

Изобретение относится к гидрометаллургии цветных металлов, в частности к очистке сточных вод, содержащих аммиак и ионы цветных металлов, может быть использовано на предприятиях приборостроительной, электронной и химической промышленности.

В сточных водах, содержащих ионы аммония и меди, образуются устойчивые растворимые комплексы. Для утилизации меди требуется разрушение этих комплексов, которое происходит в достаточно жестких условиях.

Известен способ, согласно которому сточные воды, содержащие ионы меди и аммония, обрабатывают раствором едкого натра до pH раствора 12, после 5 мин. перемешивания нагревают до 100°C с одновременной аэрацией (на 1 м³ сточных вод пропускают 10 м³ воздуха). Выделившийся осадок CuO отделяют, а фильтрат для доочистки от Cu до ПДК (0,1 мг/дм³) дополнительно обрабатывают CaCl₂. Этим способом очищались сточные воды с содержанием меди 0,5 мг/дм³ [1].

В случае очистки сточных вод с высокими концентрациями металлов требуется доочистка, что приводит к введению дополнительных компонентов, т.е. к вторичному загрязнению. Для разрушения аммиачного комплекса обычно используют раствор щелочного реагента. При этом медь осаждается в виде труднорастворимого и сильногидратированного осадка - Cu(OH)₂. Для получения более технологичного осадка (оксида или металлической меди) используют кипячение сточных вод или введение восстановителей. Полнота осаждения меди зависит наличия аммиака в растворе, для удаления последнего применяют аэрацию горячим воздухом и интенсивное перемешивание. Все это делает процесс очистки многостадийным и энергоемким, требующим значительного времени для отстоя образовавшегося осадка, а значит, и больших производственных площадей.

Наиболее близким к предложенному по технической сущности и достигаемому эффекту является способ очистки сточных вод, содержащих ионы аммония, от цветных металлов [2]. Согласно способу сточные воды с содержанием Cu 0,03 г/дм³ и pH 6,7 обрабатывали горячим (90 - 107°C) раствором NaOH, при интенсивном перемешивании до pH 12 с последующей аэрацией воздухом. После отстаивания в течение 60 минут выделившийся осадок CuO отделяли фильтрованием.

Известный способ позволяет получить высокую степень очистки (содержание меди 0,1 мг/дм³) и технологичный осадок без введения дополнительных реагентов. Однако необходимость нагрева до 90-107°C щелочного реагента, перемешивание и аэрирование и, в связи с этим, необходимость отстоя в течение 60 мин. делают процесс многостадийным, сложным и длительным. Кроме того, очистке подвергались нейтральные сточные воды (pH 6,7) с невысоким содержанием меди - 0,03 г/дм³.

Очистка высококонцентрированных сточных вод с pH 2,7 и 8,2 известным способом приводит к увеличению расхода реагента, используемого в виде раствора (на 1 объем сточных вод требуется приблизительно 9 объемов 2N NaOH), и, соответственно, к увеличению объема фильтрующей жидкости.

Задачей изобретения является разработка способа очистки сточных вод, содержащих ионы аммония и меди химическим осаждением, обеспечивающего снижение расхода щелочного реагента, объемов вторичных сточных вод, длительности процесса и получение товарного продукта CuO, при сохранении глубины очистки (на уровне ПДК и ниже) высококонцентрированных сточных вод, путем создания локальных градиентов температур и pH и условий для эффективного удаления аммония из реакционной зоны.

Поставленная задача решается способом очистки сточных вод, содержащих ионы меди и аммония, включающим обработку щелочным реагентом, при нагревании с последующим отделением осадка, в котором согласно изобретению, сточные воды подогревают до 50-60°C и обрабатывают щелочным реагентом в твердом виде, причем сначала вводят 40-50% количества реагента необходимого для осаждения CuO, выдерживают 3-6 мин. и затем вводят оставшееся количество реагента.

При введении щелочного реагента в твердом виде в две стадии происходит локальный разогрев и удаление аммиака из раствора, осаждение оксида меди. Полнота удаления меди зависит от полноты удаления аммиака из реакционной воды, что в основном определяется температурой раствора и градиентом pH. Разделение введения щелочного реагента на две стадии приводит к тому, что на первой стадии происходит повышение щелочности раствора. Это создает условия, обеспечивающие при введении второй порции реагента значительные локальные градиенты температур и pH. При их возникновении происходит интенсивное "вскипание" реакционной смеси, т.е. образование пузырьков воздуха, насыщенных растворимым аммиаком, что приводит к наиболее полному удалению последнего и образованию осадка CuO с хорошими фильтрационными свойствами.

При введении щелочного реагента в одну стадию не создаются столь значительные местные градиенты температур и pH, приводящие к вскипанию раствора, и это значительно удлиняет процесс очистки. К тому же введение щелочного реагента в сухом виде сокращает объемы очищенных стоков, позволяет избежать энергоемких и протяженных по времени операций перемешивания и аэрирования, что значительно упрощает процесс.

Для осуществления способа отработанные травильные растворы с известным содержанием меди помещают в реактор. Доводят температуру раствора до 50 - 60°C и вводят 40 - 50% требуемого для осаждения меди количества твердого щелочного реагента (NaOH ГОСТ 4328-77). Выдерживают 3-6 мин. и затем добавляют оставшееся количество реагента. Реакционную смесь, после введения второй порции NaOH, выдерживают 30 мин. и отфильтровывают образовавшийся осадок оксида меди. Измеряют объем фильтрата и анализируют его на содержание меди трилонометрическим методом с мурексидом (до 10 г/дм³) и аммония формальдегидным методом.

Пример 1. 200 см³ раствора, получаемого при травлении печатных плат, с содержанием 113,15 г/дм³ меди, 120,6 г/дм³ аммиака, 235,4 г/дм³ хлоридов с pH 2 помещают в реактор и нагревают до 60°C. Для осаждения меди из такого раствора необходимо ввести 45 г сухого NaOH. На первой стадии вводят 22,5 г (50%) NaOH. Выдерживают 5 мин. и затем добавляют еще 22,5 г NaOH. Через 30 минут осадок оксида меди отфильтровывают. Объем фильтрата составляет 85 см³ и содержит 22,0 г/дм³ аммония и 0,1 мг/дм³ меди. Расход NaOH составил 2,0 г на 1 т меди.

Пример 2. 200 см³ раствора, получаемого при травлении печатных плат, следующего состава: 56,25 г/дм³ меди (II), 40,4 г/дм³ аммиака и 175-190 г/дм³ хлоридов с pH 2,7 помещают в реактор и нагревают до 60°C. Для удаления меди из раствора такого состава необходимо 25 г NaOH. Поэтому, после достижения раствором 60°C, в него вводят 12,5 г NaOH, выдерживают 5 мин и добавляют еще 12,5 г реагента. Через 30 мин, выделившийся осадок оксида меди отфильтровывают. Объем фильтрата составил 80 см³, аммиак отсутствовал, содержание меди 0,1 мг/дм³. Расход NaOH составил 2,0 г NaOH на 1 г Cu.

Пример 3. Определение возможности использования известного [2] способа для очистки кислых и щелочных сточных вод с высоким содержанием аммония и меди. 200 см³ сточных вод, содержащих 56,25 г/дм³ меди, 40,4 г/дм³ аммония и 175-190 г/дм³ хлоридов с pH 2,7 помещают в реактор. 2N раствор NaOH доводят до температуры кипения и при интенсивном перемешивании вводят в исходную сточную воду до pH 12. Затем раствор подвергают аэрации в течении 10 мин. и отстаивают 60 мин. Выделившийся осадок оксида меди отфильтровывают. Объем фильтрата составил 1400 см³, аммиак отсутствовал, медь содержалась в количестве 0,1 мг/дм³. Расход NaOH составил 6,4 г на 1 г Cu.

Пример 4. Аналогично примеру 3 производят очистку сточных вод получаемых при травлении печатных плат, следующего состава: 113,15 г/дм³ Cu, 120,6 г/дм³ аммония, 235,4 г/дм³ хлоридов с pH 8,2. В этом случае объем фильтрата составил 1500 см³ с содержанием аммония 23,5 г/дм³ и меди 0,1 мг/дм³. Расход NaOH составил 7,2 г на 1 г Cu.

Как видно из приведенных примеров (24 - 26) в таблице, очистка по прототипу приводит к требуемой степени очистки, позволяет упростить процесс отделения осадка за счет получения кристаллического осадка оксида меди и, в случае кислых растворов, полностью утилизировать аммиак. Однако при этом наблюдается большой расход щелочного реагента, используемого в виде раствора (на один объем исходных сточных вод требуется приблизительно 9 объемов щелочного реагента), что приводит к значительному увеличению объема фильтрата, таким образом, использовать известный способ для очистки сточных вод с высоким содержанием меди и аммиака нецелесообразно, а необходимость интенсивного перемешивания и аэрирования значительно удлинит технологический процесс и приводит к дополнительным затратам.

При очистке высококонцентрированных сточных вод по предложенному способу, но с введением щелочного реагента в твердом виде в одну стадию (примеры 17 и 22), значительно увеличивается длительность процесса. Уменьшение количества реагента на первой стадии, как и его увеличение, приводят к появлению меди в фильтрате (пример 15, 16 соответственно). Снижение температуры нагрева исходных сточных вод (пример 18) приводит к образованию гидроксида меди, что значительно снижает степень очистки стоков, и ухудшению фильтрационных свойств осадка. Увеличение температуры нагрева сточных вод не приводит к значительному улучшению показателей очистки (пример 15), поэтому экономически нецелесообразно применять более высокие температуры. Уменьшение времени выдержки между двумя стадиями (пример 20), равно как и его удлинение (пример 21), приводят к ухудшению степени очистки и удлинению процесса.

Преимущество предлагаемого способа заключается в том, что согласно предложенному способу (пример 1-14) во всех опытах обеспечивается глубокая очистка от меди на уровне ПДК (0,1 мг/дм³) и ниже. Следует подчеркнуть, что по предложенному способу высокая степень очистки достигается при меньших расходах NaOH (2,0 г NaOH по предложенному способу и 6-7 г NaOH по известному, на 1 г меди расход реагента уменьшается в 3-3,5 раза). Кроме того, использование реагента в твердом виде приводит к сокращению объемов образующегося фильтрата (с 1440 - 1550 см³ до 80-87 см³, т.е. приблизительно в 18 раз) и отмене энергоемких и длительных операций (перемешивание и аэрация), что позволяет значительно сократить время ведения процесса, а соответственно, и производственные площади. Предложенный способ позволяет утилизировать медь в виде хорошо фильтруемого осадка оксида меди, который является товарным продуктом и используется в силикатной промышленности для получения синих, зеленых, красных стекол и др.

№/№	Исходный раствор			рН	Режим обработки					Щелочного реагента
	Содержание меди, г/дм³	Содержание аммиака, г/дм³	Содержание хлоридов, г/дм³		Расход			Исходного раствора		
					Общий, 1г на 1г Cu	На 1 стадию, %	На 2 стадию, %			
1	113.5	120.6	235.4	8.2	2.0	40	60	60	-	
2					"	45	55	60	-	
3					"	50	50	60	-	
4					"	50	50	50	-	
5					"	50	50	55	-	
6					"	50	50	60	-	
7					"	50	50	60	-	
8					"	50	50	60	-	
9					"	50	50	60	-	
10					"	50	50	60	-	
11	56.25	40.4	175.0	2.7	2.0	40	60	60	-	
12					"	50	50	60	-	
13					"	50	50	50	-	
14					"	50	50	60	-	
Запредельные значения										
15	113.15	120.6	235.4	8.2	2.0	50	50	65	-	
16					"	35	65	60	-	
17					"	55	45	60	-	
18					"	100	-	60	-	
19					"	50	50	45	-	
20	56.25	40.4	175.0	2.7	2.0	50	50	60	-	

Продолжение таблицы

№/№	Исходный раствор			рН	Режим обработки				
	Содержание меди, г/дм ³	Содержание аммиака, г/дм ³	Содержание хлоридов, г/дм ³		Расход			Исходного раствора	Щелочного реагента
					Общий, 1г на 1г Си	На 1 стадию, %	На 2 стадию, %		
21				2.0	50	50	60	-	
22				-	50	50	60	-	
23	.			-	100	-	60	-	
По известному способу									
24	0,03	5,7	-	6,7	2,0			107	
25	56,25	40,4	175,0	2,7	6,4	-		90	
26	113,15	120,6	235,4	8,2	7,2	-		90	

Продолжение таблицы

№/№	Показатели					Примечание
	Время выдержки, мин.	Сод. в очищенной воде		Объем фильтрата, дм ³	Время процесса мин.	
		медь, г/дм ³	аммиака, г/дм ³			
1	5	1 · 10 ⁻⁴	22,0	85	37	
2	5	-	-	86	35	
3	5	-	-	84	35	
4	5	-	-	86	34	
5	5	-	-	87	33	
6	5	-	-	85	35	
7	5	-	-	84	35	
8	3	-	-	85	35	
9	5	-	-	85	35	
10	6	-	-	84	36	
11	5	1 · 10 ⁻⁴	отс.	80	36	
12	5	-	-	80	35	
13	5	-	-	82	35	
14	4	-	-	80	34	
Запредельные значения						
15	5	1 · 10 ⁻⁴	22,0	84	35	ос. Cu(OH) ₂
16	5	1 · 10 ⁻³	-	85	80	
17	5	-	-	85	40	
18	0	1 · 10 ⁻⁴	22,5	87	85	
19	5	0,5 · 10 ⁻³	-	83	80	
20	2	0,1 · 10 ⁻³	отс.	80	85	

Продолжение таблицы

№/№	Показатели					
	Время выдержки, мин.	Сод. в очищенной воде		Объем фильтрата, дм ³	Время процесса мин.	Примечание
		медн. г/дм ³	аммиака, г/дм ³			
21	7	$0.1 \cdot 10^{-3}$	отс.	82	75	
22	10	$0.2 \cdot 10^{-3}$	"	80	80	
23	0	$0.5 \cdot 10^{-4}$	"	78	85	
По известному способу						
24	-	$0.1 \cdot 10^{-4}$	1-2	-	-	
25	-	$1 \cdot 10^{-4}$	"	1400	85	
26	-	"	22.5	1550	90	