

Изобретение относится к области химической регенерации отработанных травильных растворов, в частности, к химической регенерации отработанных железохлоридных растворов для травления меди.

Наиболее близким техническим решением к предлагаемому является установка химической регенерации отработанных железохлоридных растворов для травления меди [1], состоящая из устройства для извлечения меди, включающего ванну прямоугольного сечения с пирамидальным днищем, на бортах которой установлен перфорированный барабан, высота бортов ванны равна 1,5-3,0 радиуса перфорированного барабана, и устройства химического окисления хлорида железа (II) в хлорид железа (III), состоящего из основного реактора и хемоабсорбера, включающих теплообменники и барботеры, дополнительных реакторов со смесителями и нейтрализатора кислородных соединений азота, снабженных барботерами и размещенных в вертикальной плоскости, связанными с основным реактором и хемоабсорбером.

Недостатки известной установки: 1. Сложность аппаратного оформления, обусловленная наличием смесителей после каждого из реакторов и рециркуляционного насоса с соответствующей запорно-распределительной арматурой, усложняет обязанности и создает определенные неудобства для работы обслуживающего персонала, требуя повышенной концентрации внимания, за ходом ведения процесса.

2. Высокая температура в основном и в последнем дополнительном реакторах (80-100° С) предъявляет жесткие требования к эксплуатационным качествам применяемых в установке материалов, особенно используемых в качестве уплотняющих прокладочных материалов.

3. Наличие смесителей после каждого из реакторов, рециркуляционного насоса с соответствующей запорно-распределительной арматурой служат причиной повышенной материал- и энергоемкости.

Цель изобретения - улучшение эксплуатационных характеристик и условий труда.

Поставленная цель достигается тем, что магистраль подачи воздуха выполнена в виде двух взаимосвязанных между собой через обратный клапан трубопроводов, один из которых подсоединен к первому входному штуцеру основного реактора для подачи основного количества воздуха, выход из которого через последовательно соединенные дополнительные реакторы, хемоабсорбер и нейтрализатор аб-газа подключен к вентканалу, а второй трубопровод для подачи вспомогательного количества воздуха присоединен непосредственно ко входу нейтрализатора аб-газа, при этом выходной трубопровод хемоабсорбера подсоединен ко второму трубопроводу подачи воздуха перед входным штуцером нейтрализатора аб-газа для образования газовой смеси.

На фиг. 1 изображена принципиальная схема усовершенствования установки химической регенерации отработанного железо-хлоридного раствора для травления меди УХРОТР-5М; на фиг.2 - схема устройства для извлечения меди из отработанного железохлоридного раствора для травления меди - УХРОТР-5М.1; на фиг.3 - схема устройства регенерации хлорного железа -УХРОТР-5М.2; на фиг.4 - схема нижней части устройства регенерации хлорного железа УХРОТР-5М.2; на фиг.5 - схема хемоабсорбера 20.

Установка состоит из двух взаимосвязанных частей: устройства для извлечения меди из отработанного железохлоридного раствора для травления меди УХРОТР-5М.1 и устройства для регенерации хлорного железа - УХРОТР-5М.2.

Устройство УХРОТР-5М.1 (фиг.2) состоит из ванны 1 прямоугольного сечения с пирамидальным днищем, на бортах которой расположен вращающийся цилиндрический перфорированный барабан 2, включающий вал 3, электропривод 4, откидную крышку 5, опоры 6; ванна 1 в нижней части бортов снабжена приспособлением 7 для смыва твердой фазы пульпы со стенок пирамидального днища осветленным раствором хлорида железа (II) (раствор 5), патрубком 8 для слива осветленного раствора хлорида железа (II) в сборник 11, патрубком 9 для удаления твердой фазы пульпы из ванны 1 в сепаратор 10 для отделения раствора хлорида железа (II) от твердой фазы пульпы. Кроме того, устройство содержит сборник 11 осветленного раствора хлорида железа (II), снабженный съемной крышкой 12, мерным стеклом 13, сливным патрубком 14 и насосом 15.

Объем вращающегося цилиндрического перфорированного барабана 2 равен $0,20 \pm 0,25$ объема ванны 1, диаметр барабана 2 составляет $0,6 \pm 0,1$ ширины ванны 1. длина барабана 2 равна $0,6 \pm 0,1$ длины ванны 1, отношение высоты бортов ванны 1 к радиусу барабана 2 обеспечивается соотношением, равным $1,5 \pm 3,0$. Диаметр отверстий на перфорированной поверхности барабана 2 составляет 4-6 мм. Коэффициент заполнения барабана железной стружкой составляет не более 0,6 его объема.

Устройство для каталитического окисления хлорида железа (II) кислородом воздуха в солянокислой среде УХРОТР-5М.2 (см. фиг.3 и 5) включает мерник соляной кислоты 16 со, входным патрубком 17, сливным патрубком 18, мерным стеклом 26, кран-воздушник 19; хемоабсорбер 20, снабженный патрубками: 21 - для подачи соляной кислоты, 22 - для подачи осветленного раствора хлорида железа (II) (раствор 6), сливными патрубками 23 и 24, барботером 25, мерным стеклом 26 и газовыводным штуцером 27. Газовыводной штуцер 27 хемоабсорбера 20 через (см. фиг.5) индикатор 46 соединен патрубком барботера 51 с нейтрализатором аб-газа 50; нейтрализатор аб-газа 50 снабжен патрубком 52 для слива раствора, патрубком 53 для вывода нейтрализованного аб-газа и патрубком 54 для подачи нейтрализатора. Основной реактор 28 (P₁) (фиг.3 и 4) включает теплообменник 29, патрубок 30 для ввода и вывода раствора, патрубок 31 для ввода катализатора, барботер 32, мерное стекло 33, карман 34 для датчика температуры, патрубок с фланцем 35 для размещения датчиков автоматического контроля, газовыводной патрубок 36, кран-воздушника 42. Устройство дополнительно снабжено реакторами 37, 38, 39 (P₂, P₃ и P₄ соответственно) (фиг.3, 4), выполненными без теплообменника, расположенных в вертикальной плоскости и соединенных между собой, реактором 28 (P^Δ, хемоабсорбером 20 посредством трубопроводов для подачи раствора 40, газо-воздушной смеси 41 и магистралью воздушников 42; на выходе из реакторов 28, 37, 38, 39 установлены индикаторы 46; на магистрали 47 подачи воздуха в реактор 28 (P^Δ установлены обратный клапан 55, редуктор 57 и предохранительный клапан 48, а газовоздушная магистраль 41 после реактора 28 (P₁) снабжена жидкостным затвором 49; сборник регенерированного травильного раствора 43 соединен с основным реактором 28 (P₁) посредством трубопроводов 40 и снабжен патрубками 30 для подачи и 23 для слива регенерированного раствора, мерным стеклом 33, насосом 44, краном-воздушником 42; мерник катализатора 45 снабжен

патрубками; 30 - для подачи катализатора, 23 - для слива, 42 -краном-воздушником и мерным стеклом 33.

Установка работает следующим образом. Извлечение меди из отработанного железо-хлоридного раствора для меди осуществляют, как это указано в прототипе.

Затем заполняют хемоабсорбер 20 расчетным количеством концентрированной соляной кислоты ($C = 36,23\%, \varepsilon = 1,18$), отмеренным мерником 16, и осветленным раствором хлорида железа (II) из сборника осветленного хлорида железа (II) 43 ($K_{\text{зан}} = 0,6$), подают воздух в барботер 25 в течение 5 минут для интенсивного перемешивания подкисленного раствора хлорида железа (II). После перемешивания воздухом содержимого абсорбера 20 заполняют поочередно регенерируемым раствором реакторы 39, 38, 37 и 28 ($K_{\text{зан}} = 0,6$). При этом объем раствора в хемоабсорбере всегда должен быть равен не менее, чем удвоенному суммарному объему регенерируемого раствора в реакторах 39,38,37и 28. Включают нагрев основного реактора 28 (желательно обеспечить выход основного реактора в рабочий температурный режим $45-79^{\circ}\text{C}$ не более чем за 10 минут), подают воздух на вход основного реактора 28, и по достижению температуры реакционной среды в основном реакторе 28 45°C , осуществляют подачу с окисляемый раствор нитрат-ионов из мерника 45 в количестве $50 \pm 6\%$ расчетного количества, необходимого для регенерации партии травильного раствора объемом 300 л.

Об окончании процесса регенерации травильного раствора в основном реакторе 28 свидетельствует обесцветивание индикатора 46 на газовоздушной магистрали, соединяющей основной реактор 28 со вспомогательным 37. Регенерированный травильный раствор перемещают по трубопроводу 40 из основного реактора в сборник 43, а в освобожденный реактор 28 подают регенерируемый раствор из реактора 37, в реактор 37 - из реактора 38, в реактор 38 - из реактора 39, в реактор 39 -из хемоабсорбера 20, дефицит исходного регенерируемого раствора в хемоабсорбере 20 восполняют за счет подачи соответствующего количества осветленного раствора хлорида железа (II) из сборника 43 и соляной кислоты - из мерника 45. По завершению выполнения этих операций процесс регенерации повторяют. Количество расходуемых нитрат-ионов приведено в примерах.

Работа усовершенствованной установки химической регенерации отработанного железо-хлоридного раствора для травления меди иллюстрируется в примерах 1-4.

Пример 1. В хемоабсорбер 20 из сборника 43 насосом 44 подают осветленный раствор хлорида железа (II). Раствор 6, содержащий 2,7636 кмоль FeCl_2 , подкисляют концентрированной (36,23%) соляной кислотой в количестве 235,6 л, обеспечивающем молярное соотношение $\text{Fe}^{2+} : \text{HCl} = 1:1$. Суммарный объем подкисленного раствора хлорида железа (II) равен 900 л. Полученный раствор продувают воздухом в течение 5 минут с целью устранения возможного градиента концентраций указанных компонентов. Затем хорошо перемешанный раствор по трубопроводу 40 подают в каждый из реакторов: 39, 38, 37 и 28 в количестве по 75 л. Посредством теплообменника 29 доводят в течение 10 минут температуру в основном реакторе до 75°C . Одновременно с этим подают в основной реактор 28 воздух на продувку окисляемого раствора. При достижении температуры в основном реакторе 28 45°C небольшими порциями подают нитрат-ионы в количестве $50 \pm 6\%$ от расчетного количества, необходимого для формирования каталитической системы, расходуемой для окисления раствора хлорида железа (II), находящегося в реакторах 28 и 37-39, т.е. 300 л раствора. По окончании ввода нитрат-ионов содержащийся в реакторах 28, 37-39 и хемоабсорбере 20 солянокислый раствор хлорида железа (II) продолжают продувать воздухом в течение 45 минут. После этого, отключают нагрев реактора 28, прекращают подачу воздуха на продувку регенерируемого раствора. Готовый раствор хлорида железа (III) посредством трубопровода 40 перемещают в сборник 43 либо с помощью насоса 39 подают потребителю. В освобожденный основной реактор 28 по трубопроводу 40 подают окисляемый раствор из реактора 37, в реактор 37 - из реактора 38, в реактор 38 - из реактора 39, в реактор 39 - из хемоабсорбера 20, а хемоабсорбер 20 догружают 75 литрами исходного подкисленного раствора хлорида железа (II), содержащего 29,251 кг (0,2303 кмоль) хлорида железа (II) и 19,636 л (0,2303 кмоль) 36,23%-ной соляной кислоты.

Пример 2. Заполненный, как указано в примере 1, регенерируемым раствором основной реактор 28 нагревают до 65°C в течение 10 минут. Одновременно с этим подают в основной реактор 28 воздух на продувку, а при достижении температуры 45°C небольшими порциями вводят в реактор 28 нитрат-ионы в количестве $36 \pm 6\%$ от расчетного количества, необходимого для формирования каталитической системы для окисления первых 300 л регенерируемого травильного раствора составляет 50 минут. Все остальные операции по окислению хлорида железа (II) осуществляют как описано в примере 1.

Пример 3. Вся последовательность операций по окислению хлорида железа (II) - как описано в примере 2. Количество расходуемых нитрат-ионов составляет $12 \pm 6\%$ от расчетного для окисления 300 л раствора хлорида железа (II). Температура реакционной смеси - 55°C , время продувки окисляемого раствора воздухом - 55 минут.

Пример 4. Вся последовательность операций по окислению хлорида железа (II) - как описано в примере 2. Расходуемое количество нитрат-ионов - $6 \pm 6/3\%$ от расчетного количества, необходимого для окисления 300 л раствора хлорида железа (II). Температура реакционной смеси - 45°C . время продувки реакторов 28,37-39 и хемо-абсорбера 20 воздухом - 60 минут.

При окислении первой порции 300 л раствора хлорида железа (II) расход нитрат-ионов составляет 3,775-1,133 л 57%-ной азотной кислоты. Окисление последующих порций (по 300 л каждая) регенерируемого раствора в выше приведенных режимах ведет к постоянному насыщению окисляемого раствора компонентами каталитической системы. При этом расход покупного нитрат-содержащего соединения постепенно снижается до уровня, обеспечивающего молярным соотношением $\text{Fe} : \text{NO}_3^- 1:(0,050^+ + 0,015)$ к $1.(0,0050+0,0015)$ в десятой - пятнадцатой порции (по 300 л каждая).

В табл.1 приведены примеры реализации предлагаемого способа регенерации железохлоридных травильных растворов, включающих выход хлорида железа (III) в % от теоретического в зависимости от температуры раствора в основном реакторе 28. $K_{\text{изб. воздуха}} - 4,0$; $\text{Fe}^{2+} : \text{NO}_3^- = 1:0,0050$.

В табл.2 приведены примеры 9-36 выполнения изобретения, включающие в зависимость выхода хлорида

железа (III) от соотношения $\text{Fe}^{2+} : \text{NO}_3^-$ при постоянном времени продувки окисляемого раствора воздухом, равном 50 минут и температуре раствора в основном реакторе 28 65°C и $K_{\text{изб. воздуха}} = 4,0$.

Таким образом, как это следует из приведенных в описании и табл.1 и 2 примеров, длительность процесса окисления одной порции раствора хлорида железа (II) в первом реакторе, в зависимости от температуры реакционной смеси в нем, составляет 35-60 мин. При этом степень превращения FeCl_2 в FeCl_3 находится в интервале 95.73-98,35% и практически не уступает прототипу. Одновременно с этим улучшается и качество получаемого раствора FeCl_3 по сравнению с прототипом, что обусловлено снижением уноса хлористого водорода из обрабатываемого раствора за счет уменьшения гидролиза в более мягких условиях.

Предложенное техническое решение позволило:

- за счет отказа от 5-ти смесителей, промежуточной емкости, рециркуляционного насоса и соответствующей запорно-распределительной арматуры существенно упростить аппаратное оформление техпроцесса регенерации железохлоридного раствора для травления меди и значительно снизить энерго- и материалоемкость установки для его осуществления;

- в значительной степени улучшить условия труда обслуживающего персонала;

- смягчить требования к эксплуатационным качествам применяемых в установке уплотняющих прокладочных материалов за счет снижения температуры в реакторах.

С учетом вышеизложенного предложенная установка химической регенерации отработанного железохлоридного раствора для травления меди отвечает самым жестким требованиям экологической безопасности, исключает загрязнение окружающей среды.

Степень регенерации хлорида железа (III) в % от теоретического в зависимости от температуры в основном реакторе 28. $K_{\text{изб. воздуха}} = 4,0$; $\text{Fe}^{2+} : \text{NO}_3^- = 1:0,0050$; $V = 75 \text{ л}$

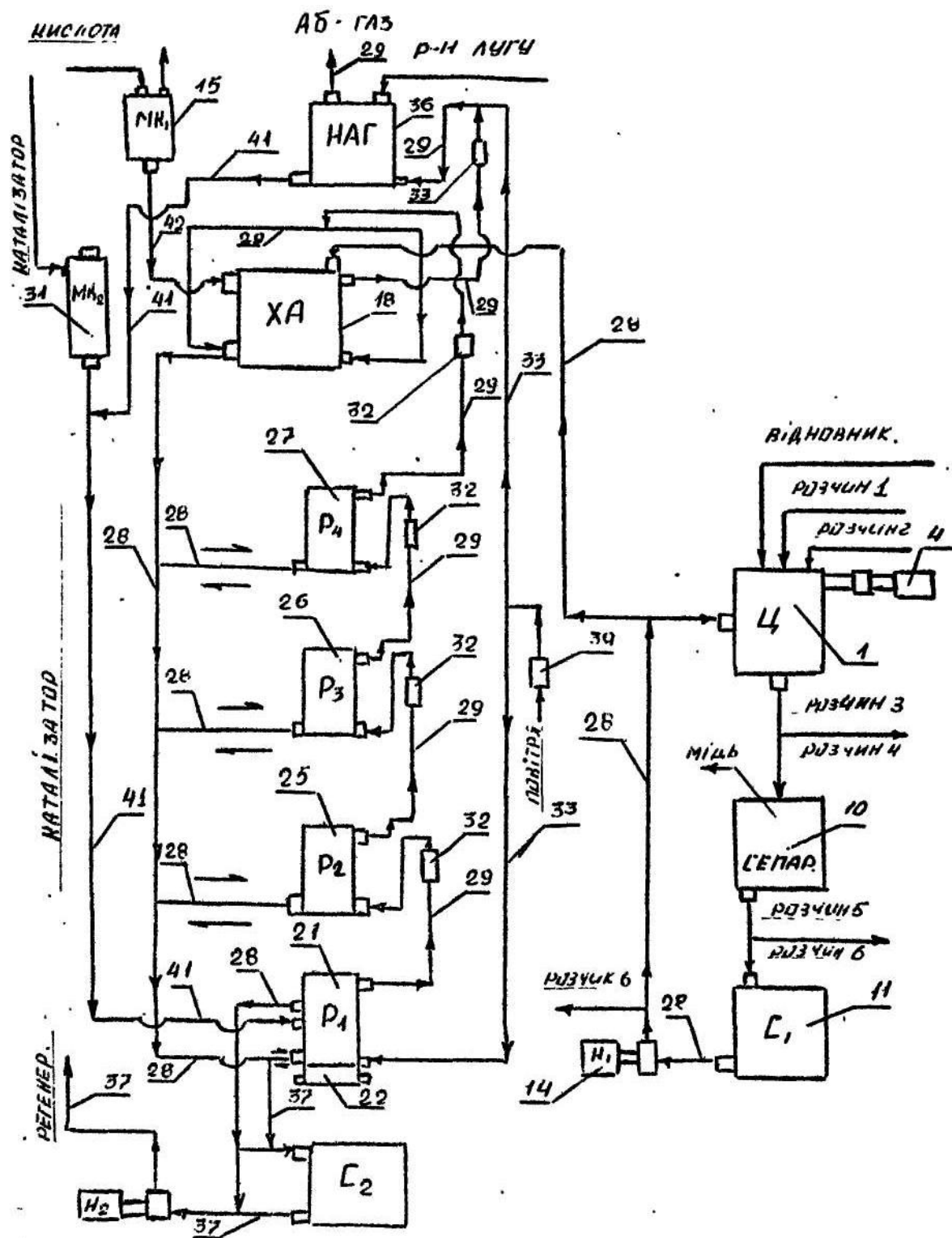
№ п/п	Время продувки, мин	Температура в основном реакторе 28, °C	Содержание FeCl_2 в исходном растворе, моль/л	Количество окисляемого FeCl_2		Количество FeCl_3	
				кмоль	кг	моль/л	
1	40	85	3,071	0,2303	29,191	3,024	
2	35	79	3,071	0,2303	29,191	3,020	
3	45	75	3,071	0,2303	29,191	3,009	
4	50	65	3,071	0,2303	29,191	2,997	
5	55	55	3,071	0,2303	29,191	2,989	
6	60	45	3,071	0,2303	29,191	2,940	
7	60	40	3,071	0,2303	29,191	2,537	
8	60	35	3,071	0,2303	29,191	2,195	
По известному способу	60	95	3,071	0,2303	29,191	2,937	

Зависимость степени регенерации хлорида железа (III) от соотношения $\text{NO}_3^- : \text{Fe}^{2+}$ и времени продувки раствором воздуха. Объем окисляемого раствора хлорида железа (II) в одном реакторе – 75 л, температура в основном реакторе 28 – 65°C. $K_{изб}$ воздуха = 4,0

№ п/п	Содержание FeCl_2 в исходн. растворе, моль/л	К-во окисляемого FeCl_2 в одном реакторе		$\frac{\text{NO}_3^-}{\text{Fe}^{2+}}$	Расходуемое к-во NO_3^- на окисление 75 л раствора		Общее к-во NO_3^- расходуемое на окисл. 300 л раствора		Время продувки раствора воздухом, мин
		кмоль	кг		моль	кг	моль	кг	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
9	3,071	0,2303	29,191	0,050	23,031	1,451	46,06	2,902	50
10	3,071	0,2303	29,191	0,050	14,740	0,929			50
11	3,071	0,2303	29,191	0,050	5,527	0,348			50
12	3,071	0,2303	29,191	0,050	2,764	0,174			50
13	3,071	0,2303	29,191	0,030	13,82	0,871	27,64	1,741	50
14	3,071	0,2303	29,191	0,030	8,845	0,657			50
15	3,071	0,2303	29,191	0,030	3,317	0,209			50
16	3,071	0,2303	29,191	0,030	1,658	0,104			50
17	3,071	0,2303	29,191	0,015	6,909	0,435	13,82	0,871	50
18	3,071	0,2303	29,191	0,015	4,422	0,279			50
19	3,071	0,2303	29,191	0,015	0,829	0,052			50

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
20	3,071	0,2303	29,191	0,015	0,658	0,104			50
21	3,071	0,2303	29,191	0,0050	2,303	0,145	4,606	0,290	50
22	3,071	0,2303	29,191	0,0050	1,474	0,0929			50
23	3,071	0,2303	29,191	0,0050	0,553	0,035			50
24	3,071	0,2303	29,191	0,0050	0,276	0,017			50
25	3,071	0,2303	29,191	0,0030	1,382	0,087	2,764	0,174	50
26	3,071	0,2303	29,191	0,0030	0,885	0,056			50
27	3,071	0,2303	29,191	0,0030	0,332	0,021			50
28	3,071	0,2303	29,191	0,0030	0,166	0,010			50
29	3,071	0,2303	29,191	0,0015	0,691	0,044	1,382	0,087	50
30	3,071	0,2303	29,191	0,0015	0,442	0,028			50
31	3,071	0,2303	29,191	0,0015	0,166	0,010			50
32	3,071	0,2303	29,191	0,0015	0,083	0,005			50
33	3,071	0,2303	29,191	0,0010	0,460	0,029	0,92	0,058	50
34	3,071	0,2303	29,191	0,0010	0,294	0,018			50
35	3,071	0,2303	29,191	0,0010	0,110	0,007			50
36	3,071	0,2303	29,191	0,0010	0,055	0,003			50
Известный способ*	3,071	0,2303	29,191	0,0050	2,303	0,145	4,606	0,290	60

*Температура в основном реакторе 95°C.



ФІГ. I.

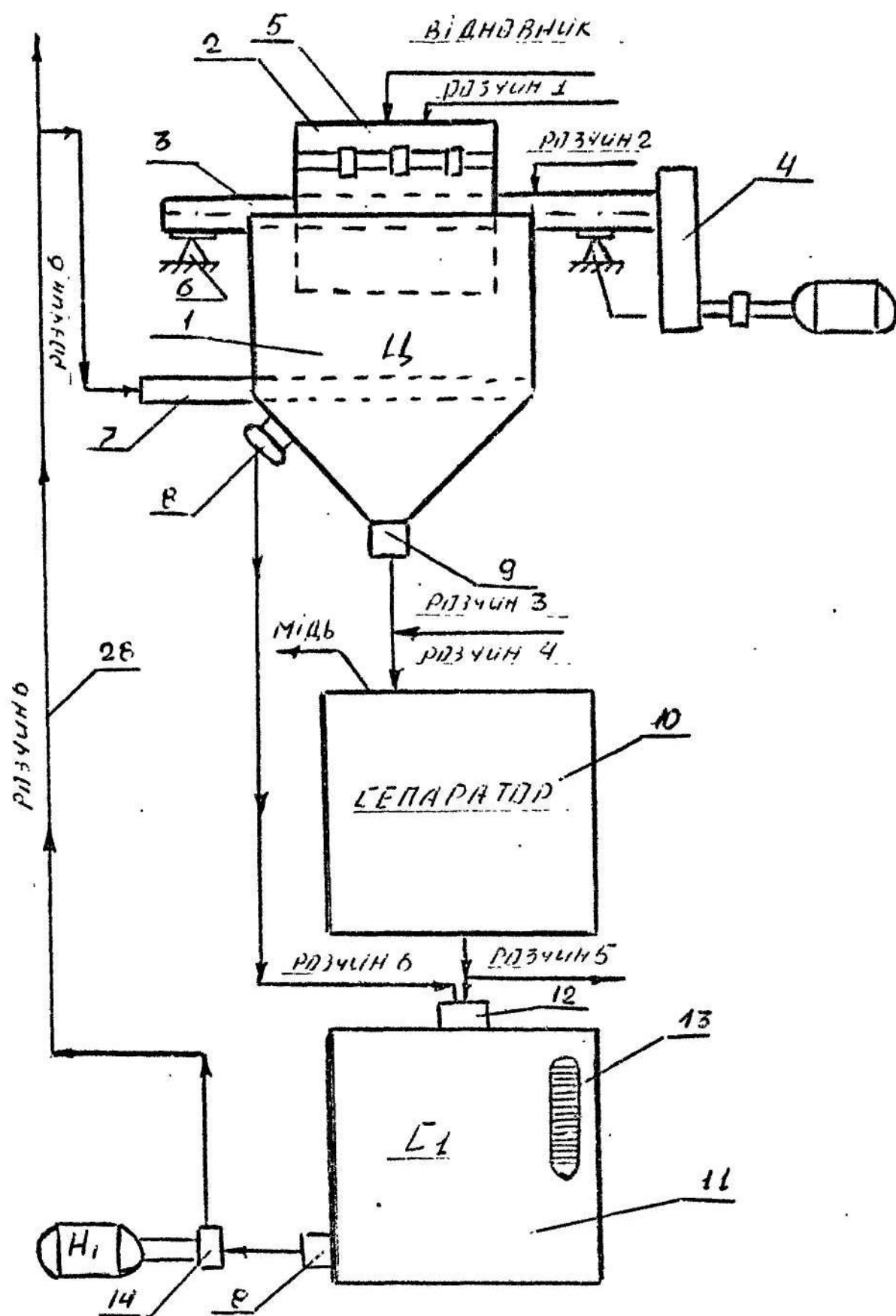


Fig. 2

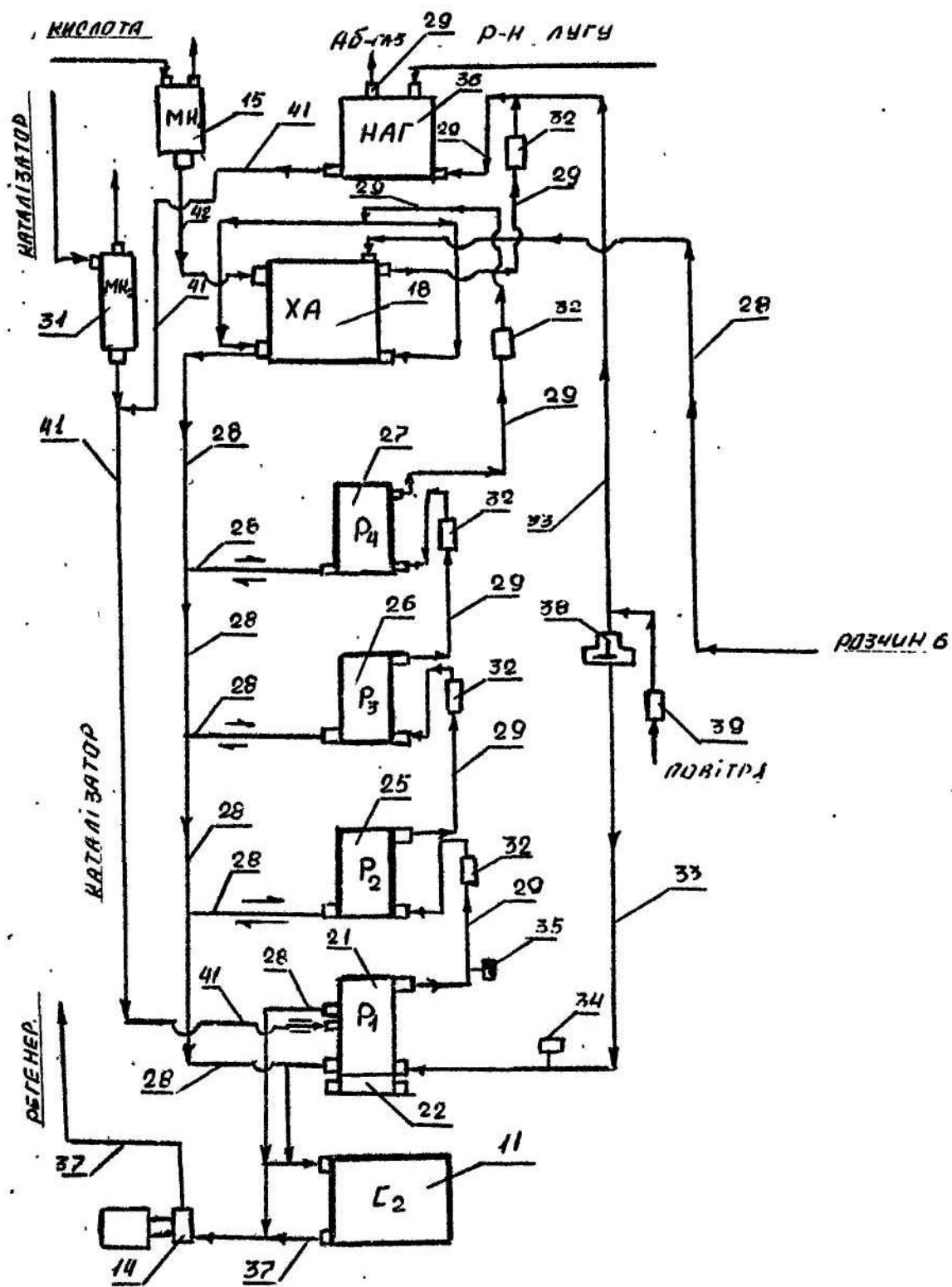


Fig. 3.

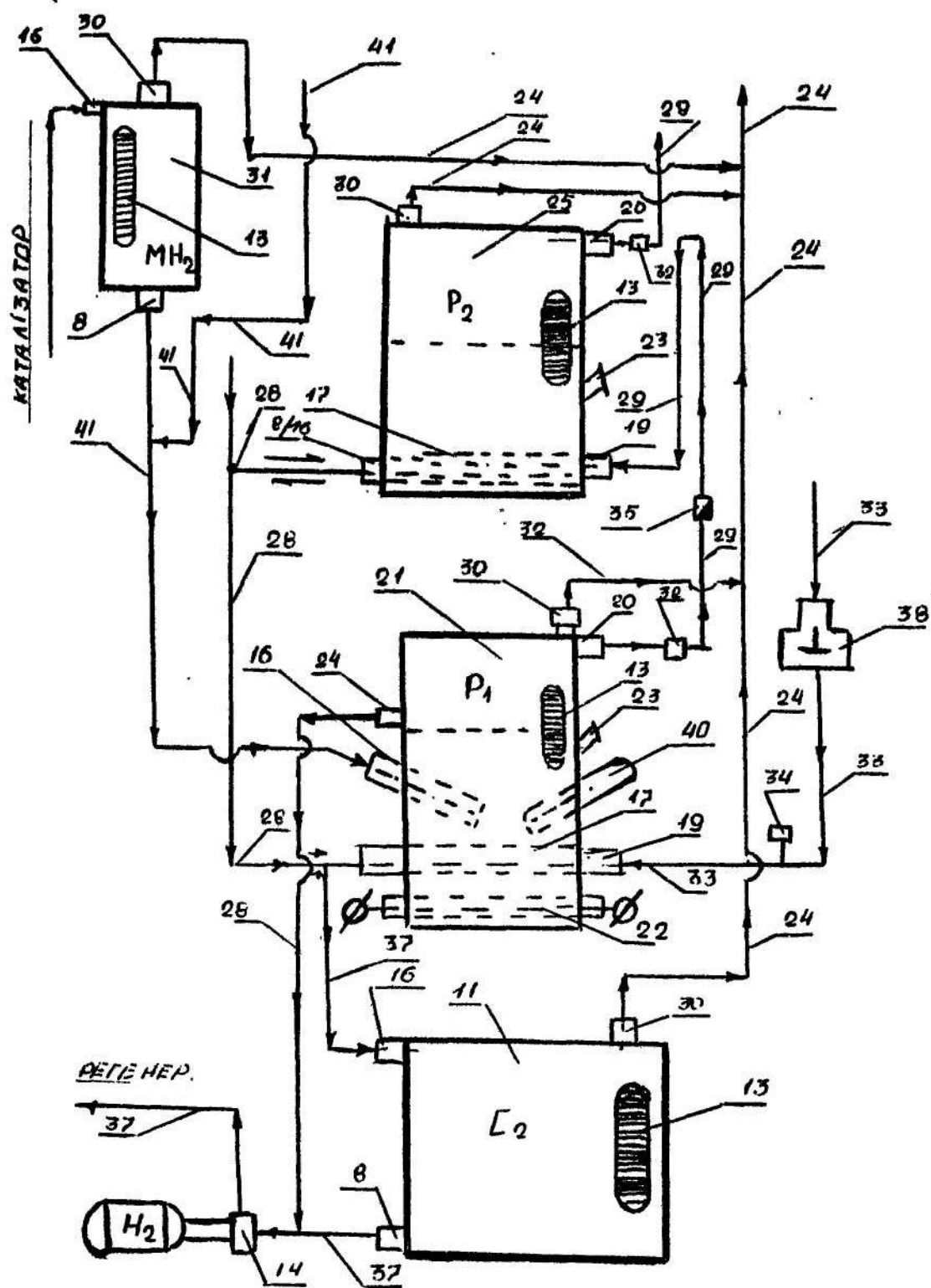


Fig. 4

