

9. Швецов В.И., Чемарда Н.А. Об эффективности горячих ремонтов огнеупорной кладки коксовых батарей // Кокс и химия, 1999. № 9. С. 18–22.
10. Богданов Дж., Козин Ф. Вероятностные модели накопления повреждений. М.: Мир, 1989. 344 с.
11. Феллер В. Введение в теорию вероятностей и ее приложения. An introduction to probability theory and its applications: Пер. с англ. Ю. В. Прохорова. М.: Мир, 1984. Т. 2. 751 с.
12. Крамер Г. Математические методы статистики. 2-е изд. М.: Мир, 1975. 648 с.
13. Острейковский В. А. Теория надежности. М.: Высш. Шк., 2003. 463 с.

© Третьяков П В

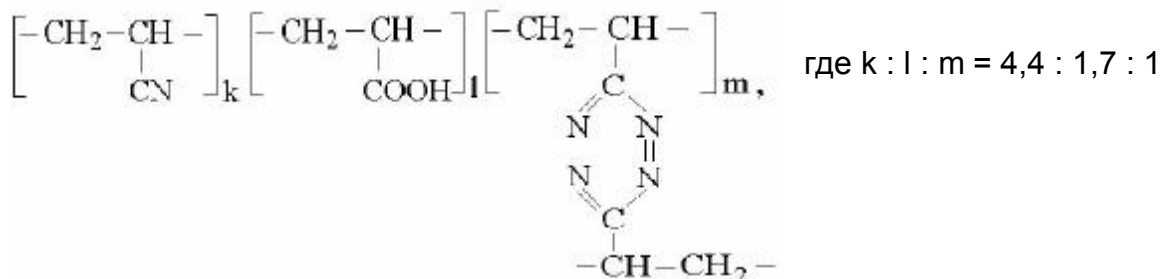
УДК 677.46/3 : 546.56

**Хоботова Э.Б., Ларин В.И., Даценко В.В.** (Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина)

### СПОСОБ РЕГЕНЕРАЦИИ АММИАЧНЫХ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОЛОКНИСТОГО СОРБЕНТА

*Разработан способ ионообменной регенерации промывных аммиачных медьсодержащих вод с помощью волокнистого сорбента полиамфолита ВИОН АН который повышает степень очистки растворов при достаточно полном извлечении из них ионов меди Установлено что ионит ВИОН АН имеет большую емкость по для его регенерации требуются малые объемы трилона Б При использовании данного регенерирующего агента существенно увеличивается срок службы ионита*

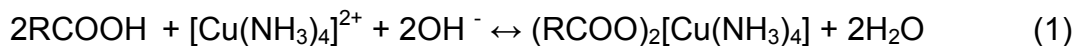
При накоплении на участках травления меди производства плат печатного монтажа больших объемов промывных аммиачных медьсодержащих вод они требуют регенерации. В последнее время для регенерации разбавленных растворов широко используются хемосорбционные волокнистые материалы [1]. В качестве ионообменного сорбента выбран волокнистый полиамфолит ВИОН АН-3, обеспечивающий высокую скорость сорбции в начальный период и большую обменную емкость по ионам металлов. ВИОН содержит карбоксильные и слабоосновные азотсодержащие функциональные группы [2, 3]:



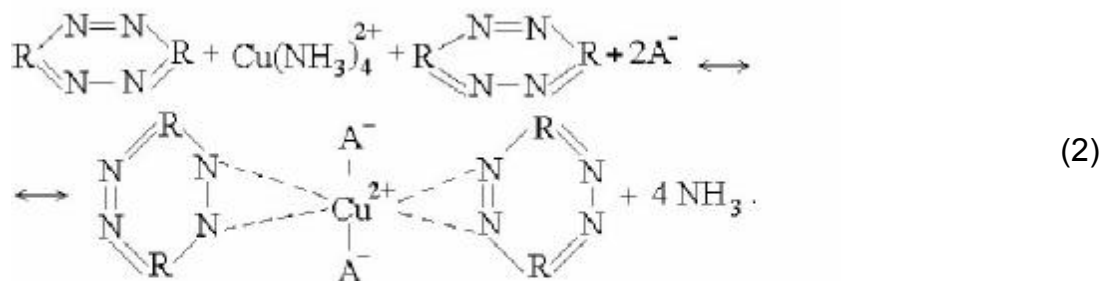
Предлагаемый в настоящей работе способ регенерации промывных вод включает следующие основные стадии: регенерацию отработанных промывных вод, регенерацию ионита и его промывку водой.

Взаимодействие волокна с ионами Cu(II) или аммиаката Cu(II) может протекать как за счет ионного обмена, так и за счет комплексообразования с

ионизированными карбоксильными группами и группами тетрамина. В условиях регенерации промывных вод превалируют два последних процесса: взаимодействие с ионизированными карбоксильными группами



и координирование иона меди (II) двумя группами тетрамина



Возможно также и образование смешанных комплексов ионов Cu (II) с карбоксильными группами и группами тетрамина.

Первая стадия сорбции ионов осуществляется при непрерывном пропускании регенерируемого раствора промывных вод через ряд последовательно расположенных пакетов с ионитом. Емкость ионита (СЕ) определяли по формуле

$$\text{CE} = (C_1 - C_2) \cdot V, \text{ ммоль г}^{-1}, \quad (3)$$

где  $C_1$  и  $C_2$  — концентрация ионов Cu(II), соответственно, в отработанных промывных водах и в регенерированных объеме вод, пропущенных через ионит до его пробоя — масса ионита. Результаты эксперимента приведены в таблице 1.

**Таблица 1.** Результаты регенерации аммиачных промывных вод с различными концентрациями компонентов

№ раствора	$C_{\text{NH}_3}$ , моль л <sup>-1</sup>	$C_{1\text{Cu}^{2+}} \cdot 10^{-2}$ , моль л <sup>-1</sup>	$C_{2\text{Cu}^{2+}} \cdot 10^{-5}$ , моль л <sup>-1</sup>	Объем раствора до пробоя ионита, мл	Масса ионита, г	СЕ, ммоль · г <sup>-1</sup>
1	2,7	1,57	1,26	85,0	1,0	1,34
2	2,7	1,97	1,26	75,0	1,0	1,47
3	2,7	2,36	1,42	65,0	1,0	1,53
4	2,7	2,75	1,42	59,0	1,0	1,62
5	2,7	3,15	1,57	55,2	1,0	1,73
6	2,7	3,54	1,89	45,0	1,0	1,59
7	2,7	3,93	2,36	39,3	1,0	1,54
8	4,4	3,15	1,73	53,2	1,0	1,67
9	6,1	3,15	2,05	49,5	1,0	1,56
10	7,8	3,15	2,52	50,0	1,0	1,57
11	9,5	3,15	3,00	47,5	1,0	1,49
12	2,7	3,15	1,52	55,2	0,50	1,79
13	2,7	3,15	1,57	55,2	1,50	1,16

После регенерации промывных вод концентрация аммиака практически не изменяется, но содержание меди (II) снижается более, чем на три порядка.

Емкость ионита зависит от соотношения концентраций аммиака и ионов меди (II) в отработанных водах. При содержании аммиака  $2,7 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$  наибольшая емкость достигается в интервале концентраций меди (II)  $(2,36-3,54)\cdot 10^{-2} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ , поэтому для более эффективного использования ионита рекомендуется не превышать указанных пределов концентраций меди (II) в промывных водах. Оптимальным считается раствор № 5, для которого емкость максимальна. Расчет распределительных диаграмм медноаммиакатных комплексов в растворах 1–11 показал, что снижение емкости связано с уменьшением доли комплексов  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  и увеличением доли  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ . Возможно, что из комплекса  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  медь наиболее активно сорбируется ионитом.

При использовании ионита в количестве 50 по отношению к оптимальному (№12) емкость ионита предельна, но при этом ВИОН АН-3 не может поглотить всей меди (II), остаточное ее количество в элюате высоко  $1,52 \cdot 10^{-2} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ .

Если взять ионит в количестве 150 по отношению к оптимальному (№13), то элюат будет иметь низкую концентрацию меди (II), но ионит используется не полностью, его емкость составляет всего 67 от оптимальной.

Наибольшая емкость ионита наблюдается в случае опыта 5 (табл. 1).

Вторую стадию процесса регенерацию ионита осуществляли раствором трилона Б ( $\text{H}_2\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ ) для извлечения меди из фазы ионита



Нами было проведено сравнение протекания данной стадии при использовании раствора трилона Б и традиционно используемого раствора HCl ( $2,0 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ).

Для проверки стойкости ионита было проведено 10 циклов регенерации вод с последующей регенерацией ионита при использовании раствора этого состава,  $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$ :  $C_{\text{NH}_3} = 2,7$   $C_{\text{Cu}^{2+}} = 3,15 \cdot 10^{-2}$ . Регенерацию ионита осуществляли обычным методом  $2,0 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$  раствором соляной кислоты в расчете 20 мл на 1 г ионита. При этом около 2 ионита терялось в результате переноса ионита из раствора в раствор. Результаты приведены в таблице 2. Емкость ионита и его структура не изменялись за 10 циклов использования. Если принять во внимание, что раствор  $2,0 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$  HCl гораздо более агрессивный, чем  $0,2 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$  трилона Б, то становятся очевидными высокие стойкость и ионообменные свойства ВИОН АН-3.

**Таблица 2.** Результаты регенерации ионита ВИОН АН-3  $2,0 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$  раствором HCl

Номер цикла очистка-регенерация	Масса поглощенной меди, $\text{моль}\cdot 10^{-3}$	Масса ионита, г	Емкость ионита, $\text{моль}\cdot\text{кг}^{-1}$
1	1,73	1,0	1,73
2	1,66	0,98	1,69
3	1,57	0,96	1,64
4	1,60	0,94	1,70
5	1,56	0,92	1,70
6	1,54	0,90	1,71
7	1,50	0,88	1,71
8	1,43	0,86	1,66
9	1,41	0,84	1,68
10	1,40	0,82	1,71

Сравнительный анализ регенерации ионита растворами трилона Б и HCl приведен в таблице 3.

**Таблица 3.** Результаты регенерации ионита ВИОН АН-3, проведенной в различных режимах

Режим, основные характеристики	Состав регенерирующего раствора		
	2,0 моль·л <sup>-1</sup> HCl	1,0 моль·л <sup>-1</sup> HCl	0,2 моль·л <sup>-1</sup> трилона Б
1 Статический режим			
а) Оптимальный объем регенерирующего раствора на 1 г ионита, мл	20	20	40 (в 2 приема по 20 мл)
б) Концентрация меди в растворах 2,0HCl 1,0HCl 0,2 трилона Б после регенерации, в моль·л <sup>-1</sup>	$8,53 \cdot 10^{-2}$	$8,96 \cdot 10^{-2}$	$3,75 \cdot 10^{-2}$
в) Концентрация меди в промывных водах после промывки ионита, в моль·л <sup>-1</sup>	$1,57 \cdot 10^{-4}$	$4,72 \cdot 10^{-2}$	не определены
г) Емкость регенерированного ионита, в моль·л <sup>-1</sup> (в по отношению к первоначальной)	1,73 (100 %)	1,84 (100 %)	1,53 (88,2 %)
2 Динамический режим			
а)	20	-	25
б)	$8,53 \cdot 10^{-2}$	-	$7,28 \cdot 10^{-2}$
в)	$4,72 \cdot 10^{-4}$	-	промывки нет, используется вытеснение
г)	1,73 (100 %)	-	1,82 (105 %)

Из представленных данных следует, что оптимальные результаты получены при регенерации раствором трилона Б в динамических условиях. Емкость регенерированного ионита при этом велика, не требуется промывка ионита. Регенерация ионита в динамических условиях протекает при его пакетировании. Сравнительные данные по обычному динамическому режиму и при использовании динамического режима в сочетании с пакетированием приведены в таблице 4.

Преимущества динамического метода в сочетании с пакетированием заключаются в больших объемах регенерированных промывных вод, большой емкости ионита и меньших объемах раствора трилона Б для регенерации ионита. Последняя стадия промывка ионита необходима для удаления регенерирующих растворов. При регенерации ионита раствором трилона Б в динамических условиях дальнейшая промывка водой не требуется.

Для полного восстановления емкости ионита и его ионообменных свойств требуется лишь вытеснить остаточное количество слабо адсорбирующегося на ионите трилона Б малым объемом воды.

При использовании соляной кислоты для последующей промывки ВИОН АН-3 пошло большое количество воды. В итоге она имела кислую реакцию и содержала большое количество ионов меди (II). Так, для промывки в статических условиях 1 г ионита после регенерации растворами: 2,0 моль·л<sup>-1</sup> HCl идет 150 мл воды 1,0 моль·л<sup>-1</sup> HCl 100 мл воды 0,2 моль·л<sup>-1</sup> ЭДТА 100 мл воды.

Таблица . Результаты регенерации промывных вод и регенерации ионита, проведенных в различных режимах

Характеристика	Стадия			
	Регенерация промывных вод		Регенерация ионита	
	Динамический режим	С использованием пакетирования	Динамический режим	С использованием пакетирования
Объем раствора на 1 г ионита, мл	57,7	68	25	10
Концентрация раствора, моль·л <sup>-1</sup>	$3,15 \cdot 10^{-2}$ по Cu(II)	$3,15 \cdot 10^{-2}$ по Cu(II)	0,2 по трилону Б	0,2 по трилону Б
Емкость ионита, моль·кг <sup>-1</sup> , по отношению к статическому режиму	1,82 (105 )	2,13 (123 )		

Все рассмотренные стадии связаны воедино в способ регенерации промывных вод, иллюстрируемый схемой на рис. 1. Промывные воды постоянно циркулируют через травильное отделение 1 с помощью насоса 2. Когда содержание ионов меди (II) в потоке достигает критического уровня:  $(2,4 - 3,6) \cdot 10^{-2}$  моль·л<sup>-1</sup>, что определяется с помощью индикатора

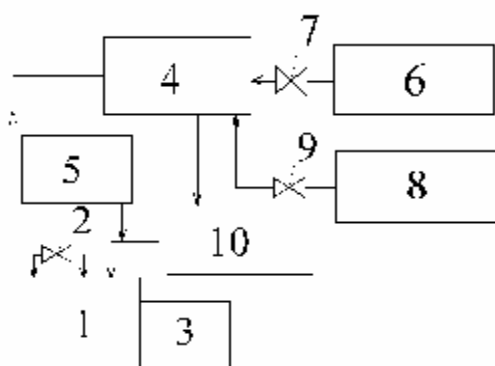


Рис. . Схема способа регенерации отработанных аммиачных промывных вод: 1 ванна промывки 2 насос-распределитель 3 индикатор концентрации Cu (II) 4 колонка с ионитом ВИОН АН-3 5 емкость и дозиметр для корректировки раствора по аммиаку 6 емкость с раствором трилона Б 7 насос 8 емкость с водой 9 насос 10 емкость для сбора растворов трилона Б и воды

содержания меди (II) 3, промывные воды поступают через открывшийся насос-распределитель в колонку 4 с ВИОН АН-3, где и осуществляется ионный обмен с использованием катионообменных свойств полиамфолита по реакции (1). Поток регенерированного раствора с незначительно пониженным в пределах нормы рН из колонки с ионитом 4 вновь направляют в травильное отделение 1. После нескольких циклов регенерации необходимо провести корректировку промывных вод по аммиаку, так как часть молекул аммиака остается в виде медно-аммиакатного комплекса в ионите. Корректировку осуществляют с помощью дозиметра 5. Из емкости 6 с помощью насоса 7 в колонку 4 подают раствор  $0,2$  моль·л<sup>-1</sup> трилона Б, с помощью которого осуществляют регенерацию ионита. Для вытеснения остаточного количества трилона Б из резервуара 8 с помощью насоса 9 подают воду. Результирующий поток поступает в емкость 10 для сбора растворов, которые затем могут использоваться как основа для приготовления электролитов меднения.

Разработанный нами ионообменный способ регенерации промывных аммиачных вод позволяет достаточно полно извлекать медь (II) из раствора,

снизить количество промывных вод. Полиамфолит ВИОН АН-3 обладает долгим сроком службы. Данные преимущества позволяют полностью решить экологические проблемы на линиях промывки печатных плат.

### Литература

1. **Зверев М.П.** Хемосорбционные волокна. М.: Химия, 1981. 183 с.
2. **ИК спектроскопическое исследование комплексообразования** ионов меди и кобальта с волокнистым полиамфолитом ВИОН АН-3 / В.М. Зареченский, Ю.М. Хорошевский, М.П. Зверев и др. // Тез. докл. XII Всес. совещ. Применение колебательных спектров к исследованию неорганических и координационных соединений. Минск, 1989. С. 104.
3. **Регенерация аммиачных растворов с использованием волокнистого сорбента** / Э.Б. Хоботова, В.М. Зареченский, В.В. Свашенко, В.И. Ларин // Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье. Сб. научн. трудов ХГПУ, 1998. Вып. 6. Ч. 3. С. 211–214.

© Хоботова Э Б Ларин В И Даценко В В

УДК 541.18.041

**Посторонко А.И., Попов В.В.** (Украинская инженерно-педагогическая академия)

### ИЗУЧЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ СУСПЕНЗИИ КАРБОНАТНОГО ШЛАМА В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ ОСНОВАНИЙ

*Представлены результаты исследований по изучению влияния солей четвертичных аммониевых оснований на скорость разделения карбонатной суспензии в производстве гидроксида натрия известковым способом. Результаты исследований показали высокую эффективность ряда солей четвертичных аммониевых оснований*

Проблемы разделения природных, производственных дисперсных систем и очистки сточных вод решаются с применением производных полиакриламида [1], полиэтиленоксидов [2], солей четвертичных аммониевых оснований [3–4].

В производстве каустической соды известковым способом производительность отделения каустификации определяется скоростью разделения каустифицированной суспензии, на которую влияет большое число факторов, к которым относятся:

- физическая структура и химический состав карбонатного сырья
- условия (температура и продолжительность) обжига извести, применяемой для каустификации
- способ и условия гашения извести: количество применяемой для гашения воды, температура, интенсивность перемешивания, обработка извести раствором соды, зернение извести и др.
- условия каустификации: продолжительность и интенсивность перемешивания суспензии, избыток извести, температура, поддерживаемая в процессе каустификации и отстоя, концентрация щелоков.

Процесс разделения суспензии карбонатного шлама в производстве NaOH забирает около 80 времени, необходимого для его выпуска.