

На правах рукописи

**КОНОНЧУК Ольга Олеговна**



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

05.17.01 – Технология неорганических веществ

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2020

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет»

**Научный руководитель:**

доктор технических наук, профессор

*Алексеев Алексей Иванович*

**Официальные оппоненты:**

*Смирнов Николай Николаевич*

доктор технических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет», кафедра технологии неорганических веществ; профессор

*Логинов Сергей Васильевич*

кандидат технических наук, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», кафедры общей химической технологии и катализа. доцент

**Ведущая организация** федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», г. Москва.

Защита диссертации состоится 30 апреля 2020 г. в 11 час. на заседании диссертационного совета ГУ 212.224.15 Горного университета по адресу: 199106, г. Санкт-Петербург, В.О. 21-я линия, д.2, ауд. № 1171а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Горного университета и на сайте [www.spmi.ru](http://www.spmi.ru).

Автореферат разослан 28 февраля 2020 г.



Ученый секретарь  
диссертационного совета

Салтыкова Светлана Николаевна

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **Актуальность работы**

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 медноаммиачные 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/дм<sup>3</sup>, массовой концентрацией органических примесей

и взвешенных частиц не более 0,5 г/л. В качестве алюминийсодержащего компонента используют алюминиевые отходы металлообрабатывающего производства в виде алюминиевой стружки содержащей 84 - 90%  $\gamma$  - 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 алюминийсодержащие коагулянты, используемые в процессах очистки вод от тонкодисперсных взвесей.

4. Предложена аппаратно-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 химического состава  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ ,  $NH_4Cl$ .

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 индуктивносвязанной 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): массспектрометр 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** доказываемся 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. В работе использованы методы физико-химического анализа с применением высокотехнологичного оборудования, проведен анализ экспериментальных и теоретических данных. Запатентованная технология способ сгущения сапонитовой суспензии обладает новизной в области производства неорганических алюмохлоридных коагулянтов, получаемых на основе использования отходов.

#### **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-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.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

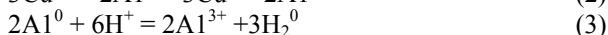
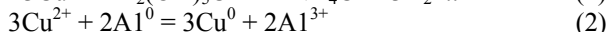
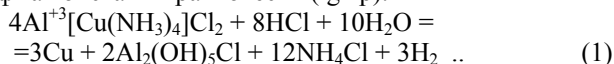
Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель, идея, задачи, научная новизна, защищаемые положения, практическая значимость проводимого исследования и личный вклад автора.

**В первой главе** проанализированы источники негативного техногенного воздействия отходов производства на окружающую среду: происхождение и виды сточных вод промышленных предприятий, деятельность которых связана с химической и электрохимической обработкой металлов, нормы потребления и показатели качества водопотребления. Приведены результаты исследований стоков приборостроительного предприятия АО «Северный рейд», отмечен качественный и количественный состав потоков, содержащих ионы двухвалентной меди. Представлены термодинамические основы гидрохимического метода переработки отходов. Представлены химико-технологические основы получения оксихлорида алюминия. Рассмотрены основные закономерности коагуляции в процессах водоочистки и водоподготовки с использованием коагулянтов на основе соединений

алюминия. Проанализирована эффективность наиболее распространенных коагулянтов.

Анализ основных методов и технологий получения гидроксохлоридного коагулянта (термический, гидрохимические на основа алюминийсодержащего сырья, алюминиевых отходов, отработанных солянокислых растворов и других) позволил установить, что наиболее эффективным является гидрохимический метод.

**Во второй главе** определена реакционная способность взаимодействия медно-аммиачного раствора с металлическим алюминием. По уравнениям 1,2,3 были рассчитаны значения теплового эффекта реакции ( $\Delta H_{298}$ ), изменение энтропии ( $\Delta S_{298}$ ), изменение энергии Гиббса ( $\Delta G$ ), значение логарифма константы равновесия ( $\lg K_p$ ):



$$\Delta H_{298} = - 1242,57 \text{ кДж/моль}; \Delta S_{298} = - 289,22 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K};$$

$$\Delta G = - 1156,4 \text{ кДж/моль}, \lg K_p = 203.$$

Анализ термодинамических расчетов позволяет сделать вывод, что исследуемый процесс идет с большим выделением тепла при нормальных условиях. С целью экспериментального установления количества тепла, выделяемого при увеличении концентрации меди в медно-аммиачном растворе, проведены эксперименты.

Зависимость логарифма константы равновесия реакции 1 от температуры и результаты расчета энергии Гиббса приведены на рисунке 1.

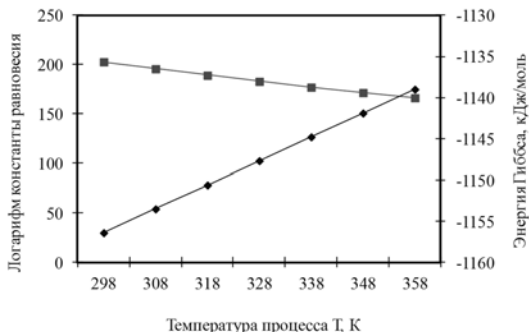


Рисунок 1. Зависимость логарифма константы равновесия и энергии Гиббса от температуры.



**В третьей главе** приводится изложение методики получения оксихлоридного коагулянта в лабораторных условиях. Представлен химический состав медно-аммиачных и алюминиевых отходов, предлагаемых для синтеза оксихлоридного коагулянта и результаты исследования химического состава, минералогического состава синтезированного коагулянта результаты химического анализа медьсодержащего шлама. Приведены и показаны результаты исследования коагуляционной активности синтезированного коагулянта на примере осаждения тонкодисперсных, высокомутных вод различного происхождения, используемых для питьевого и промышленного водооборотного снабжения.

Предложена модель процесса гидрохимического взаимодействия ионов меди с алюминием на поверхности сплава (рисунок 2).

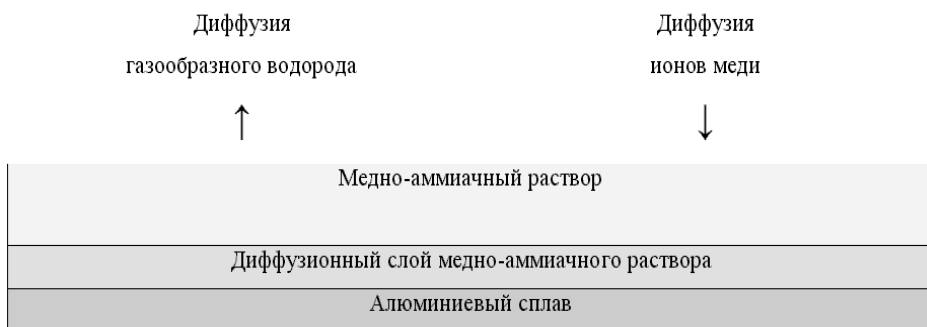


Рисунок 2 – Модель процесса гидрохимического взаимодействия ионов меди с алюминием на поверхности сплава.

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. Проведены исследования скорости реакции алюминия с медно-аммиачным раствором в зависимости от площади поверхности алюминиевых пластин ( $S$ ) и концентрации раствора ( $C$ ). Анализ химического состава алюминиевого отхода (таблица 1) позволяет сделать вывод о возможности его применения в качестве алюминий содержащего компонента в технологии получения оксихлоридного коагулянта.

Таблица 1 – Результаты анализа алюминиевой стружки, получаемой на участке механической обработки АО «Северный рейд».

Элемент	ГОСТ 1639-2009 Лом алюминиевый, масс. %	Исследуемая алюминиевая стружка, масс. %
Al	не менее 88	89,1
Si	не более 1,2	1,1
Fe	не более 0,7	0,5
Mn	не более 1,0	0,9
Cu	не более 5,0	4,7
Mg	не более 2,3	2,0
Cr	не более 0,1	0,1
Zn	не более 0,5	0,3
Ti	не более 0,1	0,1

Влияние площади поверхности алюминий содержащего отхода на скорость химической реакции. На рисунке 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 алюминийсодержащего компонента были использованы пластинки алюминиевого сплава с различной площадью поверхности: S1 = 2,5 см<sup>2</sup>; S2 = 5 см<sup>2</sup>; S2 = 10 см<sup>2</sup>.

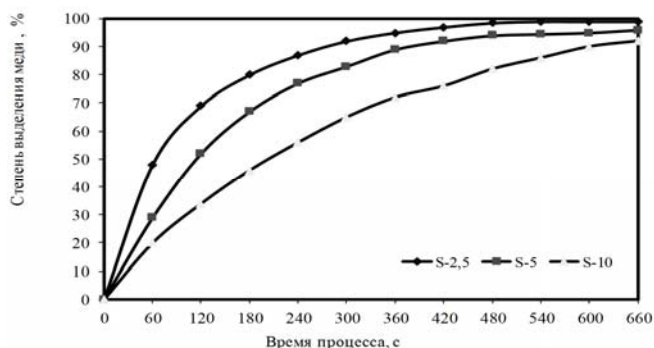


Рисунок 3 – Зависимость степени выделения меди от площади поверхности алюминиевого отхода.

Анализ экспериментальных данных позволил установить: процесс происходит на поверхности металлической фазы - алюминия, т.к. степень выделения меди из раствора увеличивается при увеличении поверхности пластинки алюминиевого сплава. Используя метод математического анализа химических процессов получено кинетическое уравнение скорости химической реакции от ряда технологических параметров:

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

$v$  - степень выделившейся меди, %;

$S$  – площадь поверхности алюминиевой пластинки;

$C$  – концентрация ионов меди в медно-аммиачном растворе.

### **Исследование состава полученного 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 2.

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

### **Исследование состава полученного коагулянта**

На первом этапе проведено исследование и сравнение кристаллического состава «Аква-аурат» и синтезированного оксихлоридного коагулянта путем рентгеновской порошковой дифракции. Согласно анализу кристаллической структуры, аналитические данные показывают отражения для гексагидрата хлорида алюминия (рисунок 4). Однако, синтезированный коагулянт содержит многочисленные интенсивные рефлексы, связанные с хлоридом аммония, который высвобождается при кислотном разрушении медно-тетрамминового комплекса. В технологическом процессе переработки медно-аммиачных и алюминиевых отходов осуществляется новый оксихлоридный коагулянт. Минералогический состав продукта:  $AlCl_3 \times 6 H_2O, NH_4Cl$ .

Полученный оксихлоридный коагулянт исследован термогравиметрическим и спектроскопическим методом для определения его доли и чистоты содержащихся в нем солей.

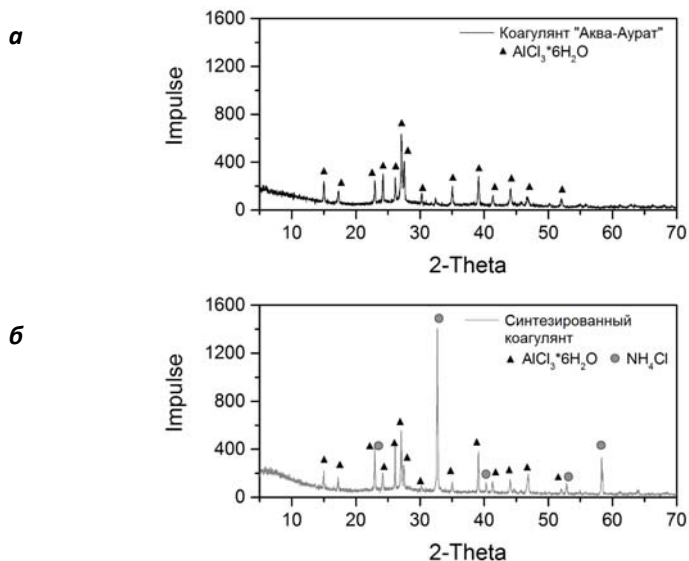


Рисунок 4. Минерально-фазовый анализ (PXRD) контрольного образца «Аква-Аурат» (а) и синтезированного коагулянта (б)

Соотношение солей  $AlCl_3 \cdot 6 H_2O$  и  $NH_4Cl$  в синтезируемом коагулянте возможно благодаря различному термическому поведению и возможно определено с помощью термогравиметрического анализа.

Для этого синтезированный образец и промышленный образец нагреваются до температуры 600 °С. при которой регистрируются потеря веса и величина теплового потока. Значение теплового поток дает научную информацию об энтальпии реакции химической реакции синтеза коагулянта. Для того чтобы определить специфическую реакцию потери массы, теряемую коагулянтном применяли современный метод Фурье-спектроскопии (рисунок 5). Образцы высушиваются в обоих случаях при температуре 100 °С. При этой температуре выделяется всего 4,2 мас. % по весу образца. Как видно из рисунка 5-а, кривая TG эталонного вещества показывает эндотермическую потерю веса (64%) в температурном диапазоне 100...600 °С.

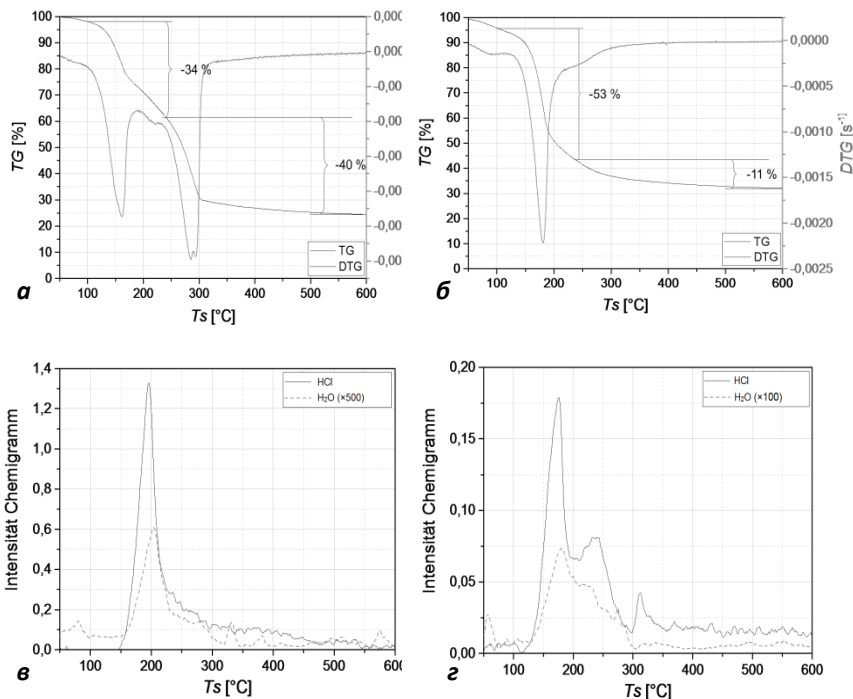
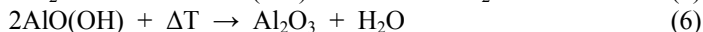
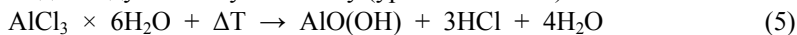


Рисунок 5 – Термогравиметрический анализ синтезированного коагулянта (а) и контрольного образца «Аква-Аурат» (б), продуктов реакции (вода и HCl) в ходе термической обработки синтезированного коагулянта (в) и контрольного образца «Аква-Аурат» (г)

Из рисунка 5б видно, что кривая DTG эталонного вещества показывает эндотермическую потерю веса (40 мас.%) в температурном диапазоне 165-175 °С. В этом диапазоне гексагидрат хлорида алюминия превращается в гидроксид алюминия, а затем, в оксид алюминия, высвобождая воду и соляную кислоту (уравнения 5 и 6).



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 хорида алюминия. При превышении этой температуры происходит второе снижение веса (-40 %), которое основано на сублимации хлорида аммония и выделении воды из гидроксида алюминия (уравнение 5).

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 6). Это соответствует рекристаллизации хлорида аммония  $\alpha$  в модификацию  $\beta$ . С учетом уменьшения массы промышленного образца в том же температурном диапазоне, содержание хлорида аммония в синтезированном коагулянте составляет около 30 вес %.

Таблица 3 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, 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. Критическое содержание тяжелых металлов, в исследуемых осадках подлежащих испытанию в соответствии с DIN EN 17034:2008, определяется аналитическим методом. 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 может использоваться для обработки воды в соответствии с правилами СанПин.

### Исследование кинетики флокуляции взвесей вод с использованием синтезированного коагулянта

Исследована флокуляционная активность синтезированного оксихлоридного коагулянта. Полученный продукт высокоэффективен в процессах флокуляции тонкодисперсных взвесей сточных вод различного происхождения

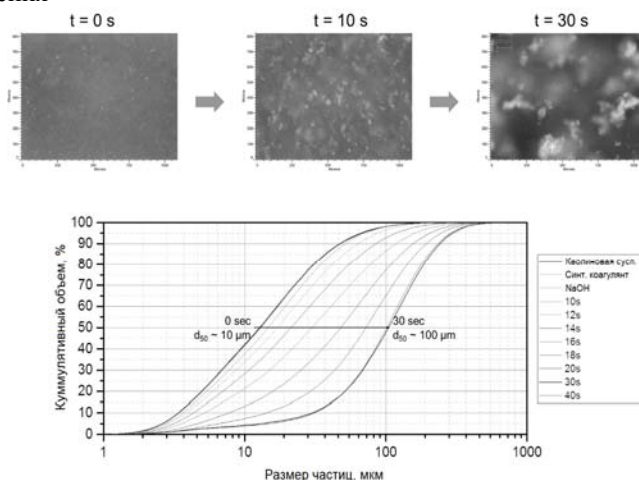


Рисунок 6. Изменение гранулометрического состава частиц в процессе флокуляции (2 г/л суспензия каолина, рН=8, 0,28 г/л синтезированный оксихлоридный коагулянт)

**В четвертой главе** представлена научная принципиальная схема переработки алюминийсодержащих и медноаммиачных отходов в системе  $\text{Cu-Al-NH}_3\text{-HCl-H}_2\text{O}$  с получением оксихлоридного коагулянта и медсодержащего продукта. (рис.7)

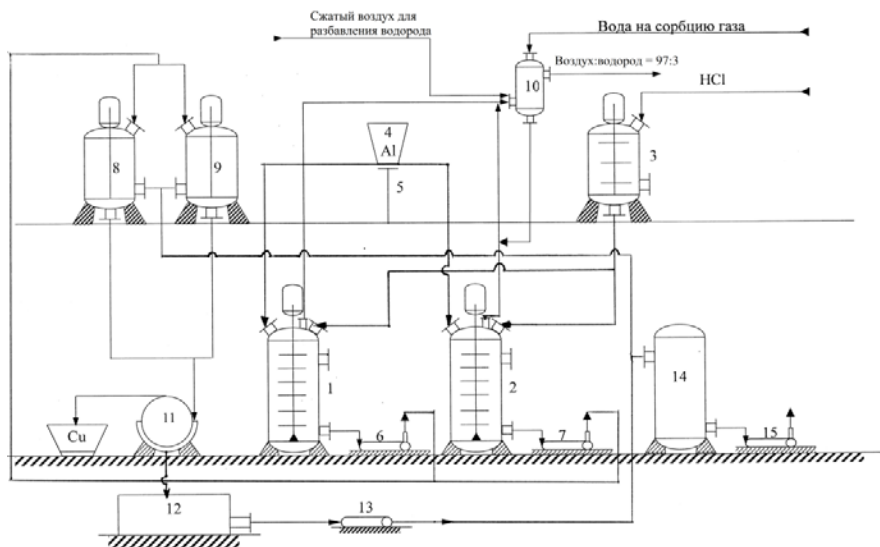


Рисунок 7 – Аппаратурно-технологическая схема получения оксихлоридного коагулянта.

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.

Разработанная аппаратурно-технологическая схема основана на расчете материального баланса в основу которого положена химическая реакция взаимодействия алюминия с медноаммиачным раствором. Основными аппаратами для проведения реакции взаимодействия медно-аммиачного раствора с алюминием являются два реактора 8 и 9, 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 алюминийсодержащий отход производства. Выделяющиеся в процессе



протекания химической реакции газы направляются в ловушку 10 . По окончании загрузки металлического алюминия реакционная смесь перемешивается в течение часа и перекачивается насосами 6 и 7 в реакторы-отстойники 8 и 9. После разделения смеси осветленная часть (гидроксохлоридный 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 гидроксохлоридного коагулянта 14, откуда направляется на участок очистки основного потока сточных вод.

## 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. %.

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:  $AlCl_3 \cdot x \cdot 6 H_2O, NH_4Cl$ .

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.

## ОСНОВНЫЕ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### *Статьи в журналах, рекомендованных ВАК:*

1. 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.

2. 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.

### *Статьи в журналах, индексируемых Scopus:*

3. 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.

### *Публикации РИНЦ, зарубежные публикации:*

4. Konontschuk, O.O. Thermodynamische Grundlagen der Verwertung von Kupfer-Ammoniak-Abfällen mit Gewinnung des Hydrochloridkoagulationsmittels. / O.O. Konontschuk // TU Bergakademie Freiberg Scientific Reports on Resource Issues. Freiberg. – 2017. Volume 1. С. 270–277.

5. Konontschuk, O.O., Entwicklung der Technologie der Komplexverarbeitung von Kupfer-Ammoniak-Abfällen mit Gewinnung des Hydrochloridkoagulationsmittels. / O.O. Konontschuk, A.I. Alexeev. // TU Bergakademie Freiberg Scientific Reports on Resource Issues. Freiberg. – 2016. Volume 1. С. 404–409.

6. 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.

7. 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.

8. 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. С. 45–51.

**Патенты:**

Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2018617838, 03.07.2018. Чернобай В.И., Смирнова Н.Н., Конончук О.О., Зубкова О.С. Исследование вязкости различных жидкостей методом стока // заявитель и патентообладатель Санкт-Петербургский горный университет. – № 2018615405; заявл. 25.05.2018; опубл. 03.07.2018 Бюл. № 7.

Патент РФ № 2669272, 15.01.2018 Алексеев А.И., Конончук О.О., Зубкова О.С., Бричкин В.Н. Способ сгущения сапонитовой суспензии // заявитель и патентообладатель Санкт-Петербургский горный университет. – № 2018101348; заявл. 15.01.2018; опубл. 09.10.2018 Бюл. № 28.

РИЦ Горного университета. 27.02.2020. 3.151. Т.100 экз.

---

199106 Санкт-Петербург, 21-я линия, д.2