

УДК 628.34

**А.А. Нестер**

Хмельницкий национальный университет

**Н.М. Корчик**

Национальный университет водного хозяйства и природопользования

**С.В. Кирилук**

Технический колледж Национального университета  
водного хозяйства и природопользования

## **ПАРАМЕТРЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ОБРАБОТКИ ФТОРБОРСОДЕРЖАЩИХ ОТРАБОТАННЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ**

Рассмотрен процесс очистки отработанных растворов гальванических цехов, насыщенных фторборсодержащими соединениями. Такие соединения, выносимые сточными водами гальванического производства, ввиду их токсичности и высокой аморфности весьма вредно влияют на экосистему. Представлены исследования по выбору оптимальной технологии и технологических параметров (рН, затратных коэффициентов) для эффективной обработки фторборсодержащих отработанных технологических растворов с целью получения стабильного заданного эффекта очистки.

**Ключевые слова:** фторборсодержащие соединения, отработанные водные растворы, высокая аморфность, флокулянт.

При проведении технологического процесса подготовки поверхности и покрытия печатных плат водный раствор насыщается соединениями химических веществ, способными загрязнять значительные объемы воды, что ведет к усиленной эксплуатации очистных сооружений предприятия и увеличению стоков в городские системы канализации [1].

Анализ патентной и научно-технической литературы показал, что вопросами очистки отработанных водных фторборсодержащих растворов и созданием оборудования для реализации процессов утилизации и регенерации вплотную не занимаются. Современные исследователи не уделяют надлежащего внимания рассмотрению и созданию процессов, которые бы учитывали на-

личие таких технологических растворов в процессах гальванического производства при изготовлении печатных плат.

Фторборсодержащие отработанные технологические растворы (ОТР) относятся к категории сточных вод, которые содержат комплексные соединения и поступают от операций металлопокрытия, подготовки поверхности и покрытия печатных плат. Как правило, эта категория сточных вод относится к кислотно-щелочным, т.е. таких, для которых предполагаются реагентные методы обработки, где главной стадией является подщелачивание. Однако в связи с тем, что в ОТР данной категории содержится большое количество особо токсичных компонентов (в первую очередь свинца Pb), необходима их предварительная обработка перед сбросом в канализационную сеть населенных пунктов [1–3].

Фтор в наибольших количествах поступает в составе бора фтористого от операций подготовки поверхности в производстве печатных плат (табл. 1).

Таблица 1

Количество загрязняющих веществ  
во фторборсодержащих ОТР, кг/год\*

Название компонента	Операция покрытия*	Операция подготовки поверхности*
Фтор	30	230
Фториды бора	1000	2700

\* Рассчитано согласно усредненным данным по гальваническим производствам Украины за последние 5 лет.

Проблема обезвреживания фторборсодержащих ОТР состоит в высокой аморфности и токсичности загрязняющих веществ и, следовательно, повышенных требованиях с учетом ПДК по сбросам в канализационную сеть.

Проведены теоретические и лабораторные исследования возможных методов и способов обработки фторборсодержащих ОТР, основные из которых приведены в работах [3–5].

1. Изъятие фторидов в форме нерастворимых соединений под действием химических реагентов (кальций-, алюминийсодержащих) с последующим отстаиванием и фильтрованием.

Технологические растворы поступает в химический реактор для обработки 10% -м раствором  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  до достижения значений

$\text{pH} \geq 9$ . Образующуюся суспензию направляют на разделение в отстойник. Осадок из отстойника подается в сушилку. После высушивания продукт содержит 99 %  $\text{CaF}_2$ . Маточный раствор из отстойника возвращают на узел приготовления  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Добавление в суспензию флокулянтов позволяет снизить концентрацию фтор-ионов с 45 до 5,2 мг/л. Доочистку рекомендуется осуществлять с использованием алюминийсодержащих реагентов. Образующиеся нерастворимые соединения кальция фторида и алюминия фторида адсорбируются на поверхности гидроксида алюминия. Для осаждения ионов  $\text{F}^-$  с гидроксидом алюминия оптимальное значение  $\text{pH}$  составило 6,3–6,8. Для разделения образующейся суспензии целесообразно применение процессов флотации и фильтрования.

2. Изъятие фторидов сорбцией на сильно основной смоле при  $\text{pH}$  1,5–2 [4].

3. Изъятие фторидов при электродиализе [4].

4. Изъятие фторидов в форме натрия фторида в присутствии растворимых карбонатов для получения силикатфторида натрия, калия и кальция фторида.

Рассмотренные выше методы обработки фторборсодержащих ОТР базируются на следующих типичных процессах:

1) химических, для изъятия основной массы фторидов в форме нерастворимых соединений;

2) массообменных (адсорбция, ионообменная сорбция), для более полного изъятия фторидов;

3) мембранных (электродиализ), для удаления фторидов в форме концентратов.

Необходимо отметить, что наиболее распространенными являются химические процессы, обеспечивающие преобразование основных компонентов раствора для их изъятия с целью обезвреживания и утилизации. Технологии регенерации ОТР не нашли широкого распространения.

Недостатками вышеописанных схем являются большой расход реагентов и низкая эффективность извлечения фторидов в связи с образованием стойких комплексных соединений, а также значительный объем токсичных осадков, нуждающихся в особом захоронении. Поэтому актуальным является исследование

процессов очищения фторборсодержащих ОТР с целью установления оптимальной технологии, которая позволит обеспечить стабильный эффект очистки, минимизировать расход реагентов и, как следствие, получать небольшой объем осадков.

В связи с этим цель работы заключалась в выборе оптимальной технологии и технологических параметров (рН, Eh, затратные коэффициенты) для эффективной обработки фторборсодержащих ОТР.

Для поставленной цели в работе исследовали следующие способы обработки:

- подщелачивание раствора до целого ряда значений рН;
- подщелачивание раствора с последующей доочисткой сульфидом или апатитом;
- подкисление раствора серной кислотой до целого ряда значений рН;
- подкисление серной кислотой с последующей доочисткой апатитом;
- подкисление серной кислотой с последующим подщелачиванием;
- обработка раствором хлорида Fe (III);
- цементация на алюминиевой стружке;
- электролиз: без предварительной обработки; с предварительной обработкой серной кислотой; с последующей доочисткой растворов от свинца (Pb), олова (Sn) и борфторидов.

По проведенным исследованиям были получены следующие результаты:

1. При обработке раствора (фторборсодержащих ОТР) 10% -й суспензией  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  до рН 10 концентрация фторидов бора снизилась на 97,7 % ( $C_{\text{ост}} = 74$  мг/л).

Обработка при более низких значениях рН повышает эффект очистки от олова и свинца до 99–100 %, однако при рН 4 практически не проходит очистка растворов от HBr.

К недостаткам способа обработки раствора суспензией известкового молока относятся: большая затрата известкового молока (от 2–8,5 объемов  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  на 1 объем раствора; бурное пено и газовыделение; большой объем осадка (от 1/4 до 4/5), который имеет плохую водоотдачу (плохо фильтруется).

2. Доочистка раствора после подщелачивания осуществлялась сульфидом натрия и апатитом. Доочистка сульфидом позволила дополнительно снизить концентрацию свинца в фильтрате в 2 раза до 95,1 % (для сравнения без доочистки – 87,8 %).

3. Подкисление раствора осуществляли 20%-м раствором серной кислоты. Соотношение раствора и кислоты имело следующие значения:

а) 2,7:1; снизило концентрацию свинца (Pb) на 99 % ( $C_{\text{Pb}_{\text{ост}}} = 5,18$  мг/л) и олова (Sn) на 40 % ( $C_{\text{Sn}_{\text{ост}}} = 14,5$  мг/л);

б) 2:1; снизило концентрацию свинца (Pb) на 96,8 % ( $C_{\text{Pb}_{\text{ост}}} = 1,09$  мг/л) и олова (Sn) на 42,1 % ( $C_{\text{Sn}_{\text{ост}}} = 27,84$  мг/л).

Таким образом, обработка кислотой дает лучше всего очищение при затрате кислоты около 200 % по отношению к массе металла в растворе и в среднем составляет: по свинцу (Pb) 97–99 % ( $C_{\text{Pb}_{\text{ост}}} = 0,75$ – $1,0$  мг/л); по олову (Sn) 35–40 % ( $C_{\text{Sn}_{\text{ост}}} = 20$ – $28$  мг/л).

4. Подкисление серной кислотой со следующим подщелачиванием осуществляли в два этапа до pH 4–6, затем до pH 10. В результате содержимое бора фтористого снижается на 99 %.

Результаты исследований обработки фторборсодержащих ОТР сведены в табл. 2.

Таблица 2

Технологические параметры обработки фторборсодержащего электролита (олово – свинец)

Показатель	Значение показателей					
	1,8	1,85	2,87	5,8	6,8	9,6
Значение pH	1,8	1,85	2,87	5,8	6,8	9,6
Расход реагента (B), Ca(OH) <sub>2</sub> , м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	0,25	0,3	0,5	0,9	1,0	1,5
Расход реагента (B), HBr, мг/дм <sup>3</sup>	147	100	80	10	–	0,01
Концентрация остаточного Pb, мг/дм <sup>3</sup>	–	–	–	–	1,38	2,3
Концентрация остаточного Sn, мг/дм <sup>3</sup>	–	–	–	0,14	0,14	0,14

Для определения затрат реагентов для обработки фторборсодержащих ОТР в ходе лабораторных исследований были построены кривые титрования кислым (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) и щелочным (Ca(OH)<sub>2</sub>) реагентом, для первого и второго этапа очистки соответственно. На рис. 1 представлена кривая титрования щелочным реагентом,

а на рис. 2 – зависимость изменения концентрации свинца и олова от расходного коэффициента  $B$  кислоты  $H_2SO_4$ .

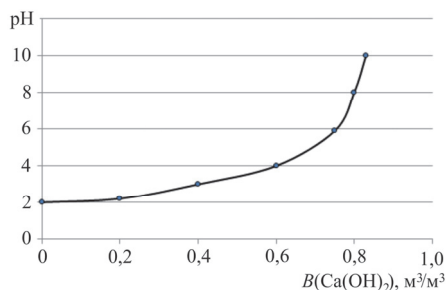


Рис. 1. Кривая потенциометрического титрования электролита Sn–Pb

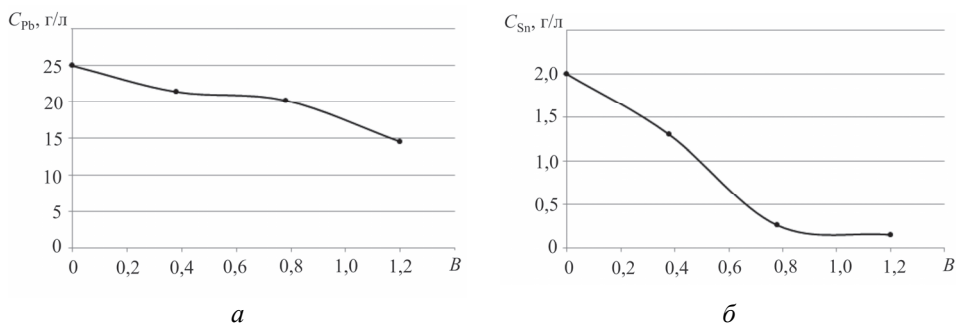


Рис. 2. Зависимость изменения концентрации свинца (а), олова (б), от расходного коэффициента  $B$  кислоты (20%-й раствор) ( $H_2SO_4$ )

По зависимостям, представленным на рис. 1 и 2, определены расходные коэффициенты для достижения оптимального значения pH при обезвреживании фторборсодержащих ОТР (табл. 3).

Таблица 3

**Затраты реагентов для обезвреживания фторборсодержащих ОТР**

Показатель	Коэффициент $B$ при разных значениях pH		
	1,75	1,6	1,4
Затраты 20 % $H_2SO_4$ , $m^3/m^3$ для первого этапа очистки	3,3	9,9	16,5
Затраты 10 % $Ca(OH)_2$ , $m^3/m^3$ после подкисления для второго этапа очистки	1,0	1,5	2,0

**Выводы:**

1. Проведенный анализ научно-технической и патентной литературы, анализ методов и технологий очистки фторборсодержащих ОТР позволил установить недостатки каждого из них, что дало возможность обосновать целесообразность проведенных исследований по выбору оптимальной технологии очистки и установлению ее параметров.

2. Проведенные экспериментальные исследования позволили предложить новые технологии обработки фторборсодержащих ОТР и определить оптимальные параметры (рН, затраты реагентов) для достижения стабильного эффекта очистки стоков.

3. Решение об использовании данных технологий принимает в каждом конкретном случае технологическая служба в зависимости от состава отработанных технологических растворов и требований предприятия-заказчика к очищенной воде.

4. Предлагаемые технологии очистки фторборсодержащих ОТР позволяют минимизировать вредное воздействие промышленных сточных вод на окружающую среду.

**Библиографический список**

1. Нестер А.А., Корчик Н.М., Баран Б.А. Сточные воды предприятий и их очищение: моногр. / Хмельн. нац. ун-т. – Хмельницкий, 2008. – 171 с.
2. Гибкие автоматизированные гальванические линии: справ. / В.Л. Зубченко, В.И. Захаров, В.М. Рогов [и др.]; под общ. ред. В.Л. Зубченко. – М.: Машиностроение, 1989. – 672 с.
3. Кафаров В.В. Принципы создания безотходных химических производств. – М.: Химия, 1988. – 288 с.
4. Проскураков В.А. Очистка сточных вод в химической промышленности. – Л.: Химия, 1977. – 464 с.
5. Миланов Л.В. Очистка и использование сточных вод предприятий цветной металлургии. – М.: Металлургия, 1971. – 364 с.

**References**

1. Nester A.A., Korchik N.M., Baran B.A. Stochnye vody predpriyatij i ikh ochishchenie [Wastewater enterprises and their purification]. Khmel'nitskij natsionalnyj universitet, 2008. 171 p.
2. Zubchenko V.L., Zaharov V.I., Rogov V.M. et al. Gibkie avtomatizirovannye galvanicheskie linii [Flexible automated electroplating lines]. Moscow: Mashinostroenie, 1989. 672 p.

3. Kafarov V.V. Printsipy sozdaniya bezotkhodnykh khimicheskikh proizvodstv [Principles of creation of waste-free chemical production]. Moscow: Khimiya, 1988. 288 p.

4. Proskuryakov V.A. Ochistka stochnykh vod v khimicheskoy promyshlennosti [Wastewater treatment in the chemical industry]. Leningrad: Khimiya, 1977. 464 p.

5. Milanov L.V. Ochistka i ispolzovanie stochnykh vod predpriyatij tsvetnoj metallurgii [Purification and use of sewage-ferrous metallurgy]. Moscow: Metallurgiya, 1971. 364 p.

Получено 21.10.2014

**A. Nester, N. Korchik, S. Kirilyuk**

## **TECHNOLOGICAL PROCESS PARAMETERS FLUORITE – BORON-CONTAINING WASTE TECHNOLOGY SOLUTIONS**

The article considers the physical and chemical characteristics of the process cleaning wastewater galvanic production the saturated Fluor – boron compounds. The article presents the study of determining the optimal technology and process parameters (pH, costly coefficients) for the efficient processing of boron flyuor- proven technological solutions in order to obtain a stable predetermined cleaning effect.

**Keywords:** Fluor – boron-containing compounds, waste water solutions, high amorphous, flocculant.

***Нестер Анатолий Антонович** (Хмельницкий, Украина) – канд. техн. наук, доцент кафедры охраны труда и безопасности жизнедеятельности, Хмельницкий национальный университет (29016, г. Хмельницкий, ул. Институтская, 11, e-mail: nester111@yandex.ru).*

***Корчик Наталия Михайловна** (Ровно, Украина) – канд. техн. наук, доцент кафедры химии и физики, Национальный университет водного хозяйства и природопользования (33028, г. Ровно, ул. Соборная, 11).*

***Кирилюк Светлана Владимировна** (Ровно, Украина) – преподаватель, Технический колледж Национального университета водного хозяйства и природопользования (33027, г. Ровно, ул. Орлова, 35, e-mail: svetik\_belik@mail.ru).*

***Nester Anatoliy** (Khmelnitsky, Ukraine) – Ph.D. in Technical Sciences, Associate Professor of the Department of labor protection, Khmelnitsky National University (29016, Khmelnytskyi, Insnitutskaia str., 11, e-mail: nester111@yandex.ru).*

***Korchik Natalya** (Rivne, Ukraine) – Ph.D. in Technical Sciences, Associate Professor of the Chemistry and Physics Department, National University of Water Management and Nature Resources Use (33028, Rovno, Sobornaya str., 11).*

***Kirilyuk Svetlana** (Rivne, Ukraine) – Lecturer, Technical College of National University of Water Management and Nature Resources Use (33027, Orlova str., 35, e-mail: svetik\_belik@mail.ru).*