

www.rudmet.ru

ISSN 0372-2929

ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

Издается с 1926 г.
(№ 942)

6. 2021

ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Подписной индекс:
83869 (ОК «Пресса России»)

6(942) • 2021
ИЮНЬ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

Журнал основан в 1926 г.

Официальный информационный орган Федерального УМО «Технологии материалов»

УЧРЕДИТЕЛИ ЖУРНАЛА:

АО «Издательский дом «Руда и Металлы», федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС».

Журнал выпускается при участии: ПАО «ГМК «Норильский никель», ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», ФГБУК «Государственный Эрмитаж»;

при содействии: ГП «Новоийский горно-металлургический комбинат», Научно-технического союза по горному делу, геологии и металлургии (Республика Болгария)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

Временно исполняющий обязанности главного редактора **А. Г. Воробьёв**
Первый зам. главного редактора **В. Н. Бричкин**

З. С. Абишева, **Р. Х. Акчурин**, **М. В. Астахов** (редактор раздела «Наноструктурированные металлы и материалы»), **В. Ю. Бажин**, **Н. А. Белов** (редактор разделов «Металлообработка», «Материаловедение»), **В. А. Бочаров** (редактор раздела «Обогащение»), **Г. Ю. Боярко**, **Г. М. Вольдман** (редактор раздела «Редкие металлы, полупроводники»), **В. В. Геневски**, **Л. А. Глазунов**, **В. Б. Деев**, **М. И. Дли**, **В. А. Дмитриев**, **А. М. Дриц**, **А. В. Зиновьев**, **В. А. Игнаткина**, **М. Г. Исаенкова**, **В. С. Кальченко**, **С. С. Киров**, **Б. Г. Киселёв**, **П. А. Козлов**, **С. И. Корнеев** (редактор раздела «Экономика и управление производством»), **Б. А. Котляр**, **Ю. А. Котляр**, **В. А. Крюковский** (редактор раздела «Легкие металлы, углеродные материалы»), **А. Б. Лебедь**, **Е. А. Левашов** (редактор раздела «Композиционные материалы и многофункциональные покрытия»), **Ю. В. Левинский**, **Г. С. Макаров**, **Н. Е. Мальцев** (редактор раздела «Автоматизация»), **М. А. Меретуков**, **А. М. Мицик**, **В. И. Москвитин**, **С. С. Набойченко**, **А. И. Николаев**, **А. М. Птицын**, **В. К. Румянцев**, **А. Г. Рыжов**, **Ф. М. Сафин**, **А. Н. Селезнёв**, **А. В. Сулицин**, **А. В. Тарасов**, **Л. Ш. Цемехман**, **Л. Б. Цымбулов** (редактор раздела «Тяжелые цветные металлы»), **И. И. Чернов**, **М. Р. Шапировский**, **В. И. Щёголев**.
Зарубежные члены редколлегии: **Ж. Баатархуу** (Монголия), **В. В. Геневски** (Болгария), **Д. Дрейсингер** (Канада), **Е. Жак** (Австралия), **К. Кнуутила** (Финляндия), **Б. Фридрих** (Германия).

РЕДАКЦИЯ:

временно исполняющий обязанности главного редактора **А. Г. Воробьёв**; выпускающий редактор **Н. В. Шаркина**;
редактор **Г. Е. Форысенкова**; мл. редактор **А. И. Карташева**;
ответственная за предпечатную подготовку издания **О. Ю. Жукова**.

Издатель — АО «Издательский дом «Руда и Металлы»
Адрес издателя: 119049, Москва, а/я № 71

Адрес редакции: Москва, Ленинский просп., д. 6,
стр. 2, НИТУ «МИСиС», комн. 624
Почтовый адрес: 119049, Москва, а/я № 71
Тел./факс: (495) 955-01-75; моб.: 8-926-504-89-75
Эл. почта: tsvetmet@rudmet.ru; интернет: www.rudmet.ru

Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)

(Свидетельство ПИ № ФС77-69818 от 29.05.2017 г.).
Товарный знак и название «Цветные металлы» являются исключительной собственностью Издательского дома «Руда и Металлы».

Материалы, отмеченные «Реклама», публикуются на правах рекламы.

За достоверность рекламной информации ответственность несет рекламодатель.

Все публикуемые материалы научно-технического характера проходят обязательную стадию рецензирования.

За достоверность научно-технической информации ответственность несет автор.

За сроки размещения опубликованных статей в базе данных Scopus редакция ответственности не несет.

Перепечатка, все виды копирования и воспроизведение материалов, публикуемых в журнале, возможна только с письменного разрешения редакции.

При перепечатке ссылка на журнал «Цветные металлы» обязательна.

Отпечатано в типографии «Канцлер»
Адрес типографии: 150044, Россия, Ярославль,
ул. Полушкина Роща, д. 16, стр. 66А,
тел.: 8(4852)58-76-33

Подписано в печать с оригинал-макета 30.06.2021.
Формат 60x90 1/8. Печ. л. 11,75. Бумага офсетная.
Печать офсетная.
Тираж 1000 экз. Цена свободная.
Дата выхода в свет 14.07.2021.

ISSN 0372-2929



9 770372 292006 >

Содержание

Экономика и управление производством	
<i>Международный обзор рынка цветных металлов</i>	4
Обогащение	
Косой Г. М., Винников А. Я. Технологические испытания процесса тонкого гидравлического грохочения измельченных руд на многочастотном грохоте компании Kroosh Technologies	10
Тяжелые цветные металлы	
Нестер А. А., Никитин А. А., Гусев А. Н., Придолоба А. В. Выделение меди из отходов гальванических производств	16
Благородные металлы и их сплавы	
Белоусов О. В., Белоусова Н. В., Борисов Р. В., Рюмин А. И. Извлечение примесных элементов из концентратов металлов платиновой группы в гидротермальных условиях	23
Волчкова Е. В., Филинова А. С. Сорбция катионных комплексов палладия (II) из тиомочевинных растворов.	31
Легкие металлы, углеродные материалы	
Баранов В. Н., Куликов Б. П., Партыко Е. Г., Юрьев П. О. Технология и оборудование для закрытого перелива расплава из вакуум-транспортного ковша с использованием сифона.	39
Композиционные материалы и многофункциональные покрытия	
Гольцман Б. М., Яценко Е. А., Яценко Л. А., Ирха В. А. Синтез пористых силикатных материалов при использовании фторида натрия в качестве флюсующей добавки.	44
Наноструктурированные металлы и материалы	
Прокопчук Н. Р., Глоба А. И., Лаптик И. О., Сырков А. Г. Улучшение свойств покрытий по металлу наноалмазными частицами	50
Тупик В. А., Потапов А. А., Марголин В. И., Кострин Д. К. Применение дугового разряда для нанесения металлических наноразмерных пленок	55
Материаловедение	
Румянцева С. Б., Румянцев Б. А., Симонов В. Н. Влияние снижения уровня кислорода в хромоникелевом сплаве, дополнительно легированном тугоплавкими металлами, на механические свойства и микроструктуру	60
Металлообработка	
Щицын Ю. Д., Кривоносова Е. А., Ольшанская Т. В., Никулин Р. М. Использование плазменной наплавки для аддитивного формирования заготовок из магниевых сплавов	68
Певзнер М. З. Об управлении фрезерованием цветного проката.	74
Толстобров А. К., Шаталов Р. Л., Буднева Т. В., Агафонов А. А. Исследование влияния температуры отжига на механические свойства тонких лент из сплава МНЦ12-24 при обработке на непрерывном агрегате	80
Ямников А. С., Чуприков А. О. Моделирование деформаций алюминиевых оболочек при растачивании	85
Наши юбилеры	
Николаю Павловичу Абрамову — 75 лет	8
Хроника	
АБИШЕВА Зинеш Садыровна	91
МЕДВЕДЕВ Александр Сергеевич	22
Памяти Леонида Анисимовича Глазунова.	92

Требования к оформлению статей.	94

**Журнал включен в Международные базы данных Scopus (2-й квартиль, 2019, по версии SCIMAGO),
а также Chemical Abstracts Service**

Журнал по решению ВАК Минобрнауки РФ включен в «Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени доктора и кандидата наук» по разработке месторождений твердых полезных ископаемых, по металлургии, по экономике, по химии.

Статьи всех авторов, в том числе аспирантов, публикуются в порядке общей очереди бесплатно (за исключением статей рекламного характера).

Выделение меди из отходов гальванических производств

УДК 669.387

А. А. Нестер, доцент кафедры строительства и гражданской безопасности¹, докт. техн. наук, эл. почта: nesteranatol111@gmail.com

А. А. Никитин, доцент кафедры строительства и гражданской безопасности¹, канд. техн. наук

А. Н. Гусев, доцент кафедры охраны труда, промышленной и гражданской безопасности², канд. техн. наук

А. В. Придолоба, магистр кафедры практики иностранного языка и методики преподавания¹

¹Хмельницкий национальный университет, Хмельницкий, Украина.

²Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского», Киев, Украина.

Сбрасывание и хранение на территории предприятий отработанных травильных растворов приводит к загрязнению окружающей среды, требует значительных затрат при их обезвреживании на предприятии и на очистных сооружениях в местах расположения производств. В статье представлены результаты исследований и проведенных испытаний, выполненных в целях создания экологически безопасного оборудования.

В данной работе изучены отдельные процессы регенерации медно-аммиачных травильных растворов с получением плотных осадков меди, выделение которых резко сокращает образование и хранение на территории предприятий отходов в виде шламов.

Отмечено, что существующее корректирование травильных растворов приводит к образованию значительных объемов сточных вод, в составе которых присутствуют тяжелые металлы, которые отрицательно влияют на почвы, подземные воды, растительный мир и человека. Создание оборудования для регенерации использованных растворов с выделением металла в виде, пригодном для переплавки, становится важным элементом сбережения окружающей среды и экономически выгодным элементом процесса.

Линия травления печатных плат, созданная на основе исследований, предусматривает повторное использование в технологическом процессе сточных вод после их восстановления (регенерации) и использования для проведения операции травления подложек печатных плат. Для регенерации медно-щелочного раствора предложена установка непрерывного действия с использованием катода из нержавеющей стали или титана толщиной 3 мм и графитового анода толщиной 30 мм.

Приведенные результаты отдельных испытаний свидетельствуют о возможности использования выделенной меди для металлизации подложек при существующих технологических процессах или после переплавки для электротехнических целей. Использование процесса с выделением меди в виде плотных осадков позволяет облегчить снятие металла простыми механическими операциями отрыва и избежать сложной конструкции регенератора для операции изъятия меди в виде металлических порошков.

Ключевые слова: регенерация, шламы, травильный раствор, титан, катод, промывные воды.

DOI: 10.17580/tsm.2021.06.02

Введение

Гальваническое производство является одним из опаснейших источников загрязнения окружающей среды, главным образом поверхностных и подземных водоемов, через образование большого объема сточных вод, а также большого количества твердых отходов, особенно от реагентного способа обезвреживания сточных вод [1–3]. Соединения металлов, которые выносятся сточными водами гальванического производства, оказывают негативное воздействие на экосистему грунт – растение – животный мир – человек. Это обуславливает необходимость создания такой системы защиты окружающей среды, которая исключала бы возможность попадания соединений меди за пределы предприятия, т. е. необходимо увеличить время использования растворов и обеспечить оборот воды [4–8]. Обследования показали, что предприятия, выпускающие печатные платы, сбрасывают со сточными водами

целый спектр металлов: медь, железо, никель, хром и т. д. Так, при годовой односменной работе линия травления печатных плат производительностью 14 м²/ч выпускает почти 28 тыс. м² заготовок, а количество выделенного металла (меди) составляет приблизительно 14 т. Количество шламов, образованных на территории предприятия в результате годовой работы линии, достигает 25–26 т. При этом часто условия хранения шламов не соответствуют установленным требованиям, что приводит к загрязнению окружающей среды.

Теория вопроса

Анализ патентной и технической литературы показал, что решением проблемы отработанных растворов является переход к производственному процессу на базе замкнутого цикла в рамках единой технологической операции. Сегодня надлежащим образом не исследованы сточные воды предприятий, не разработаны

надежные конструкции и технологии, которые могли бы обеспечить специальную обработку сточных вод, направленную на удаление тяжелых металлов [8].

Учитывая сложившееся положение, авторы провели исследования, которые должны послужить основой для получения медного сырья и улучшения экологической безопасности в районах расположения предприятий, выпускающих печатные платы.

Цель и задачи исследования

Травильные характеристики (скорость травления) растворов, в том числе и аммиакатных, снижаются по мере накопления в них стравленной меди, которое ведет к ухудшению характеристик изготовленных печатных плат. При высокой концентрации (6–7 г/см³) стравленной меди в растворе травильной машины скорость травления становится настолько низкой, что последующее использование данного раствора становится невозможным [8].

Накопленные на промплощадке «истощенные» травильные растворы служат источником загрязнения окружающей среды; требуются значительные средства (в зависимости от технологических возможностей до 1000 долл/т) на нейтрализацию сточных вод или вывоз их на специализированные предприятия. Кроме того, медь, перешедшая в раствор в процессе травления, теряется безвозвратно, а для изготовления свежего травильного раствора необходимо значительное количество ценных химикатов. Все это ведет к ухудшению эффективности производства печатных плат.

Одним из наиболее прогрессивных путей решения проблемы восстановления травильных свойств растворов является поддержание концентрации химических компонентов — составляющих раствора на постоянном уровне на всем протяжении процесса травления, ликвидация сточных вод, удаление стравленной меди, электрохимическая регенерация травильных растворов. Возможность регенерировать свойства растворов электрохимическим способом на основе хлорного железа и хлорной меди доказана работами зарубежных и отечественных исследователей [8–12].

Сегодня актуален вопрос о проведении электрохимической регенерации медно-аммиачных травильных растворов с получением меди в виде плотного осадка, что позволяет упростить конструкцию электролизера-регенератора: отпадает необходимость в блоке удаления порошка, который имеет сложную конструкцию и не удобен в эксплуатации.

Существует множество патентов на средства регенерации травильных растворов, позволяющих снизить расходы химикатов и утилизировать отходы. Методы регенерации, т. е. возобновления рабочих характеристик травильных растворов условно можно разделить на химический и электрохимический. При химической регенерации, хотя и снижаются расходы ценных хими-

катов на приготовление раствора, но стравленная медь все же теряется [8].

Методики проведения опытов

Наиболее экономически выгодным методом регенерации истощенных травильных растворов является электрохимический, при котором одновременно происходит извлечение стравленной меди в чистом виде и восстановление травильных характеристик раствора. При этом способе экономическая эффективность обусловлена значительным снижением расходов на химикаты, уменьшением расходов на утилизацию отходов и возвращение меди в производство. В существующей схеме линии, которую используют при производстве плат (после проведения операции травления и насыщения раствора соединениями меди в травильном модуле), уменьшается скорость травления и происходит замена травильного раствора свежим, обеспечивающим травление с достаточной скоростью (30–35 мкм/мин). Отработанный раствор направляют на заводские очистные сооружения для последующей очистки, после которой остаток может быть сброшен в городскую канализацию (после достижения допустимых показателей загрязняющих веществ в сточных водах на выпускных устройствах потребителей в систему централизованного водоотведения, установленных городским водоканалом). Некоторые показатели загрязняющих веществ в сточных водах предприятий таковы, г/м³: 0,3 медь; 0,4 цинк; 0,3 никель; 0,4 хром общий; 0,1 хром VI; температура сточных вод не выше 40 °С, pH = 6,5÷9,0 (показатели для различных населенных пунктов зависят от установленного оборудования и используемых технологий). После прохождения сточными водами очистных сооружений предприятия на его территории остаются шламы, которые наносят вред окружающей среде [5–8, 12–14].

Определен следующий состав шламов одного промышленного предприятия, в составе которого есть гальванический цех, а также цех изготовления печатных плат (имеется участок травления меди с подложек, предназначенных для изготовления плат). Концентрация сухого остатка из шламов, образованных стоками промышленного предприятия, составила, мг/кг: 4143 хром (III); 10265 медь; 2990 цинк; 739 никель; 57,5 свинец; 199 кадмий; 9313 железо; 33000 сульфаты; 315 630 кальций; 6850 магний. Общее количество шламов на данном предприятии составляет 3000 т.

Результаты проведенных исследований

Испытание опытной установки электрохимической регенерации травильных растворов проводили по режимам рабочих режимов для различных концентраций компонентов травильного раствора. Опытно-промышленная установка представляла собой линию травления печатных плат, дополненную регенерационной установкой с катодами из титана марки ВТ1-0 и анодами

из электродного графита марки ГЭ. Одновременно поддерживали постоянную величину pH в пределах 8,1–8,3. Для отработки чистоты обработки катодов и определения основных параметров регенератора использовали схему опытно-промышленной установки, представленной на **рис. 1**.

При постоянных скоростях потока (1–2 см/с) и температуре раствора +40 °С определяли выход по току плотного осадка меди. Для этого предусматривали выполнение требования стабильности травильных характеристик (поддержанием постоянства состава для обеспечения постоянной скорости травления) в процессе эксплуатации и возможность электрохимической регенерации.

Использование выделенной меди в качестве вторичного сырья для переплавки предусматривает некоторые особенности работы с электродами. Здесь важны как состав материала катода, так и чистота обработки его поверхности. Были проведены исследования влияния шероховатости поверхности на усилия отрыва меди от электрода (катода) из нержавеющей стали или титана толщиной 3 мм и графитового анода толщиной 30 мм.

Отрыв выделенной меди осуществляли при толщине осадка 1,5 мм динамометром ДШ-3М (производитель «Текстильмаш Прибор», Москва, СССР). Ширина отрываемой полосы 25 мм, длина 150 мм. Для сохранения угла отрыва во время съема (отрыва) динамометр передвигали по наклонной плоскости. Сцепление осажденной меди с электродом оценивали усилием отрыва.

По результатам измерений построены следующие зависимости: силы отрыва меди от шероховатости поверхности электрода; относительного отклонения δ , %, от аппроксимированного среднего значения усилия отрыва и чистоты поверхности; усилия отрыва P от состояния поверхности по сравнению с аппроксимированным и экспериментальными значениями (**рис. 2–4**).

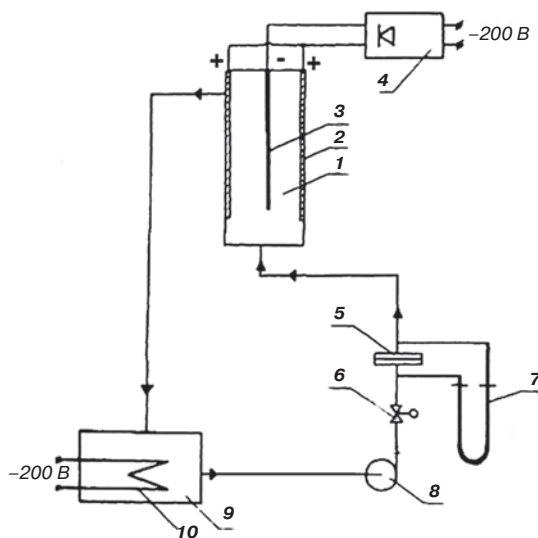


Рис. 1. Схема опытной установки:
1 — электрохимическая ячейка; 2 — анод; 3 — катод; 4 — выпрямитель; 5 — измерительная диафрагма; 6 — вентиль; 7 — дифференциальный манометр; 8 — центробежный насос; 9 — емкость; 10 — электрический нагреватель

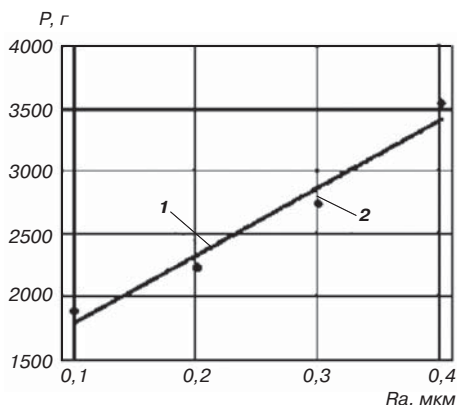


Рис. 2. Зависимость среднего значения усилия отрыва P от чистоты поверхности (несколько значений): 1 — аппроксимированное значение; 2 — экспериментальное значение

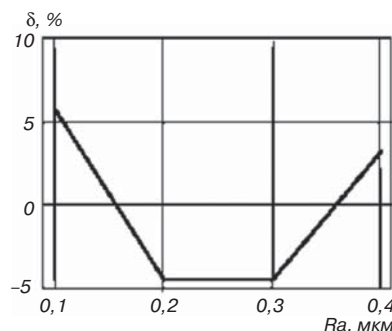


Рис. 3. Зависимость относительного отклонения δ , %, от среднего значения усилия отрыва и чистоты поверхности

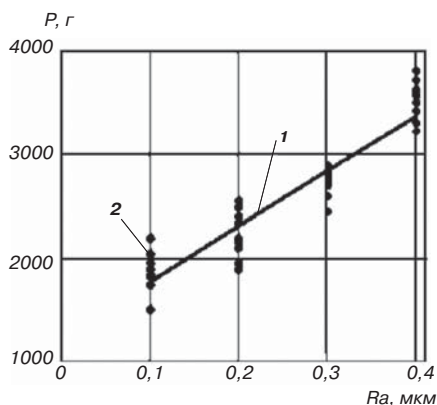


Рис. 4. Зависимость усилия отрыва P от чистоты поверхности: 1 — аппроксимированное значение; 2 — экспериментальное значение

На рис. 3 приведены данные измерений, полученные при осаждении меди на электроды из нержавеющей стали марки 08Х17ТМ. Осаждение проводилось при плотности тока на электродах в пределах 15–25 А/дм². Необходимую шероховатость поверхности достигали механической обработкой. Измерение среднего арифметического значения шероховатости Ra электродов выполняли контактным способом — профилометром модели 283 (производитель — завод «Калибр», СССР). Из данных рис. 2 и 4 видно, что чем ниже шероховатость поверхности электрода, тем меньшие усилия требуются для отрыва металла.

В процессе постоянной работы регенераторов реакционная поверхность электродов увеличивается, что снижает действительную плотность тока и вызывает сращивание металла электрода с осаждаемой медью. Это, в свою очередь, приводит к ухудшению отрыва меди от электрода, обуславливая необходимость повторной механической обработки электродов. Другим не менее важным обстоятельством является то, что шероховатость исходной поверхности влияет на плотность катодного осадка. Как следствие, на поверхности электрода появляются зерна медного порошка, увеличивающие катодную поверхность и снижающие плотность тока. Этот же процесс способствует увеличению микрощелей в отдельных точках поверхности, что приводит к дальнейшему увеличению шероховатости и, как следствие, образованию порошков.

Работы по очистке механическим способом и электрополирование электродов позволяют увеличить выход по току, что подтверждается исследованиями: после очистки электродов восстанавливается первоначальное значение этого параметра до 60–80 % (при снижении до 30–40 % во время длительного времени эксплуатации электродов).

Качество осажденной меди оценивали посредством микроструктурных исследований. От осажденной пластины отрезали две пластинки размером 10×10 мм и заливали эпоксидной смолой.

Микроструктуру исследовали на двух шлифах — продольном и поперечном, которые вырезаны из различных, наиболее характерных частей исследуемой пластины. Образцы в виде параллелепипедов размером 10×10×20 мм удобны для последующей обработки и исследований. Поверхность микрошлифов подвергали ручной шлифовке шлифовальной шкуркой с постепенным переходом от бумаги с зернистостью 125 мкм, далее к 20 мкм и до зернистости от 28 до 3,5 мкм для полного удаления рисок.

Полировку выполняли механическим способом с использованием алмазных паст на полировочном металлическом диске, обтянутом фетром. Фетр сма-

чивали тонким полировальным порошком оксида хрома. Исследование с помощью микроскопа МИМ-7 (производитель — завод «ЛОМО», СССР) поверхности микрошлифов непосредственно после полировки позволило обнаружить на светлом поле темные участки пор. Для выявления полной картины микроструктуры образцы подвергали травлению. Перед травлением поверхность образцов обезжиривали спиртом, а затем погружали на несколько минут в реактив следующего состава: перекись водорода (H_2O_2) и водный раствор аммиака (NH_3).

Микроструктуру осажденной меди исследовали на микроскопе марки МИМ-7. На **рис. 5** представлена микроструктура осажденной меди (продольный разрез). При осмотре образцов обнаружена микроструктура, позволяющая охарактеризовать образцы следующим образом. Внешняя поверхность чистая, хорошо очищена от остатков электролита и шлаков, не имеет налета сульфатов меди. Дендритные наросты грибовидной формы, а также крупные наросты пористой меди не выявлены. На **рис. 6** показана микроструктура поверхности пластины (микрошлиф вырезан поперек пластины), позволяющая выявить поры, подавляющее большинство которых имеет каплевидную форму. Некоторые из них имеют вид сквозных каналов. Поры равномерно распределены по поверхности образца, их диаметр не превышает 10–20 мкм. Исследование микрошлифа, вырезанного в поперечном направлении медной пластины, позволило выявить наличие плотных слоев, которые отличаются своим строением.

Первый слой образовался в начале зарождения зоны наращивания при высокой начальной плотности тока. Он имеет мелкозернистую структуру. Ширина этой зоны 12–14 мкм, размер зерен не превышает 1–2 мкм.

Второй слой состоит из столбчатых дендритов. Ветви дендритов имеют длину 7–8 мкм, а высота самих дендритов достигает 40–50 мкм. При большой толщине осадка происходит полное срастание дендритов. Слой столбчатых дендритов сохраняет компактность до достижения дендритами длины 30–35 мкм, после чего с ростом дендритов теряется плотность слоя и появляются отверстия. Однако этот факт не является определяющим и не препятствует использованию осажденной меди в качестве электродов или переплавке ее в индукционных печах с последующим использованием в качестве проводникового и конструкционного материала.

Как показали результаты исследований, удаленная из сточных вод медь соответствует установленным требованиям и пригодна к использованию в дальнейшем для переплавки или для металлизации подложек при соответствующих технологических процессах изготовления печатных плат (например, при полуаддитивных процессах) [8]. Согласно химическому анализу, выделенная медь содержит 99,9 % металла, что позволяет ее рекомендовать к использованию в производстве

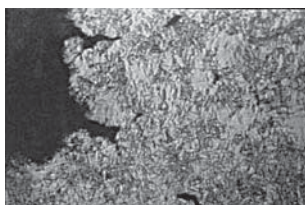


Рис. 5. Микроструктура осажденной меди (продольный разрез), ×120

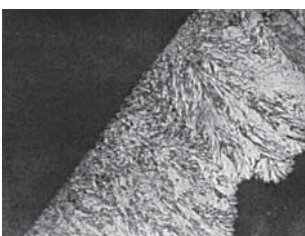


Рис. 6. Микроструктура осажденной меди (поперечное сечение), ×120

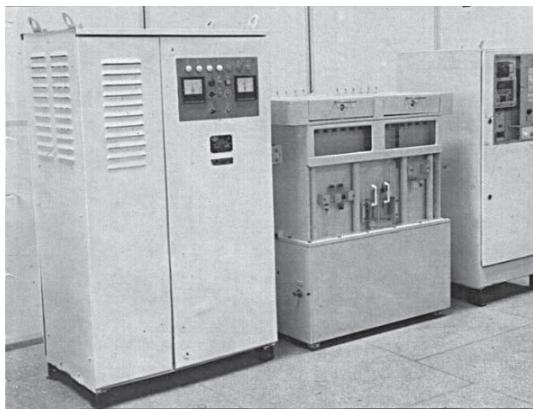


Рис. 7. Установка регенерации с выпрямительным агрегатом ТВР1

проводниковых изделий, где применяют марки меди с содержанием примесей не более 0,05–0,1 %.

Проведенные испытания позволили создать установку регенерации травильных растворов, которая может действовать автономно, также ее можно встраивать в действующие линии травления печатных плат (рис. 7).

Создание оборудования для регенерации травильного раствора позволяет обеспечить малоотходное производство. Установку регенерации легко интегрировать в существующее оборудование, она является экологически безопасной и энергосберегающей. Существует возможность оценить экономические показатели созданного на основе данного исследования оборудования. При определении экономической целесообразности авторы исходили из критерия причинения минимального вреда окружающей среде при эксплуатации предлагаемой разработки [15–24].

Обсуждение результатов исследований

Шламы, оставляемые на территориях промпредприятий, содержат тяжелые металлы, в том числе медь. Проведенные испытания позволили определить количество стравливаемой меди, образующейся при работе линии травления, и которая перед сбросом сточных вод в очистные сооружения города должна быть при-

ведена в соответствие с требованиями горводоканала. При испытаниях установки регенерации определены материалы электродов, зависимость усилия отрыва меди от чистоты поверхности.

Химический состав выделенной меди позволяет повторно использовать ее для переплавки и в качестве проводникового материала.

Расчет экономической эффективности от внедрения нового оборудования проводили относительно годовой программы производства заготовок, она составила 63 тыс. долл.


Внедрение новой технологии очистки сточных вод только при использовании одной установки, помимо экономического эффекта, улучшит состояние окружающей среды и даст возможность реализации экологически безопасного процесса утилизации меди.

Заключение

1. Определена чистота меди, выделяемой при регенерации травильного раствора.
2. Регенерация травильного раствора только одной линии травления позволит получить 14 т меди в год для последующей переплавки на металлургических предприятиях, металлизации плат. Этот металл может быть повторно использован при реализации решений электрохимической регенерации травильных растворов одновременно с основным процессом травления печатных плат. Так, количество металла, которое будет стравливаться с подложек, при возобновлении промышленного производства плат может составить (при односменной работе 350 линий) $14\ 000\ \text{кг} \cdot 350 = 4\ 900\ 000\ \text{кг} = 4900\ \text{т}$.
3. Выделенная из отходов гальванических производств для переплавки медь приносит экономический эффект в размере 63 тыс. долл.
4. Созданное оборудование улучшает экологическую обстановку в районе расположения предприятия.
5. Установку легко можно подсоединить к действующему оборудованию, оно также может работать автономно.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Червоний І. Ф., Бредихін В. М., Грицай В. П., Ігнат'єв В. С., Іващенко В. І. и др. Кольорова металургія України. Т. 1, Ч. 1: монографія. — Запоріжжя: ЗДІА, 2014. — 380 с.
2. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні // Міністерство захисту довкілля та природних ресурсів України: Офіційний портал. — URL: <http://old.menr.gov.ua/index.php/dopovidi> (дата обращения: 29.05.2021).
3. Grizzetti B., Pistocchi A., Liqueste C., Udias A., Bouraoui F. et al. Human pressures and ecological status of European rivers // Scientific Reports. 2017. Vol. 7. URL: https://www.umwelt-bundesamt/sites/2018_indikatoren-bedeutung-wasser.pdf (дата обращения: 28.05.2021).
4. Mitryasova O., Pohrebennyk V., Selivanova A. Environmental Risk of Surface Water Resources Degradation // Water Supply and Wastewater Removal. Politechnika Lubelska. 2018. P. 152–162.
5. Makisha N., Yunchina M. Methods and solutions for galvanic wastewater treatment // Matec Web of Conferences. 2017. Vol. 106. Artical number 07016.
6. Oliveira A. D., Bocio A., Beltramini Trevilato T. M., MagossoTakayanagui A. M., Domingo J. L. et al. Heavy metals in untreated/treated urban effluent and sludge from a biological wastewater treatment plant // Environ. Sci. Pollut. Res. 2007. Vol. 14. P. 483–489.
7. Petryk A., Chop M., Pohrebennyk V. The assessment of the degree of pollution of fallow vegetation with heavy metals in rural administrative units of Psary and Ploki in Poland // 18th International Multidisciplinary Scientific Geoconference SGEM 2018: Conference proceedings. 2–8 July, 2018, Albena, Bulgaria. 2018. P. 921–928.
8. Нестер А. А. Очистка стічних вод виробництва друкованих плат: монографія. — Хмельницький: Хмельницький національний університет, 2016. — 219 с.
9. Cui J., Zhang L., Mater J. H. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: review // Hazard. Mater. 2008. Vol. 158. P. 228–256.

10. **Nester A. A., Drapak G. M.** Microstructure research and recovery copper technology, released from restored water solutions // *Polish Journal of Environmental Studies*. 2008. Vol. 17. No. 3A. Olsztyn. P. 423–426.
11. **Нестер А. А., Евграшкина Г. П.** Прогноз загрязнения машиностроительного предприятия шламами при производстве плат и гальваники // *Известия Тульского государственного университета. Технические науки*. 2017. Вып. 6. С. 193–200.
12. **Liu Y., Lam M. C., Fang H. H. P.** Adsorption of heavy metals by EPS of activated sludge // *Water Sci. Technol.* 2001. Vol. 43. P. 59–66.
13. **Пашаян А. А., Карманов Д. А.** Утилизация гальванических стоков без образования гальваношламов // *Экология и промышленность России*. 2018. Т. 22. № 12. С. 19–21. DOI: 10.18412/1816-0395-2018-12-19-21.
14. **Пролейчик А. Ю., Гапоненков И. А., Федорова О. А.** Извлечение ионов тяжелых металлов из неорганических сточных вод // *Экология и промышленность России*. 2018. Т. 22. № 3. С. 35–39. DOI: 10.18412/1816-0395-2018-3-35-39.
15. **Bloomberg M., Paulson H., Steyer T.** Risky Business: The Economic Risks of Climate Change in the United States. Available online. — URL: <http://riskybusiness.org/> (accessed on: 26 June 2014).
16. **Клячкин В. Н., Ширкунова К. С., Барт А. Д.** Анализ стабильности химического состава сточных вод при производстве печатных плат // *Экология и промышленность России*. 2019. Т. 23. № 5. С. 47–51. DOI: 10.18412/1816-0395-2019-5-47-51.
17. **Вершинина И. А., Мартыненко Т. С.** Проблемы утилизации отходов и социально-экологическое неравенство // *Экология и промышленность России*. 2019. Т. 23. № 5. С. 52–55. DOI: 10.18412/1816-0395-2019-5-52-55.
18. **Дорохина Е. Ю., Харченко С. Г.** Экономика замкнутых циклов: проблемы и пути развития // *Экология и промышленность России*. 2017. Т. 21. № 3. С. 50–55. DOI: 10.18412/1816-0395-2017-3-50-55.
19. **Alekhyia M., Divya N., Jyothirmai G., Dr. Rajashekhar K. Reddy** Secured landfills for disposal of municipal solid waste // *International Journal of Engineering Research and General Science*. 2013. Vol. 1, Iss. 1. P. 368–373.
20. **Bates B. C., Kundzewicz Z. W., Wu S., Palutikof J. P.** Climate Change and Water / Intergovernmental Panel on Climate Change. — Geneva, Switzerland, 2008. — 210 p.
21. **Ishchenko V., Pohrebennyk V., Borowik B., Falat P., Shaikhanova A.** Toxic substances in hazardous household waste // *International Multidisciplinary Scientific GeoConference – SGEM*. 2018. Vol. 18. P. 223–230.
22. **Magalhaes J. M., Silva J. E., Castro F. P., Labrincha J. A.** Kinetic study of the immobilization of galvanic sludge in clay-based matrix // *Journal of Hazardous Materials*. 2005. Vol. 221, Iss. 1-3. P. 69–78.
23. **Mymrin V., Borgo S. C., Alekseev K., Avanci M. A., Rolim P. H.** et al. Galvanic Cr – Zn and spent foundry sand waste application as valuable components of sustainable ceramics to prevent environment pollution // *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2020. Vol. 107. No. 3-4. P. 1239–1250.
24. **Руководство Р 2.1.10.1920–04.** Руководство по оценке риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду. — М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004. — 4 с. 

Tsvetnye Metally. 2021. No. 6. pp. 16–22
DOI: 10.17580/tsm.2021.06.02

SEPARATION OF COPPER FROM ELECTROPLATING WASTE

Information about authors

A. A. Nester, Associate Professor at the Department of Construction and Civil Security¹, Doctor of Technical Sciences, e-mail: nesteranato111@gmail.com

A. A. Nikitin, Associate Professor at the Department of Construction and Civil Security¹, Candidate of Technical Sciences

A. N. Husiev, Associate Professor at the Department of Safety and Industrial and Civil Security², Candidate of Technical Sciences

A. V. Pridoloba, Master's Student at the Department of Foreign Language Practice and Teaching Methods¹

¹ Khmelnytskyi National University, Khmelnytskyi, Ukraine.

² National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, Kyiv, Ukraine.

Abstract

Dumping and saving waste pickling solutions on the territory of enterprises leads to environmental pollution and requires significant costs at the plant and in wastewater treatment plants at the production sites when neutralizing them. The aim of the article is to present the results of research and tests in order to create environmentally friendly equipment.

In this work, we studied the individual processes of regeneration of copper-ammonia pickling solutions with the production of dense copper deposits, the release of which drastically reduces the formation and storage of waste in the form of sludges in the territory of enterprises.

It is pointed out that the chemical correction of etching solutions leads to the formation of a significant amount of wastewater, which contains heavy metals that adversely affect soils, groundwater, the plant world and humans, as the top of the food chain. The creation of equipment for the regeneration of used solutions with the release of metal in a form suitable for melting becomes an important element of environmental conservation and a cost-effective element of the process.

The PCB etching line, created on the basis of research, allows for reuse in the technological process of wastewater after its recovery (regeneration)

and use for the etching of the substrate of the printed circuit boards. For the regeneration of a copper-alkaline solution, a continuous installation using a cathode made of stainless steel or titanium with a thickness of 3 mm and a graphite anode with a thickness of 30 mm was proposed.

The results of individual tests that indicate the possibility of using separated copper for metallization of substrates in the corresponding technological processes or after remelting for electrical purposes are presented. The use of a process with the precipitation of copper by dense precipitation makes it easier to remove metal by simple mechanical operations and to avoid a complex structure for the extraction of copper in the form of metal powders.

Key words: regeneration, sludge, etching solution, titanium, cathode, washing water.

References

1. Chervoniy I. F., Bredikhin V. M., Gritsay V. P., Ignatiev V. S., Ivashchenko V. I. et al. Non-ferrous metallurgy of Ukraine, Vol. 1, Part 1: Monograph. Zaporozhye : ZDIA, 2014. 380 p.
2. A national report on the status of environmental protection in Ukraine. Ministry of Environment and Natural Resources Protection. Available at: <http://old.menr.gov.ua/index.php/dopovidy> (Accessed: 29.05.2021).
3. Grizzetti B., Pistocchi A., Lique C., Udias A., Bouraoui F. et al. Human pressures and ecological status of European rivers. *Scientific Reports*. 2017. Vol. 7. Available at: https://www.umwelt-bundesamt/sites/2018_indikatoren-bedeutung-wasser.pdf (Accessed: 28.05.2021).
4. Mityasova O., Pohrebennyk V., Selivanova A. Environmental Risk of Surface Water Resources Degradation. *Water Supply and Wastewater Removal. Politechnika Lubelska*. 2018. pp. 152–162.
5. Makisha N., Yunchina M. Methods and solutions for galvanic waste water treatment. *Matec Web of Conferences*. 2017. Vol. 106. Article number 07016.
6. Oliveira A. D., Bocio A., Beltramini Trevilato T. M., Magosso Takayana-gui A. M., Domingo J. L., Segura-Muñoz S. I. Heavy metals in untreated/treated urban effluent and sludge from a biological wastewater treatment plant. *Environmental Science and Pollution Research*. 2007. Vol. 14. pp. 483–489.
7. Petryk A., Chop M., Pohrebennyk V. The assessment of the degree of pollution of fallow vegetation with heavy metals in rural administrative units of Psary and Pioki in Poland. *18th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2018: Conference proceedings*. 2–8 July, 2018, Albena, Bulgaria. 2018. pp. 921–928.

8. Nester A. A. Treatment of wastewater generated by the printed circuit board industry: Monograph. Khmelnytskyi : Khmelnytskyi natsionalnyi universitet, 2016. 219 p.
9. Cui J., Zhang L., Mater J. H. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: review. *Journal of Hazardous Materials*. 2008. Vol. 158. pp. 228–256.
10. Nester A. A., Drapak G. M. Microstructure research and recovery copper technology, released from restored water solutions. *Polish Journal of Environmental Studies*. 2008. Vol. 17, No. 3A. Olsztyn. pp. 423–426.
11. Nester A. A., Evgrashkina G. P. Predicting the sludge pollution status of a machine-building site producing circuit boards and plated parts. *Izvestiya Tulkogo gosudarstvennogo universiteta. Tekhnicheskie nauki*. 2017. Iss. 6. pp. 193–200.
12. Liu Y., Lam M. C., Fang H. H. P. Adsorption of heavy metals by EPS of activated sludge. *Water Science and Technology*. 2001. Vol. 43. pp. 59–66.
13. Pashayan A. A., Karmanov D. A. Treatment of plating wastewater avoiding the production of galvanic sludge. *Ekologiya i promyshlennost Rossii*. 2018. Vol. 22, No. 12. pp. 19–21. DOI: 10.18412/1816-0395-2018-12-19-21.
14. Prolechyk A. Yu., Gaponenkov I. A., Fedorova O. A. Recovery of heavy metal ions from inorganic wastewaters. *Ekologiya i promyshlennost Rossii*. 2018. Vol. 22, No. 3. pp. 35–39. DOI: 10.18412/1816-0395-2018-3-35-39.
15. Bloomberg M., Paulson H., Steyer T. Risky business: The economic risks of climate change in the United States. Available online: Available at: <http://riskybusiness.org/> (Accessed on: 26 June 2014).
16. Klyachkin V. N., Shirkunova K. S., Bart A. D. Analyzing the consistency of the chemical composition of wastewater generated by the printed circuit board industry. *Ekologiya i promyshlennost Rossii*. 2019. Vol. 23, No. 5. pp. 47–51. DOI: 10.18412/1816-0395-2019-5-47-51.
17. Vershinina I. A., Martynenko T. S. The problems of waste disposal and social and ecological inequality. *Ekologiya i promyshlennost Rossii*. 2019. Vol. 23, No. 5. pp. 52–55. DOI: 10.18412/1816-0395-2019-5-52-55.
18. Dorokhina E. Yu., Kharchenko S. G. Closed-loop economy: Problems and development paths. *Ekologiya i promyshlennost Rossii*. 2017. Vol. 21, No. 3. pp. 50–55. DOI: 10.18412/1816-0395-2017-3-50-55.
19. Alekha M., Divya N., Jyothirmai G., Dr. Rajashekhar K. Reddy Secured landfills for disposal of municipal solid waste. *International Journal of Engineering Research and General Science*. 2013. Vol. 1, Iss. 1. pp. 368–373.
20. Bates B. C., Kundzewicz Z. W., Wu S., Palutikof J. P. Climate Change and Water. Intergovernmental Panel on Climate Change. Geneva, Switzerland, 2008. 210 p.
21. Ishchenko V., Pohrebennyk V., Borowik B., Falat P., Shaikhanova A. Toxic substances in hazardous household waste. *International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM*. 2018. Vol. 18. pp. 223–230.
22. Magalhaes J. M., Silva J. E., Castro F. P., Labrincha J. A. Kinetic study of the immobilization of galvanic sludge in clay-based matrix. *Journal of Hazardous Materials*. 2005. Vol. 221, Iss. 1-3. pp. 69–78.
23. Mymrin V., Borgo S. C., Alekseev K., Avanci M. A., Rolim P. H. et al. Galvanic Cr – Zn and spent foundry sand waste application as valuable components of sustainable ceramics to prevent environment pollution. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2020. Vol. 107, No. 3-4. pp. 1239–1250.
24. Guidelines R 2.1.10.1920–04. Guidelines on the evaluation of human health risks posed by chemical pollutants. Moscow : Federalnyi tsentr gossanepidnadzora Minzdrava Rossii, 2004. 4 p.

Хроника

МЕДВЕДЕВ Александр Сергеевич

10 июня 2021 г. на 80-м году жизни скончался профессор кафедры цветных металлов и золота НИТУ «МИСиС» **Александр Сергеевич Медведев**.

Александр Сергеевич родился в селе Архангельское Голицыно Рузаевского района Мордовской АССР. После окончания школы он работал препаратором в магниевой лаборатории ВИАМ. В 1966 г. окончил Московский институт стали и сплавов (МИСиС) по специальности «Металлургия цветных металлов». Дипломная работа по урановой тематике была выполнена под руководством чл.-кор. АН СССР И. Н. Плаксина. С 1965 по 1970 г. А. С. Медведев прошел путь от лаборанта до младшего научного сотрудника в лаборатории акад. В. И. Спицына Института физической химии Академии наук, занимаясь исследованиями в области радиационной химии.

С 1970 г. жизнь Александра Сергеевича была неразрывно связана с alma mater — МИСиС, где он работал сначала инженером на кафедре металлургии редких и радиоактивных металлов, а с 1972 г. — преподавателем: ассистентом, старшим преподавателем, доцентом, профессором. В 1973 г. А. С. Медведев защитил кандидатскую диссертацию, в 1992 г. — докторскую, в 1993 г. ему присвоено ученое звание профессора.

Профессор А. С. Медведев известен в России и за рубежом как крупный специалист в области теории и практики гидрометаллургии и интенсификации гидрометаллургических процессов путем термических, механических, ультразвуковых и радиационных воздействий на твердую и жидкую фазы, а также как прекрасный лектор, способный образно и доступно объяснять сложные научные и технические вопросы. Он выступал с лекциями и докладами на предприятиях и в исследовательских институтах России, Таджикистана, Молдавии, Армении, Украины, Узбекистана, на международных конференциях в Китае, США, Германии, Австрии, Италии, Перу.

За годы работы в МИСиС Александром Сергеевичем опубликовано более 200 научных работ, 3 монографии, 19 учебных пособий, получено 25 авторских свидетельств и 11 патентов на изобретения, подготовлены 12 спецкурсов лекций по радиохимии и радиометрии, теории гидро- и пирометаллургических процессов, металлургии урана и тугоплавких редких металлов, оборудованию гидрометаллургического производства. Его ученики (167 инженеров, 12 магистров, 16 кандидатов и 3 доктора наук) работают в СНГ, Эстонии, Монголии, Мьянме, Китае, США.

Профессор А. С. Медведев — неоднократный обладатель международных и российских грантов в области образования, в том числе трижды победитель конкурса «Соросовский профессор», «Профессора Москвы», эксперт высшей квалификации ГКЗ РФ, корпорации «Роснано», член бюро Центральной комиссии по рациональному использованию недр (секция твердых полезных ископаемых) и Ядерного общества РФ, член 5 Советов по присуждению ученых степеней в области цветной металлургии и химической технологии.

Александр Сергеевич был разносторонне развитым человеком. Увлечение поэзией и авторскими переводами привело его к изданию сборников собственных стихов («Житье-бытие», «Настроение»), он выполнил перевод 154 сонетов Шекспира, стихов Бёрнса, Кипплинга, Фроста...

Профессор А. С. Медведев за плодотворную научную и педагогическую деятельность награжден «Золотым знаком МИСиС» первой и второй степени, орденом «За заслуги в науке о металлах», а в 2011 г. указом Президента РФ ему присвоено почетное звание «Заслуженный работник высшей школы».

Память о нем навсегда сохранится в наших сердцах!

Коллеги, друзья и ученики, редколлегия и редакция журнала «Цветные металлы» приносят искренние соболезнования родным и близким Александра Сергеевича Медведева.