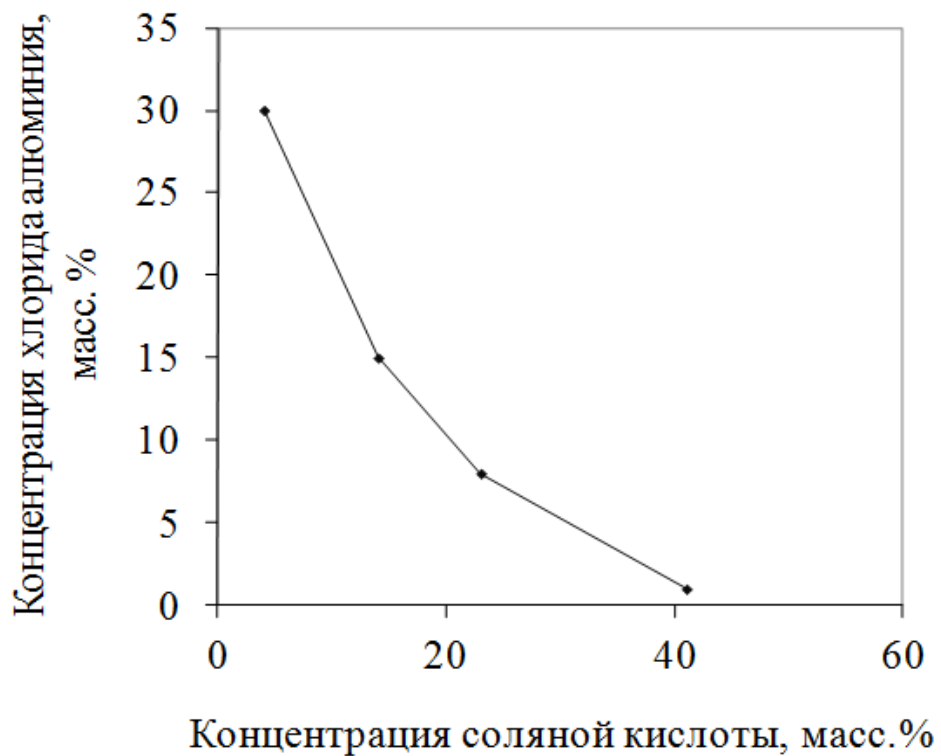


Рисунок 1.4 – Растворимость хлорида алюминия в соляной кислоте

При обработке алюминия соляной кислотой, которая поглощается в недостаточном количестве для ее полного растворения, в точке кипения образуется пентагидрохлорид $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$. Его можно выделить из раствора

путем добавления хлорида натрия. Этот продукт также может быть получен путем переработки активного гидроксида алюминия, который образуется путем карбонизации растворов алюмината соляной кислотой в недостаточном количестве.

Пентагидроксид алюминия хлорид алюминия может быть получен в виде стеклянных пластин или гранулированного порошка с насыпной массой около 1000 кг/м³. Легко растворяется в воде. Медленное добавление щелочи в водный раствор хлорида алюминия приводит к образованию дигидрохлорида $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ » [54]. Некоторые физико-химические свойства растворов 1М хлорида и гидроксида алюминия приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Свойства водных растворов хлорида и гидрохлоридов алюминия

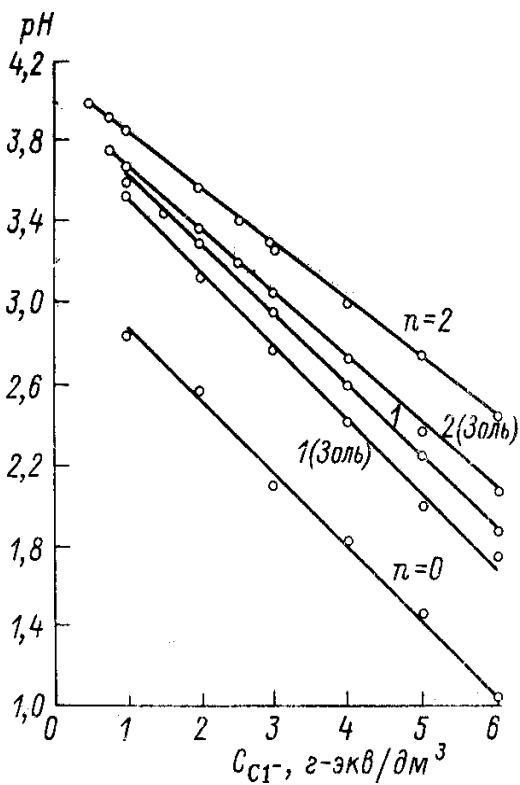
| Соединения | Концентрация, г/л | | Плотность, кг/м ³ | | Вязкость, $\eta \cdot 10^{-3}$, Па·с | | Удельная электропроводность, Ом ⁻¹ ; см ⁻¹ | | рН |
|-------------------------------------|-------------------|----------|------------------------------|-------------------|---------------------------------------|-------------------|--|-------------------|-------|
| | Соли | Алюминия | 25 ⁰ С | 75 ⁰ С | 25 ⁰ С | 75 ⁰ С | 25 ⁰ С | 75 ⁰ С | |
| AlCl_3 | 133,5 | 27 | 1108 | 1088 | 2,08 | 0,786 | 1,09 | 2,12 | 2,63 |
| | 405 | 81 | 1315 | 1295 | 26,13 | 5,47 | 0,45 | 1,51 | 0,38 |
| $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$ | 115 | 27 | 1088 | 1066 | 1,66 | 0,63 | 0,95 | 1,97 | 3,4 |
| | 345 | 81 | 1266 | 1245 | 8,65 | 2,56 | 0,92 | 2,25 | 2,51 |
| $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ | 96,5 | 27 | 1063 | 1039 | 1,27 | 0,507 | 0,53 | 1,11 | 30,76 |
| | 289,5 | 81 | 1190 | 1167 | 2,88 | 1,15 | 1,18 | 2,35 | 20,95 |
| $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ | 174,5 | 54 | 1114 | 1089 | 1,89 | 0,7 | 1,143 | 0,193 | 4,46 |
| | 349 | 108 | 1226 | 1202 | 5,13 | 1,79 | 0,157 | 0,22 | 4,3 |

Твердые основные хлориды алюминия получают путем упаривания растворов [31]. Низкоосновные растворы образуют высокогигроскопичные продукты, а некоторые гидроксохлориды становятся нерастворимыми.

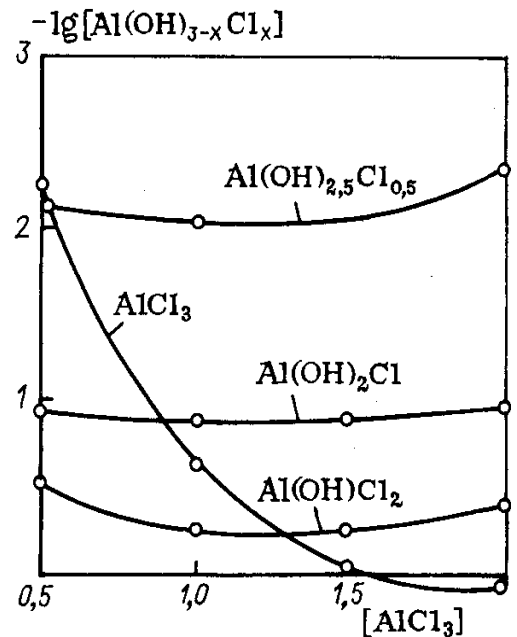
Медленное испарение растворов с базисностью 1-1,8 и промывка твердого остатка этиловым спиртом белыми мелкокристаллическими порошками состава $5\text{AlCl}_3 \cdot 8\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 37,5\text{H}_2\text{O}$, с характерным рентгеновским спектром. Гидроксохлоридный состав $\text{AlCl}_3 \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ получен из растворов с базисностью 1,8-2 и идентифицирован рентгеновским фазовым анализом. Хлорид алюминия извлекается этанолом в растворе. Гидроксохлориды алюминия $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl} \cdot 3,75\text{H}_2\text{O}$ ($\rho=1,709$ кг/дм³) и $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot (1-3)\text{H}_2\text{O}$ ($\rho=1,916$ кг/дм³), которые являются стеклообразными, негигроскопическими, аморфными веществами. Гидроксохлориды алюминия с базисностью менее 2 могут быть получены и храниться в течение более длительного периода времени, если концентрация хлоридов не превышает 4,5 г-эквивалента/дм³. Растворы с базисностью 2-2,5 могут быть получены и храниться в любой технологически обоснованной концентрации. Значения pH растворов гидроксохлоридов алюминия различной основности в зависимости от концентрации приведены на рисунке 1.5. Желательно получать твердые продукты из растворов с основностью 2-2,5. В диапазоне концентраций 1-6 г-экв/дм³ наблюдается линейная зависимость величины pH от концентрации раствора. Угол наклона линии для «гидроксохлоридов с низкой основностью близок к углу наклона линии для алюминия. С увеличением базисности линии к оси концентраций появляется больше полостей. Зависимость величины pH от степени базисности при постоянной концентрации гидроксида алюминия линейна в диапазоне базисности 0-2, увеличение базисности на единицу способствует более резкому увеличению значения pH. Лучше всего это выражается в разбавленных растворах, что объясняется изменением структуры растворов» [45] гидроксида алюминия.

Путем увеличения концентрации до 3-3,5 г-экв/дм³ эта разница компенсируется. Зольсодержащие растворы с концентрацией 3-4 г-экв/дм³ сгущаются настолько сильно, что невозможно измерить значение pH. В растворах

0,5-8 г-экв/дм³ зависимость значения рН определяется в пределах 0,25-2,5. Потенциометрическое титрование разбавленных растворов гидроксохлоридов алюминия выявило наличие характерной кривизны в диапазоне оснований 2.5-2.65, что можно объяснить полимерным характером основных солей. По мере повышения степени фундаментальности образуются полимерные агрегаты, структура которых постоянно упорядочена и для которых не происходит резкого изменения рН. Наиболее стабильные гидроксохлориды алюминия титруются в зоне изгиба для малорастворимых продуктов.



а

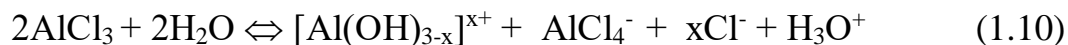


б

Рисунок 1.5 – Зависимость рН (а) и равновесной концентрации продуктов гидролиза (б) гидроксохлорида алюминия от концентрации хлорида и основности n

Продукты гидролиза, образующиеся в системе $AlCl_3-H_2O$, исследуются с помощью криоскопии, радиометрии, УФ, КР и ЯМР спектроскопии. Спектральные кривые растворов $AlCl_3+Al(OH)_2Cl$ и $Al(OH)_2Cl$ идентичны. В спектрах растворов отмечены полосы длиной 189,5 и 187 нм, которые приписаны электронным переходам связей Al-Cl и Al-O. На основе радиометрических и

спектроскопических измерений [41] должно быть установлено, что щелочные растворы AlCl_3 гидролизуются в соответствии со следующей схемой:



Используя концентрационную зависимость функции Биррума, константы гидролиза были рассчитаны для трех этапов гидролиза, упомянутых выше (рисунок 1.5-б). Из рисунка видно, что равновесные концентрации продуктов гидролиза существенно не меняются в зависимости от аналитической концентрации AlCl_3 . На основании проведенных исследований сделан вывод, что в равновесном растворе хлорида алюминия в зависимости от состава и pH раствора имеется несколько гидролизованых форм. Гидроксохлориды алюминия - это соединения переменного состава, выраженные по общей формуле $[\text{Al}(\text{OH})_3\text{Cl}_x]_n$, где x изменяется в пределах 0-3.

1.5 Способы получения основных хлоридов алюминия

Хлорид алюминия может быть получен путем пропускания хлора или хлорида водорода через красные нагретые алюминиевые стружки. При этом алюминий должен быть защищен от окисления. Поэтому выход хлорида алюминия увеличивается в присутствии восстановителя, например, за счет добавления углерода (древесного угля, кокса). Наличие примесей в металлическом алюминии, особенно железе и кремнии, увеличивает испарение хлорида алюминия и препятствует образованию защитной оксидной пленки.

Начало реакции взаимодействия алюминия с соляной кислотой происходит при температуре 250 °С и продолжается интенсивно при температуре темно-красного кальцинирования и быстром потоке HCl . Хлорид алюминия также может быть получен путем хлоридно-водородной обработки алюминиевых сплавов меди, олова или магния при 200-300 °С.

Оксид алюминия реагирует при высокой температуре с хлором в присутствии восстановителя (угля) в реакции:

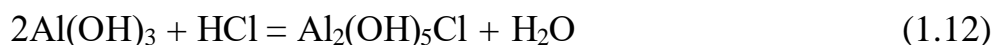


Реакция начинается при температуре 700°С и интенсивна при температуре

1000°C. Бокситовые, глинистые и другие алюминиевые руды, а также зола каменных углей могут использоваться в качестве природного алюминиевого сырья для производства хлористого алюминия.

Хлорид алюминия образуется в результате нагрева некоторых хлоридов металлов оксидом алюминия, бокситами и другими рудами алюминия, которые имеют меньшее сродство к хлору, чем алюминий. Окись алюминия преобразуется в хлорид при нагревании хлоридом серы. Особенно интенсивная реакция наблюдается при использовании смеси хлорида серы и хлора. В то же время, требуется более низкая температура 700-850 °С, чем для хлора. В качестве восстановителей могут использоваться серосодержащие и серосодержащие соединения, монооксид углерода, генераторы и конвертируемые природные газы[56].

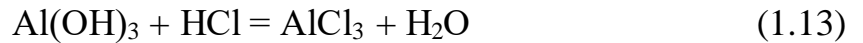
Получение пентагидрохлорида алюминия из обескремненого алюминатного раствора с концентрацией 70 г/дм³ Al₂O₃ при быстрой карбонизации при 20-30 °С и рН в диапазоне 11,4-11,8 за 1 час. Повышение температуры и концентрации оксида алюминия в растворе оксида алюминия отрицательно сказывается на качестве получаемого гидроксида алюминия. Осадок Al(OH)₃ отделяют от маточного содового раствора путем фильтрации, промывают водой при температуре 25-35 °С и растворяют в соляной кислоте при нагревании:



При растворении значение рН среды сохраняется в диапазоне 4-4,5. Изменения концентрации соляной кислоты практически не влияют на процесс растворения. Раствор основного хлорида выпаривают и сушат для получения твердого продукта Al₂(OH)₅Cl·2,5H₂O, содержащего с 42-43 % оксидом алюминия.

Разработан процесс получения гидрохлорида алюминия путем растворения активированного гидроксида в соляной кислоте. Гидроксид технического алюминия сушится во вращающейся печи при 110-130 °С и после очистки подвергается термическому обезвоживанию в пневматическом сепараторе. Активированный гидроксид осаждается в циклоне и затем подается в

батарею реакторов с эмалью для растворения хлорида алюминия при 95-98 °С в течение 40-60 минут после реакции:



Раствор гидроксида алюминия с концентрацией оксида алюминия 13-15 % отделяется от нерастворимого остатка на отстойной центрифуге и закачивается в накопительный резервуар. Центробежный осадок растворяется в эмалированном реакторе с концентрированной (30 %) соляной кислотой при 95-100 °С в течение 1-2 часов для получения хлорида алюминия. Раствор хлорида алюминия подается для разложения активированного гидроксида алюминия. При достижении 75 % степени разложения гидроксида алюминия процесс приобретает циклический характер и получаются растворы гидроксида алюминия с кислотным модулем упругости 1,8-1,9, содержащие 15 % оксида алюминия. При более низком уровне активации технологический цикл не закрывается, поскольку неактивированная часть гидроксида алюминия удаляется из процесса и рекомендуется для переработки в сульфат алюминия. При использовании минерального сырья (нефелина, бокситов и т.д.) температура реакции возрастает до 110-160 С и давления до 1 МПа [55]. Потребление соляной кислоты составляет 1-5 моль на 1 моль Al(OH)_3 . “Процесс осуществляется в точке кипения в нагреваемых трубчатых реакторах, через которые рабочая суспензия циркулирует со скоростью, превышающей скорость сепарации частиц (0,005-4 м/с).

Процесс получения гидроксохлорида алюминия хлорида из нефелинового концентрата состоит из двух стадий обработки минерального сырья соляной кислотой. На первом этапе половина нефелинового концентрата подвергается кислотной обработке, образуя хлориды щелочных металлов и низкоосновные гидроксохлориды алюминия типа Al(OH)Cl_2 . На втором этапе к суспензии добавляется вторая половина нефелинового концентрата, взаимодействующего согласно реакции:



С помощью этого метода можно получить продукт в виде очищенного и неочищенного коагулянта. Разложение нефелинового концентрата

концентрированной соляной кислотой (27,7 %, HCl) происходит в реакторах с мешалкой при температуре 90-100 °С в течение 15-20 минут на первой и второй стадиях разложения. Для поддержания массы в жидком состоянии реактор снабжается острым паром. Масса из реакторов удерживается ниже 90 °С в течение 1 часа в камере созревания. Из камеры выходит смесь гидроксида алюминия и нерастворимого остатка с содержанием оксида алюминия” [16] не менее 15 %. При получении очищенного гидроксохлорида алюминия продукт из камеры дозревания суат при 160-170 °С в сушильном барабане с улучшением процесса отделения силикатного остатка от раствора при фильтрации и седиментации. Сушеная масса вымывается водой в смеси с промывочной водой в противоточном барабане в течение 1 часа при 90 °С и соотношении Ж:Т = 2. Кремнеземистый ил снова растворяется и удаляется из процесса. Твердый раствор подается в отстойник. Сточные воды из отстойника подвергаются контролируемой фильтрации, а конденсированная часть с Ж:Т = 2 подается в барабанную фильтрацию. В коллектор закачивается гидроокись алюминия хлоридная фильтрат с содержанием Al_2O_3 не менее 10 % [16].

При получении гидроксохлорида алюминия из отвальных солевых шлаков - отходов выплавки вторичного алюминия, нерастворимый остаток солевого шлака с 50-70 % Al_2O_3 , 11-24 % SiO_2 и оксидом железа до 2,0 % не используется и отправляется на свалку. При переработке оксидной фракции шлаков соляной кислотой в течение 2 часов в растворе при температуре кипения 95 % алюминия извлекается в виде смеси гидроксохлоридов.

Содержание оксида алюминия в растворе составляет 25-110 кг/м³. Солянокислые пульпы плохо фильтруются и осветляются при отстаивании. Жидкая и твердая фазы отделяются центрифугой со скоростью 525 рад/с. При обработке шлаков соляной кислотой в раствор выделяются также цветные металлы (Cu, Pb и Zn), что приводит к загрязнению коагулянта.

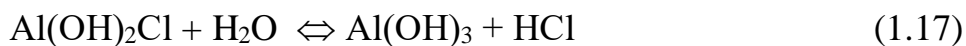
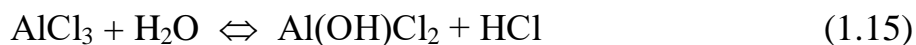
Основные хлориды алюминия могут быть получены путем взаимодействия сульфата алюминия или хлорида алюминия с отсутствием в растворе щелочи. Растворы натрия или алюмината калия используются в качестве сырья для

повышения стабильности продукта. В результате хлориды содержат много посторонних веществ. Процесс инициируется введением гидроксид-ионов. Основное внимание в целевом продукте уделяется количеству щелочи. Практическая реализация этого процесса очень сложна. Известно, что разделение гидроксида алюминия на осадок начинается со второй стадии гидролиза при $\text{pH}=3,3$ (из растворов 1 М) и заканчивается при $\text{pH}=5,2-7,8$. Этот интервал охватывает практически всю область существования основных солей алюминия $[\text{Al}_2(\text{OH})_5]\text{Cl}$ до $\text{pH} 5-5,5$ и $[\text{Al}_3(\text{OH})_8]\text{Cl}$ до $\text{pH}=5-6$. Досрочное выделение оксида алюминия в осадок при добавлении щелочи в растворы алюминия объясняется низкой скоростью взаимодействия продуктов гидролиза или местными неоднородностями концентрации в гидроксид-ионов.

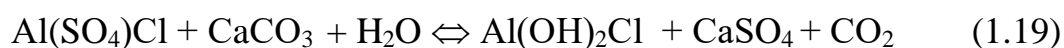
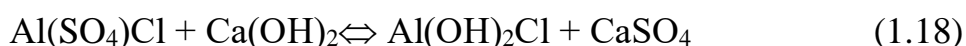
Основные хлориды алюминия получают путем термогидролиза концентрированных растворов хлоридов алюминия (20-50%) в распылительной сушилке в диапазоне температур 200-500 °С. Получают продукты с отношением $\text{Al}/\text{Cl} = 1,9-2,1$ и общей формулой $\text{Al}_2(\text{OH})_n\text{Cl}_z$ где $n=3-5,1$, $z = 3-0,9$ и $n+z = 6$. Аналогично предлагают проводить гидролиз кристаллогидрата $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в диапазоне температур 170-190 °С. Также можно использовать безводный хлорид алюминия, который сначала гидролизуете водой при температуре до 110 °С (70-80 °С), а затем и выше. Для предотвращения выпадения основных солей на поверхность реактора добавляется высококипящий компонент (более 150 °С), который не смешивается с водой. Хлорид водорода, высвобождающийся при гидролизе, используется повторно.

Твердый основной хлорид алюминия получается путем периодического нагрева и охлаждения водного раствора AlCl_3 . Когда горячий раствор охлаждается до 70 °С, избыток средней соли отделяется. При 0 °С образуются затравочные кристаллы, на которых продукт состава $\text{Al}_3(\text{OH})_5\text{Cl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=9-11$) кристаллизуется при 30-40 °С. Путем кипячения растворов хлорида алюминия в течение 2-4 часов в емкости с обратным холодильником, а затем распыляется для получения основных хлоридов алюминия, растворимых в спиртах. Содержание воды в продукте составляет 18-20 %, соотношение Al/Cl колеблется

от 1/2 до 2, процесс получения основных хлоридов алюминия можно описать как направленный гидролиз реакциями:



Основные хлориды алюминия могут быть получены путем удаления анионов средней соли с замещением их на гидроксид-ионы. Это преобразование происходит путем связывания анионов с нерастворимым соединением, например, сульфатом кальция, посредством реакций:



Растворы хлорсульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_{x/2}\text{Cl}_{6-x}$ являются исходными материалами. Их получают “из сульфата алюминия и хлорида алюминия с содержанием Al_2O_3 8 % или смеси сульфата алюминия и хлорида кальция” [100] в течение 0,5 ч при температуре 90 °С. Хлорсульфат алюминия также может быть получен путем обработки минерального сырья смесью серной соляной кислот или добавлением серной кислоты в горячий раствор хлорида алюминия. В последнем случае часть хлористого водорода выделяется в газовую фазу. Введение карбоната, оксида кальция, гидроксида кальция или бария в температурный диапазон 80-90 °С приводит к выпадению сульфатных ионов. Время обработки составляет 2 часа. После сепарации осадка основной хлорид алюминия остается в растворе. Основа последнего определяется отношением Cl/SO_4 и дозой осадителя. Полученные таким образом хлориды алюминия содержат до 2,6 % SO_4^{2-} .

1.6 Применение оксихлоридного коагулянта при очистке сточных вод

С целью ускорения процесса осаждения, повышения скорости фильтрования и выделения мелкодисперсных взвешенных частиц и коллоидов в сточных и питьевых водах, а также в различных технологических суспензиях их

обрабатывают коагулянтами. В качестве коагулянтов преимущественно используют гидроксохлориды алюминия, которые, гидролизуясь, образуют гидроксиды. Последние коагулируют, что приводит к взаимному слипанию взвешенных и коллоидных частиц, содержащихся в очищаемой воде, увеличивая скорость их осаждения [12, 15, 29].

1.6.1 Теоретические основы и механизм процесса коагуляционной очистки воды солями алюминия

Рассмотрим более подробно процесс коагуляционной очистки воды гидроксохлоридом алюминия [94]. При приготовлении рабочих растворов коагулянта в разбавленных водных растворах при $\text{pH} < 3$ ион алюминия существует в виде аквакомплекса $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ октаэдрической структуры. Каждая из 6 молекул первой координационной сферы связан; водородными связями с двумя молекулами воды второй сферы. Обмен молекул воды, координированных ионами алюминия, протекает по диссоциативному механизму. При повышении значений pH раствора более 3 (3,8—4,9) и концентрации ионов алюминия не более 10^{-3} г-ион/дм³ образуются мономерные аквагидроксикомплексы (рисунок 1.6).

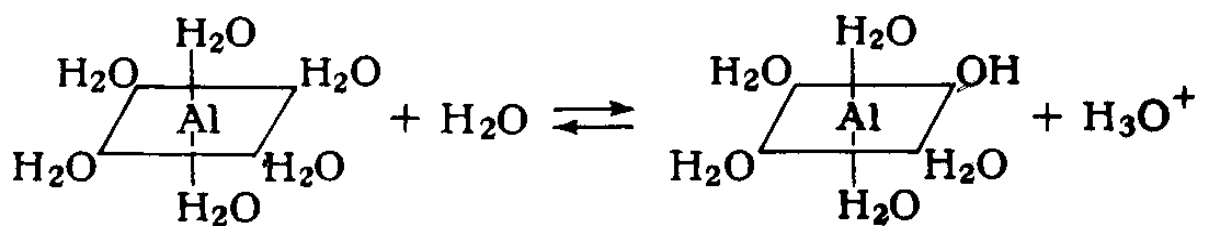


Рисунок 1.6. – Образование мономерных аквагидроксикомплексов

При этом можно предположить, что диссоциативное взаимодействие происходит между протоном одной из шести молекул первой (внутренней) координационной сферы аквакомплекса алюминия с молекулой воды второй сферы с одновременным отщеплением и второй молекул воды наружной сферы. Отщепление протона обуславливает кислую реакцию водных растворов солей алюминия.

При увеличении концентрации ионов алюминия в растворе, и особенно соотношения концентраций OH^- и Al^{3+} , происходит гидролитическая полимеризация с образованием димеров (рисунок 1.7)

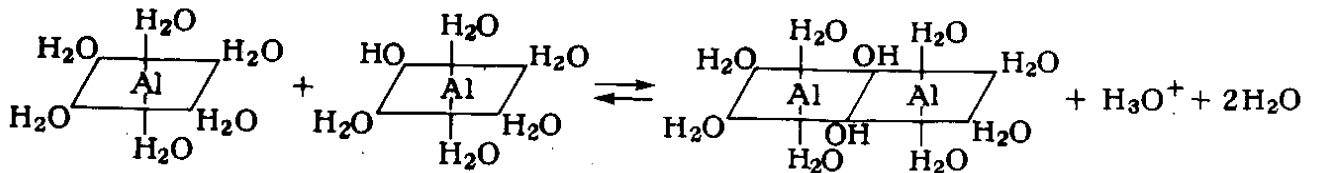


Рисунок 1.7 - Гидролитическая полимеризация с образованием димеров

Димеризация в определенных условиях может также происходить путем полимеризации мономеров. Димер $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2]^{4+}$ состоит из двух октаэдров, соединенных по ребру. При этом можно предположить равную вероятность полимеризации по одному из 12 ребер октаэдра. Во всех случаях образуются два октаэдра, сочлененных по ребру посредством гидроксид-ионов. Связь между двумя атомами алюминия осуществляется диоловой группой (двумя ол-группами $>\text{Al}-\text{OH}$).

При увеличении каустического модуля алюминатного раствора - $\alpha_{\text{ку}}$ (при повышении значений pH) дальнейшая полимеризация может приводить к образованию тетрамеров $[\text{Al}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{OH})_6]^{6+}$. В результате гидролитической поликонденсации димеров и тетрамеров происходит образование шестиядерных алюминиевых аквагидроксикомплексов $[\text{Al}_6(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{OH})_{12}]^{6+}$, структура которых подобна минералу гидраргиллиту.

В гидраргиллите каждый атом алюминия окружен шестью группами OH^- , которые вследствие d^2sp^3 -гибридизации орбиталей алюминия образуют его внутреннюю сферу и располагаются по вершинам октаэдра. Гидраргиллит имеет слоистую структуру. Каждый слой построен из Al-октаэдров, сочлененных между собой ребрами так, что образуются шестичленные кольца. Группы OH^- нижней части одного слоя накладываются на такие же группы верхней части нижележащего слоя, сочленяясь посредством водородной связи (рисунок 1.8).

Можно предположить, что при определенных значениях концентрации

ионов алюминия и значениях каустического модуля алюминатного раствора, отвечающих значениям $\text{pH} > 5$ происходит гидролитическое взаимодействие шестиядерных аквагидроксикомплексов по ребрам октаэдров. При этом образуется двойной аквагидроксикомплекс $[\text{Al}_{18}(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{OH})_{48}]^{6+}$, в котором средний слой связан с верхним и нижним по ребрам октаэдров водородной связью. Как показали расчеты, это полиядерный комплекс вместе с гидратной оболочкой имеет размер 0,0018 - 0,0024 мкм и представляет собой мицеллу. Таким образом, мицелла как бы состоит из шести молекул гидроксида алюминия внутреннего слоя, сверху и снизу которого расположены два шестиядерных аквагидроксикомплекса с зарядом +3. Коагуляция мицелл происходит путем гидролитического взаимодействия верхнего и нижнего слоев или по боковым ребрам с образованием водородной связи между слоями. Одновременно может происходить такое взаимодействие с димерами и другими полиядерными аквагидроксикомплексами алюминия.

При достаточно большом значении каустического модуля алюминатного раствора коагулянт гидролизуеться непосредственно до $\text{Al}(\text{OH})_3$ со структурой гидраргиллита. При этом в неравновесном растворе, каким является очищаемая вода, неизбежно будут присутствовать мономеры и димеры алюминия, которые образуются еще на стадии приготовления рабочих растворов.

Эти аквагидроксикомплексы хемосорбируются на поверхности частиц гидроксида алюминия, сообщая им соответствующий заряд. Поэтому в дисперсной системе могут присутствовать частицы, характеризующиеся различными дисперсностью и величиной заряда. В результате протекания реакции гидролиза на поверхности происходит нейтрализация заряда, что способствует коагуляции частиц. Положительно заряженные коллоиды могут адсорбироваться непосредственно на отрицательно заряженных частицах очищаемых примесей. В результате происходит гетерокоагуляция.

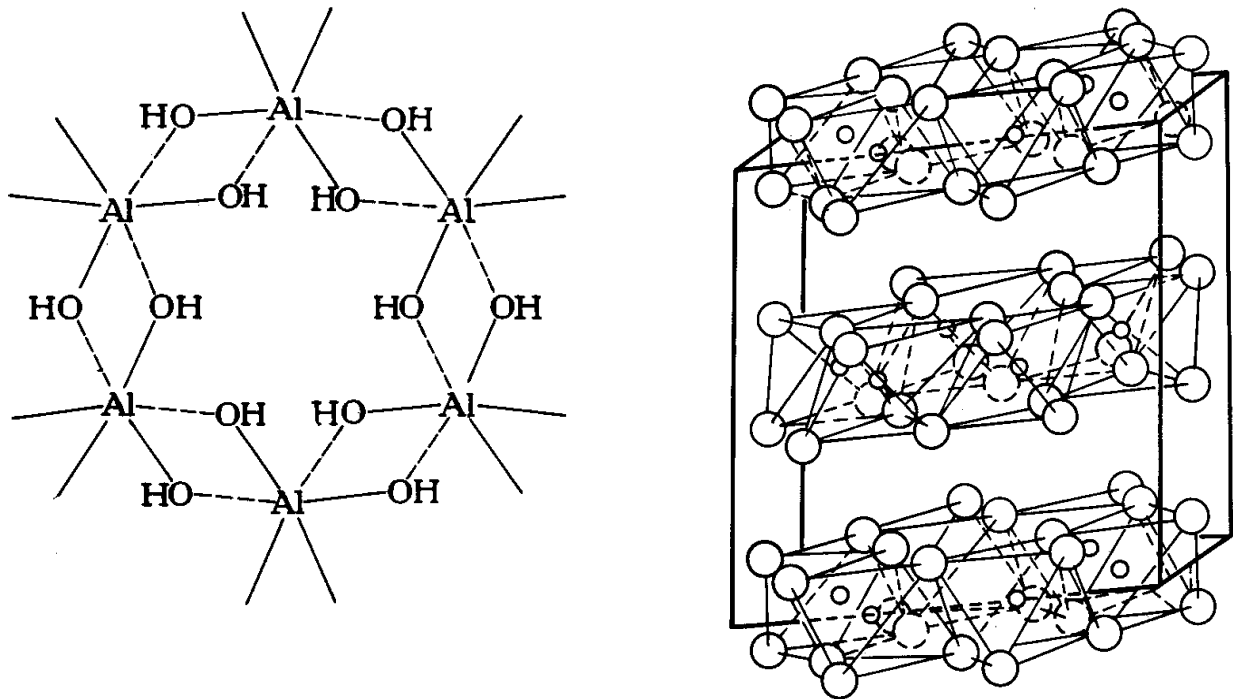


Рисунок 1.8 – Структура гидраргиллита

При гидролитическом взаимодействии димеров и полимеризации последних до мицелл образуется водородная связь. Мицеллы коагулируют спонтанно по механизму разветвленной цепи с образованием агрегатов за счет межмолекулярных сил Ван-дер-Ваальса по принципу бимолекулярной реакции. Взаимодействие мицелл протекает в области быстрой коагуляции, когда все частицы, находящиеся в броуновском движении, при сближении слипаются. Кинетика быстрой коагуляции описывается теорией Смолуховского.

Как указывалось выше, между дисперсными частицами существуют силы притяжения и отталкивания. При введении коагулянтов, в частности, гидроксохлорида алюминия, в раствор в условиях достаточно высоких значений $\alpha_{\text{ку}}$ (большой щелочной резерв) силы отталкивания ослабевают и затем полностью исчезают. Мицеллы астабилизированного золя, находясь на близком расстоянии или сближаясь в результате броуновского движения на достаточно близкое расстояние под действием вандерваальсовых сил межмолекулярного притяжения и последующего гидролитического взаимодействия, сочленяются посредством водородной связи в шарообразные агрегаты золя величиной порядка 0,02 мкм. На поверхности шарообразных частиц расположены заряженные полиядерные

аквагидрохсокомплексы алюминия, образующие активные центры поверхности.

1.6.2 Оптимизация дозы реагентов

Для технологии очистки воды и обезвреживания осадков большое значение имеет рациональное использование реагентов. Определение оптимальной дозы реагентов представляет собой весьма сложную задачу, так как в практике очистки воды возможно одновременное изменение ряда факторов, в частности, состава и количества примесей.

Эффективность процессов очистки воды в аппаратуре всех типов обусловлена прочностью и плотностью коагуляционной структуры.

Для тонкодисперсной суспензии с частицами заданного размера одним из основных критериев выбора дозы коагулянта является прочность структуры. Выбор оптимального режима очистки воды с использованием реагентов возможен на основе цепочечно-ячеистой модели коагуляционной структуры.

Применяя известные методы математического моделирования можно определить оптимальный режим обработки. Существующие устройства для автоматического дозирования реагентов дают возможность, как правило, поддерживать только их расход, установленный на основе предварительных исследований. Поддержание оптимальной дозы реагентов для соблюдения основных качественных параметров процесса коагуляции пока еще затруднено.

Доза коагулянта является одним из важнейших технологических параметров процесса очистки воды коагуляцией. Ее оптимальная величина зависит от свойств дисперсионной системы: температуры, количества взвешенных и коллоидно-дисперсных веществ, цветности, ионного состава дисперсионной среды, значения рН и других физико-химических свойств.

Доза коагулянта и другие параметры коагуляции должны быть такими, чтобы обеспечить наилучшие условия для ее протекания, исключив нежелательные побочные явления. Так, при недостаточной дозе коагулянта не достигается требуемого эффекта очистки, а при избытке – наряду с перерасходом реагента в некоторых случаях может ухудшиться коагуляция.

При определенных условиях отмечается повышенное содержание остаточного алюминия в очищаемой воде вследствие образования растворимых основных хлоридов алюминия при $\text{pH} < 4,5$ или алюмината натрия при $\text{pH} > 8,5$.

Доза коагулянта возрастает при увеличении содержания в воде взвешенных веществ в виде тонкодисперсной взвеси. Грубодисперсная взвесь требует намного меньшее количество коагулянта, а в отдельных случаях и вообще не нуждается в нем. Получаемый гидроксохлоридный коагулянт целесообразно применять для осаждения тонкодисперсной взвеси.

При большом содержании взвешенных веществ частицы, покрываясь «шубой» коллоидных частиц гидроксида алюминия, коагулируют, исключая образование длинных цепочек и шарообразных частиц. В результате этого требуется меньшая доза коагулянта. При одинаковом содержании грубо- и тонкодисперсной взвеси расход коагулянта больше во втором случае, т.к. при этом возрастает удельная поверхность, а следовательно, и количество коагулянта для образования «гидроксидной шубы».

При очистке мутных вод дозу коагулянта ориентировочно можно определить из графика зависимости дозы коагулянта от содержания в очищаемой воде взвешенных веществ, построенного на основании экспериментальных данных. При наличии взвешенных и окрашенных веществ принимается большая из доз, вычисленных по мутности и цветности.

1.6.3 Перемешивание сточных вод с реагентами

Приготовленный раствор через дозирующее устройство и смеситель вводят в аппарат со сточной водой. Перемешивание воды с реагентами целесообразно осуществлять в две стадии, причем первую стадию проводить в режиме, приближающемся к режиму идеального смешения, а вторую - в режиме идеального вытеснения по жидкой фазе. Это обусловлено тем, что на первой стадии должно быть обеспечено равномерное распределение реагента по всему объему очищаемых сточных вод, а на второй - создание условий, исключающих распад образовавшихся агломератов частиц загрязнений. Первый режим можно

осуществить, например, в аппарате с интенсивно вращающейся мешалкой, а второй - в слое взвешенного осадка.

Как показывают результаты многих исследований [2, 78, 81], процесс перемешивания воды с реагентами, в частности с неорганическими коагулянтами, необходимо проводить с максимальной скоростью. Оптимизация режима смешения коагулянта с водой может привести к более эффективному использованию, а в некоторых случаях и к сокращению расхода коагулянта.

Эффективность мгновенного перемешивания заключается в изменении степени дисперсности продуктов гидролиза коагулянтов, абсорбирующихся на поверхности частиц загрязнений. При более интенсивном перемешивании увеличивается вероятность сорбции на поверхности агломератов загрязнений мелких частиц продуктов гидролиза коагулянтов, что приводит к экономии коагулянта и одновременному увеличению прочности связи частиц в микрохлопьях.

При выборе режима смешения коагулянта необходимо учитывать состав и физико-химические свойства сточных вод, а также вводимых реагентов. Важность определения оптимальных параметров режима смешения обусловлена также большой ролью ортокинетической стадии коагуляции в процессах агрегации частиц загрязнений. Вероятность столкновений между коагулирующими частицами возрастает с увеличением интенсивности перемешивания. Однако при достижении определенного скоростного градиента образующиеся хлопья начинают разрушаться. Для применяемых коагулянтов значение скоростного градиента составляет примерно $20-70 \text{ с}^{-1}$. В качестве критериальной оценки процесса смешения реагентов с водой наряду со скоростным градиентом применяют также произведение последнего на продолжительность смешения, введенное Кэмпом (критерий Кэмп).

В направлении интенсификации перемешивания воды с реагентами развивается и разработка смесителей. Рекомендуется при выборе типа, конструкции и режима действия перемешивающих устройств на стадиях быстрого смешения воды с реагентами и медленного перемешивания воды в камерах

хлопьеобразования учитывать закономерности коагуляционного структурообразования, определяющие начальные значения скоростного градиента, необходимость постепенного перемешивания и концентрации твердой и жидкой фаз на поверхности раздела.

1.6.4 Отделение взвешенных частиц

Очистка воды от взвешенных коагулированных частиц является многостадийным процессом, включающим, по крайней мере, образование агрегатов и отделение их от воды. Процесс начинается с образования агрегатов частиц, укрупнение, затем может происходить их частичный распад, переход агрегатов в осадок, диффузия частиц или агрегатов из осадка снова в жидкую фазу, выпадение монодисперсных частиц из жидкости в осадок, минуя стадию образования агрегатов.

Процесс отделения агрегатов частиц от воды называется отстаиванием. Для отделения коагулированных частиц примесей от воды используют также флотацию или фильтрацию. Отстаивание представляет собой экстенсивный процесс, однако, являясь универсальным методом, позволяет очищать сточные воды различного состава. Интенсификация процесса отстаивания связана как с улучшением седиментационных характеристик скоагулированных частиц примесей, так и с оптимизацией конструкций отстойников.

1.7 Выводы по первой главе

1. Промышленные комплексы предприятий химической, электрохимической и других отраслей оказывают негативное воздействие на все основные элементы окружающей среды – атмосферу, гидросферу и литосферу. Они являются главными источниками образования токсичных отходов, имеющих тенденцию накапливаться и создавать угрозу экологической безопасности окружающей среды, что свидетельствует о необходимости внедрения в производство новых технологий, которые позволят создавать замкнутые безотходные циклы на предприятиях всех отраслей промышленности.

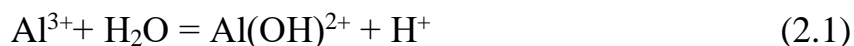
2. Выполненный химический анализ сточных вод АО «Северный Рейд» позволил сделать вывод о возможности выделения медьсодержащих стоков в отдельный поток, имеющий концентрацию $(120 \pm 5) \cdot 10^{-3}$ г/м³ по меди.
3. Анализ научно-технической литературы по вопросу комплексной переработки медьсодержащих промышленных отходов показал, что наиболее эффективными методами извлечения меди из отработанных растворов являются электрохимические методы.
4. Анализ основных методов и технологий получения гидроксхлоридного коагулянта (термический, гидрохимические на основа алюминийсодержащего сырья, алюминиевых отходов, отработанных солянокислых растворов и других) позволил установить, что наиболее эффективным является гидрохимический метод.

ГЛАВА 2 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЛЮМИНИЯ С МЕДНО-АММИАЧНЫМ РАСТВОРОМ

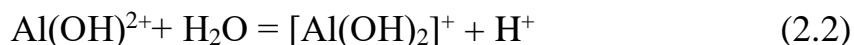
2.1 Термодинамический анализ процесса взаимодействия металлического алюминия с медно-аммиачным раствором следует

Процесс взаимодействия алюминиевого отхода с медно-аммиачным отходом является сложным и протекает по ряду последовательных реакций. Конечная степень растворения металла и равновесие в системе зависят от pH среды. При определенных условиях (в зависимости от концентрации соляной кислоты в исходном растворе) образовавшиеся ионы алюминия подвергаются гидролизу, и процесс можно описать уравнениями реакций:

1 степень гидролиза

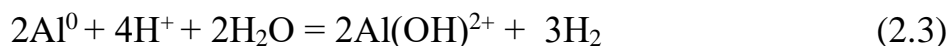


2 степень гидролиза

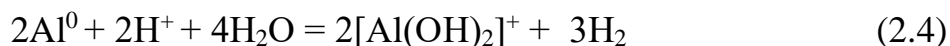


Процесс взаимодействия алюминиевого отхода с медно-аммиачным раствором можно записать в уравнении реакции в виде:

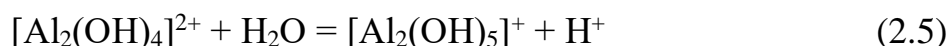
1 степень гидролиза



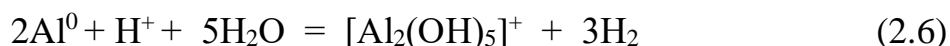
2 степень гидролиза.



Дальнейшее взаимодействие продуктов между собой приводит к образованию полимерных гидроксосоединений, например, $2\text{Al}(\text{OH})_2^+ = [\text{Al}_2(\text{OH})_4]^{2+}$, которые в свою очередь гидролизуются:



С учетом процессов гидролиза комплексного иона химический процесс можно записать в виде уравнения



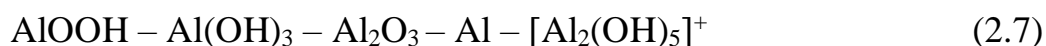
Многообразие различных элементов в алюминиевом сплаве приводит к

необходимости термодинамического подхода к анализу поведения всех компонентов при их растворении в растворе соляной кислоты.

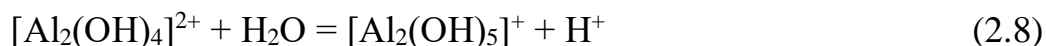
Термодинамический метод расчета, примененный к процессу растворения сплава, позволяет определить, в какой форме могут существовать те или иные частицы в растворе и каковы границы рН их существования [29, 107].

В таблице 2.1 приведены термодинамические данные для ионов и соединений алюминия.

На основании данных таблицы можно рассчитать значения свободной энергии для образования комплексного катиона $[Al_2(OH)_5]^+$, происходящее по схеме:



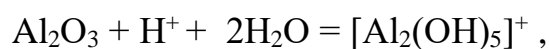
Расчет значения свободной энергии Гиббса для иона $[Al_2(OH)_5]^+$ можно провести по уравнению реакции:



$$\Delta G_{298}^0 = [2(-216,87) + (-56,69)] = -490,4 \text{ ккал/моль}$$



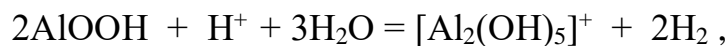
$$\Delta G_{298}^0 = [(-490,4) - 5(-56,69)] = -206,95 \text{ ккал/моль};$$



$$\Delta G_{298}^0 = [(-490,4) - 2(-56,69) - (-378,2)] = 1,2 \text{ ккал/моль};$$



$$\Delta G_{298}^0 = [(-490,4) + 2(-56,69) - 2(-276,5)] = -50,78 \text{ ккал/моль};$$



$$\Delta G_{298}^0 = [(-490,4) - 3(-56,69) - 2(-218,26)] = 116,2 \text{ ккал/моль}.$$

Термодинамические расчеты показывают возможность образования гидроксохлоридного иона.

Таблица 2.1 – Термодинамические данные для ионов и соединений [40]

| Ион, молекула | Теплота образования $-\Delta H_{298}^0$ ккал / моль | Свободная энергия Гиббса $-\Delta G_{298}^0$ ккал / моль | Энтропия S_{298}^0 кал / моль · К |
|--|--|---|--|
| Al | - | - | -6,77 |
| Al ₂ O ₃ , корунд | 400,5 | 378,2 | 12,17 |
| Al(OH) ₃ , гидрагилит | 309,4 | 276,5 | 16,75 |
| AlOOH _{бемит} | 236,09 | 218,26 | 11,57 |
| AlOOH _{диаспор} | 239,0 | 220,20 | 8,42 |
| Al(OH) ₃ , аморфный | 305, | 273,0 | 19,80 |
| SiO ₂ | 217,72 | 204,71 | 9,88 |
| SiO ₂ ·2H ₂ O _{тв} | 349,46 | 313,07 | 42,9 |
| (Na _{0,78} O _{0,22}) [AlSiO ₄] нефелин природный | 501,2 | 473,8 | 30,2 |
| Na[AlSiO ₄] нефелин синтетический | 496,0 | 468,62 | 29,7 |
| H ₂ | 1,0 | 4,2 | 13,8 |
| H ₂ O _{жид.} | 68,32 | 56,69 | 16,71 |
| H ₂ O _{газ.} | 57,79 | 54,63 | 45,54 |
| Al(OH) ²⁺ | 183,32 | 167,46 | 37,5 |
| Al(OH) ₂ ⁺ | 238,29 | 205,05 | 40,07 |
| OH ⁻ | 54,97 | 37,59 | 2,57 |
| Al ³⁺ | 127,0 | 117,59 | 71,6 |
| K ⁺ | 60,30 | 67,56 | 24,18 |
| Na ⁺ | 57,47 | 62,67 | 14,1 |

При использовании различных оксидных и гидроксидных алюминатных соединений в ряду $\text{AlOOH} \rightarrow (130.5 \text{ ккал/моль}) \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow (-50.8 \text{ ккал/моль}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow (1.2 \text{ ккал/моль}) \rightarrow \text{Al} \rightarrow (-206.7 \text{ ккал/моль}) \rightarrow [\text{Al}_2(\text{OH})_5]^+$, при этом максимальный выигрыш энергии получается при использовании алюминия.

Таким образом, по результатам термодинамических расчетов наиболее целесообразным для получения оксихлоридного коагулянта представляется использование металлического алюминия.

2.2 Анализ химических реакций с использованием диаграммы Пурбе

На рисунках 2.1, 2.2, 2.3 приведены термодинамические данные в виде диаграмм Пурбе по равновесиям в системах элемент (алюминий, медь и др.) - вода при температуре 25 °С для наиболее важных в практике растворения металла в различных агрессивных средах металлов, а также диаграмма состояния воды [3, 89]. На диаграммах разграничены области реально устанавливающихся равновесий в зависимости от рН среды. Линии на диаграммах и соответствующие им процессы в растворе помечены одинаковыми цифрами, вертикальными прямыми выделены значения рН образования гидроксидов.

Для жидких фаз положение равновесных кривых зависит от активности не только ионов водорода, но и других ионов. Это положение иллюстрирует семейство кривых, каждая из которых соответствует определенной активности ионов (на кривых приведены логарифмы значений активностей).

На диаграмме Пурбе для воды (рисунок 2.2) отмечены две основные линии состояния воды (пунктир с буквами *a* и *b*). Они отвечают электрохимическим равновесиям воды с газообразными продуктами ее восстановления (линия *a*) и окисления (линия *b*); водород и кислород при давлении 0,1 МПа. Между этими линиями находится область устойчивости воды.

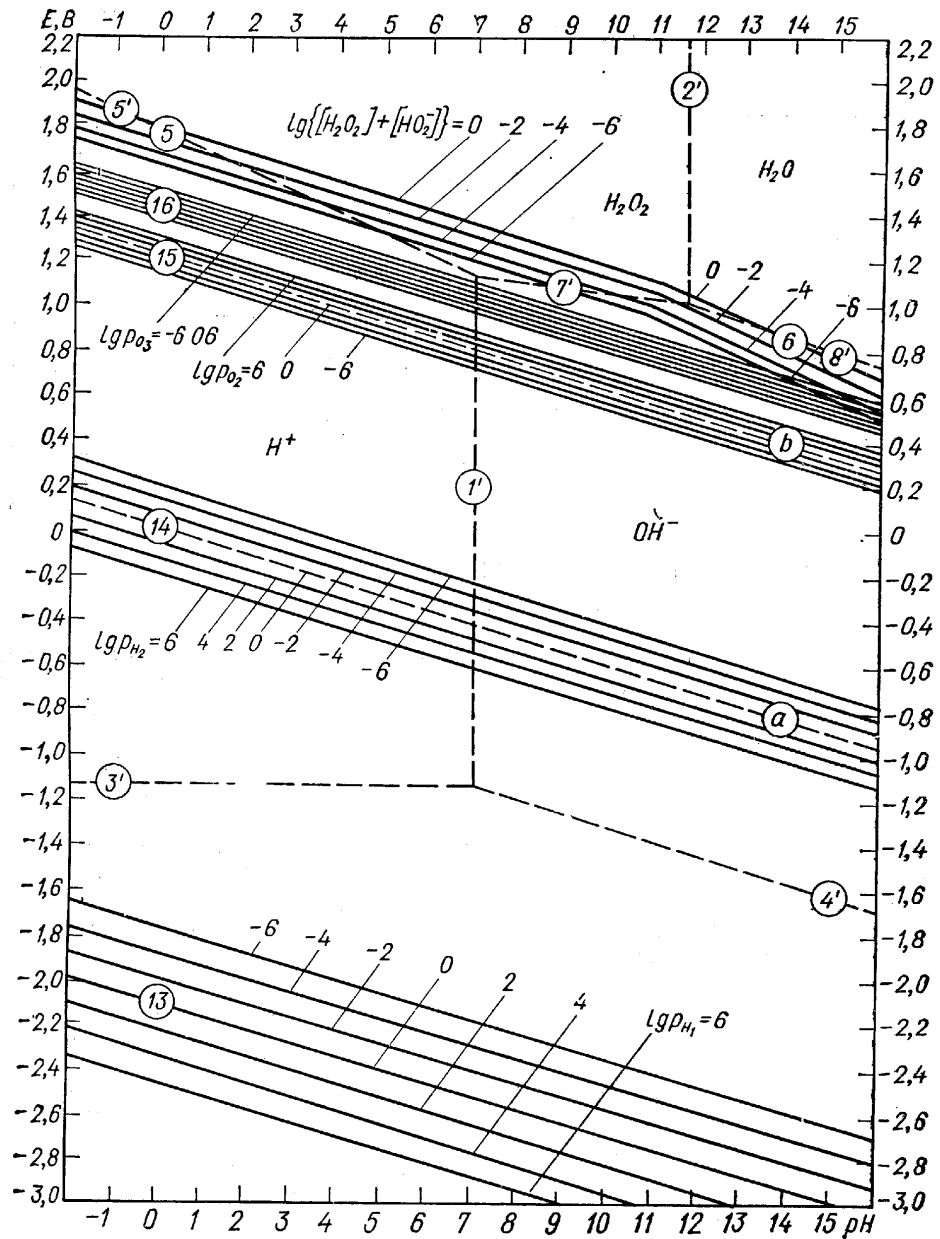


Рисунок 2.1 – Диаграмма Пурбе для воды

Для случаев образования нескольких различных ионов приводятся уравнения равновесия между ними. На диаграммах отмечены пунктирными линиями частные случаи этих уравнений, когда активности ионов, находящихся в равновесии, равны между собой. Уравнения и пунктирные линии помечены цифрами со штрихами. Электродные потенциалы (E) выражены в вольтах по водородной шкале.

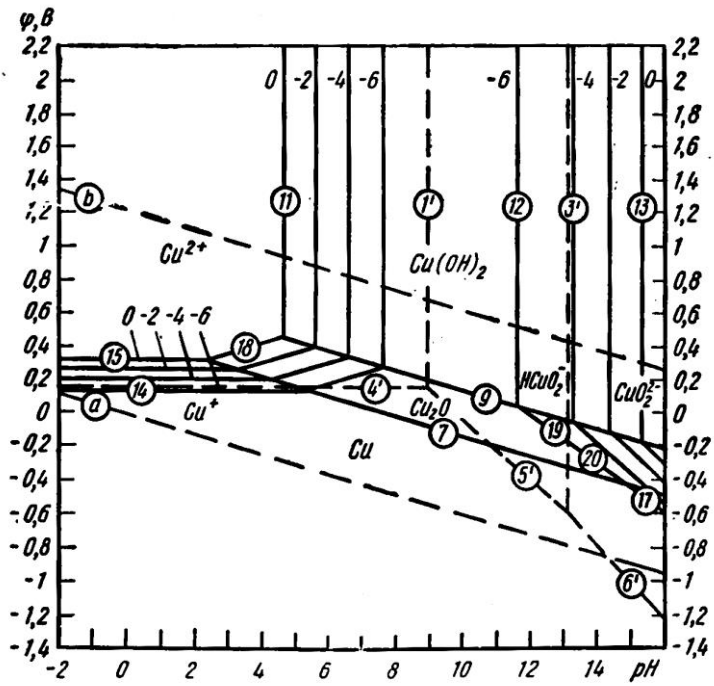


Рисунок 2.2. – Диаграмма Пурбе для системы медь-вода.

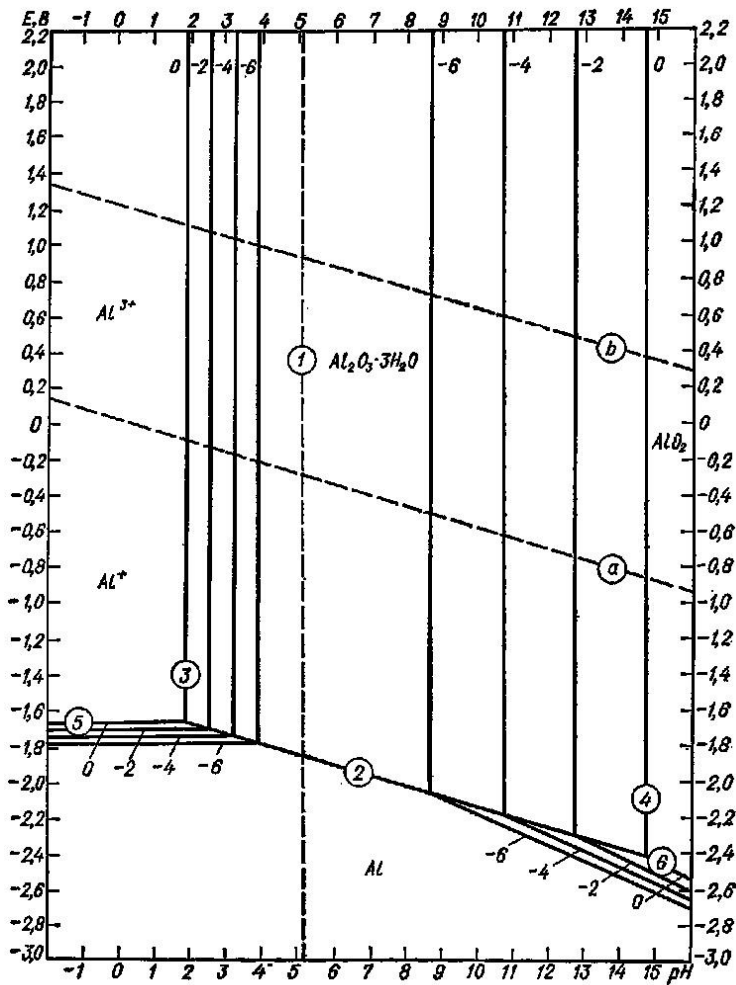


Рисунок 2.3 – Диаграмма Пурбе для системы алюминий-вода.

Для оценки взаимодействия в качестве критерия выбран потенциал Гиббса (ΔG), который связан с электродвижущей силой уравнением:

$$\Delta G = - nFE^0 \quad (2.9)$$

Расчетные значения ΔG показывают, что пять элементов сплава (алюминий, медь, и другие) растворяются при химической обработке алюминиевого сплава.

Химическая стойкость алюминия определяется природой агрессивной среды, ее концентрацией, температурой и, что самое главное, влиянием этих факторов на формирование защитной пленки на поверхности металла.

Многие процессы в растворах протекают, как окислительно-восстановительные превращения, и потенциал инертного электрода служит чувствительным индикатором, реагирующим на изменения соотношения окисленных и восстановленных форм.

Рассмотрим реакцию выделения меди алюминием из медно-аммиачного раствора:



В качестве примера рассмотрим потенциал-pH диаграмму системы медь - вода (рисунок 2.2). Потенциал восстановления меди по уравнению:



$$E = 0,337 + 0,0295\text{Lg}[\text{Cu}^{2+}], \text{ (полагая, что } [\text{Cu}^{2+}]=1, E=0,337 \text{ В).}$$

При потенциале выше 0,16 В (пунктирная линия) в растворе преобладают ионы Cu^{2+} , а ниже ионы Cu^+ .

Две неокислительные реакции характеризуют

Равновесие между ионами водорода, ионами двухвалентной меди и оксидом меди (или ее гидратированной формой, т.е. $\text{Cu}(\text{OH})_2$) можно представить уравнением:

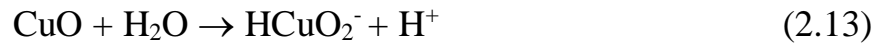


$$\text{lg}[\text{Cu}^{2+}] = 7,89 - 2\text{pH}$$

$$\text{pH}_3 = (7,89-0)/2 = 3,9.$$

Медь в виде оксида при последующем увеличении pH переходит в раствор с

образованием однозарядного аниона HCuO_2^- :



$$\lg[\text{HCuO}_2^-] = -11,83 + \text{pH}, \text{pH}_4 = 11,83 + 0 = 11,83.$$

Образование $\text{Cu}_2\text{O}/\text{OH}$ -электрода при положительных потенциалах протекает по уравнению:



$$E = 0,521 - 0,0591\text{pH}, E_{16} = 0,521 - 0,0591 \cdot 16 = -0,5\text{В}.$$

За потенциал-рН диаграмме двум последним равновесиям отвечают вертикальные линии.

При более положительных потенциалах одновалентная медь окисляется водой, и это приводит к возникновению CuO/OH -электрода:



$$E = 0,669 - 0,0591\text{pH}, E_{16} = 0,669 - 0,0591\text{pH}.$$

Прямая (7) соответствует процессу восстановления ионов Cu^{2+} водой



с равновесным потенциалом $E = 0,203 + 0,0591\lg[\text{Cu}^{2+}] + 0,0591\text{pH}$.

Если $[\text{Cu}^{2+}] = 1$: при $\text{pH} = 2,27$ $E = 0,337$ В; при $\text{pH} = 3,9$ $E = 0,433$ В.

В более щелочных растворах однозарядный анион HCuO_2^- переходит в CuO_2^{2-} и равновесие описывается уравнением:



$$E = 2,56 + 0,0591\lg[\text{CuO}_2^{2-}] - 0,177\text{pH}.$$

В качестве второго примера рассмотрим потенциал-рН диаграмму системы алюминия (рисунок 2.3). Алюминий обладает амфотерностью. В водном растворе могут происходить следующие окислительно-восстановительные реакции:

1. Восстановление ионов алюминия:



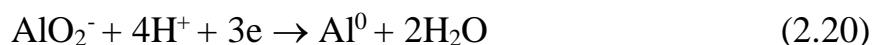
$E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -1,66 + 0,0197\lg[\text{Al}^{3+}]$, если $[\text{Al}^{3+}] = 1$, то $E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -1,66$ В.

2. Взаимодействие между оксидом алюминия и ионами водорода:



$E_{Al/OH} = |-1,15 | -0,0591pH | -1,47; |$ при $pH=3,2$ $E=1,7$ В; при $pH=16$ $E=-2,41$ В.

3. Восстановление ионов алюминия до металла:



4. Взаимодействие ионов алюминия с водой и образование осадка твердого оксида алюминия:



$Lg[Al^{3+}] = -9,66-3pH$; $pH_4 = 9,66/3 = 3,22$.

5. Оксид алюминия Al_2O_3 в щелочных растворах способен растворяться и образовывать алюминатные ионы:



$lg[Al_2O_3^-] = 10,64 - pH$; $pH_5 = 10,64$.

Равновесиям этих реакций на потенциал-pH диаграмме соответствуют вертикальные прямые.

Область I диаграммы по терминологии Пурбе представляет «иммунную зону», т.е. стабильной фазой в ней является твердый алюминий, не способный к растворению при низких отрицательных потенциалах. В области II алюминий не стоек и растворяется с образованием простых ионов Al^{3+} (область кислой коррозии).

В нейтральных средах стабильным становится гидратированный оксид алюминия (область пассивации III).

В крепких щелочных растворах область IV (область щелочной коррозии), обусловлена растворением алюминия с образованием алюминатных ионов AlO_2^- .

Из приведенной диаграммы следует, что алюминий как металл способен вытеснять медь из растворов при $pH = 1-3$. Для получения металлической меди необходимо pH раствора менее 3,5; при этом алюминий не должен содержать примесей.

В структуре сплавов алюминия с железом уже при незначительном количестве введенного железа при затвердевании кроме кристаллов алюминия появляются кристаллы соединения $FeAl_3$. Примеси железа ускоряют растворение

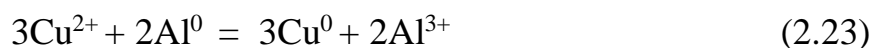
алюминиевого сплава в кислых растворах. Влияние железа на ускорение растворения алюминия приписывается образованию им с алюминием микроэлемента (гальванической пары), в котором железо, присутствуя в виде химического соединения, играет роль катода.

Скорость растворения алюминиевого сплава, содержащего медь, также значительно выше, чем чистого алюминия.

2.3 Исследование процесса выделения тепла при взаимодействии алюминия с медно-аммиачным раствором

Взаимодействие металлического алюминия с медно-аммиачным раствором следует рассматривать как одновременное протекание двух параллельных реакций на поверхности металла:

1. электрохимической



2. окислительно-восстановительной



Для термодинамической оценки взаимодействия алюминия с медно-аммиачным раствором рассчитаны значения - свободной энергии Гиббса (ΔG). Данный критерий определяет возможность протекания химической реакции, является ее движущей силой. Данные для расчета представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.2 – Термодинамические значения неорганических веществ

| Формула вещества, иона | Состояние | Атомный вес, г | $\Delta H^0_{298, f}$ кДж/моль | $\Delta S^0_{298, f}$ Дж/моль·К |
|------------------------|-----------|----------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| Cu^{2+} | aq | - | 64,39 | -98,7 |
| Al^{3+} | aq | - | -524,7 | -313,4 |
| Al^0 | кр | 26,98 | 0 | 28,31 |
| Cu^0 | кр | 63,5 | 0 | 33,3 |

Для определения теплового эффекта реакции использован закон Гесса, согласно которому:

$$\Delta H_{298,f} = \sum n_j \Delta H_{f,298,j} - \sum n_i \Delta H_{f,298,i} \quad (2.25)$$

$$\Delta H_{298,f} = (3 \cdot 0 + 2 \cdot (-524,7)) - (3 \cdot 64,39 + 2 \cdot 0) = -1242,57 \text{ кДж/моль.}$$

Отрицательная величина теплового эффекта означает, что данный процесс является экзотермическим и протекает с выделением значительного количества тепла.

Для определения энергии Гиббса необходимо рассчитать изменение энтропии, расчет можно провести по уравнению:

$$\Delta S_{298,f} = \sum n_j \Delta S_{f,298,j} - \sum n_i \Delta S_{f,298,i} \quad (2.26)$$

$$\Delta S_{298,f} = (3 \cdot 33,3 + 2 \cdot (-314,3)) - (3 \cdot (-98,7) + 2 \cdot 28,31) = -289,22 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

Зная изменение энтропии и теплового эффекта, рассчитываем изменение энергии Гиббса

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (2.27)$$

$$\Delta G = -1242570 - 298 \cdot (-289,22) = -1156,4 \text{ кДж/моль}$$

На основании данных термодинамического расчета (отрицательное значение энергии Гиббса) можно сделать вывод, что данный процесс протекает с большим выделением тепла (даже при температуре 298 К).

По мере протекания химического процесса



Скорость прямой реакции, вследствие уменьшения концентраций исходных веществ, уменьшается, а скорость обратной реакции возрастает благодаря увеличению концентраций конечных веществ. Когда скорости прямой и обратной реакций становятся равными, наступает состояние химического равновесия, характеризуемое константой равновесия (K_p).

Наиболее общим методом расчета констант равновесия реакций на основании стандартных термодинамических данных является энтропийный метод.

В его основе лежит уравнение, связывающее константу равновесия K_p

химической реакции с изменением энергии Гиббса ΔG^0 :

$$\lg K_p = -\Delta G / (2,3R \cdot T) \quad (2.29)$$

Результаты расчета энергии Гиббса и зависимости константы равновесия от температуры приведены на рисунке 2.4.

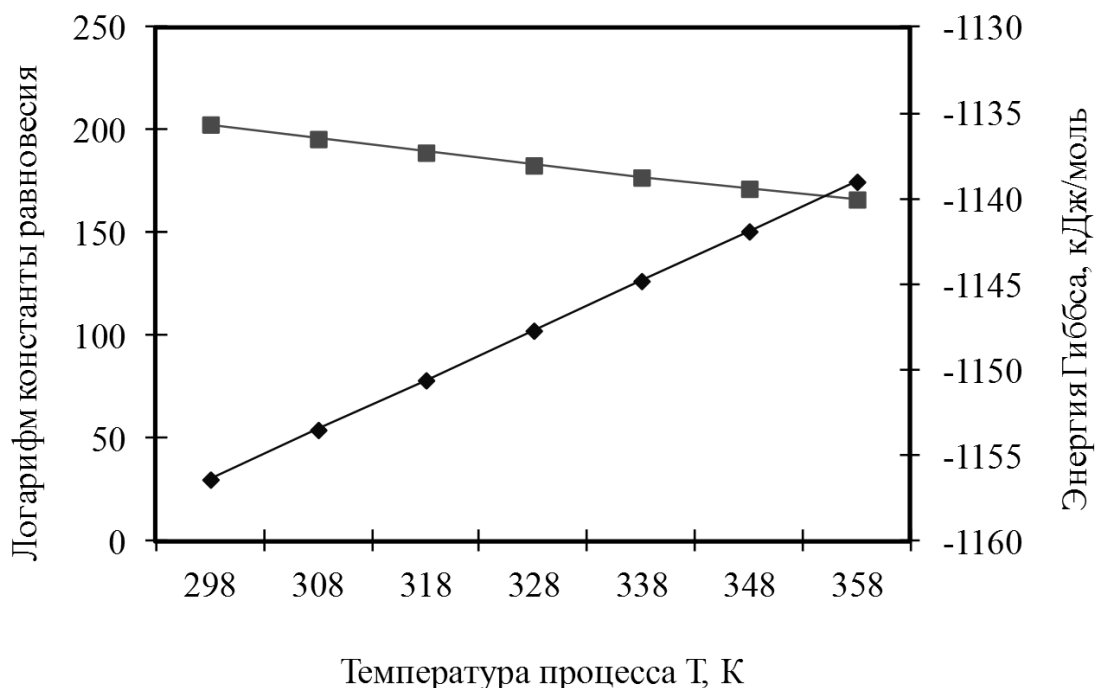


Рисунок 2.4. Зависимость энергии Гиббса и логарифма константы равновесия от температуры.

Количество выделяющегося тепла в ходе реакции можно рассчитать по формуле:

$$Q = C_p m (T_2 - T_1), \quad (2.30)$$

где m — масса вещества, C_p — теплоемкость вещества в изобарном процессе.

Теплоемкость 100 г медно-аммиачного раствора рассчитана по формуле:

$$C \approx (c_1 \cdot q_1 + c_2 \cdot q_2 + \dots) / 100 \quad (2.31)$$

где q_1 и q_2 — весовые доли соответствующих составных частей; c_1 и c_2 — удельные теплоемкости.

В 100 граммах медно-аммиачного раствора (исходная концентрация меди Cu^{2+} равна 60 г/л) содержится: меди — 6,0 г; аммиака — 4,8 г; хлора — 6,6 г; воды — 43,8 г.

В изобарном процессе удельные теплоемкости этих веществ составляют: $C_{(\text{Cu}^{2+})} = 22,47$ Дж/моль·К; $C_{(\text{NH}_3)} = 80,7$ Дж/моль·К; $C_{(\text{Cl})} = 21,85$ Дж/моль·К; $C_{(\text{H}_2\text{O})}$

= 75,296 Дж/моль·К.

Теплоемкость раствора:

$$C_p = ((22,47 \cdot 9,8) + (80,7 \cdot 7,9) + (21,85 \cdot 10,8) + (75,296 \cdot 71,5)) / 100 = 64,97 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

Тогда количество теплоты, выделившееся при нагревании 100 г медно-аммиачного раствора от температуры 20⁰С до 65⁰С:

$$Q = 64,97 \cdot 100(338 - 293) = 292,365 \text{ кДж.}$$

На рисунке 2.5 приведены экспериментальные данные по определению конечной температуры раствора в зависимости от исходной концентрации меди в растворе.

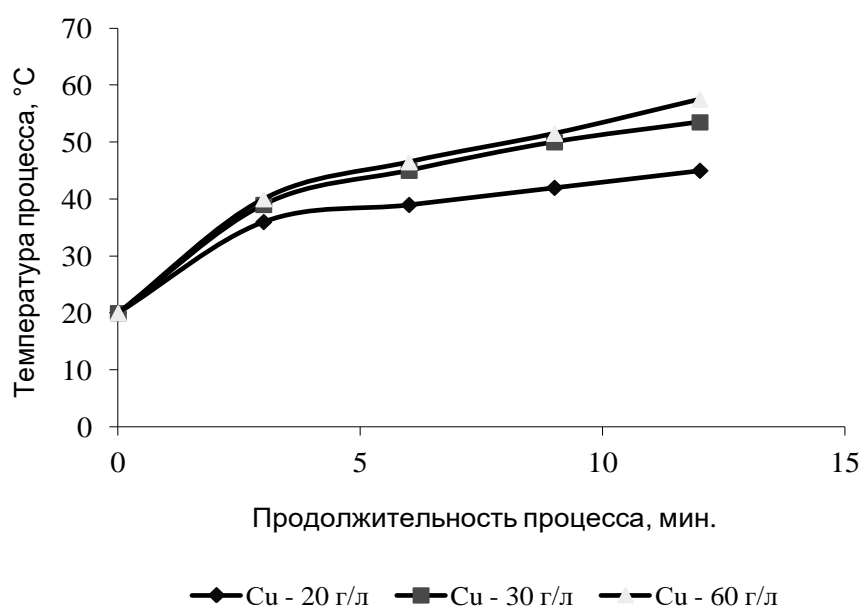


Рисунок 2.5 – Зависимость температуры оксихлоридного раствора от концентрации меди в исходном растворе и продолжительности процесса

Концентрация меди в исходном растворе не влияет на конечный результат, но температура проведения процесса увеличивается с увеличением концентрации меди, что требует дополнительного отвода тепла. Следовательно, рационально проведение процесса при разбавлении крепкого медно-аммиачного раствора до концентрации по меди не выше 30 г/л по меди. [27, 30, 108,111].

2.4 Выводы по второй главе

1. Разработаны научно-технические основы технологии получения оксихлоридного коагулянта из водных медно-аммиачных и твердых алюминиевых отходов промышленных предприятий
2. Выполнены расчеты термодинамических характеристик (энергии Гиббса) процесса. В ряду $AlOON \rightarrow (130.5 \text{ ккал/моль}) \rightarrow Al(OH)_3 \rightarrow (-50.8 \text{ ккал/моль}) \rightarrow Al_2O_3 \rightarrow (1.2 \text{ ккал/моль}) \rightarrow Al \rightarrow (-206.7 \text{ ккал/моль}) \rightarrow [Al_2(OH)_5]^+$ наиболее приемлемыми для синтеза оксихлоридного коагулянта являются металлический алюминий и аморфный гидроксид.
3. Рассчитаны значения теплового эффекта реакции ($\Delta H_{298, f} = -1242,57 \text{ кДж/моль}$), изменение энтропии ($\Delta S_{298, f} = -289,22 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$) и избрано-изотермического потенциала $\Delta G = -1156,4 \text{ кДж/моль}$). Логарифм константы равновесия составил $\lg K_p = 203$ при $T = 298 \text{ К}$.

ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИХЛОРИДНОГО КОАГУЛЯНТА. ИЗУЧЕНИЕ КОАГУЛЯЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ

3.1 Материалы для проведения лабораторных экспериментов

Алюминиевый гранулят, гидроксид натрия и соляная кислота поставлялись фирмами Riedel-de Haën AG, Th. Geyer GmbH & Co. KG, и abcr GmbH, Германия, в аналитическом качестве (ЧДА). Медно-аммиачный раствор ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ раствор; 60...80 вес.% Cu), отход производства ПП, изготовлен в соответствии со спецификациями АО «Северный рейд», Россия, служит после разбавления до содержания меди 21 вес.% в качестве исходного раствора для получения оксихлоридного коагулянта. Промышленный образец оксихлоридного коагулянта «Аква-Аурат 30» (полиоксихлорид алюминия) был приобретен у ОАО «Аурат», Россия. Мелкоизмельченный каолин был приобретен у Sigma Aldrich, Германия. Сброженный осадок городских сточных вод поставлялся с центральной очистной станции «Хайнерсдорф», Германия.

3.2 Методика и методология лабораторных экспериментов

3.2.1 Получение оксихлоридного коагулянта

Синтезированный коагулянт был получен из отработанного медно-аммиачного раствора травления ПП путем нейтрализации, восстановления, кристаллизации, и сушки. Сначала травильный раствор объемом 200 мл (21 г/л Cu) с 15 мл HCl (12 M) нейтрализовался, а затем медь, содержащаяся в нем, была восстановлена 2,36 г алюминиевого гранулята. После 45-минутной реакции медьсодержащий шлам отделялся от алюминиевого супернатанта путем фильтрации. Кристаллизация хлористого алюминия была инициирована путем термического удаления избыточной воды. После чего, полученное сырье дробили в планетарной шаровой мельнице РМ 100 (Retsch GmbH) для получения товарной формы.

3.2.2 Характеристика используемых материалов

Анализ химического состава алюминиевого отхода проводится с помощью дифракционного спектрографа ДФС-452. Гранулометрический состав каолина анализировали путем статического измерения рассеяния света с помощью анализатора Beckman Coulter LS 13320 с универсальным жидкостным модулем. Для оценки использовалась оптическая модель Fraunhofer.rf780d с данными PIDS. Измерение концентрации составляло 5...7 % (42...44 PIDS), время измерения – 60 секунд, мощность насоса – 45 %. Каждый образец измерялся десять раз в деионизированной воде и обрабатывался ультразвуком во время анализа. Среднее значение всех измерений использовалось для оценки гранулометрического состава частиц. Химический состав коагулянта и образующегося шлама меди определялся рентгеновским флуоресцентным анализом (Spectro, GmbH). Для этого в измерительную кювету взвесили 5 г образца в виде мелкого сухого порошка. Дальнейшие анализы коагулянтов проводились на водных растворах ($1 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$) с использованием оптической эмиссионной спектроскопии (ICP-OES OPTIMA 4300 DV фирмы Perkin Elmer, США) и ионной хроматографии (ICS-1100 фирмы Thermo Fisher Scientific GmbH, Германия). Анализ структуры минералов (PXRD) определяли с помощью прибора BRUKER D8 Discover (США) с использованием $\text{Cu-K}\alpha$ излучения в диапазоне $5\text{...}70^\circ$. Термогравиметрический анализ проводился с помощью системы TGA/DSC 1, оснащенной датчиком DSC и GC 200 компании Mettler Toledo, США. Прибор был подключен к FTIR-спектрометру Nicolet iS10 с нагретой проточной кюветой (220°C ; линия переноса: 200°C) компании Thermo Fisher Scientific, США. FTIR спектр регистрировался каждые 6 секунд 6 сканирований в спектральном диапазоне от 500 до 4000 см^{-1} с разрешением 4 см^{-1} . Около 10 мг образца помещалось в перфорированный тигель с перфорацией крышки объемом 150 мкл и нагревалось от 25 до 600°C при скорости нагрева $10 \text{ К}\cdot\text{мин}^{-1}$ в потоке чистого азота $60 \text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$. Значение pH водного раствора ($0,44 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$) было измерено с помощью pH-метра компании Mettler Toledo, США. К 50 мл раствора образца было добавлен 0,01 мл раствора

NaOH в качестве титрата, значение рН ($0,44 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$) регистрировалось через каждые 5 мин. с шагом 0,1 мл.

3.2.3 Тест на флокуляцию

Исследование проводилось для определения коагуляционных свойств используемых коагулянтов. Для исследуемой суспензии влияние различных значений рН или количества коагулянта определяется параллельно при одинаковых условиях испытания. Для исследований использовался флокулятор FC4S (оснащен 4-я лопастными мешалками) фирмы Velp Scientifica (Италия). Испытания флокуляции проводились с использованием суспензии каолина ($2 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$) и сброженного осадка (содержание твердых частиц: $27 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$). Регулировка рН, необходимая для флокуляции, зависит от исследуемой суспензии. Значение рН варьировалось 6...9 (2,5 М NaOH) для каолина, 3...6 (1,2 М HCl) для городских сточных вод. Скорость перемешивания была установлена одинаковая для всех и изменялась следующим образом во время экспериментов: (1) Смешивание взвеси со щелочью или кислотой (регулировка рН) и коагулянтом при 60 об/мин в течение 3 мин, (2) Снижение скорости перемешивания до 15 об/мин в течение 10 мин для обеспечения флокуляции, (3) Мешалка отключена, чтобы образовавшиеся флокулы могли отложиться. Для определения эффективности очистки мутность определялась путем определения оптической плотности (600 нм) супернатанта через 15, 30 и 45 минут. Для измерения оптической плотности были использованы спектрометр Specord 200 Plus производства компании Analytik Jena (Германия) и пластиковая кювета PMMA объемом 1,5 мл производства Brand (Германия). Измерения проводились против сверхчистой воды.

3.2.4 Исследование кинетики флокуляции

Микроскопические изображения и размер частиц процесса флокуляции были получены с помощью зондов FBRM G400 и PVM V819 компании Mettler Toledo, США. 200 мл суспензии каолина ($2 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$) помешивали магнитной

мешалкой при 1000 об/мин и перемешивали в стакане. Вершины зондов располагались в подвеске на половине высоты. Через 10 минут частицы каолина были мелко рассеяны. Затем (каждые 2 секунды) была начата регистрация измеренных значений, а значение рН было установлено на 8 при помощи раствора каустической соды (2,5 М). Тест на флокуляцию был начат с добавления коагулянта. По истечении испытательного периода в 30 минут запись измеренных значений была прекращена.

3.3 Подготовка отходов к переработке

3.3.1 Подготовка отработанного медно-аммиачного раствора

Представим процесс утилизации медно-аммиачных и алюминиевых отходов реакцией в общем виде:



Реакция взаимодействия металлического алюминия с хлоридом меди в присутствии аммиака экзотермическая ($\Delta\text{H}_{298} = -1.242$ кДж/моль), протекает с выделением значительного количества газообразного водорода. В связи с этим экспериментально установлена зависимость температуры реакционной смеси от концентрации меди в медно-аммиачном (рисунок 3.1). Исследования проведены на модельных растворах различной концентраций.

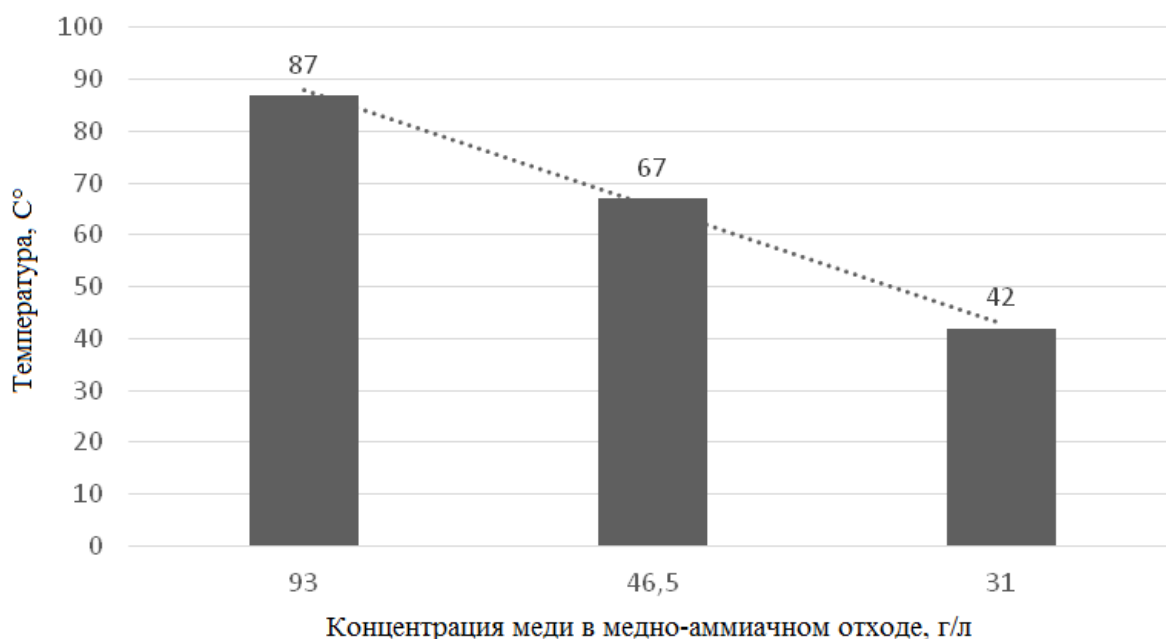


Рисунок 3.1 – Зависимость температуры реакции взаимодействия металлического алюминия с медно-аммиачными растворами от концентрации меди в растворе

Анализ экспериментальных данных подтвердил термодинамические расчеты, показав необходимость разбавления отработанного медно-аммиачного раствора водой до концентрации не более 31 г/л по меди. Разбавление раствора, возможно, проводить с помощью промывной воды производства печатных плат. Эта технологическая операция необходима для снижения теплового эффекта реакции. [32,34]. Так же разбавление отработанного травильного раствора позволяет снизить концентрацию газообразного водорода, отводимого от процесса. Поскольку водород является пожаро- и взрывоопасным газом с широкими концентрационными пределами воспламенения и взрываемости, необходимо тщательно продумывать технологические операции во избежание образования и воспламенения горючих смесей. Нижний предел взрывоопасности смеси водорода с воздухом 4,1%. Однако в целях безопасности содержание водорода не должно превышать 2%.

3.3.2 Подготовка алюминиевого отхода

В качестве алюминийсодержащего компонента предлагается использовать алюминиевые отходы цеха механической обработки металла [33] (таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Химический состав алюминиевого отхода, предлагаемого для синтеза оксихлоридного коагулянта.

| Элемент | ГОСТ 1639-2009 «Лом алюминиевый», масс. % | Исследуемый алюминиевый отход, масс. % |
|---------|---|--|
| Al | $\geq 88,0$ | 89,1 |
| Si | $\leq 1,2$ | 1,1 |
| Fe | $\leq 0,7$ | 0,5 |
| Mn | $\leq 1,0$ | 0,9 |
| Cu | $\leq 5,0$ | 4,7 |
| Mg | $\leq 2,3$ | 2,0 |
| Cr | $\leq 0,1$ | 0,1 |
| Zn | $\leq 0,5$ | 0,3 |
| Ti | $\leq 0,1$ | 0,1 |

Алюминиевые отходы по химическому составу соответствуют требованиям ГОСТ 1639-2009 "Лом алюминиевый".

Предложена модель процесса гидрохимического взаимодействия ионов меди с алюминием на поверхности сплава (рисунок 3.2). Если скорость процесса лимитируется диффузией ионов меди к поверхности сплава и отводом образующихся при этом газообразного водорода и ионов алюминия, то должна наблюдаться зависимость скорости реакции от концентрации раствора, от площади контакта, а также от скорости перемешивания объема раствора.

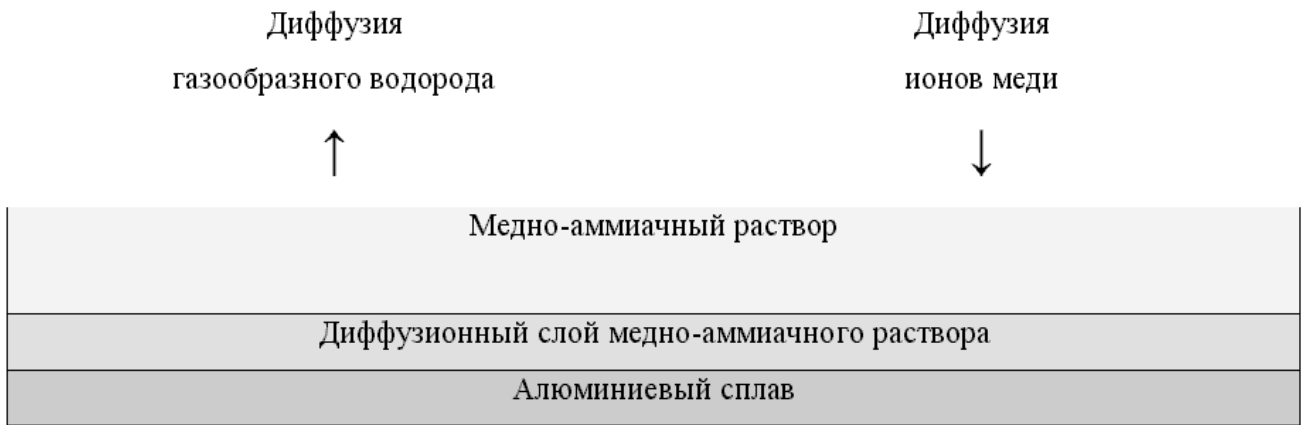


Рисунок 3.2 – Модель процесса гидрохимического взаимодействия ионов меди с алюминием на поверхности сплава

Проведены исследования скорости реакции алюминия с медно-аммиачным раствором в зависимости от площади поверхности алюминиевых пластинок (S) и концентрации раствора (C) [32]. На рисунке 3.3 представлены результаты экспериментального исследования зависимости скорости химической реакции от поверхности алюминийсодержащего компонента. Экспериментальные исследования выполнены на модельном медно-аммиачном растворе объемом 0,1 л, с концентрацией 22,5 г/л по меди. В качестве алюминий содержащего компонента были использованы пластинки алюминиевого сплава с различной площадью поверхности: $S_1 = 2,5 \text{ см}^2$; $S_2 = 5 \text{ см}^2$; $S_3 = 10 \text{ см}^2$.

Анализ экспериментальных данных позволил установить: процесс происходит на поверхности металлической фазы, т.к. степень выделения меди из раствора увеличивается при увеличении поверхности пластинки алюминиевого сплава. Получено кинетическое уравнение скорости химической реакции:

$$v = 3,91 \cdot 10^{-4} \cdot S \cdot C, \text{ где} \quad (3.2)$$

v - степень выделившейся меди, %;

S – площадь поверхности алюминиевой пластинки;

C – концентрация ионов меди в медно-аммиачном растворе.

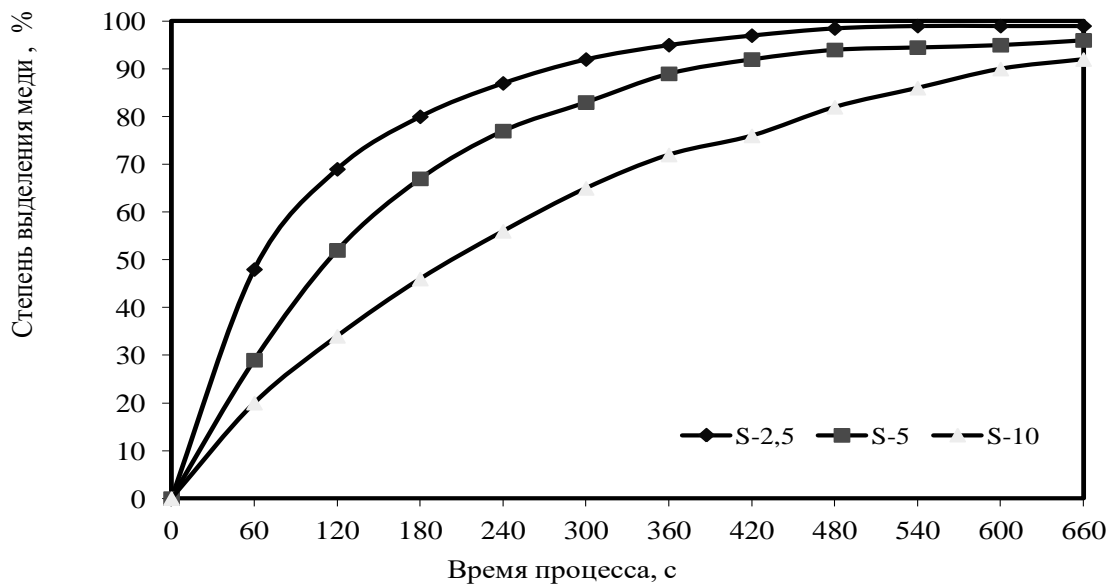


Рисунок 3.3 – Зависимость степени выделения меди от площади поверхности алюминиевого отхода

3.4 Получение модельного раствора отработанного медно-аммиачного раствора

В электронной промышленности, для проведения технологической операции травления печатных плат широко применяются аммиачные медно-хлоридные растворы травления. Согласно данных спецификации технологического процесса получения ПП (гальваническая линия АГ-42) АО «Северный Рейд» в лабораторных условиях получен в модельный раствор аммиачного медно-хлоридного травильного раствора (таблица 3.2). Приготовленный для эксперимента модельный раствор прозрачный, при температуре 18-23 °С в нем отсутствует осадок (рисунок 3.4). Раствор обладает стабильностью в течение 14 дней.

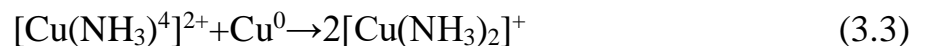


Рисунок 3.4 – Аммиачный медно-хлоридный раствор

Таблица 3.2 – Химический состав аммиачного медно-хлоридного раствора

| Компонент | Концентрация |
|------------------------------|--------------|
| NH_4Cl | 150 г/л |
| NH_3 (25%) | 500 мл/л |
| CuCl_2 | 110 г/л |
| $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ | 30 г/л |

Для получения отработанного медно-аммиачного раствора в лабораторных условиях смоделирован процесс травления меди с печатных плат. Для этого медную стружку в количестве 30 г/л при температуре 49 °С растворили в травильном растворе (рисунок 3.5). В присутствии аммиака двухвалентная медь образует катион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, за счет чего происходит окисление металлической меди:



Образовавшаяся одновалентная медь под воздействием кислорода воздуха окисляется до двухвалентной, процесс циклический:



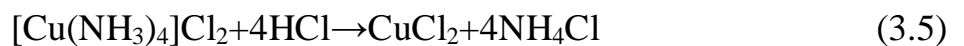


Рисунок 3.5 – Получение отработанного медно-аммиачного раствора

По данным анализа модельный отработанный медно-аммиачный раствор содержит медь в количестве 60 г/л в виде хлорида тетрааммина меди (II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$

3.5. Получение оксихлоридного коагулянта (раствора) и медьсодержащего шлама

Для разрушения медно-аммиачного комплекса – хлорида тетрааммина меди (II) в отработанный медно-аммиачный раствор ввели соляную кислоту:



При взаимодействии с соляной кислотой медно-аммиачный комплекс разрушается, медь выходит из комплекса с образованием хлорида меди (II), также образуется хлорид аммония (рисунок 3.6).



Рисунок 3.6 – Разрушение медно-аммиачного комплекса

После разрушения аммиачного комплекса в раствор вводится алюминиевая стружка, pH=4 (рисунок 3.7):

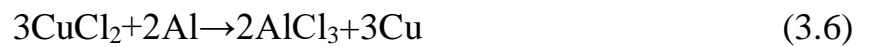
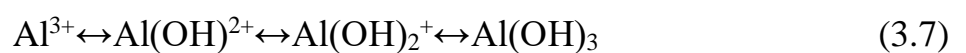


Рисунок 3.7 – Взаимодействие металлического алюминия с медно-аммиачным отходом

Образовавшийся хлорид алюминия мгновенно подвергается гидролизу (рисунок 3.8) по схеме:



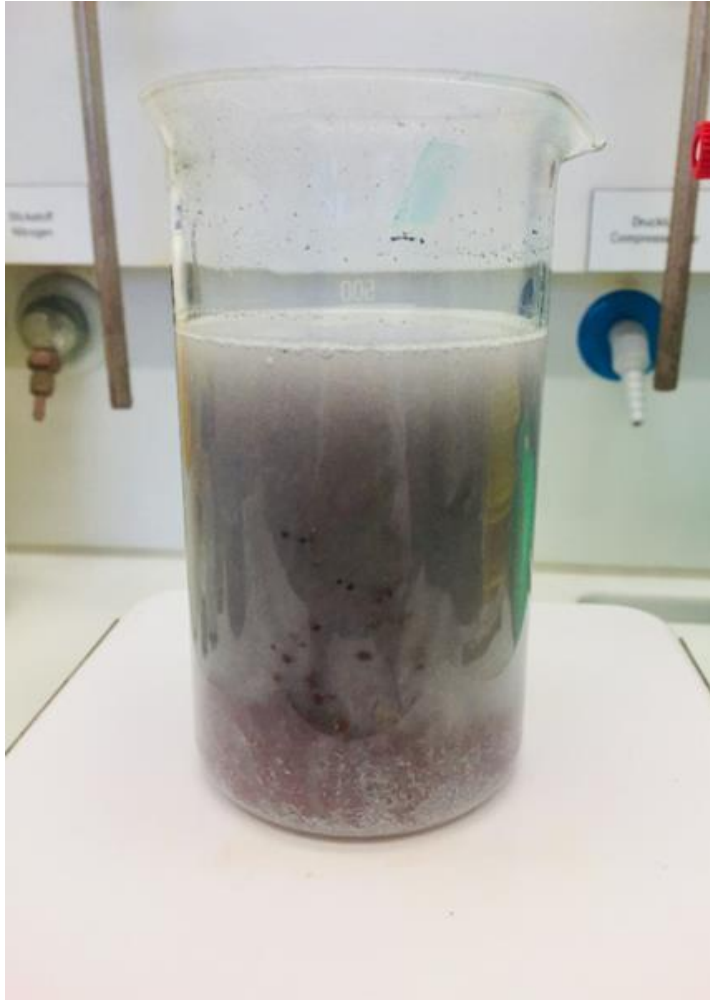


Рисунок 3.8 – Образование металлической меди и продуктов гидролиза алюминия

Дальнейшее взаимодействие продуктов гидролиза между собой приводит к образованию полимерных гидроксосоединений:



которые в свою очередь гидролизуются:



В присутствии ионов хлора образуется пентагидрооксихлорид, который фильтрованием отделяется от выделившейся меди (рисунки 3.8, 3.9).



Рисунок 3.8 – Образование оксихлоридного коагулянта и медьсодержащего шлама



Рисунок 3.9 – Отделение раствора оксихлоридного коагулянта от медьсодержащего шлама фильтрованием

Медьсодержащий шлам тщательно промывается дистиллированной водой (до отрицательной реакции на Al_3^+ , H^+). Данная операция необходима для

удаления хлорид-ионов, иначе медь вступает в реакцию, образуя хлорид меди (II). Затем медьсодержащий шлам высушивается в сушильном шкафу при температуре 100 °С (рисунок 3.10).



Рисунок 3.10 – Медьсодержащий шлам

3.6 Получение товарной формы оксихлоридного коагулянта

Для получения твердой формы оксихлоридного коагулянта необходима химическая и технологическая обработка синтезированного раствора оксихлоридного коагулянта:

1. Выделение растворителя из раствора;
2. Концентрация жидкости;
3. Кристаллизация растворенных веществ.

Для исследования процесса кристаллизации оксихлоридного коагулянта проведен анализ диаграммы состояния двухкомпонентной системы $\text{AlCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ (рисунок 3.11).

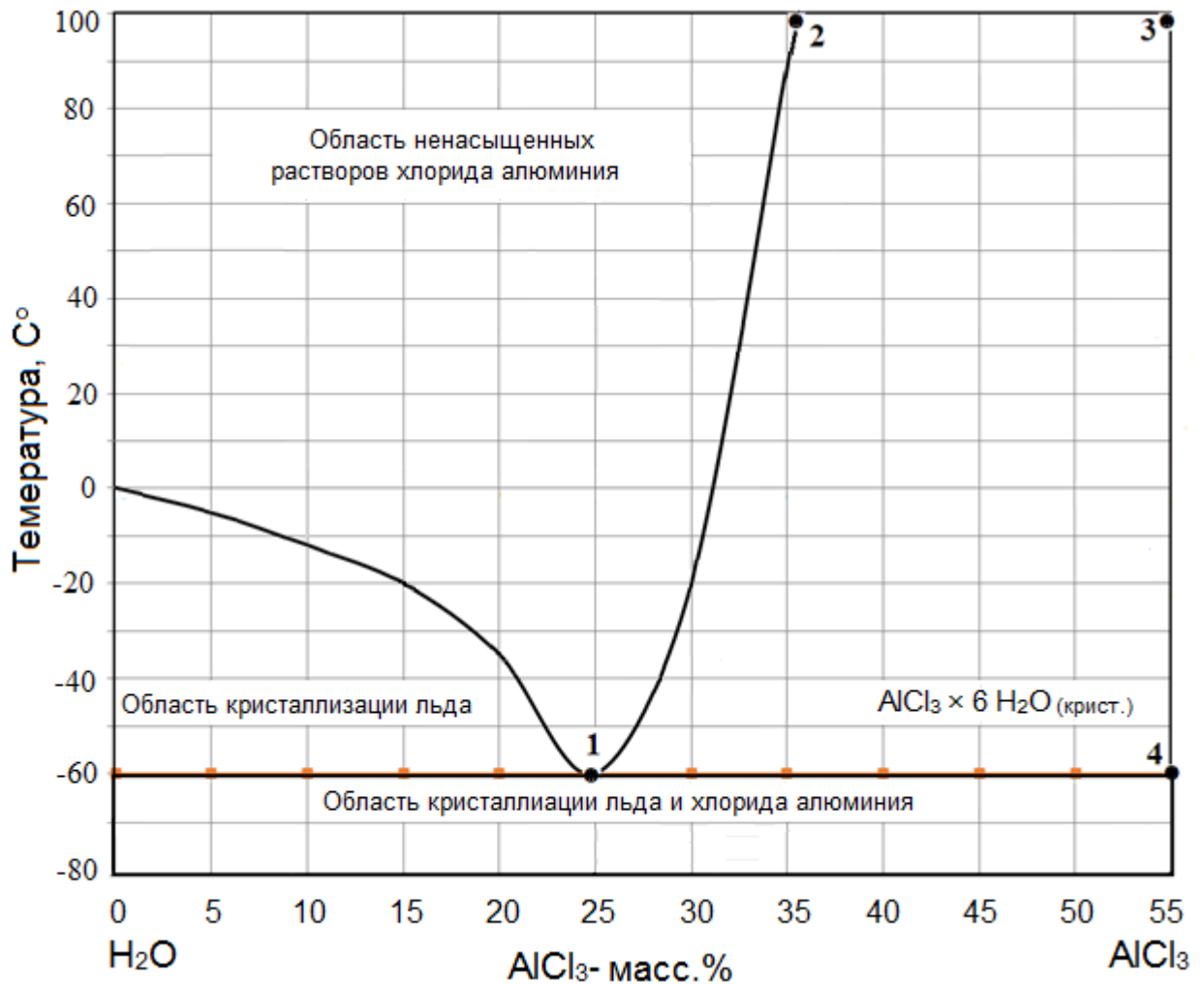
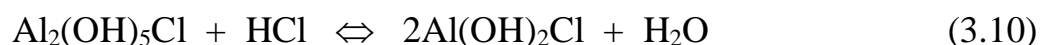


Рисунок 3.11 – Диаграмма состояния двухкомпонентной системы AlCl₃ - H₂O

Область выше линии 0-1-2 - область ненасыщенных растворов хлорида алюминия; область 1-2-3-4 - область кристаллизации солей хлорида алюминия; область (-60) -0-1 - область кристаллизации льда; диапазон (-80) - (-60) -1-4-55 - область кристаллизации для смеси льда и солей хлорида алюминия. Al₂(OH)₅]Cl x 6 H₂O (раствор) преобразовывается в AlCl₃ x 6 H₂O (кристалл). Процесс получения твердой формы оксихлоридного коагулянта осуществляется путем промежуточных превращений основных хлоридных солей алюминия различной степени основности и гидратации. Некоторые из этих промежуточных и не всегда последовательных реакций могут быть записаны в виде:



Синтезированный оксихлоридный коагулянт был измельчен в планетарной шаровой мельнице РМ 100 для получения товарной формы (рисунок 3.12).



Рисунок 3.12 – Планетарная шаровая мельница РМ 100

Синтезированный оксихлоридного коагулянт в твердой (товарной) форме (рисунок 3.13) имеет светло-желтый цвет, в то время как контрольный образец («Аква-Аурат», $\text{AlCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$) немного темнее. Более интенсивный желтый цвет может быть вызван примесями железа. Для оценки чистоты и качества синтезируемого материала были исследованы оба коагулянта на предмет их кристаллографического и химического состава.

*а**б*

Рисунок 3.13 – Отвержденная форма оксихлоридного коагулянта до (а) и после измельчения (б)

3.7 Исследование синтезированных продуктов

3.7.1 Исследование химического состава медьсодержащего шлама

Для изучения химического состава, полученный медьсодержащий шлам исследовали методом рентгенофазового анализа. Анализ проводили в трех пробах. Усредненные данные анализа медьсодержащего шлама всех проб приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Химический состав медьсодержащего шлама

| Элемент | Cu | Al | Ag | Mg | Ca | K | Na | Fe |
|----------------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|
| Концентрация, масс.% | 97,86 | 1,48 | 0,06 | 0,42 | 0,03 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |

По данным концентрация меди в шламе достаточно высока и составляет 97,86 %, концентрация примесей составляет 2,14 %.

3.7.2 Исследование кристаллической структуры оксихлоридного коагулянта

На первом этапе проведено исследование и сравнение кристаллического состава «Аква-аурат» и синтезированного оксихлоридного коагулянта путем

рентгеновской порошковой дифракции. Согласно анализу кристаллической структуры, материалы показывают отражения для гексагидрата хлорида алюминия (рисунок 3.14). Однако, синтезированный коагулянт содержит дальнейшие интенсивные рефлексии, связанные с хлоридом аммония, который высвобождается при кислотном разрушении медно-тетрамминового комплекса (уравнение 3.5).

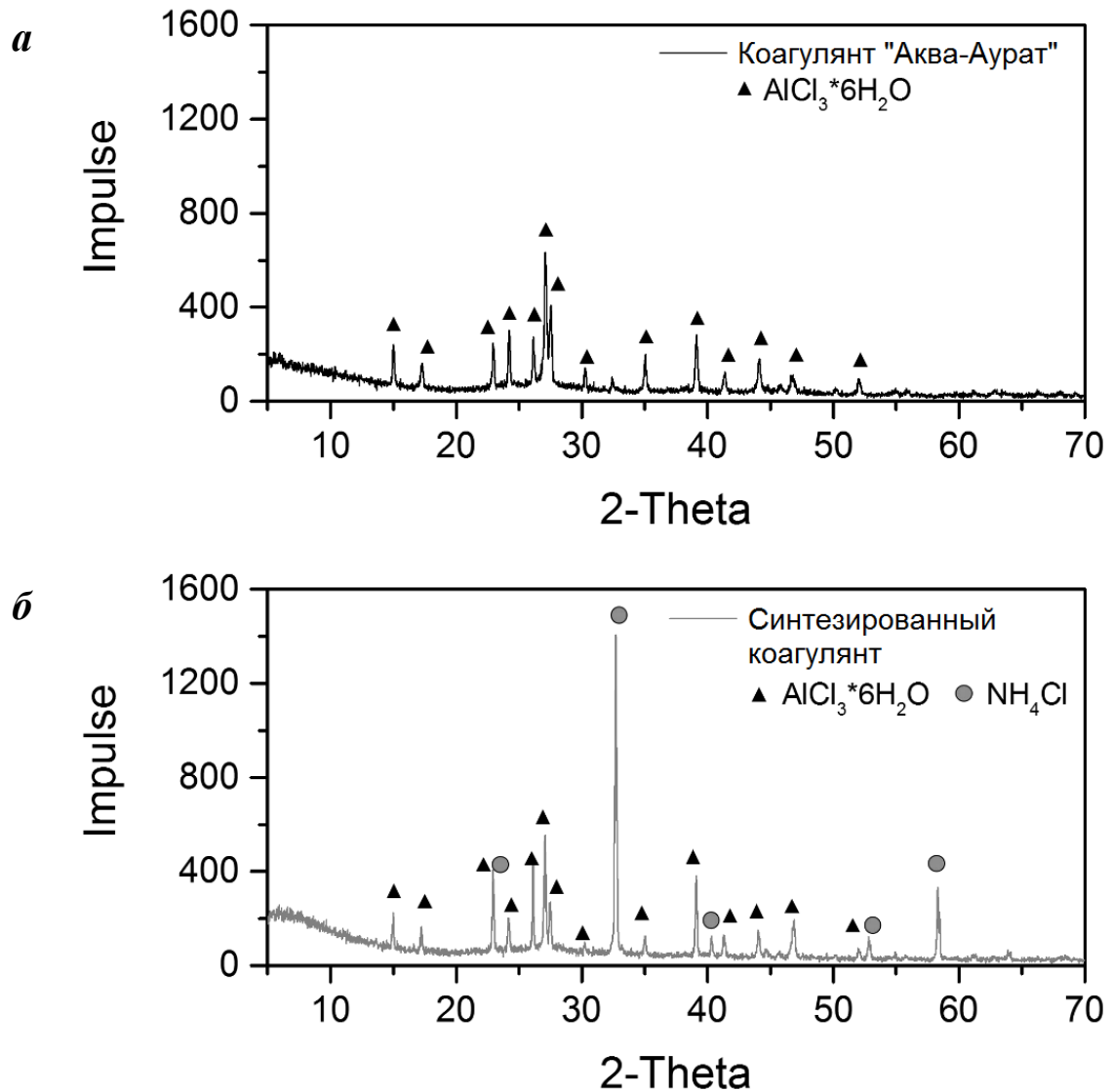


Рисунок 3.14 – Минерально-фазовый анализ (PXRD) контрольного образца «Аква-Аурат» (а) и синтезированного коагулянта (б)

В процессе переработки медно-аммиачных и алюминиевых отходов синтезирован новый коагулянт. Минералогический состав продукта: $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, NH_4Cl . Материал исследован термогравиметрически и спектроскопически для определения доли и чистоты содержащихся в нем солей.

3.7.2 Термогравиметрическое исследование оксихлоридного коагулянта

Благодаря различному термическому поведению $\text{AlCl}_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ и NH_4Cl , соотношение обеих солей, может быть определено с помощью термогравиметрического анализа.

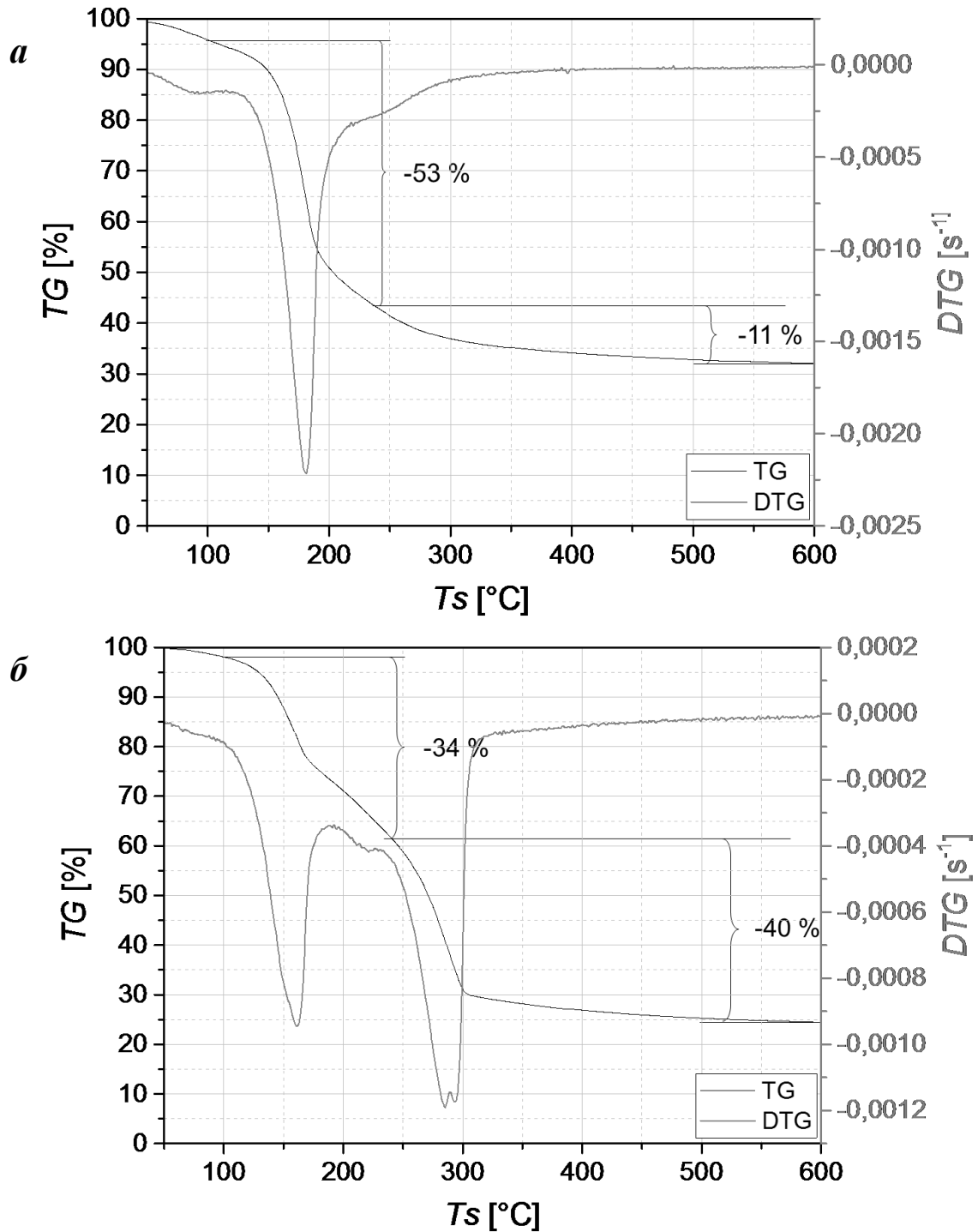
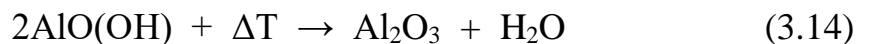


Рисунок 3.15 – Термогравиметрический анализ контрольного образца «Аква-Аурат» (а) и синтезированного коагулянта (б)

Для этого как синтезированный образец, так и промышленный образец нагреваются до 600 °С под контролем температуры, регистрируются потеря веса и тепловой поток. Тепловой поток дает информацию об энтальпии реакции. Для того, чтобы определить специфическую реакцию на потерю веса, выбрасываемые соединения анализировались методом Фурье-спектроскопии (рисунок 3.15). Образцы высушиваются в обоих случаях при температуре 100 °С. При этой температуре выделяется 4,2% по весу (контрольный образец) или 2% по весу (синтезированный коагулянт) воды. Как видно из рисунка 3.15-а, кривая ТГ эталонного вещества показывает эндотермическую потерю веса (-64%) в температурном диапазоне 100...600 °С. Кривая ТГ эталонного вещества показывает эндотермическую потерю веса (-64%) в температурном диапазоне 100...600 °С. В этом диапазоне гексагидрат хлорида алюминия превращается в гидроксид алюминия, а затем, в оксид алюминия, высвобождая воду и соляную кислоту (уравнения 3.13 и 3.15).



Вес синтезированного продукта, с другой стороны, снижается на 74% в двух температурных диапазонах. Первое снижение веса (-34%) происходит в диапазоне 100...240 °С и может быть связано с содержанием хлорида алюминия. При превышении этой температуры происходит второе снижение веса (-40%), которое основано на сублимации хлорида аммония и выделении воды из гидроксида алюминия (уравнение 3.13). Еще одним свидетельством высокого содержания хлорида аммония в синтезированном образце является эндотермическая реакция при 190 °С. Эндотермическая реакция при 190 °С является основой для выделения воды из гидроксида алюминия (уравнение 3.14). Это соответствует рекристаллизации хлорида аммония α в модификацию β . [15, 16] С учетом уменьшения массы промышленного образца в том же температурном диапазоне, содержание хлорида аммония в синтезированном коагулянте составляет около 30 вес %.

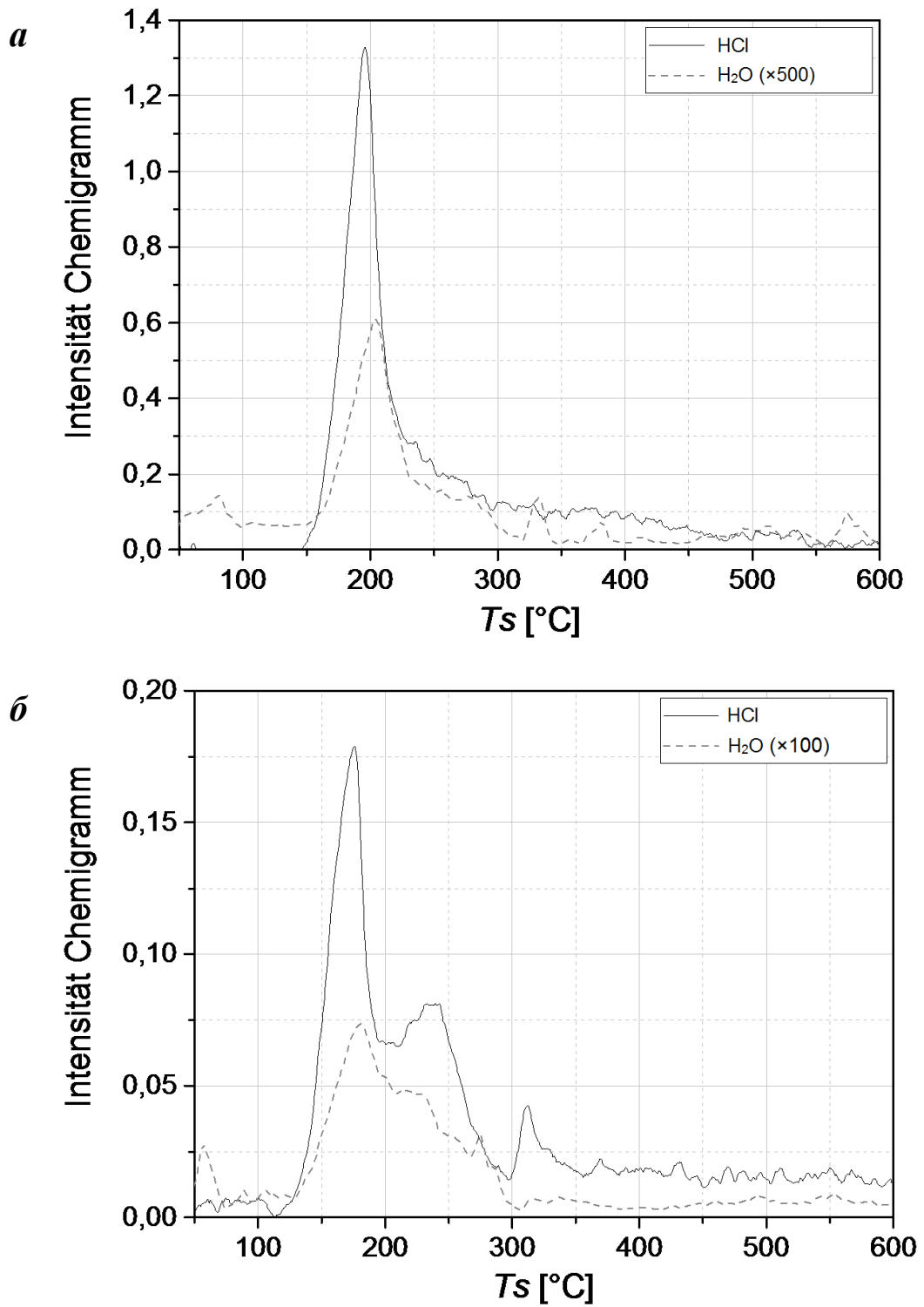


Рисунок 3.16 – Химиграмма продуктов реакции (вода и HCl) в ходе термической обработки контрольного образца «Аква-Аурат» (а) и синтезированного коагулянта (б)

3.7.3 Исследование химического состава оксихлоридного коагулянта

Таблица 3.4 – Состав исследованных коагулянтов: As, Cr, Cd, Hg, Ni, Pb, Sb и Se менее 0,005 масс.%.

| Анализируемое вещество | Метод | Требование DIN EN 17034:2008 | «Аква-Аурат» (стандарт) | Синтезированный коагулянт |
|----------------------------|---------------------|------------------------------|-------------------------|---------------------------|
| Al | ИСП-ОЭС, масс.% | - | 13,95 | 13,03 |
| Ca | ИСП-ОЭС, масс.% | - | 0,10 | 0,02 |
| Fe | ИСП-ОЭС, масс.% | - | 0,01 | 0,08 |
| Mg | ИСП-ОЭС, масс.% | - | 0,02 | 0,02 |
| Na | ИСП-ОЭС, масс.% | - | 0,11 | 0,02 |
| Si | ИСП-ОЭС, масс.% | - | 0,01 | 0,02 |
| $[\text{NH}_4]^+$ | ИК, масс.% | - | 0,00 | 9,81 |
| $[\text{Cl}]^-$ | ИК, масс.% | - | 33,00 | 40,7 |
| $[\text{SO}_4]^{2-}$ | ИК, масс.% | - | 0,10 | 0,04 |
| pH (0,44 г/л, 20 °С) | Потенциометрический | - | 4,3 | 4,6 |
| Основность (ОН/3Al) | Титрование | >0,35 | 0,50 | 0,62 |
| Водорастворимые компоненты | Гравиметрия, масс.% | <2,5 | <1 | <1 |

Как видно из таблицы 3.4, контрольный образец «Аква-Аурат» содержит в качестве вторичных компонентов в основном Са, Na и сульфат, которые вместе составляют 0,31 % по весу. В синтезированном коагулянте аммоний и Fe являются наиболее важными вторичными компонентами с содержанием 9,9 % по весу. Содержание критических тяжелых металлов, подлежащих испытанию в соответствии с DIN EN 17034:2008, однако, ниже предела обнаружения аналитических методов, используемых в связи с осаждением. Кроме того, синтезированный коагулянт почти не содержит нерастворимых компонентов (<1 %) и имеет основность >0,35. Поэтому синтезированный коагулянт соответствует требованиям DIN EN 17034:2008 для типа 3 и даже может использоваться для обработки воды в соответствии с правилами СанПин.

Для регионов с ограниченными водными ресурсами, где очищается и повторно используется промышленная технологическая вода, это важный критерий для использования в качестве альтернативы синтезированного оксихлоридного коагулянта.

3.8 Проведение экспериментов по флокуляции с применением синтезированного коагулянта

3.8.1 Модельный раствор

Для исследования флокуляционной способности синтезированного оксихлоридного коагулянта подготовлен модельный раствор – высокомутная суспензия на основе каолина с высоким содержанием твердой фазы. Концентрация каолина во взвешенном состоянии составила 2 г/л, оптическая плотность - 2,54. Исследовано гранулометрическое строение твердой фазы суспензии на основе каолина (рисунок 3.17). Количество частиц размером менее 4 микрон составляет 90%. Твердая фаза модельного раствора тонкодисперсна.

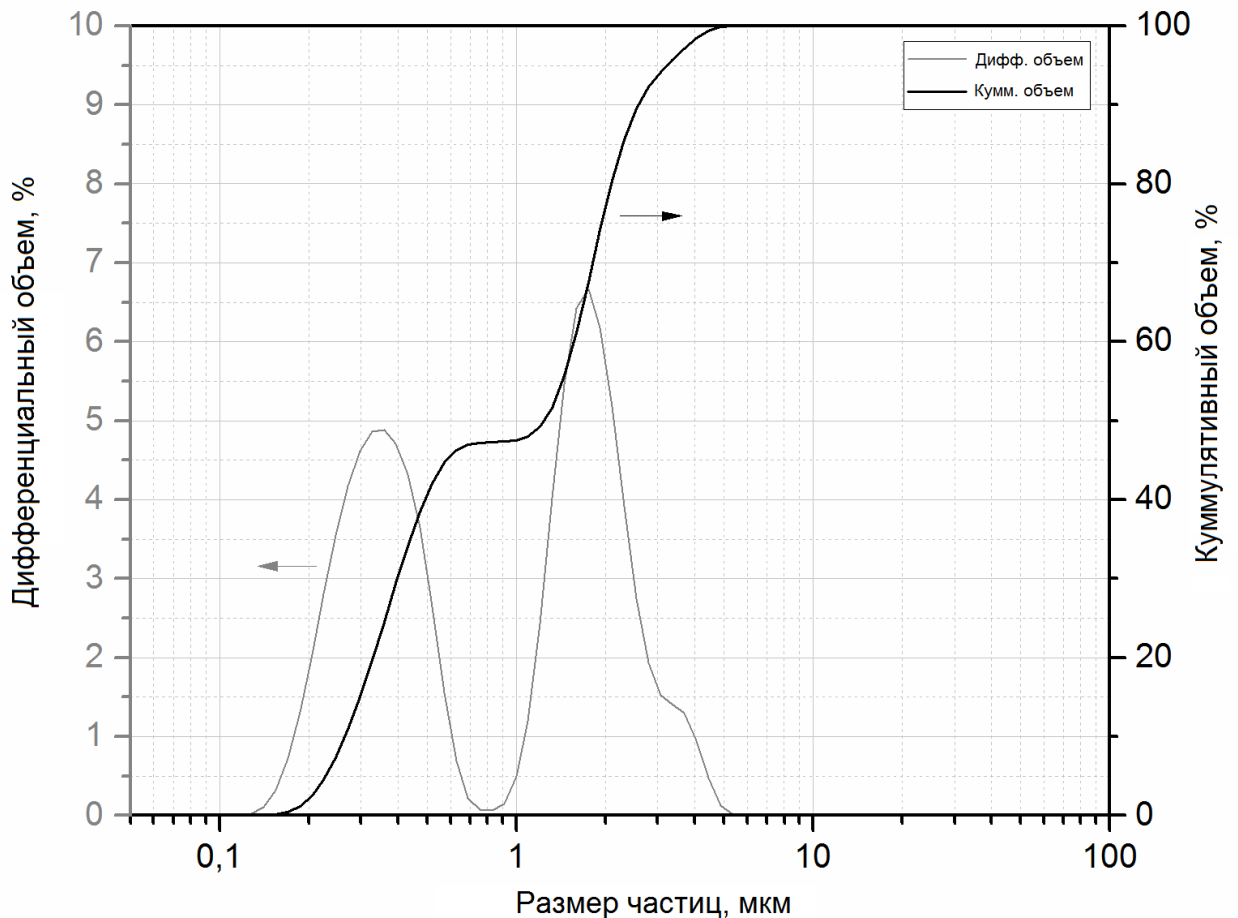


Рисунок 3.17 – Твердая фаза суспензии на основе каолина, $d_{90} < 4 \mu\text{m}$.

3.8.2 Исследование флокуционной активности

Флокуляционная активность оксидных хлоридных коагулянтов была исследована с помощью флокулятора FC4S компании Velp Scientifica. Во время предтестовой коагуляции необходимо учитывать факторы, влияющие на процесс коагуляции: температуру, pH раствора, интенсивность смеси.

Приблизительная доза коагулянта для мутной воды может быть рассчитана эмпирически по уравнению:

$$Kd = 3,5 \sqrt{Wt} \quad (3.15)$$

где Kd - доза коагулянта, мг/л; Wt - мутность воды, мг/л.

Для предварительного испытания на коагуляцию были подготовлены образцы суспензий на основе каолина (рисунок 3.18).

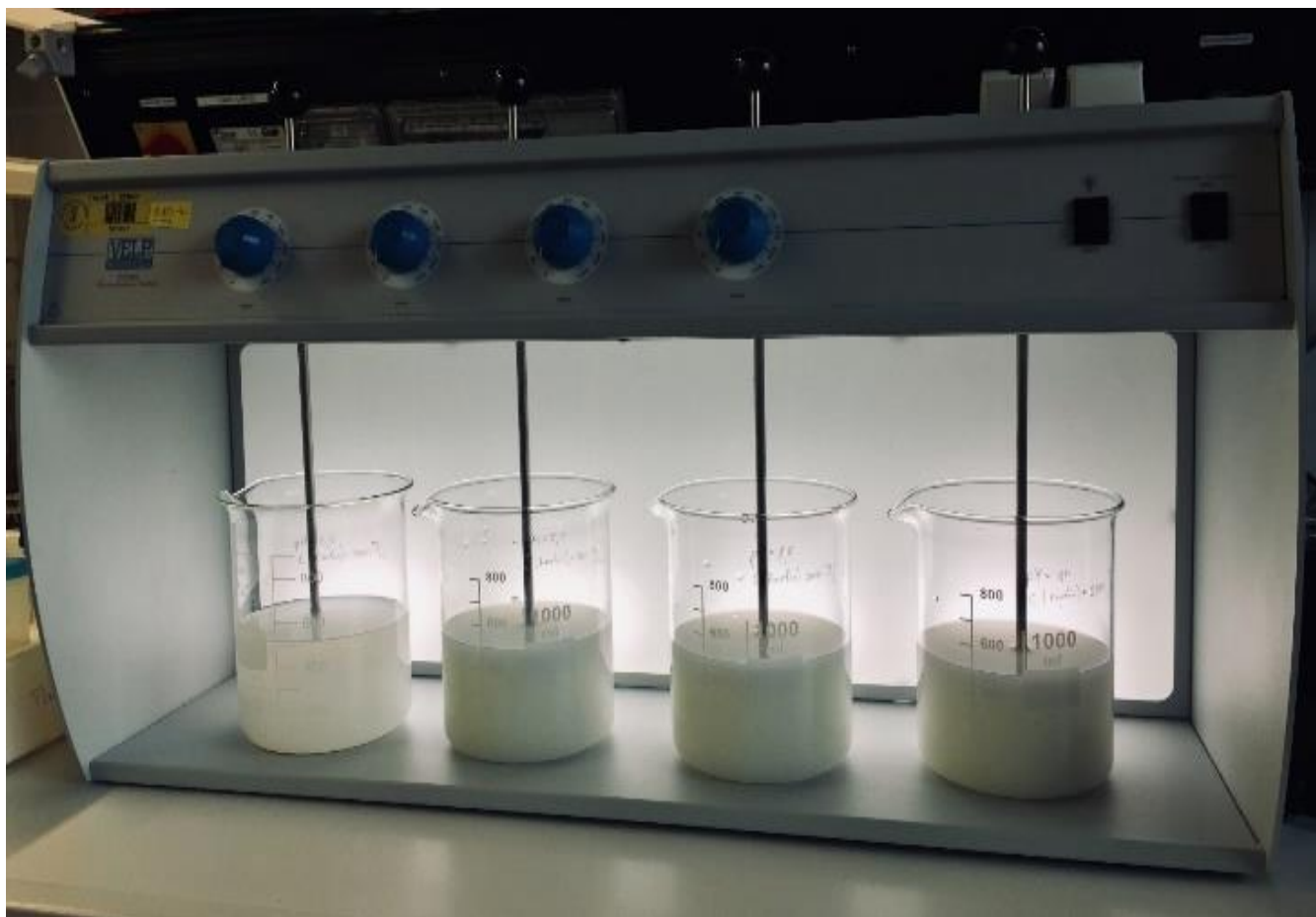


Рисунок 3.18 – Суспензии на основе каолина высокой мутности с мелкодисперсной твердой фазой.

Эксперименты проводились со стандартным образцом и синтезированным оксидно-хлоридным коагулянтом. Для определения различных значений pH в образцы добавили 10% раствор NaOH (6÷9). Приблизительная доза коагулянта рассчитана по уравнению 3.15. Оксихлоридный коагулянт добавляли в пробу в сухом виде в количестве 0,44 г на 1 л суспензии на основе каолина. Эксперимент проводился в стандартных условиях. Интенсивность перемешивания составляла 30 об/мин. Продолжительность эксперимента составила 30 минут (рисунок 3.19).

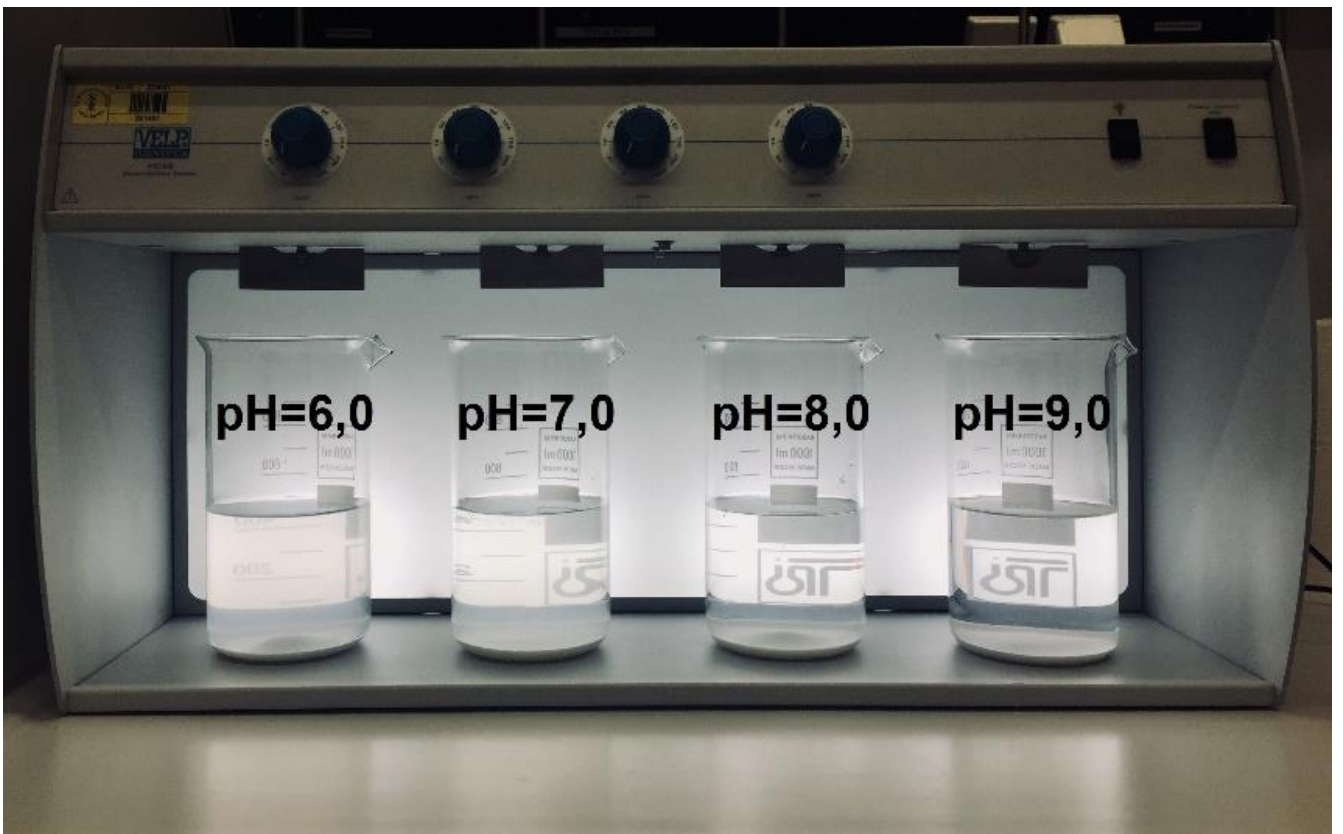
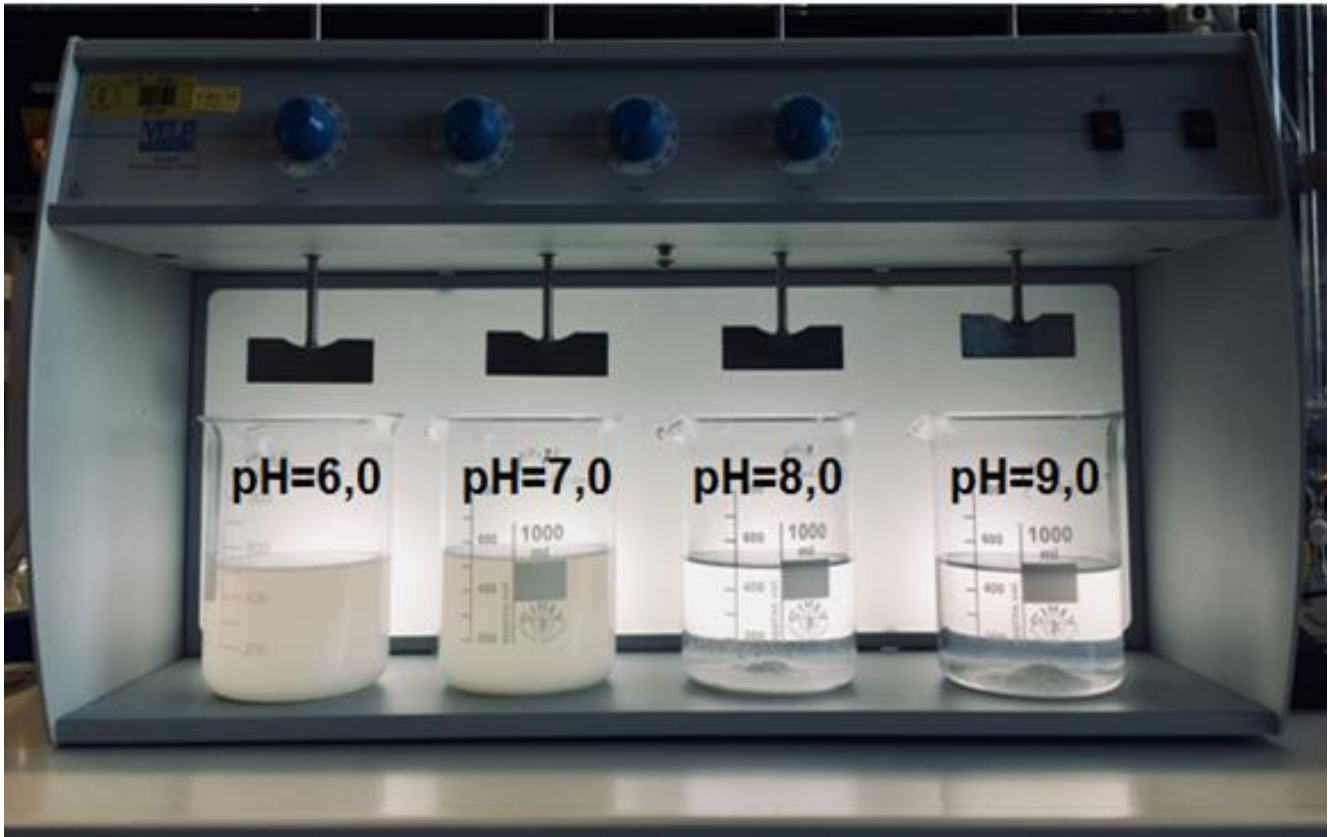


Рисунок 3.19 – Предварительная коагуляция с (а) синтезированным коагулянтom оксида хлорида и (б) стандартным образцом.

Для определения приемлемого значения рН для процесса флокуляции определены оптические плотности жидких фаз (рисунок 3.20). Данные были

записаны через 30 минут после начала испытания флокуляции.

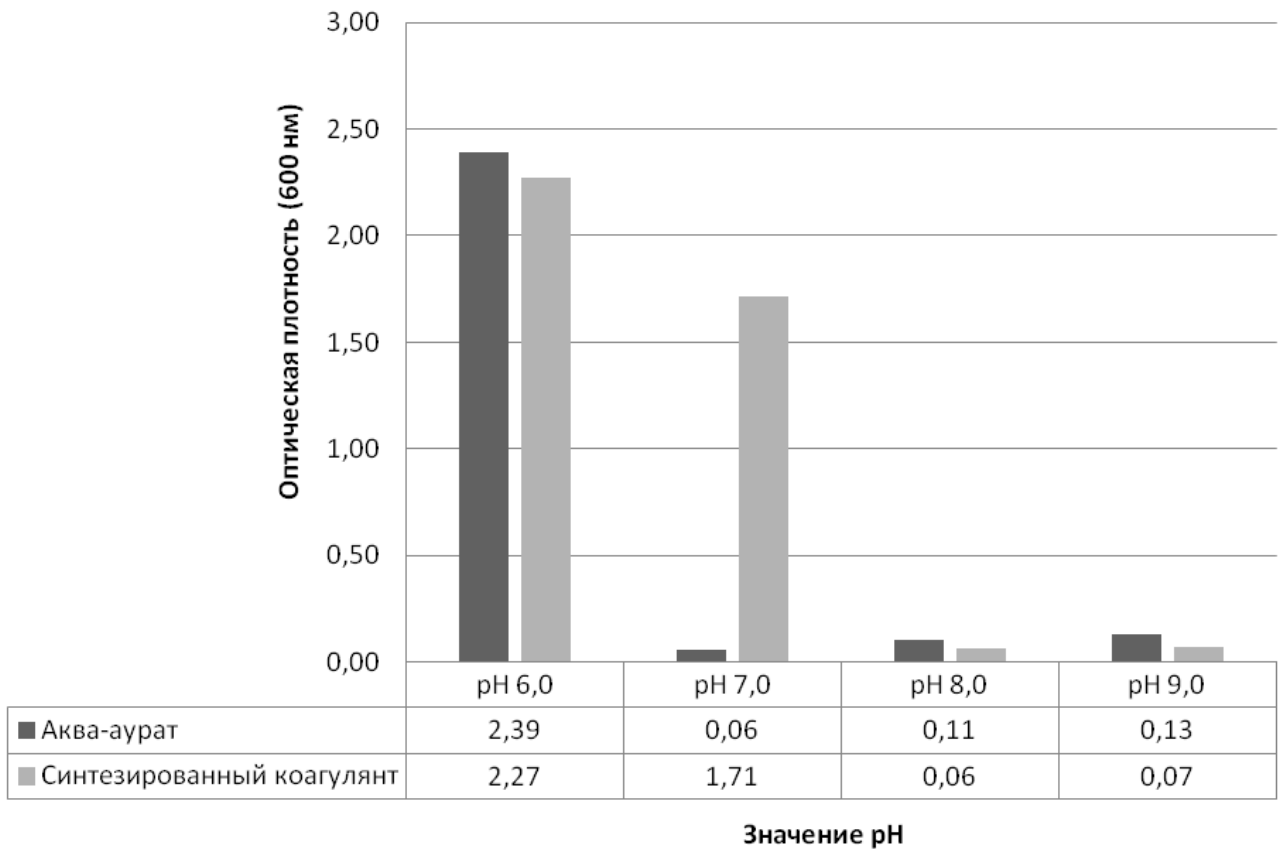


Рисунок 3.20 – Влияние величины рН раствора на процесс флокуляции.

При использовании стандартного образца («Аква-Аурат») лучший результат флокуляции суспензии каолина достигается при $\text{pH} = 7$. Расход раствора каустической соды для достижения значения pH составляет 1,36 мл/л суспензия. При использовании синтезированного флокулянта наилучший результат достигается при $\text{pH} = 8$. Для этого необходимо добавить 1.06 мл/л NaOH (2.5 М). Несмотря на более высокое значение pH , расход раствора гидроксида натрия ниже (-22%), чем для эталонного агента из-за более высокой базисности синтезированного коагулянта (таблица 3.4).

После того, как были определены значения pH , при которых соответствующие коагулянты действуют наилучшим образом, была определена приемлемая концентрация коагулянта, необходимая для обеспечения процесса флокуляции. С этой целью были проведены эксперименты с различными количествами коагулянта (0,16...0,44 г/л). Количество коагулянта, рассчитанное в соответствии с уравнением 3.15 (0,16 г/л), не является достаточным для того,

чтобы значения оптической плотности были ниже 0,1. Для контрольного образца оптическая плотность ($\lambda=600$ нм) через 30 минут составила 0,29, а для синтезированного продукта - 0,13. Результаты измерения мутности для диапазона концентрации 0,2...0,44 г/л приведены на рисунке 3.21.

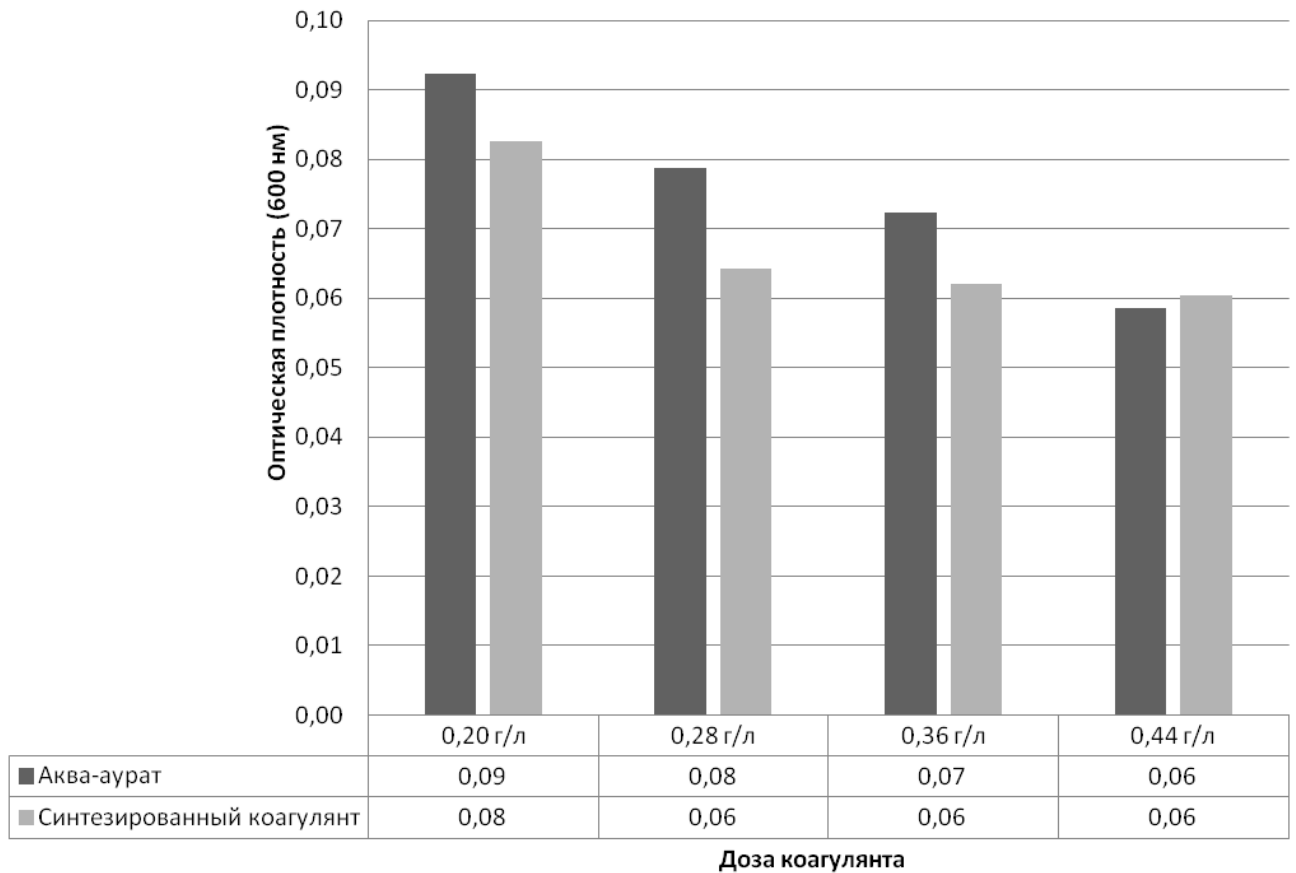


Рисунок 3.21 – Влияние дозы коагулянта на процесс флокуляции.

При использовании стандартного образца наименьшая доза коагулянта для эффективного осаждения твердой фазы суспензии на основе каолина составляет 0,44 г коагулянта на 1 л суспензии на основе каолина. При использовании хлоридно-оксидного коагулянта доза коагулянта 0,28 г на 1 л суспензии на основе каолина является достаточной и приемлемой.

3.8.3 Исследование кинетики флокуляции

Определение кинетики флокуляции с применением синтезированного коагулянта, т.е. временного изменения размера частиц или агломератов каолина во взвешенном состоянии, проводилось в ранее определенных оптимальных

условиях процесса ($\text{pH} = 8$; дозировка: $0,28 \text{ г/л}$).

Как видно из рисунка 3.22, 3.23, процесс флокуляции начинается сразу после регулировки pH и добавления коагулянта. В течение 30 секунд средний размер частиц сначала увеличивается в десять раз ($d_{50} = 10 \rightarrow 100 \text{ мкм}$) и остается постоянным в течение остальной части процесса. Это ясно показывает, что синтезированный коагулянт является эффективным для обработки высокомутных суспензий с тонкодисперсной твердой фазой, обладает улучшенными свойствами по сравнению с контрольным образцом «Аква-Аурат».

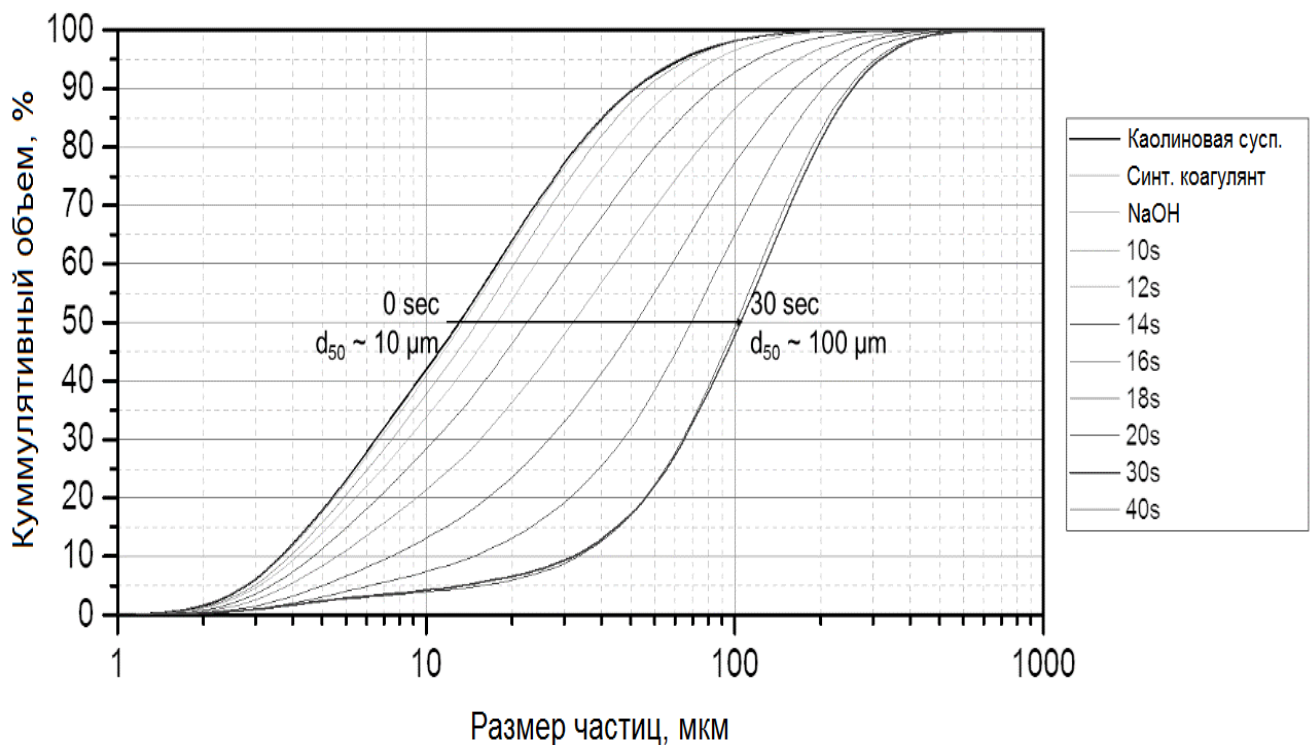
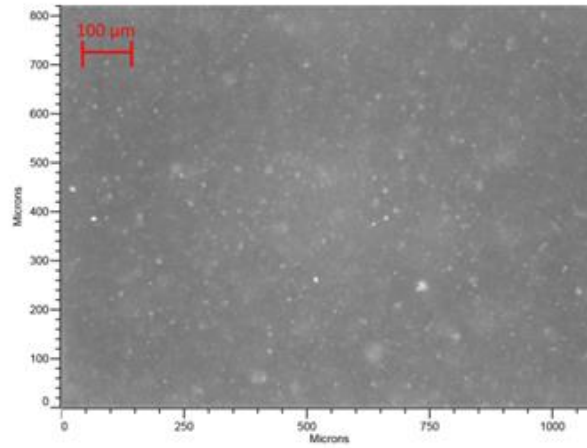
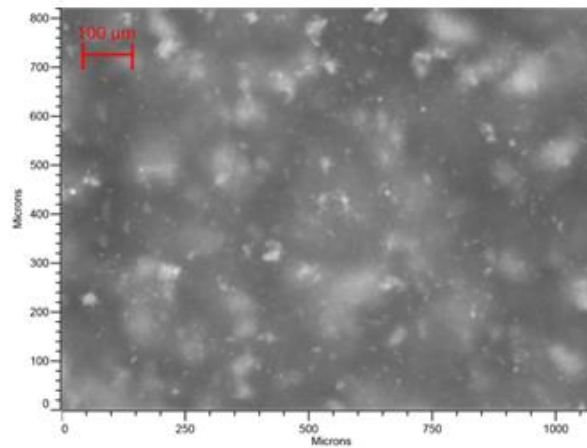


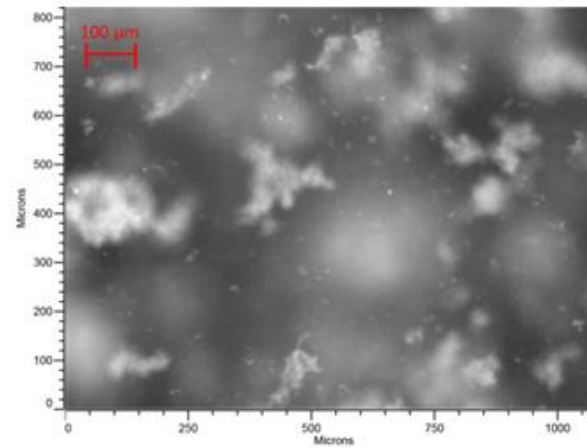
Рисунок 3.22 – Изменение гранулометрического состава частиц в процессе флокуляции (2 г/л суспензия каолина, $\text{pH}=8$, $0,28 \text{ г/л}$ синтезированный оксихлоридный коагулянт)



$t = 0 \text{ c}$



$t = 10 \text{ c}$



$t = 30 \text{ c}$

Рисунок 3.23 – Изображение процесса флокуляции, полученное с применением фотозонда (2 г/л суспензия каолина, pH=8, 0,28 г/л синтезированный оксихлоридный коагулянт)

Благодаря быстрому началу флокуляции синтезированный коагулянт может использоваться для очистки сточных вод, аналогично традиционным коагулянтам. Поэтому для эффективной флокуляции мелкодисперсных частиц не требуется адаптация системы или увеличение времени обработки

3.8.4 Исследование влияния синтезированного коагулянта на процесс флокуляции сточных вод

Флокуляционные свойства образующегося коагулянта для органической суспензии были оценены в ходе исследований с использованием суспензии сброженного осадка с муниципальных очистных сооружений (Хайнерсдорф, Германия). В связи с более высокой концентрацией твердых частиц (27 г/л), доза коагулянта 0,6 г/л соответствует уравнению 3.15. Предварительные испытания показали, что щелочное значение рН не подходит для эффективной флокуляции этих суспензий, поскольку содержащиеся частицы обычно имеют отрицательный потенциал и увеличение значения рН еще больше повышает электростатическое отталкивание, т.е. стабилизирует взвешенность.

Эксперименты проводились с синтезированным оксихлоридным коагулянтом. Для определения различных значений рН в образцы добавили 10% раствор HCl (2÷5). Приблизительная доза коагулянта рассчитывается по формуле 31. Оксихлоридный коагулянт добавляли в пробу в сухом виде в количестве 0,6 г на 1 л сброженного осадка. Эксперимент проводился в нормальных условиях. Интенсивность перемешивания составляла 30 об/мин. Испытательный период длился 30 минут (рисунок 3.24).

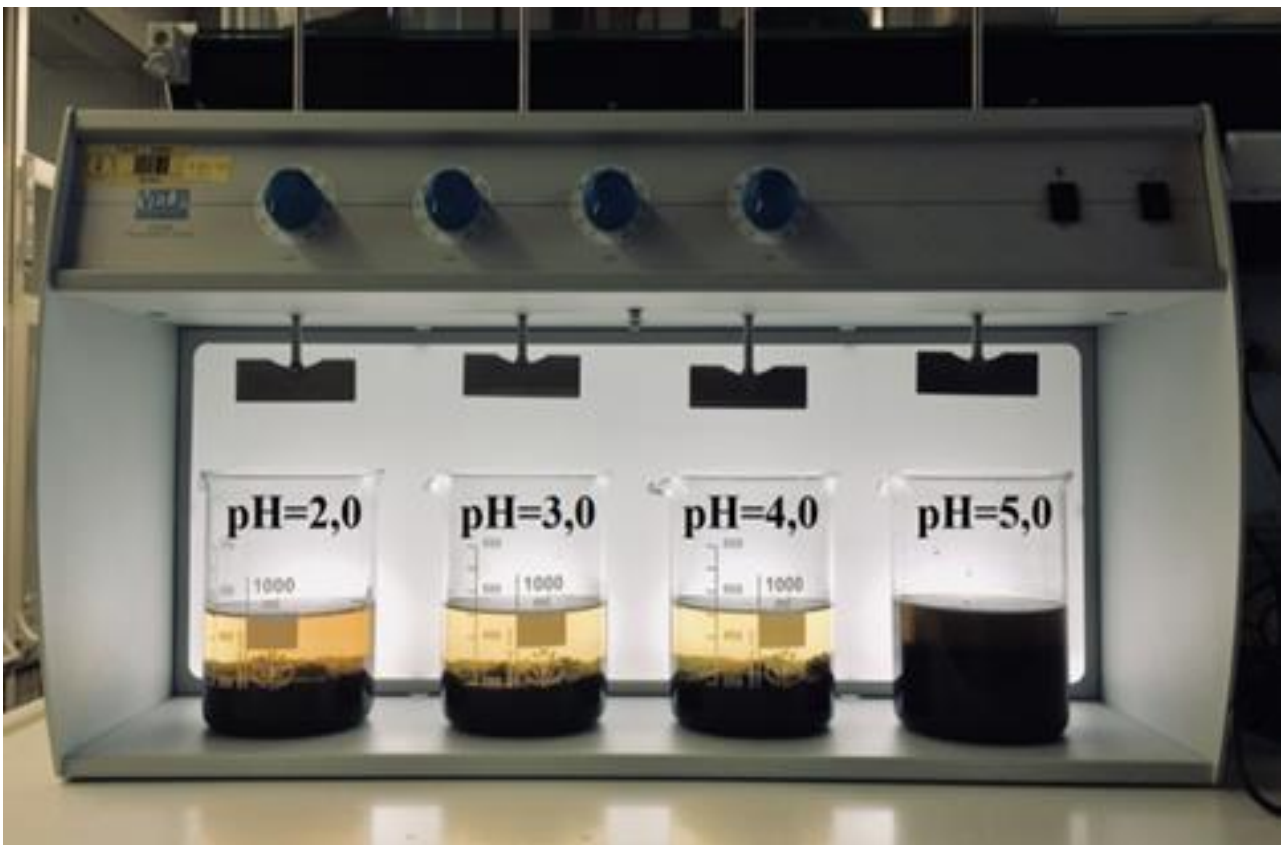
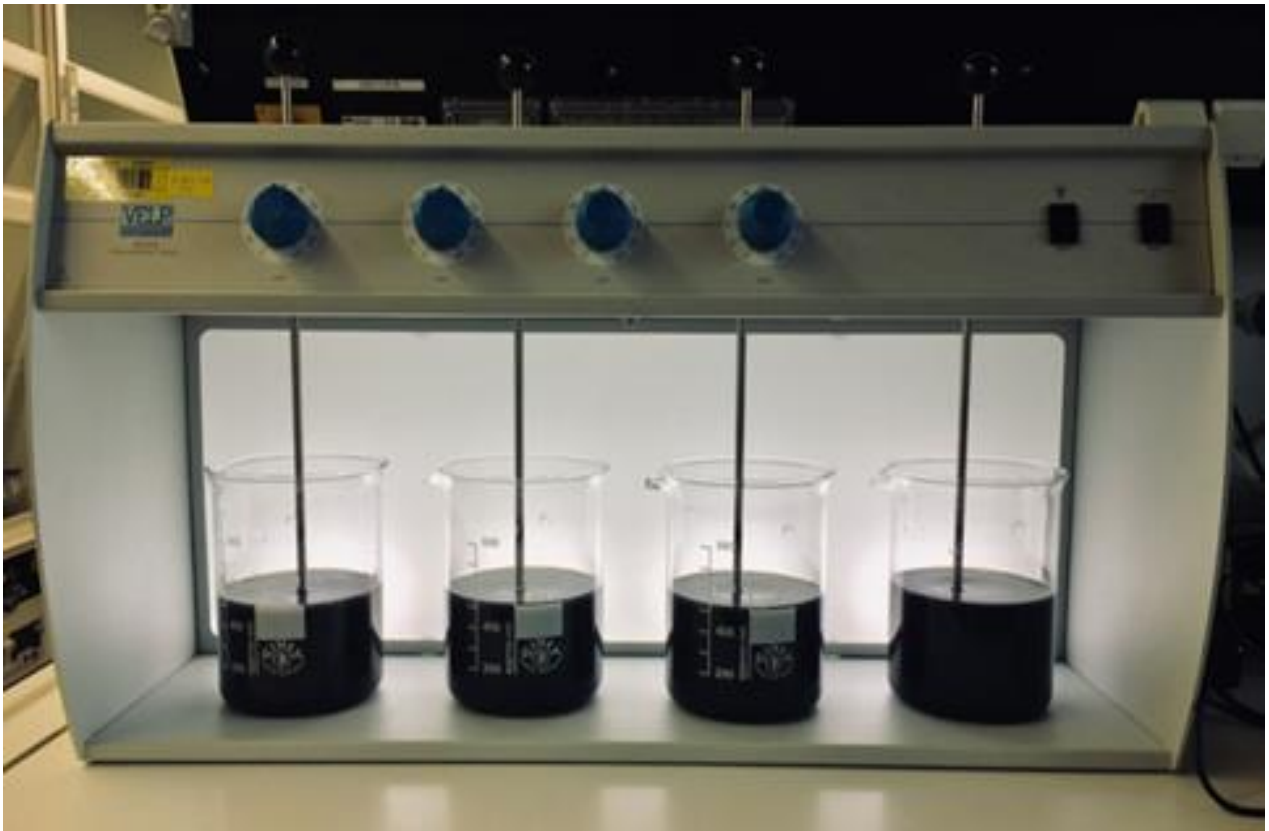


Рисунок 3.24 – Сброженный осадок с концентрацией твердой фазы 27 г/л городских сточных вод (Центральная очистная станция «Хайнерсдорф», г. Хемниц, Германия) до (а) и после (б) испытания флокуляции.

Поэтому значение рН образца с соляной кислотой (1,2 М) было снижено до значения между 2...5. На рисунке 3.25 показано влияние значения рН на процесс флокуляции. Четко видно, что для эффективной флокуляции должен быть установлен рН < 5. Этот диапазон рН обычно содержит изоэлектрическую точку содержащихся органических веществ. [19, 21] Протонация компенсирует отрицательные заряды, и электродный потенциал коллоидных твердых частиц постепенно увеличивается (рисунок 3.25). Если она близка к нулю, электростатическое отталкивание частиц друг от друга минимально, так что частицы могут образовывать агломераты. Наилучшая флокуляция, т.е. наименьшая оптическая плотность ($\lambda = 600$), была получена при рН равном 3.

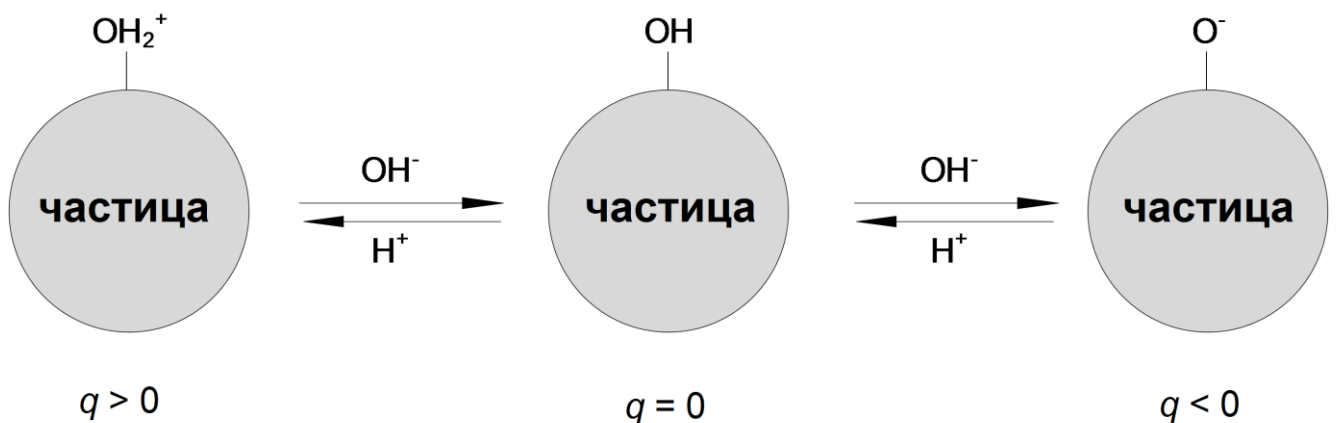


Рисунок 3.25 – Изменение электродного потенциала взвешенных частиц путем изменения значения рН

Для определения приемлемого значения рН для процесса флокуляции измеряются оптические плотности жидких фаз (рисунок 3.26). Данные были записаны через 15 и 45 минут после начала испытания флокуляции и после фильтрации.

Разница в оптической плотности, измеренная через 15 и 45 минут после начала испытания флокуляции, не очень значима. Для сокращения времени очистки сточных вод, процесс фильтрации следует начинать через 15 минут после начала флокуляции.

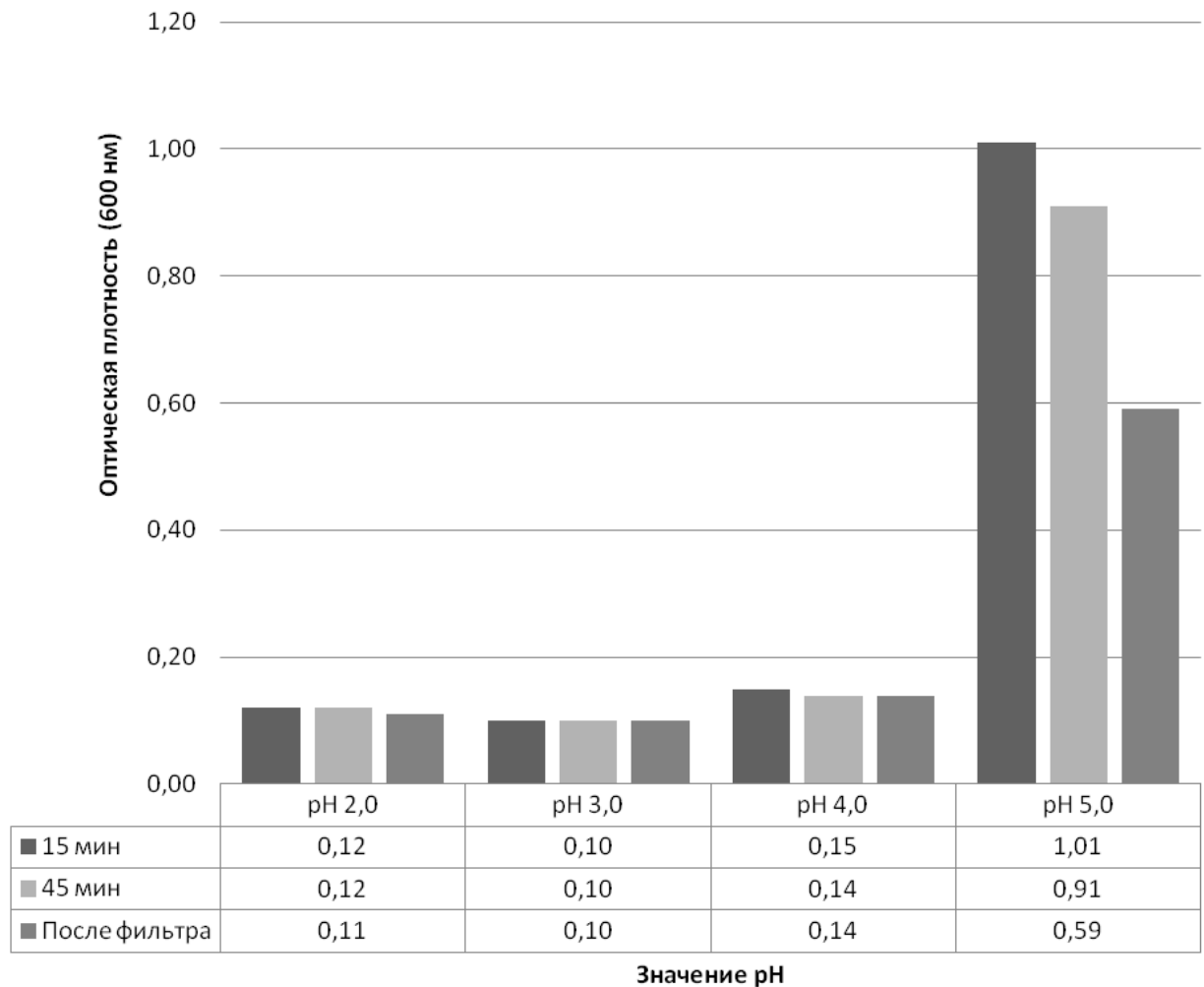


Рисунок 3.26 – Влияние значения рН сброженного осадка на процесс флокуляции.

Для определения приемлемой дозы коагулянта для процесса флокуляции сброженного осадка были проведены эксперименты с различными дозами коагулянта. К пробам добавлен синтезированный оксихлоридный коагулянт в сухом виде. Для достижения рН = 3,0 в пробы был добавлен 10% раствор HCl. Эксперимент проводился при нормальных условиях. Интенсивность перемешивания составляла 30 об/мин. Фильтрация выполнялась с помощью фильтра «Черная лента». Скорость фильтрации составила 10 мл/сек (рисунок 3.27).

Для определения приемлемой дозы коагулянта для процесса флокуляции измеряют оптическую плотность жидких фаз (рисунок 3.28). Данные были записаны через 15 и 45 минут после начала испытания флокуляции и после фильтрации

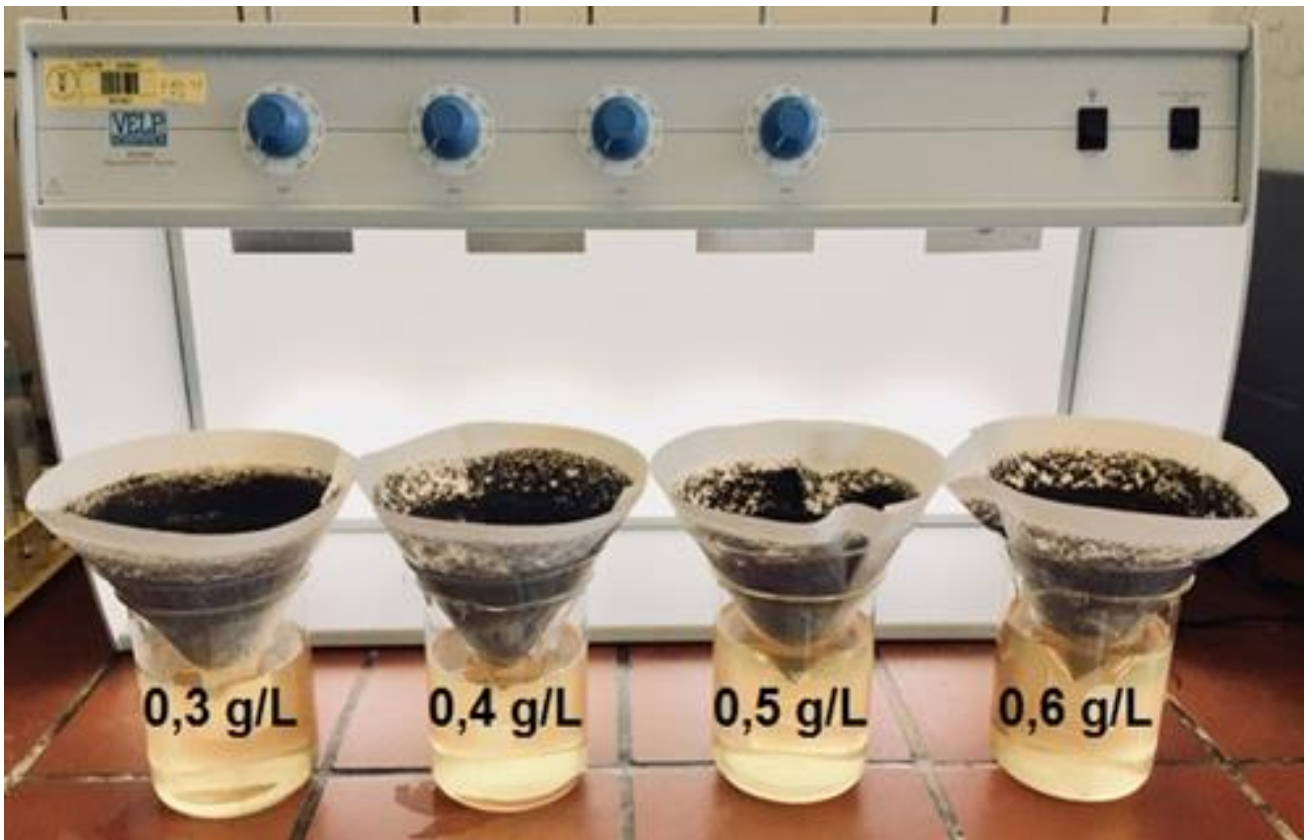


Рисунок 3.27 – Фильтрация

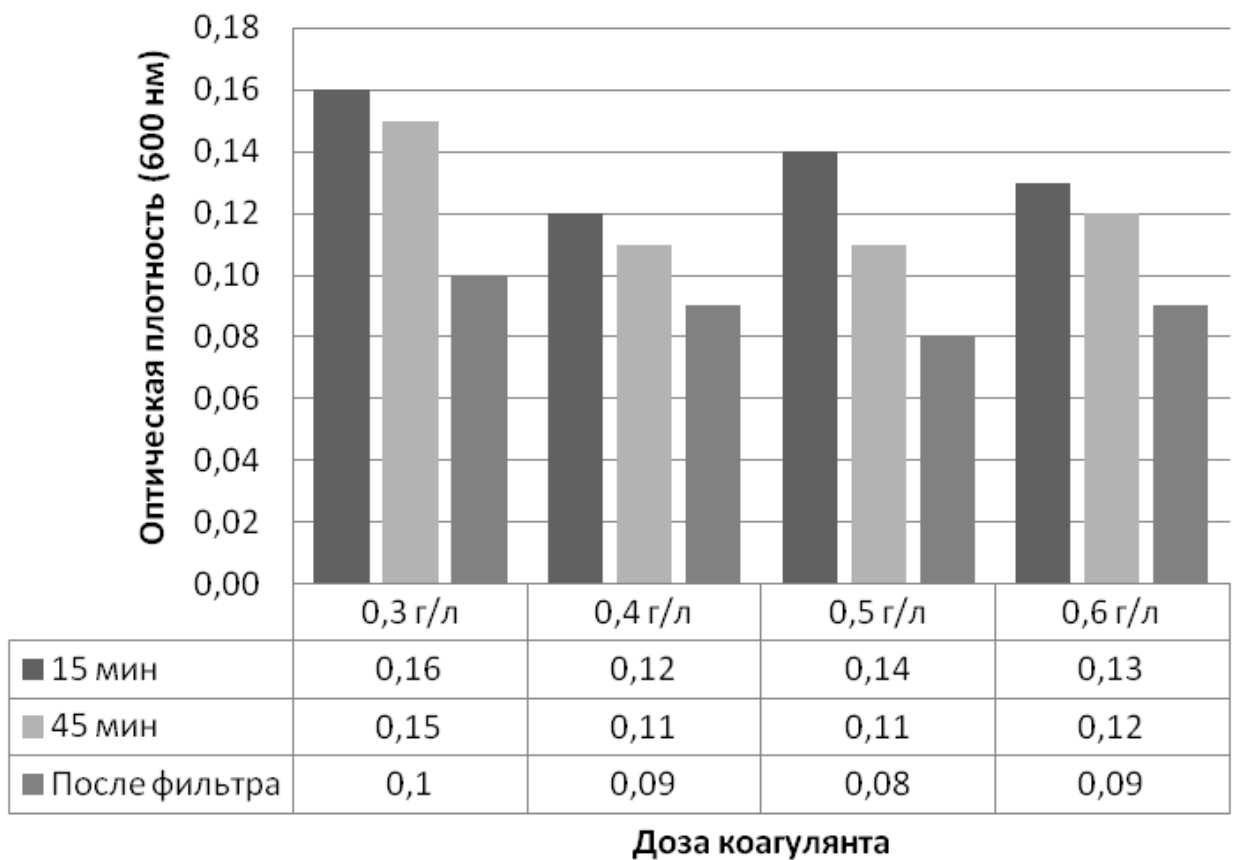


Рисунок 3.28 – Влияние дозы коагулянта на процесс флокуляции

Доза коагулянта окиси хлористого коагулянта 0,3 г на 1 л сброженного осадка является достаточной и приемлемой.

Полученный коагулянт является высокоэффективным в процессах осаждения тонкодисперсных взвесей.

3.9 Выводы по третьей главе

1. Выполненные лабораторные эксперименты позволили определить оптимальную область получения алюминатных растворов. На основании лабораторных исследований разработана технология переработки промышленных медьсодержащих отходов. Использование предложенной технологии позволяет снизить общее содержание меди в медно-аммиачном растворе на 99,5-99,9% и получить оксихлоридный коагулянт.
2. Исследован химический состав различных алюминиевых отходов и определено содержание примесей и основного компонента.
3. Выполнены исследования по определению оптимальной исходной концентрации медно-аммиачного раствора. По результатам исследований для технологического цикла принято разбавление стоков, содержащих медь, до концентрации не более 30г/л (по меди).
4. В процессе переработки медно-аммиачного отхода синтезирован новый коагулянт. Минералогический состав продукта: $\text{AlCl}_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$, NH_4Cl .
5. Исследована коагуляционная активность синтезированного оксихлоридного коагулянта. Полученный продукт высокоэффективен в процессах флокуляции тонкодисперсных взвесей сточных вод различного происхождения.

ГЛАВА 4 ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ПРОЦЕССА

4.1 Принципиальная схема получения оксихлоридного коагулянта

Разработана принципиальная схема получения оксихлоридного коагулянта при переработке медно-аммиачных алюминиевых отходов (рисунок 4.1)

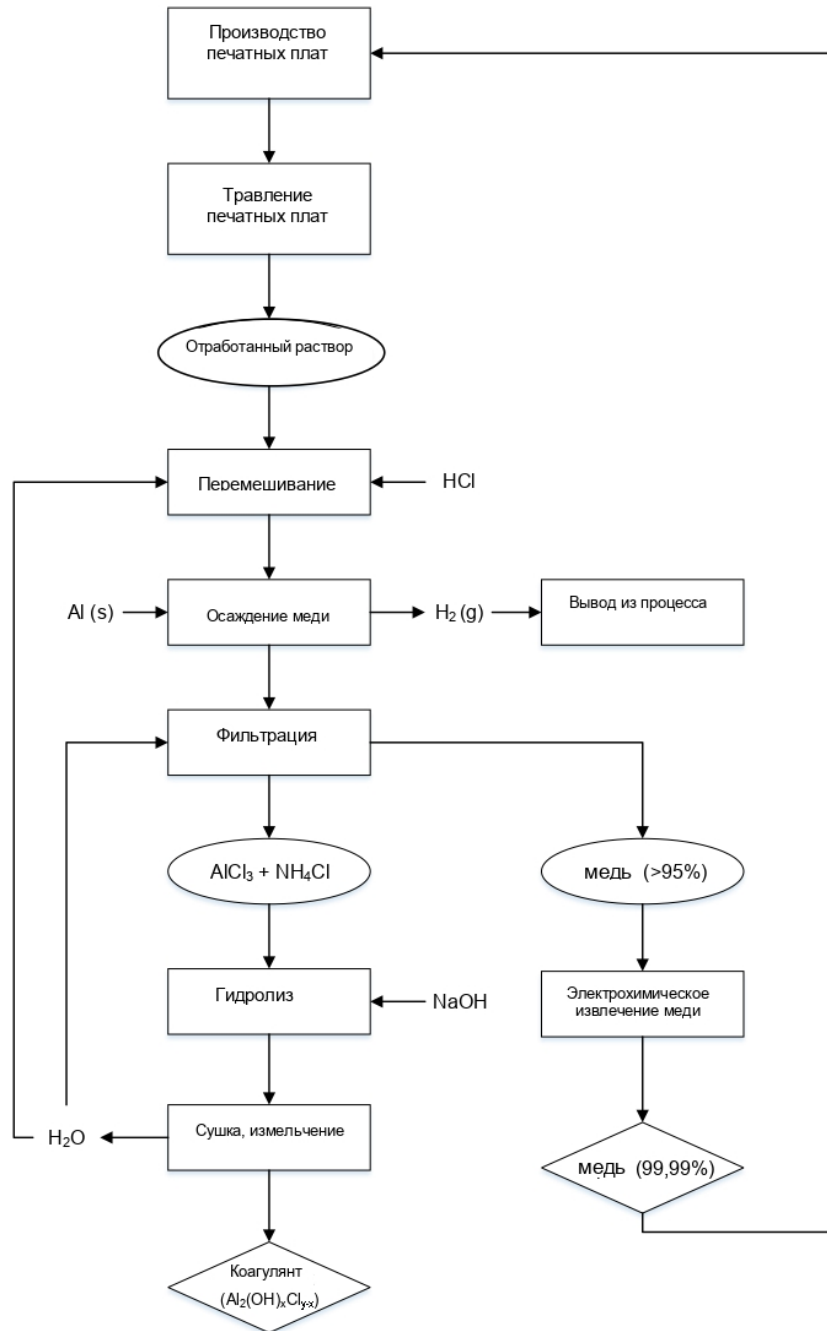


Рисунок 4.1 – Принципиальная схема переработки алюминий содержащих отходов в системе Cu-Al-NH₃-HCl-H₂O

4.2 Материальный баланс процесса

В основу балансового расчета положено уравнение 17. Данные балансового расчета представлены в таблице 4.1. Промышленный медно-аммиачный раствор, предложенный для исследования, содержал медь в виде комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, концентрация которой составляла 60 г/л.

Таблица 4.1 – Материальный баланс

| Приход | | Расход | |
|---------------------------------------|----------------|---------------------------------------|----------------|
| Исходное вещество | Количество, кг | Продукт | Количество, кг |
| <u>Медно-аммиачный раствор:</u> | | <u>Газовая фаза:</u> | |
| $[\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{Cl}_2]$ | 400,0 | H_2 | 5,3 |
| H_2O | 600,0 | <u>Фильтрат:</u> | |
| <u>HCl</u> | 143,7 | $[\text{Al}_2(\text{OH})_5]\text{Cl}$ | 305,3 |
| | | H_2O | 3197,8 |
| <u>Промывная вода:</u> | | NH_4Cl | 561,8 |
| H_2O | 3.000,0 | <u>Медьсодержащий шлам:</u> | |
| <u>Алюминиевая стружка:</u> | | Cu | 168,0 |
| Al | 94,5 | Легирующие добавки | 8,4 |
| Легирующие добавки | 8,4 | | |
| Итого: | 4246,6 | Итого: | 4246,6 |

4.3 Технико-экономическое обоснование

4.3.1 Реагентные затраты

Реагентные затраты на производство реагента $\text{AlCl}_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$, NH_4Cl с содержанием активного алюминия (по Al_2O_3):

1. Алюминиевый отход – 0 руб/т (отход участка механической обработки металла)
2. Отработанный медно-аммиачный раствор (60-80 г/л о меди)– 0 руб/т (отход участка печатных плат);
3. Вода для разбавления медно-аммиачного раствора 0 руб/т (промывные воды, отход участка печатных плат)
4. Техническая соляная кислота (35-38 %) производства «ЛенРеактив» - 3000 руб/т.

4.3.2 Расчет производства оксихлоридного коагулянта

Стоимость и количество сырья представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Стоимость и количество сырья

| Реагент | Тонн | Цена, руб/т | Стоимость, руб |
|---|-------|-------------|----------------|
| Медно-аммиачный раствор | 1,000 | - | - |
| Алюминиевый отход | 0,103 | - | - |
| HCl (35-38%) | 0,391 | 3000 | 1173 |
| Вода техническая | 3,000 | - | - |
| Масса оксихлоридного коагулянта | 3,751 | 1173 | 1173 |
| Масса медьсодержащего шлама (98 масс.%) | 0,176 | - | - |
| Масса H_2 | 0,005 | - | - |

В 1 т раствора оксихлоридного коагулянта (фильтрата) содержится 0,667 т $\text{AlCl}_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$, NH_4Cl с содержанием активного алюминия (по Al_2O_3) 0,305 т.

Следовательно, в 3,751 т оксихлоридного коагулянта (фильтрата) содержится ~ 2,502 т $AlCl_3 \times 6 H_2O$, NH_4Cl с содержанием активного алюминия (по Al_2O_3) 1,144т. Таким образом, стоимость реагента эквивалентного 1 тонне Al_2O_3 составит:

$$Z_{(OXA)} = 1173/1,144 = 1\,025 \text{ рублей/тонну по } Al_2O_3$$

4.3.3 Производственные затраты

Помимо реагентных затрат обязательным условием расчета экономической целесообразности является расчет затрат на приобретение оборудования, амортизацию и прочие расходы на эксплуатацию оборудования. Принимается, что производство реагента будет осуществляться в условиях АО «Северный рейд» (г. Северодвинск), а следовательно в расчет не будут включены капитальные затраты на строительство. Годовой объем производства составляет 1 000 тонн по Al_2O_3

1. Годовое время работы 24 часа/3 смены/365 дней. (8760 часов).
2. Плановый ремонт и техобслуживани - 160 часов в год
3. Количество обслуживающего персонала – 8 человека
4. Средняя зарплата персонала в г. Северодвинске – 35000 рублей/месяц
5. Затраты на приобретение технологического оборудования:

Для производства отвержденной формы оксихлоридного коагулянта необходимо:

1. Реактор эмалированный, с пропеллерной мешалкой
2. Установка распылительной сушки - LPG – 2000 EggPowderSpraydryer (Стоимость 1 млн/шт) фирмы ChangzhouFengqiDryingEquipmentCo., Ltd. Производительностью 2000 л/час

Суммарные затраты на приобретение и обслуживание технологического оборудования, его амортизацию, реагенты и общецеховые расходы приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Суммарные капитальные затраты на приобретение и монтаж оборудования

| Вид затрат | Наименование | Капитальные затраты, тыс. руб. |
|---------------------------------------|--|--------------------------------|
| Стоимость основного оборудования | Реактор эмалированный с мешалкой | 1000 |
| | Установка распылительной сушки - LPG – 2000 (4 шт) | 4000 |
| Стоимость неучтенного оборудования | | 750 |
| Доставка, складские расходы, запчасти | | 1000 |
| Монтаж оборудования | | 1250 |
| Прокладка трубопроводов | | 1000 |
| КИП и их монтаж | | 750 |
| Спецработы | | 10750 |
| Итого: | | 215000 |

Расходы на реактивы и электроэнергию представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Расходы на реактивы и электроэнергию

| Название | Расход на ед/тонну | Годовой расход, т | Оптовая цена, руб/ед | Годовые затраты, руб |
|----------------------------------|--------------------|-------------------|----------------------|----------------------|
| Соляная кислота, тех. (35-38 %). | 5,43 | 5430 | 3000 | 16290000 |
| Электроэнергия (кВт) | 4085 | 4085000 | 2,43 | 9926550 |
| Итого: | | | | 26216550 |

Расходы на содержание и эксплуатацию оборудования представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Расходы на содержание и эксплуатацию оборудования

| Наименование затрат | Сумма затрат тыс. руб/год |
|--|---------------------------|
| Зарплата рабочих | 192,0 |
| Страховые взносы | 50,0 |
| Смазочные, обтирочные материалы, мелкие запчасти | 150,0 |
| Текущий ремонт | 150,0 |
| Амортизация | 335,0 |
| Прочие расходы | 88,0 |
| Итого: | 965,0 |

Затраты на амортизацию оборудования представлены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Затраты на амортизацию оборудования

| Наименование оборудования | Стоимость оборудования, тыс. руб. | Норма амортизационных отчислений, % | Сумма амортизационных отчислений |
|--|-----------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|
| Реактор эмалированный с мешалкой | 1000 | 6,7 | 67 |
| Установка распылительной сушилки - LPG – 2000 4 шт | 4000 | 6,7 | 267 |

Расходы на оплату труда и отчисления представлены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Расходы на оплату труда и отчисления

| Наименование затрат | Сумма затрат тыс. руб/год |
|---------------------|---------------------------|
| Зарплата рабочих | 1920 |
| Страховые взносы | 500 |
| Итого: | 2420 |

Суммарные годовые расходы на производство оксихлоридного коагулянта в пересчете на 1000 тонн Al_2O_3 составят за первый год (таблица 4.8)

Таблица 4.8 – Суммарные затраты на производство

| Производство реагента | Общие затраты на производство |
|--------------------------------------|-------------------------------|
| Себестоимость | 10750000 |
| Затраты на персонал | 2420000 |
| Затраты на оборудование | 965000 |
| Затраты на производство | 34650550 |
| Итого: | 48785550 |
| Товарный продукт | 10 068 тонны |
| Удельные затраты, руб/т(Al_2O_3) | 1025 |

Из полученных результатов следует, что отвержденная форма оксихлоридного коагулянта может стать недорогим, но эффективным аналогом неорганических коагулянтов на основе алюминия.

4.4 Аппаратурно-технологическая схема процесса

Разработана аппаратурно-технологическая схема получения оксихлоридного коагулянта при пререработке медно-аммиачных алюминиевых отходов (рисунок 4.2). Предложенная аппаратурно-технологическая схема выглядит следующим образом. Основными аппаратами для проведения реакции взаимодействия медно-аммиачного раствора с алюминием являются два реактора 1 и 2, снабженные устройством для перемешивания реакционного объема сжатым воздухом. Из емкости кислоты 3 в них подается хлороводородная кислота для разрушения медно-аммиачного комплекса и создания кислой среды ($\text{pH}=1$). Из бункера 4 через питатель 5 в реакторы подается твердый отход производства, содержащий алюминий. Выделяющиеся в процессе протекания реакции газы направляются в ловушку для газов 10. По окончании загрузки алюминия реакционная смесь перемешивается в течение часа и перекачивается насосами 6 и 7 в реакторы-отстойники 8 и 9. После разделения смеси осветленная часть (гидрохлоридный коагулянт) перекачивается в емкость коагулянта 14, а осадок, содержащий медь, направляется на фильтровальную установку 11. Промывные воды с фильтровальной установки через емкость 12 перекачиваются также в емкость для гидрохлоридного коагулянта 14, откуда направляется на участок очистки основного потока сточных вод.

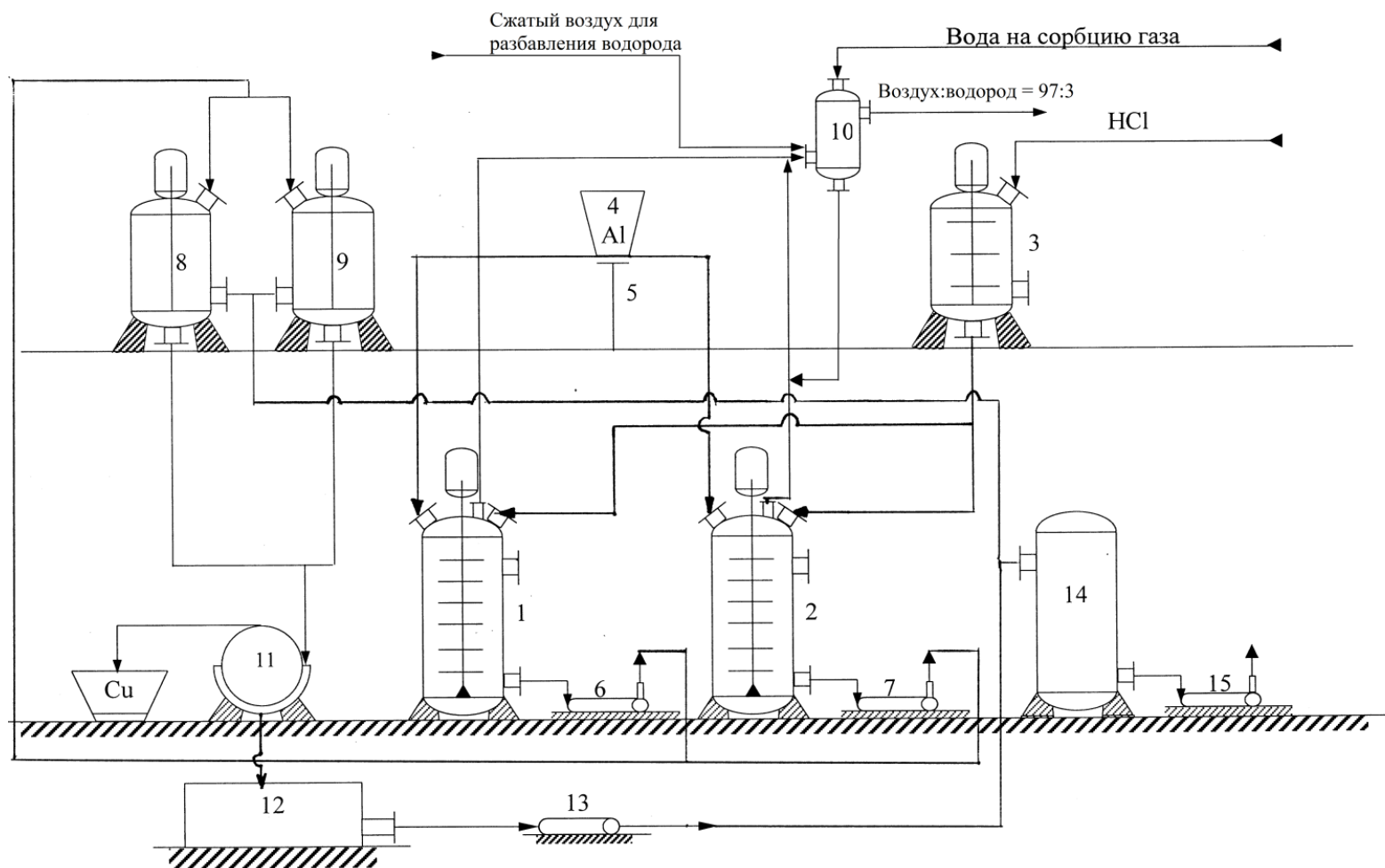


Рисунок 4.2 – Аппаратурно-технологическая схема получения оксихлоридного коагулянта

1, 2 – реакторы, снабженные устройством для перемешивания реакционного объема сжатым воздухом; 3 – емкость для кислоты; 4 – бункер; 5 – питатель; 6, 7, 13, 15 – насосы; 8, 9 – реакторы-отстойники; 10 – ловушка для газов; 11 – фильтровальная установка; 12 – емкость для сбора фильтрата; 14 – емкость для коагулянта

4.5 Выводы по четвертой главе

1. Разработан технологический цикл переработки алюминиевых отходов в системе $\text{Cu-Al-NH}_3\text{-HCl-H}_2\text{O}$ и рассчитан материальный баланс процесса получения гидроксохлоридного коагулянта и меди.

2. Разработана опытно-заводская аппаратурно-технологическая схема процесса взаимодействия медно-аммиачного раствора с отходами, содержащими алюминий с получением гидроксохлоридного коагулянта и меди.

3. Рассчитан материальный баланс процесса получения оксихлоридного коагулянта при переработке комплекса отходов: предлагаемая технология позволяет при переработке 1000 кг отработанных медно-аммиачных растворов, 103 кг твердых алюминиевых отходов, 30000 кг промывных вод (стоков) получить 870 кг отвержденной формы оксихлоридного коагулянта и 176 кг медьсодержащего шлама с концентрацией меди 97,86 масс. %.

4. Рассчитаны технико-экономические показатели. Отвержденная форма оксихлоридного коагулянта может стать недорогим, но эффективным аналогом неорганических коагулянтов на основе алюминия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны научно-технические основы технологии получения оксихлоридного коагулянта из водных медно-аммиачных и твердых алюминиевых отходов промышленных предприятий.
2. Рассчитан материальный баланс процесса получения оксихлоридного коагулянта при переработке комплекса отходов: предлагаемая технология позволяет при переработке 1000 кг отработанных медно-аммиачных растворов, 103 кг твердых алюминиевых отходов, 30000 кг промывных вод (стоков) получить 870 кг отвержденной формы оксихлоридного коагулянта и 176 кг медьсодержащего шлама с концентрацией меди 97,86 масс.%.
$$Al \rightarrow [Al_2(OH)_5]^+$$
3. Термодинамические расчеты подтвердили предположения о протекании электрохимической реакции восстановления меди алюминиевым отходом производства. Рассчитано значение свободной энергии Гиббса для иона $[Al_2(OH)_5]^+$: - 490,4 ккал/моль. Термодинамический анализ возможности получения иона из различных соединений алюминия приводит к выводу, что наиболее энергетически выгодным является превращение $Al \rightarrow [Al_2(OH)_5]^+$.
4. Выполненные лабораторные эксперименты позволили определить оптимальную область получения алюминатных растворов. На основании лабораторных исследований разработана технология переработки промышленных медьсодержащих отходов. Использование предложенной технологии позволяет снизить общее содержание меди в медно-аммиачном растворе на 99,5-99,9% и получить оксихлоридный коагулянт.
5. В процессе переработки медно-аммиачного отхода синтезирован новый коагулянт. Минералогический состав продукта: $AlCl_3 \cdot 6 H_2O, NH_4Cl$.
6. Исследована коагуляционная активность синтезированного оксихлоридного коагулянта. Полученный продукт высокоэффективен в процессах флокуляции тонкодисперсных взвесей сточных вод различного происхождения.
7. Разработана аппаратурно-технологическая схема процесса получения оксихлоридного коагулянта из медно-аммиачных и алюминиевых отходов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Когановский, А.М. Очистка промышленных сточных вод / А.М. Когановский. – 1974. – 260 с.
2. Абрамов, В.Я. Термодинамический анализ химических реакций в технологии неорганических веществ / В.Я. Абрамов, А.И. Алексеев. – Л.: СЗПИ, 1980. – 80 с.
3. Абрамович, С.Ф. Тенденции развития водоснабжения городов за рубежом / С.Ф. Абрамович, Я.Д. Раппорт – М.: ВНИИИС, 1987. – 59 с.
4. Алексеев, А.И. Химия воды (Теория, свойства, применение) / А.И. Алексеев, М.В. Середа, С. Юзвяк. – СПб: СЗТУ, 2001. – 180 с.
5. Алексеев, А.И. Химия воды (Водные системы, классификация, вредные и токсичные вещества) / А.И. Алексеев, М.В. Середа, С. Юзвяк. – СПб: СЗТУ, 2002. – 176 с.
6. Алексеев, А.И. Кинетические расчеты технологических процессов в производстве минеральных удобрений и глинозема / А.И. Алексеев. – Л.: СЗПИ, 1986. – 86 с.
7. Алферова, Л.А. Замкнутые системы водного хозяйства промышленных предприятий, комплексов и районов / Л.А. Алферова, А.П. Нечаев. – М.: Стройиздат, 1984. – 272 с.
8. Бабенков, В.Д. Очистка воды коагулянтами / В.Д. Бабенков. – М.; Наука, 1977. – 356 с.
9. Островский, Г.М. Новый справочник химика и технолога: Процессы и аппараты химических технологий / Г.М. Островский. – СПб: Профессионал, 2004. – 848 с.
10. Дытнерский, Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии: Учебник для вузов. Теоретические основы процессов химической технологии. Гидромеханические и тепловые процессы и аппараты / Ю.И. Дытнерский. – М.: Химия, 1995. – 400 с.
11. Романков, П.Г. Гидромеханические процессы химической технологии / П.Г. Романков, М.И. Курочкина. – Л.: Химия, 1982. – 288 с.

12. Куренков, В.Ф. Полиакриламидные флокулянты / В.Ф. Куренков // Соросовский образовательный журнал. – 1997. – № 7. – С. 57- 63.
13. Богданова, О.С. Справочник по обогащению руд. Подготовительные процессы / О.С. Богданова, В.А. Олевский. – М.: Недра, 1982. – 366 с.
14. Шинкоренко, С.Ф. Справочник по обогащению руд черных металлов. – М: Недра, 1980. – 527 с.
15. Хаппель, Дж. Гидродинамика при малых числах Рейнольдса / Дж. Хаппель, Г. Бренер. – М.: Мир, 1976. – 691 с.
16. Авдохин, В.М. Основы обогащения полезных ископаемых. – М: Горная книга, 2014. – 417 с.
17. Доманский, И.В. Исследование затрат мощности на перемешивание и транспорт к разгрузочным устройствам сгущенной пульпы в радиальных сгустителях непрерывного и полунепрерывного действия / И.В. Доманский, И.В. Давыдов, М.Н. Малофеев // Цветные металлы и минералы. – 2016. – С. 24- 25.
18. Кибирев, В. И. О создании современных российских сгустителей / В.И. Кибирев, А.В. Бауман, А.Е. Никитин // Горная Промышленность. – 2017. – №5. – С. 32-34.
19. Бауман, А. В. Критерии выбора радиального сгустителя для процессов сгущения и водооборота / А.В. Бауман // Обогащение руд. – 2013. –№ 4. – С. 40-43.
20. Шевцов, М.Н. Устройство сгустителя и принцип его работы / М.Н. Шевцов, Г.Г. Видищева, Н.О. Леошко // Новые идеи нового века: Материалы международной научной конференции ФАД ТОГУ. – 2017. – № 3. – С. 400-403.
21. Бауман, А.В. О модернизации отечественных радиальных сгустителей / А.В. Бауман // Обогащение руд. – 2013. – №1. – С. 44-49.
22. Виноградов, Б.В. Теория и выбор рациональных параметров механических систем приводов крупных барабанных мельниц: дис. ... д-ра техн. наук: 05.05.06 / Виталий Борисович Виноградов. – Днепропетровск, 1984. – 515 с.

23. Конончук, О.О. Технологические основы утилизации медно-аммиачных и алюминиевых отходов в системе $\text{Cu-Al-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ / О.О. Конончук. // Успехи современной науки. Белгород. – 2017. – № 4., Том 5. С. 93-98.
24. Конончук, О.О. Разработка научно-технических основ технологии комплексной переработки медно-аммиачных и алюминиевых отходов / О.О. Конончук, А.И. Алексеев. // Успехи современной науки и образования. Белгород. – 2016. – № 6., Том 3. С. 98–100.
25. Конончук, О.О. Теоретические основы электрохимических процессов системы $\text{Al-Cu-H}_2\text{O}$ (диаграмма Пурбе) / О.О. Конончук, М.А. Алексеев. // Сборник докладов круглого стола Высокие технологии: потенциал и перспективы. СПб. – 2018. – С. 152–156.
26. Конончук, О.О. Теоретические и технологические основы рециклинга токсичных отходов в системе $\text{Cu-Al-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ с получением оксихлоридного коагулянта. / О.О. Конончук. // Сборник докладов круглого стола Высокие технологии: потенциал и перспективы. СПб. – 2018. С. 42–46.
27. Конончук, О.О. Разработка технологии утилизации медно-аммиачных и алюминиевых отходов в системе $\text{Cu-Al-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$. / О.О. Конончук. // Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2017». – 2017.
28. Конончук, О.О. Термодинамические основы синтеза оксихлоридного коагулянта из медно-аммиачных растворов. / О.О. Конончук // Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2016». – 2016.
29. Конончук, О.О. Разработка технологии экологически чистых топливных брикетов на основе использования отходов углеобогащения, лигносульфонатов и гидроалюминатов кальция. / О.О. Конончук // Труды XX Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 120-летию со дня основания Томского политехнического университета. Томск. – 2016. – Том 2. С. 664–666.
30. Конончук, О.О. Инновационные методы расчета термодинамических величин оксихлорида алюминия. / О.О. Конончук., А.И. Алексеев., О.С. Чуркина,

- А.В. Лопатина. // Сборник докладов круглого стола Высокие технологии: потенциал и перспективы. СПб. – 2016. – С. 36–39.
31. Конончук, О.О. Инновационное решение переработки алюминиевых отходов в системе $\text{Cu-Al-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$. / О.О. Конончук, А.В. Лопатина. // Сборник докладов круглого стола Высокие технологии: потенциал и перспективы. СПб. – 2016. С. 28–32.
32. Конончук, О.О. Термодинамические основы переработки алюминиевых отходов. / О.О. Конончук, А.И. Алексеев, Н.В. Соболева. // Сборник научных трудов по итогам II Международной научно-практической конференции Проблемы и достижения в науке и технике. Омск, 2016. – С. 85–87.
33. Конончук, О.О. Развитие инновационного проекта производства переработки алюминиевых отходов. / О.О. Конончук, А.И. Алексеев, Н.В. Соболева. // Сборник научных трудов по итогам II Международной научно-практической конференции Проблемы и достижения в науке и технике. – Омск, 2015. – С. 142–146.
34. Конончук, О.О. Передовые химические технологии переработки алюминиевых отходов. / О.О. Конончук, А.И. Алексеев, Н.В. Николаева // Сборник докладов круглого стола Высокие технологии: потенциал и перспективы. – СПб, 2014. – С. 20–23.
35. Конончук, О.О. Высокотехнологичные подходы к переработке токсичных отходов очистных сооружений нефтеперерабатывающих предприятий. / О.О. Конончук, А.И. Алексеев, О.С. Чуркина. // Сборник докладов круглого стола Высокие технологии: потенциал и перспективы. СПб. – 2014. – С. 23–24.
36. ГОСТ 8.417-2002. Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Единицы величин = State system for ensuring the uniformity of measurements. Units of quantities: национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : принят Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации от 06 ноября 2002 г. № 22 : введен взамен ГОСТ 8.417-81 / разработан Федеральным государственным унитарным предприятием "Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии

им.Д.И.Менделеева" (ФГУП "ВНИИМ им.Д.И.Менделеева"). – М.: Стандартиформ, 2002. – Текст: непосредственный.

37. Никитин, В.И. Статистические методы обработки экспериментальных данных / В.И. Никитин // Учебное пособие. – 2016. – 64 с.

38. Горлач, В.В. Обработка, представление, интерпретация результатов измерений: Учебное пособие / В.В. Горлач, В.Л. Егоров, Н.А. Иванов. – Омск, 2006. – 83 с.

39. МИ 2083-90 ГСИ. Измерения косвенные. Определение результатов измерений и оценка их погрешностей. Типовой ряд: национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден НПО «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» 20 декабря 1989.

40. Зайдель, А.Н. Погрешности измерений физических величин / А.Н. Зайдель. – Л.: Наука, 1985. – 112 с.

41. Руппель, Е.Ю. Элементы теории вероятностей и методы статистической обработки экспериментальных данных / Е.Ю. Руппель. – Омск, 2003. – 141 с.

42. Костылев, А.А. Статистическая обработка результатов экспериментов на микро ЭВМ и программируемых калькуляторах / А.А. Костылев, П.В. Миляев, Ю.Д. Дорский. – Л.: Энергоатомиздат, 1991. – 304 с.

43. Кассандрова, О.Н., Лебедев В.В. Обработка результатов наблюдений / О.Н. Кассандрова, В.В. Лебедев. – М.: Наука, 1970 . – 104 с.

44. ГОСТ Р 8.563-2009. Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Методики (методы) измерений = State system for ensuring the uniformity of measurements. Procedures of measurements: национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 15 декабря 2009 г. № 1253-ст : введен взамен ГОСТ Р 8.563-96 / разработан Федеральным государственным унитарным предприятием Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы (ФГУП ВНИИМС). – М.: Стандартиформ, 2009. – Текст: непосредственный.

45. Краткий справочник физико-химических величин. Под редакцией Мищенко К.П., Равделя А.А. - Л.: Химия, 1974. – 200 с.
46. Криворученко, А.П., Очистка медьсодержащих сточных вод электродиализом / А.П. Криворученко, М.И. Пономарев, Б.Ю. Корнилович // Химия и технол. воды. – 1997. – Т.19. - №6. – С.622-625.
47. Кульский, Л.А. Основы химии и технологии воды/ Л.А. Кульский. Киев: Наук. думка, 1991. – 564 с.
48. Кульский, Л.А., Когановский А.М. Указания по применению смешанного алюможелезного коагулянта для обесцвечивания и осветления воды / Л.А. Кульский., А.М. Когановский. — Киев: Изд-во Акад. архитектуры УССР, 1975. – 16 с.
49. Кургаев, Е.Ф. Осветлители воды / Е.Ф. Кургаев. – М.: Стройиздат, 1977. – 192 с.
50. Лабяк, О.В. Извлечение меди из промывных вод гальванических производств импульсным электролизом / О.В. Лабяк, Н.А. Костин // Химия и технол. воды. – 1997, Т.19.- №1. – С.60-66.
51. Лайнер, Ю.А. Комплексная переработка алюминийсодержащего сырья кислотными способами / Ю.А. Лайнер. – М.: Наука, 1982. – 208 с.
52. Любарский, В.М. Осадки природных вод и методы их обработки / В.М. Любарский. – М.: Стройиздат, 1980. - 128 с.
53. Беличенко, Ю.П. Замкнутые системы водообеспечения химических производств / Ю.П. Беличенко, Л.С. Гордеев, Ю.А. Комиссаров. – М.: Химия, 1996. – 272 с.
54. Методы охраны подземных вод от загрязнения и истощения. /Под ред. И.К. Гавич - М.: Недра, 1985. – 320 с.
55. Митченко, Т.Е. Безотходная очистка промывных вод гальванических производств / Т.Е. Митченко, П.В. Стендер, Е.А. Шевчук, А.С. Ромашев // Химия и технол. воды. – 1996. – Т.18. - №6. – С. 639-648.

56. Мотеюнас, И. Экологическое усовершенствование гальванического производства / И. Мотеюнас, Р. Даубарас, Р. Будрис. – Вильнюс: АИИ, 1990. – 318 с.
57. Назаренко, В.А. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах / В.А. Назаренко, В.П. Антонович, Е.М. Невская – М.: Атомиздат, 1979. - 192 с.
58. Наумов, Ю.И. Опыт создания и работы регионального центра утилизации отходов гальванического производства: Тезисы докладов X Всероссийского совещания / Наумов, Ю.И., Лукичев Ю.Ф., Гангиенко Т.С. // Совершенствование технологии нанесения гальванических покрытий. – Киров, 1997. – С. 11.
59. Найденко, В.В. Очистка и утилизация промышленных стоков гальванического производств / В.В. Найденко, Л.Н. Губанов. – Нижний Новгород: «ДЕКОМ», 1999. – 368 с.
60. Небера, В.П. Флокуляция минеральных суспензий / В.П. Небера – М.: Недра, 1983. - 288с.
61. Ни, Л.П. Физикохимия гидрощелочных способов производства глинозема / Л.П. Ни, Л.Г. Романов – Алма-Ата: Наука, 1975. – 351 с.
62. О концепции экологической безопасности Российской Федерации. // Экологическая безопасность России. – Вып. 1, - М., 1994. – с.12.
63. Подгорский В.С. Оптимизация процесса очистки сульфатсодержащих сточных вод. / В.С. Подгорский, Т.М. Ключникова, Г.Ф. Смирнова и др. // Химия и технол. воды. – 1996. – Т.18, №2. – С. 206-211.
64. Шутько, А.П. Очистка воды основными хлоридами алюминия / А.П. Шутько, В.Ф. Сороченко, Я.Б. Козлиновский и др. – Киев: Техника, 1984. - 136 с.
65. Кульский, Л.А. Очистка воды электрокоагуляцией. / Л.А. Кульский, П.П. Строкач, В.А. Слипченко, Е.И. Сайгак – Киев: Будивельник, 1978. – 112 с.
66. Васильев, А.Н. Очистка сточных вод гальванического производства от ионов меди. / А.Н. Васильев, Н.А. Маркова, А.А. Галинский, В.Н. Зайченко // Химия и технол. воды. – 1996. – Т.18. - №6. – С. 649-651.
67. Винокуров, А.Ю. Охрана окружающей природной среды: Сб. нормативных актов / Междунар. независимый эколого-политолог / Винокуров А.Ю. – М.: Изд-

во МНЭПУ, 1995. – 204 с.

68. Охрана природы и воспроизводство природных ресурсов. Международное сотрудничество в области охраны окружающей среды. – М.: ВИНТИ, 1989. 170 с.

69. Пальгунов, П.П. Утилизация промышленных отходов / П.П. Пальгунов, М.В. Сумароков – М.: Стройиздат, 1990. – 347 с.

70. Перспективы очистки воды от высокодисперсных загрязнений. / Л.А. Кульский, Т.З. Сотскова, А.А. Винниченко и др. – Киев: УкрНИИНТИ, 1986. – 44с.

71. Пономарев В.Д. Гидрохимический щелочной способ переработки алюмосиликатов / В.Д. Пономарев, В.С. Сажин., Л.П. Ни – М.: Metallurgy, 1964. – 104 с.

72. Регенерация тяжелых металлов из промывных вод гальванического производства. /В.Д. Гребенюк, С.В. Вербич, Г.В. Сорокин, М.А. Кеймиров // Химия и технол. воды. – 1996. – Т.18, №4. – С. 379-383.

73. Рекомендации по сокращению сброса металлов при работе гальванических производств. – СПб.: Экополис и культура, 2000. – 64 с.

74. Роотс, О. Вопросы здоровья населения Балтийских стран в связи с состоянием окружающей среды / О. Роотс // Экологическая химия. – 2000. – Т.9, Вып.1. – С.64-72.

75. Ротинян, А.Л. Теоретическая электрохимия / А.Л. Ротинян, К.И. Тихонов, И.А. Шошина. – Л.: Химия, 1981. – 424 с.

76. Ерофеев Б.В. Сборник новейшего экологического законодательства Российской Федерации (1995-1996гг.) / Б.В. Ерофеев // Ин-т междунар. права и экономики. – М.: ИМЭП, 1996. – 372 с.

77. Ситтич, М. Извлечение металлов и неорганических соединений из отходов: Справ. изд. / М. Ситтич // Пер. с англ. – М.: Metallurgy, 1985. – 408 с.

78. Смирнов, Д.Н. Очистка сточных вод в процессах обработки металлов / Д.Н. Смирнов, В.Е. Генкин – М.: Metallurgy, 1989. – 224 с.

79. Науменко, М.А. Современное экологическое состояние Волховской губы Ладожского озера. /М.А. Науменко, В.А. Авинский, М.А. Барбашова и др. // Экологическая химия. – 2000 - Т.9. - Вып.2. – С.90-105.
80. Справочник по охране труда и технике безопасности в химической промышленности. /Под редакцией В.И. Пряникова - М.: Химия, 1972. – 583 с.
81. Справочник по растворимости. - Л.: Наука, 1969.—Т. 3.—Кн. 1. – 943 с.
82. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды./ Под ред. Л.А. Кульского. – Киев: Наук. думка. 1980. – 680 с.
83. Терновцев, В.Е., Очистка промышленных сточных вод / В.Е. Терновцев, В.М. Пухачев – Киев, Будівельник, 1986. – 17 с.
84. Зайцев В.А. Технический прогресс – химия – окружающая среда. / В.А. Зайцев, А.П. Цыганков, О.В. Балацкий, В.Н. Сенин. – М.: Химия, 1979. – 295 с.
85. Титов, А.П. Обезвреживание промышленных отходов / А.П. Титов, С.Е. Кривега, Г.П. Беспмятнов. – М.: Стройиздат, 1980. – 79 с.
86. Ткачев, К.В. Технология коагулянтов / К.В. Ткачев, А.К. Запольский, Ю.К. Кисиль – Л.: Химия, 1978. – 184 с.
87. Туровский, И.С. Обработка осадков сточных вод / И.С. Туровский. – М.: Стройиздат, 1988. – 256 с.
88. Кушни, Дж.К. Удаление металлов из сточных вод. Нейтрализация и осаждение. / Дж.К. Кушни. – М.: Металлургия, 1987. – 176 с.
89. Укрупненные нормы водопотребления и водоотведения для различных отраслей промышленности. С ЭВ. ВНИИ ВОДГЕО Госстроя СССР. – М.: Стройиздат, 1987. – 590 с.
90. Филиновский, В.Ю. Ферритизационная очистка гальваносток предприятий по производству изделий электронной техники / В.Ю. Филиновский, Т.Ю. Никольская, В.К. Шевченко // Экология и пром-ть России. – 1998. - Июнь. – С. 4-8.
91. Халтурина, Т.И. Исследование технологического процесса очистки медьсодержащих сточных вод / Т.И. Халтурина, А.П. Болдырева // Изв. вузов.

Стр-во. – 1999. – №8. – С.78-80.

92. Варшал, Г.М. Химические формы элементов в объектах окружающей среды и методы их определения / Г.М. Варшал, Т.К. Велюханова, Н.Я. Кошечева и др. – М.: Изв. ТСХА. 1992. № 3. – С.157-170.

93. Холмогоров, А.Г. Концентрирование меди (II) из природных и сточных вод карбоксильными комплексообразующими ионами / А.Г. Холмогоров, Ю.С. Кононов // Химия и технол. воды. – 1998. – Том.20. – №1. - С.3-9.

94. Чернобережский, Ю.М. Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов / Ю.М. Чернобережский, Е.В. Голикова, Т.Ф. Гарфанова – М.; Наука, 1974. – 256 с.

95. Шаталов, А.Я. Введение в электрохимическую термодинамику / А.Я. Шаталов. – М.: Высшая школа, 1989. – 260 с.

96. Шморгуnenко, Н.С. Комплексная переработка и использование отвальных шламов глиноземного производства / Н.С. Шморгуnenко, В.И. Корнеев М.: Metallургия, 1982. – 128 с.

97. Штейн, В.И. Проектирование схем малоотходной промывки / В.И. Штейн // Технол. и организация производства. – 1988. – № 3. – С.43-45.

98. Степанова, Н.Ю. Экологические критерии управления нагрузкой на водоем в условиях загрязнения многокомпонентными сточными водами / Н.Ю. Степанова, А.М. Петров, В.З. Латыпова и др. // Экологическая химия. - 2000. – Том 9, Вып.1. – С.38-48.

99. The Printed Circuit Report, Prismark Partners LLC. – 2019. – URL: https://docs.wixstatic.com/ugd/950e51_44b1b1f76c79421aaf99145e38f70958.pdf (date of issue: 18.09.2019)

100. Energias Market Research Pvt. Ltd., Global Printed Circuit Board (PCB) Market Outlook, Trend and Opportunity Analysis, Competitive Insights, Actionable Segmentation & Forecast 2024. – 2018. –

URL: <https://www.energiasmarketresearch.com/wp-content/uploads/2018/08/PCB-Market-0.jpg> (date of issue:18.09.2019)

101. Ange, I. In Handbuch der mechanischen Fest-Flüssig-Trennung (Eds: K. Luckert) // Vulkan-Verl. Essen. – 2004. – P. 71–102.
102. Hughes, M.A. In Solid-liquid separation (Eds: L. Svarovsky) // Butterworth-Heinemann. – Oxford, 2000. – P. 104–129.
103. Bertau, M. Industrielle Anorganische Chemie / M. Bertau, A. Müller, P. Fröhlich, M. Katzberg. – Weinheim: Wiley-VCH, 2013. – 4th ed.
104. Prado, G.S. Journal of the Brazilian Chemical Society / G.S. Prado, J. Pertusatti, A.R. Nunes. – DOI: 10.1590/S0103-50532011000800011 // Chem. Soc. – 2011. – Vol. 22, № 8. – P. 1478-1483.
105. DIN EN 17034, Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch – Aluminiumchlorid, wasserfrei, Aluminiumchlorid, basisch, Dialuminiumchloridpentahydroxid und Aluminiumchloridhydroxidsulfat. – GmbH, Berlin: Beuth Verlag, 2018.
106. Kononchuk, Olga. Scientific Background for Processing of Aluminum Waste / Kononchuk Olga, Alekseev Alexey, Zubkova Olga, Udovitsky Vladimir // The Second International Innovative Mining Symposium. – 2017. – 21.
107. Konontschuk, O.O. Entwicklung der Technologie der Komplexverarbeitung von Kupfer-Ammoniak-Abfällen mit Gewinnung des Oxydchloridkoagulationsmittels. / O.O. Konontschuk, A.I. Alexeev // TU Bergakademie Freiberg Scientific Reports on Resource Issues. – Freiberg, 2016. – Volume 1. – S. 404–409.
108. Konontschuk, O.O. Thermodynamische Grundlagen der Verwertung von Kupfer-Ammoniak-Abfällen mit Gewinnung des Oxydchloridkoagulationsmittels. / O.O. Konontschuk // TU Bergakademie Freiberg Scientific Reports on Resource Issues. – Freiberg, 2017. – Volume 1. – S. 270–277.
109. Alexeev A.I. Thermodynamische Grundlagen der Verwertung von Kupfer-Ammoniak-Abfällen. / A.I. Alexeev, O.O. Konontschuk, N.W. Nikolaeva, Y.M. Sishchuk. // TU Bergakademie Freiberg Scientific Reports on Resource Issues. Freiberg, 2015. – Volume 1. – S. 45–51.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Акт о промышленном опробовании



Утверждаю:

Директор по производству
АО «ИВАНОВОЙСКОЖ»

С.М. Хошева

«29» января 2018 г.

АКТ

о промышленном опробовании
результатов кандидатской диссертационной работы
Конончук Ольги Олеговны

«Разработка технологии получения оксихлоридного коагулянта при переработке медно-аммиачных и алюминиевых отходов»

Комиссия в составе:

Председатель: директор по производству

С.М. Хошева

Члены комиссии: главный технолог

Е.Г. Джигун

начальник испытательной лаборатории

Л.В. Егорова

составили настоящий акт о том, что в промышленных условиях проведены испытания способа очистки сточных вод АО «ИВАНОВОЙСКОЖ» с применением синтезированного оксихлоридного коагулянта.

Сравнительные испытания очистки сточных вод с применением оксихлоридного коагулянта и сернокислого алюминия показали:

– эффективность очистки по взвешенным веществам (мутность) составила в среднем 97%, а по цветности 65 % для сернокислого алюминия, 70% для оксихлоридного коагулянта. Остаточные концентрации взвешенных веществ находились на уровне 10 мг/л для оксихлоридного коагулянта и 12 мг/л для сернокислого алюминия;

– при применении исследуемых коагулянтов показатель рН существенно не изменился и в среднем составил 6,67, остаточный алюминий не превышал 0,03 мг/л (ПДК – 0,04 мг/л);

– эффективность очистки сточных вод от ионов железа в среднем составила 98 % для исследуемых коагулянтов, обеспечив остаточное содержание соединений железа 0,2–0,3 мг/л.;

– установлено, что в отношении нефтепродуктов наиболее эффективно применение оксихлоридного коагулянта, обеспечивающего остаточные концентрации нефтепродуктов 0,6 мг/л. Для сернокислого алюминия этот показатель составил 1,2 мг/л.

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что использование предложенного способа очистки сточных вод с применением оксихлоридного коагулянта обеспечивает лучшие показатели очистки сточных вод от соединений железа, взвешенных веществ и нефтепродуктов, чем при применении сернокислого алюминия.

Результаты проведенной работы позволяют повысить эффективность очистки сточных вод АО «ИВАНОВОЙСКОЖ», обеспечив эффективную очистку стоков от ионов железа и взвешенных веществ, а так же существенное снижение содержания нефтепродуктов в стоках и, соответственно, снижение размера платежей за их превышение.

Председатель: директор по производству

С.М. Хошева

Члены комиссии: главный технолог

Е.Г. Джигун

начальник испытательной лаборатории

Л.В. Егорова

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Акт внедрения в учебный процесс

УТВЕРЖДАЮ:

Проректор по образовательной
деятельности
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский
горный университет»
д.т.н., профессор А.П. Господариков

« 27 04 2018 г. »



АКТ

внедрения в учебный процесс

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет»
результатов диссертационной работы Конончук Ольги Олеговны
«Разработка технологии получения оксихлоридного коагулянта при
переработке медно-аммиачных и алюминиевых отходов»

Результаты диссертационной работы Конончук Ольги Олеговны «Разработка технологии получения оксихлоридного коагулянта при переработке медно-аммиачных и алюминиевых отходов» внедрены в учебный процесс ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет».

Для обучения студентов по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология» по специальности «Химическая технология неорганических веществ» разработана виртуальная лабораторная работа «Исследование вязкости различных жидкостей методом Стокса» в рамках курса «Общая химическая технология».

Виртуальная лабораторная работа представляет собой программу для ЭВМ, позволяющую определить вязкости основных технологических жидкостей и растворов обогатительных фабрик (карьерная вода, промывные воды), НПЗ (нефть легкая, нефть тяжелая, бензин, керосин, моторное масло SAE 10, моторное масло SAE 40, мазут) и предприятий химической промышленности (медно-аммиачные растворы травления печатных плат, промывные воды).

На основе данных, полученных при работе над диссертацией, составлен алгоритм для написания программы для ЭВМ. При тестировании программы для ЭВМ установлено соответствие значений вязкости, получаемых в ходе виртуальной лабораторной работы экспериментально полученным значениям вязкости промышленных растворов и жидкостей.

Декан факультета
переработки минерального сырья
д.т.н., профессор



В.Ю. Бажин

Заведующая кафедрой
химических технологий
и переработки энергоносителей
д.т.н., профессор



Н.К. Кондрашева