

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

**Хіміко-технологічний факультет**

**Кафедра технології електрохімічних виробництв**

«На правах рукопису»  
УДК 621.357.2

До захисту допущено:  
в. о. завідувача кафедри ТЕХВ  
\_\_\_\_\_ Юрій ГЕРАСИМЕНКО  
«\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 р.

**Магістерська дисертація**

**на здобуття ступеня магістра**

**за освітньо-професійною програмою**

**«Електрохімічні технології неорганічних і органічних матеріалів»**

**зі спеціальності 161» Хімічні технології та інженерія »**

**на тему: «Вдосконалення процесу електроекстракції міді з кислих  
нітратовмісних розчинів з їх подальшою регенерацією»**

Виконав:

студент VI курсу, групи ХЕ-91 мп  
Більченко Олександр Юрійович \_\_\_\_\_

Керівник:

доцент, к.т.н. доцент.  
Фроленкова Світлана Василівна \_\_\_\_\_

Консультант з охорони праці, доцент, к.т.н. доцент  
Полукаров Юрій Олексійович \_\_\_\_\_

Консультант з економічної частини, доцент, к.т.н. доцент  
Підлісна Олена Анатоліївна \_\_\_\_\_

Консультант з автоматизації, ст. викл.  
Лукінюк Михайло Васильович \_\_\_\_\_

Рецензент доцент, к.т.н. доцент  
Толстопалова Наталія Михайлівна \_\_\_\_\_

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації  
немає запозичень з праць інших авторів без  
відповідних посилань.

Студент \_\_\_\_\_

Київ – 2020 року

**Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»  
Хіміко-технологічний факультет**

**Кафедра технології електрохімічних виробництв**

Рівень вищої освіти – другий (магістерський)

Спеціальність – **161» Хімічні технології та інженерія »**

Освітньо-професійна програма «Електрохімічні технології неорганічних і органічних матеріалів»

ЗАТВЕРДЖУЮ

в. о. завідувача кафедри ТЕХВ

\_\_\_\_\_ Юрій ГЕРАСИМЕНКО

«\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 р.

**ЗАВДАННЯ**

**на магістерську дисертацію студенту**

**Більченку Олександрю Юрійовичу**

1. Тема дисертації «Вдосконалення процесу електроекстракції міді з кислих нітратовмісних розчинів з їх подальшою регенерацією», науковий керівник дисертації Фроленкова Світлана Василівна, доцент, к.т.н. доцент, затверджені наказом по університету від «\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ р. № \_\_\_\_\_
2. Термін подання студентом дисертації
3. Об'єкт дослідження: гідрометалургійна переробка концентрованих на мідь кислих нітратовмісних розчинів.
4. Вихідні дані: закономірності процесу електроекстракції міді, конструкційні особливості комірки.
5. Перелік завдань, які потрібно розробити: встановити склад розчину; визначити вплив густини струму на катодне осадження міді; визначити вплив газовиділення на аноді на катодне осадження міді; визначити кількісний та якісний склад одержаної в процесі електроекстракції міді; розробити способи інтенсифікації процесу електроекстракції міді з нітратовмісних розчинів.

6. Орієнтовний перелік графічного (ілюстративного) матеріалу: презентація магістерської дисертації.
7. Орієнтовний перелік публікацій: 1 стаття, опубліковані 1 тези доповідей на міжнародних науково-практичних конференціях.
8. Консультанти розділів дисертації.

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Розроблення стартап-проекту			
Автоматичний контроль та керування виробництвом			
Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях			

9. Дата видачі завдання

#### Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Аналіз літературних джерел		
2	Дослідження складу розчинів		
3	Розробка конструкції комірки		
4	Практичні випробування		
5	Обробка отриманих даних		
6	Оформлення магістерської дисертації		
7	Підготовка презентації дисертації		

Студент

Олександр БІЛЬЧЕНКО

Науковий керівник

Світлана ФРОЛЕНКОВА

## РЕФЕРАТ

Вдосконалення процесу електроекстракції міді з кислих нітратовмісних розчинів з їх подальшою регенерацією.

Більченко О. Ю. – Київ: КПІ ім. І. Сікорського, ХТФ, ХЕ–91мп

Магістерська дисертація, 2020 рік, кількість сторінок – 91, таблиць – 22, рисунків – 13, джерел – 33.

Було вдосконалено процес електроекстракції міді з кислих нітратовмісних розчинів. Розроблена герметична комірка з протоком електроліту.

В процесі виконання роботи було отримано мідь шляхом електроекстракції кислого нітратовмісного розчину з використанням герметичної комірки з протоком електроліту. В результаті був отриманий осад міді з чистотою 99,9 мас.%.

Технологією передбачено електроекстракція міді, очищення від шкідливих газів, що утворюються в процесі електроекстракції, та очищення стічних вод з низьким вмістом міді. Передбачена автоматизація комірки, шляхом встановлення датчику температури, рівня, витрати. Розробено стартап-проект, отримані дані свідчать про рентабельність такого підприємства. В лабораторії передбачено заходи з охорони праці.

Ключові слова: електроекстракція міді, нітратовмісні розчини, герметична комірка, хлор, уловлювачі, техніко-економічні показники, схема автоматизації.

## ABSTRACT

Improvement of the process of electroextraction of copper from acidic nitrate-containing solutions with their subsequent regeneration.

Bilchenko O. Yu., Kyiv: NTUU “Igor Sikorsky KPI”, CTF, group EC–91mp.

Master's dissertation, 2020. Number of pages – 91, tables– 23, pictures – 13, literature – 33.

The process of electroextraction of copper from acidic nitrate-containing solutions was improved. A sealed cell with an electrolyte flow has been developed.

In the course of the work, copper was obtained by electroextraction of an acidic nitrate-containing solution using a sealed cell with an electrolyte flow. As a result, a copper precipitate with a purity of 99.9 WT%.

The technology provides for electroextraction of copper, treatment of harmful gases generated during electroextraction, and treatment of wastewater with a low copper content. Automation of the cell is provided by installing a temperature, level, and flow sensor. A startup project has been developed, and the data obtained indicate the profitability of such an enterprise. The laboratory provides for labor protection measures.

Keywords: copper electroextraction, nitrate-containing solutions, sealed cell, chlorine, catchers, technical and economic indicators, automation scheme.

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	8
1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	9
1.1 Поширеність та сфера використання міді та мідних покриттів.....	9
1.2 Електроліти для нанесення мідного покриття.....	10
1.3 Електроекстракція, як метод переробки мідної сировини.....	16
1.3.1 Наукові статті зі схожою темою роботи.....	20
2. НАУКОВА ЧАСТИНА.....	33
2.1 Мета роботи.....	33
2.2 Методика виконання досліджень.....	34
2.2.1 Визначення концентрації розчину.....	34
2.2.2 Процес електроекстракції міді.....	34
2.2.3 Зняття вольт-амперних кривих.....	36
2.2.4 Визначення складу катодних осадів.....	36
2.3 Результати досліджень та їх обговорення.....	36
2.3.1 Вплив густини струму на катодний процес електроосадження міді....	36
2.3.2 Поляризаційні вимірювання.....	39
2.3.3 Електроекстракція міді з регенерацією розчину.....	43
2.4 Висновки.....	44
3. АВТОМАТИЧНИЙ КОНТРОЛЬ І КЕРУВАННЯ ВИРОБНИЦТВОМ.....	46
3.1 Аналіз технологічного процесу електроекстракції міді, як об'єкту автоматизації.....	46
3.2 Опис розробленої схеми автоматизації.....	48
4. ЕКОНОМІЧНА ЧАСТИНА.....	49
4.1 Загальна характеристика розробки.....	49
4.2 Аналіз зовнішнього та внутрішнього середовища підприємства.....	53
4.2.1 Загрози та можливості підприємства.....	53
4.3.Визначення ключових факторів успіху проекту методом Шонфільда.....	55

4.4. Визначення потенційних споживачів .....	57
4.5 Розрахунок ціни інноваційної пропозиції на ринку .....	58
4.6. Оптимальна технологія продажу .....	62
4.7 Карта бізнес-процесів реалізації проекту .....	62
4.8 Оцінка ризиків та страхування розробки .....	65
5. ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ .....	68
5.1 Охорона праці .....	68
5.1.1 Виявлення та аналіз шкідливих небезпечних факторів в лабораторії. Заходи з охорони праці .....	68
5.1.1.1 Повітря робочої зони .....	68
5.1.1.2. Лабораторне освітлення .....	71
5.1.1.3 Захист від виробничого шуму та вібрації .....	71
5.1.1.4 Електробезпека .....	72
5.2 Безпека в надзвичайних ситуаціях .....	73
5.2.1 Атестація робочого місця .....	73
5.2.2 Безпека проведення експериментальної частини .....	74
5.2.3 Пожежна безпека .....	74
5.2.4. Аналіз небезпеки об'єкту .....	76
5.2.5 Оцінка надійності захисту робітників і службовців об'єкта з використанням захисних споруд за місткістю та за захисними властивостями .....	76
6. ЕКОЛОГІЧНА ЧАСТИНА .....	79
6.1 Очищення атмосфери лабораторії від хлору та оксидів нітрогену .....	79
6.2 Очищення стоків, що містять іони міді .....	80
ВИСНОВКИ .....	83
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ .....	84
Додаток А .....	87
Додаток Б .....	86

## ВСТУП

На сьогоднішній день кількість ресурсів, які необоротно використовуються, стрімко зростає, тому можливість вторинної переробки стає актуальною. До таких ресурсів належить і мідь, як цінний кольоровий метал.

Основна частина міді втрачається безповоротно, оскільки відпрацьовані розчини травлення з високим вмістом міді та гальванічні стоки не підлягають повній очистці. Як правило, вони зливаються в кислотно-лужні стоки і направляються для знешкодження на станції нейтралізації. Шлам, що утворюється при цьому, направляється на захоронення, що не тільки не заощаджує ресурси планети, а ще й наносить шкідливу дію при тривалому зберіганні. Нажаль, часто в наш час зустрінеш водойми чи ґрунти забруднені хімічними речовинами.

На даний момент є дієвий вихід з цієї ситуації, а саме електроекстракція міді з таких розчинів. В процесі електроекстракції не тільки відбувається утилізація міді, з можливістю подальшого використання, а й відновлюється травильна здатність розчину.

Метод електроекстракції простий та ефективний в застосуванні, але для нього виникають конструкційні обмеження. Однією із серйозних проблем є утворення шкідливих газів у великих кількостях (оксиди азоту,  $Cl_2$ ). Зокрема, цей недолік і обмежує застосування електроекстракції.

## 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

### 1.1 Поширеність та сфера використання міді та мідних покриттів

На сьогоднішній день гостро постає питання про активне скорочення запасів відновлювальних ресурсів. Планета Земля уже не в змозі задовольнити всі потреби людства, а кількість ресурсів, що відновлюється кожного року не покриває навіть половини щорічних витрат. Мідь, як цінний кольоровий метал, не є виключенням.

Вміст міді в земній корі становить близько 0,01%. Вона зустрічається у вільному стані у вигляді самородків, що досягають значних розмірів (до кількох тонн). Однак руди самородної міді порівняно мало поширені, і в даний час з них добувається не більше 5% міді від її загального світового видобутку. Мідь є халькофільним елементом. До 80% вона присутня в земній корі у вигляді сполук з сіркою. Близько 15% міді знаходиться у вигляді карбонатів, силікатів, оксидів і т. п., які є продуктами вивітрювання первинних сульфідних мідних руд.

Мідь утворює до 240 мінералів, проте лише близько 40 мають промислове значення [1,2].

Мідь — пластичний перехідний метал золотисто-рожевого кольору (рожевий колір при відсутності оксидної плівки), легко полірується. Є одним з металів, відомих із прадавніх часів, і в даний час займає друге місце (після алюмінію) за обсягом промислового виробництва.

Мідь застосовується для виготовлення кабелів, струмопровідних частин електричних установок, теплообмінників. Вона є базовим компонентом при отриманні багатьох сплавів, зокрема: латуні, бронзи та інших, що володіють високими антифрикційними властивостями, високою корозійною стійкістю в рідких та газових середовищах. Основною перевагою цих сплавів є електрична провідність, пластичність і достатньо висока міцність. Крім того, мідь

застосовується в органічному синтезі в якості каталізаторів (в процесах гідрування жирних кислот, окислення пропілену в акролеїн і т. д.) [2,3].

Процес гальванічного осадження міді було відкрито в 1838 р. російським академіком Б. С. Якобі і з тих пір набуло широкого використання в багатьох галузях промисловості. Як правило, мідні покриття без додаткової обробки не використовуються. Вони легко поліруються до високого ступеня блиску і створюють міцне зчеплення з багатьма металами: нікелем, хромом, сріблом та ін. Внаслідок високої адгезії та низької шорсткості мідні покриття широко застосовуються в якості підшару при нікелюванні, нанесенні срібла та інших рідкісних та дорогоцінних металів.

Процес міднення застосовується також у багатьох спеціальних випадках. Шар мідних покриттів, в залежності від їх призначення має таку товщину, мкм:

- Підшар під нікелювання, хромування 6 – 30
- Отримання мідної електролітичної фольги 10 – 70
- Поліпшення пайки чорних металів 6 – 30
- Відновлення зношених деталей до 3000
- Покриття валів для глибокого друку до 3000
- Отримання мідних деталей складного профілю 1000 і більше [3-5].

Мідне покриття має ряд переваг порівняно з мідними виробами, серед них: економія сировини, менша вартість в порівнянні з литими деталями, спрощення обробки виробів, більша універсальність – ширший спектр використання. Дані переваги є передумовами для заміни мідних виробів на вироби з інших більш дешевих металів з наступним нанесенням мідного покриття, необхідної товщини.

## 1.2 Електроліти для нанесення мідного покриття

Для електрохімічного осадження міді розроблено велику кількість електролітів, які можна розділити на дві основні групи: прості (кислі) і

комплексні, переважно лужні, в яких мідь присутня у вигляді негативно або позитивно заряджених комплексних іонів.

Серед простих електролітів використовуються сульфатні, фторборатні, нітратні, кремнійфторидні, сульфамідні та хлоридні. Кислі електроліти прості за складом та стійкі в роботі. Але в той же час процеси осадження покриттів ведуться при досить високих густинах струму, підвищених температурах та необхідності перемішування. Головною перевагою таких електролітів є високий вихід за струмом металу, що наближається до 100%.

Основними компонентами кислих електролітів є сіль міді і відповідна кислота. В кислих електролітах осадження міді відбувається в результаті розряду двовалентних іонів при позитивних значеннях потенціалів, які мало змінюються з підвищенням густини струму. Катодна поляризація не перевищує величини порядку 50 – 60 мВ. Тому, осади міді з кислих електролітів мають крупнокристалічну структуру, але разом з тим, вони є досить щільними [5].

Недоліками кислих електролітів є низька розсіювальна здатність і неможливість безпосереднього міднення сталі, цинкових сплавів та інших металів, що мають більш негативний потенціал, ніж мідь.

В лужних електролітах мідь знаходиться в складі комплексних іонів, ступінь дисоціації яких мала. Для відновлення цих комплексних аніонів потрібна підвищена катодна поляризація. Внаслідок високої катодної поляризації осади мають дрібнозернисту структуру. Всі ці фактори сприяють отриманню рівномірно розподіленого по поверхні мідного покриття при осадженні. Розроблено велику кількість комплексних (лужних) електролітів: ціанідні, пірофосфатні, триполіфосфатні, амонійні, етилендіамінові, оксалатні, цитратні та ін.

Але не зважаючи на всі переваги при використанні комплексних електролітів міднення існує ряд недоліків, зокрема: коштовні та дефіцитні реагенти, низька продуктивність, нижчий вихід за струмом металу в порівнянні з кислими електролітами, висока токсичність та екологічна шкідливість [4].

Прості електроліти [4,5]:

**Сульфатні електроліти.** Основними компонентами сульфатних електролітів є сульфат міді та сірчана кислота.

Електропровідність нейтральних розчинів сульфату міді невелика, тому в них додають сірчану кислоту, яка значно підвищує електропровідність розчинів.

Підвищення кислотності електроліту сприяє зменшенню розчинності сульфату міді, що призводить до зниження допустимої верхньої межі густини струму. Для збільшення концентрації іонів міді та прискорення доставки йонів міді до поверхні електрода в катодному просторі застосовують перемішування. В цьому випадку кислотність електролітів можна збільшувати. Підвищена кислотність сприяє отриманню більш дрібнокристалічних, рівномірних та щільних осадів.

Для підвищення катодної поляризації, з метою отримання блискучих та осадів з заданими характеристиками, в сульфатні електроліти вводять поверхнево-активні речовини.

Шкідливими домішками в мідних сульфатних електролітах є миш'як, сурма, деякі органічні речовини, що утворюють колоїдні розчини, анодний шлам, тим самим погіршуючи якість отриманого мідного покриття.

**Фторборатні електроліти.** Ці електроліти мають високі стійкість та розсіювальну здатність. Осади формуються щільними і дрібнокристалічними. Велика розчинність фторбората міді дозволяє застосовувати підвищені величини густини струму. Осаджувати мідь з цих електролітів безпосередньо на сталеві деталі не можна; необхідним є попереднє нанесення підшару нікелю або міді з ціанідних розчинів.

Концентраційна поляризація та схильність до шламоутворення у фторборатних електролітах нижча, ніж у сульфатних.

Рекомендований склад (г/дм<sup>3</sup>) електроліту та режим роботи:

$\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$	450	$t, ^\circ\text{C}$	20–40
$\text{HBF}$	30	$i_k, \text{A}/\text{дм}^2$	до 40
$\text{H}_3\text{BO}_3$	30	pH	0,2–0,6

**Нітратні електроліти.** В результаті отримання високопластичних мідних осадів, такі електроліти застосовують переважно в гальванопластиці. Їх склад (г/дм<sup>3</sup>) і режим роботи наведені нижче:

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	500–600
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,4
t, °C	18–25
$i_k$ , А/дм <sup>2</sup>	5–20
pH	1–2

Основним недоліком цих електролітів є перебіг процесу відновлення нітрат іону, що негативно впливає на вихід міді за струмом та обмежує інтервал робочих густин струму.

Комплексні електроліти [4,5]:

**Ціанідні електроліти.** Умови осадження міді з ціанідних електролітів істотно відрізняються від умов осадження з кислих електролітів.

В ціанідних розчинах мідь знаходиться в складі комплексних іонів, в яких ступінь дисоціації та активність іонів міді є дуже низькою.

Значна катодна поляризація обумовлює отримання дрібнокристалічних осадів і високу розсіювальну здатність.

Потенціал міді в ціанідних електролітах сильно залежить від вмісту вільного ціаніду в розчині, збільшення якого сприяє підвищенню катодної поляризації. При цьому анодний процес також супроводжується значною поляризацією в залежності від кількості вільного ціаніду. Його нестача призводить до пасивації анодів. Основними компонентами мідних ціанідних електролітів є комплексний ціанід міді та вільний ціанід натрію.

Введення в електроліт депасиваторів, в якості яких застосовують сегнетову сіль  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , роданід калію  $\text{KCNS}$ , дозволяє підвищити величину робочої густини струму і усунути пасивацію анодів, але при цьому слід одночасно підвищувати температуру електроліту.

По мірі зростання товщини осадів збільшується їх шорсткість.

Рекомендований склад електроліту (г/дм<sup>3</sup>) і режим роботи:

CuCN	70 – 90
NaCN <sub>вільний</sub>	6 – 10
NaOH	15 – 30
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	15 – 30
t, °C	50 – 60
i <sub>к</sub> , А/дм <sup>2</sup>	1,0 – 3,5

Блискуче міднення деталей, виготовлених зі сталі, чавуну, цинкових сплавів, титану і його сплавів, можна здійснювати в електроліті наступного складу (г/дм<sup>3</sup>) і режиму роботи:

CuCN	40 – 60
NaCN <sub>вільний</sub>	10 – 15
NaOH	10 – 15
NH <sub>4</sub> Cl	10 – 15
Na <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	3 – 10
MnSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	0,03 – 0,05
t, °C	50 – 60
i <sub>к</sub> , А/дм <sup>2</sup>	1,0 – 3,5
pH	10,7 – 12,8

**Пірофосфатні електроліти.** З пірофосфатних електролітів отримують мідні осади з дрібнозернистою структурою. При нанесенні тонких шарів осади виходять гладкими, блискучими або напівблискучими. Переваги пірофосфатних електролітів перед кислими полягають у високій розсіювальній здатності і можливості безпосереднього міднення сталевих деталей, без нанесення попереднього шару.

Основні компоненти пірофосфатних електролітів: CuSO<sub>4</sub> або Cu<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> і K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> або Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Введення добавки NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> в електроліт сприяє підвищенню допустимої катодної та анодної густин струму і покращує якість отримуваних осадів. З

пірофосфатних електролітів можна наносити блискучі осади, при цьому застосовувати в якості блискоутворюючих добавок  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  спільно з лимонною або тріоксиглутаровою кислотою, 2-меркаптотіазол та інші речовини.

При підвищених густинах струму може відбуватися пасивація анодів за рахунок утворення на їх поверхні важкорозчинної оксидної або сольової плівки. Введення в електроліт  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , сегнетової солі, лимонної кислоти та інших добавок покращує роботу анодів і підвищує робочу анодну густина струму.

Останнім часом пропонується багато електролітів на основі триполіфосфату натрію  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  або калію  $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  та гексаметафосфатів. Перевагами цих електролітів є висока якість покриттів, стійкість за складом та невисока вартість. Основні закономірності катодного процесу в цих електролітах аналогічні пірофосфатним. В електроліти вводять солі амонію, які сприяють зменшенню швидкості контактного витіснення міді залізом, що покращує зчеплення мідного покриття зі сталлю. Однак широкого поширення ці електроліти не отримали.

**Етилендіамінові електроліти.** З етилендіамінових електролітів можливо мідь осаджувати безпосередньо на сталь. Катодна поляризація досягає значної величини, особливо при низьких густинах струму. Передбачається, що це обумовлено адсорбцією етилендіаміну на поверхні катоду. Висока катодна поляризація сприяє отриманню дрібнокристалічних осадів. Розсіювальна здатність цих електролітів вище, ніж сульфатних, але нижче, ніж ціанідних.

Для міднення запропонований наступний склад ( $\text{г/дм}^3$ ) і режим роботи електроліту [5]:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	110 – 125	$t, ^\circ\text{C}$	22 – 40
Етилендіамін (70%)	60 – 70	$i_k, \text{A/дм}^2$	0,7 – 2,0
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	50 – 60	$i_a, \text{A/дм}^2$	0,3 – 1,0
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	50 – 60	pH	6,8 – 8,4

### 1.3 Електроекстакція, як метод переробки мідної сировини

Технологічні процеси гальванічного нанесення металевих покриттів, а також хімічної та електрохімічної обробки металів, знайшли широке застосування в різних галузях промисловості. Вони дозволяють значно покращити захист металів від корозії, товарний вигляд виробів, збільшити термін експлуатації, автоматизувати їх виробництво, виготовляти деталі складної конфігурації, які неможливо виробляти механічною обробкою металів.

Проте, вони мають суттєвий недолік - наявність концентрованих відпрацьованих технологічних розчинів, промивних розчинів та вод, що містять токсичні сполуки металів та інші органічні та неорганічні речовини.

На підприємствах, як правило, вони зливаються в кислотно-лужні стоки і направляються для знешкодження на станції нейтралізації, де під дією лужних реагентів метали переводяться в суміш малорозчинних у воді гідроксидів металів, які отримуються у вигляді шламів, а умовно очищені стоки направляються для подальшого очищення разом з побутовими стічними водами на міські очисні споруди [6].

Основними джерелами мідьвмісних розчинів, які вимагають регенерації, є виробництво друкованих плат, авіабудівництво та попередня підготовка виробів з міді чи мідних сплавів.

При травленні міді та її сплавів з поверхні видаляються  $\text{Cu}_2\text{O}$  та  $\text{CuO}$ —складові шару окалини. Найбільш поширені розчини для травлення міді та її сплавів наведені в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1 – Склад розчинів (г/дм<sup>3</sup>) та режими травлення міді та її сплавів [3].

Компоненти розчину та режим	№ розчину				
	1	2	3	4	5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	150 – 250	–	900	–	800
HNO <sub>3</sub>	–	–	–	–	100 – 110
HCl	–	–	–	–	2 – 5
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	–	–	–	1700	–
CrO <sub>3</sub>	–	–	–	–	–
NaOH	–	–	–	–	–
NaNO <sub>2</sub> (NH <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> )	–	600 – 800	–	–	–
NaCl	–	–	–	–	–
t, °C	50 – 60	15 – 30	15 – 30	15 – 30	15 – 30
τ, с	1 – 2 хв	10 – 30	10 – 30	10 – 30	5 – 10
Компоненти розчину та режим	№ розчину				
	6	7	8	9	10
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	–	–	30 – 40	900	1100
HNO <sub>3</sub>	–	–	–	700	–
HCl	–	1200	–	–	–
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	–	–	–	–	–
CrO <sub>3</sub>	–	–	50 – 100	–	–
NaOH	400 – 600	–	–	–	–
NaNO <sub>2</sub> (NH <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> )	100 – 200	–	–	–	250 – 290
NaCl	–	–	–	5 – 10	–
t, °C	135 – 145	15 – 30	15 – 30	15 – 30	15 – 30
τ, с	20 – 40 хв	30 – 60	5 – 10	до 10	до 10

Розчин №1 широко застосовується для видалення окалини з міді та її сплавів після термообробки або тривалого зберігання. Для матового травлення

деталей, які не мають жорстких обмежень, застосовують послідовно без проміжної промивання розчини №2, 3, а для прецизійних деталей використовують послідовно розчини № 2, 4; для пружин, тонкостінних і різьбових деталей розчин №5.

Травлення термообробленої бронзи, крім марок БрОЦС або БрКМЦ, здійснюють послідовно з проміжною промиванням в розчинах №6, 7 і 8.

Розчини №9 і 10 рекомендуються для блискучого травлення міді та її сплавів, при використанні розчину №9 виріб слід обробляти двічі з проміжним промиванням [3,4].

Сьогодні для травлення друкованих плат застосовують розчини на основі хлориду заліза (III); персульфату амонію; хлориду міді (II); суміші оксиду хрому (VI) та сірчаної кислоти; пероксиду водню; хлориду амонію (лужний розчин).

Таблиця 1.2 – Склад розчинів та режими травлення плат друкованого монтажу [7].

№	Склад розчину		Робоча температура, °С
	компонент	концентрація, г/дм <sup>3</sup>	
1	<u>CuCl<sub>2</sub></u> ·2H <sub>2</sub> O	55 – 60	35
	<u>FeCl<sub>3</sub></u> ·6H <sub>2</sub> O	300 – 400	
	NH <sub>4</sub> Cl	70 – 85	
	HCl (ρ=1,19)	40 – 50	
2	<u>CuCl<sub>2</sub></u>	80(Cu <sup>2+</sup> )	40 – 50
	HCl	100	
	<u>KCl</u>	30	
3	<u>CuCl<sub>2</sub></u>	80(Cu <sup>2+</sup> )	40 – 50
	NH <sub>4</sub> Cl	110 – 120	
	NH <sub>4</sub> OH (25 %)	400 – 500	
4	CrO <sub>3</sub>	150	50
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	40 – 50	
	гліцерин	5	
5	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	100–120	40 – 50
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	8–10	

Для повного і раціонального використання гальванічних розчинів в процесах травлення прийнятні методи реagentного очищення, флотації, відстоювання, фільтрації, сорбції, іонного обміну, гальванокоагуляції.

Одним із методів переробки гальванічних стоків, що забезпечують повністю замкнутий цикл водоспоживання і виключає попадання стоків у природні водойми, є упарювання стоків з отриманням високоякісного дистилляту, що повертається у виробництво, і висококонцентрованих розчинів або шламів, що спрямовуються на утилізацію або зберігання. Багаторічна експлуатація випарних установок довела їх високу надійність, екологічну безпеку і економічну ефективність.

Однак випарні апарати з природною або примусовою циркуляцією є технологічно застарілими та не можуть бути рекомендовані для створення нових або реконструкції раніше виготовлених установок [8-10].

З розвитком промисловості та активним використанням гідрометалургійних методів для отримання металів з'явилася можливість вдосконалити процес очищення стічних вод, регенерації концентрованих та відпрацьованих розчинів з отриманням продукту підвищеної чистоти. А це, в свою чергу, зменшить сировинні та матеріальні втрати і дозволить створити замкнутий цикл без стоків і газових викидів, перевагою якого є екологічна чистота процесу [11].

Електроекстракція є електрохімічним методом виділення металу з розчину. Розчин зазвичай отримують шляхом вилуговування (вибіркового розчинення) металовмісних руд, рудних концентратів або проміжних продуктів (напівпродуктів) металургійного виробництва. На відміну від електролітичного рафінування, при електроекстракції застосовуються нерозчинні аноди. В ході електролізу виділяється метал, який осідає на катоді, а на аноді відбувається утворення кислоти. Збіднений металом і збагачений кислотою електроліт зазвичай знову направляють на повторне використання [12].

### 1.3.1 Наукові статті зі схожою темою роботи

При проведенні літературного огляду було з'ясовано, що основний напрямок досліджень направлений на розробку та вдосконалення процесу вилучення міді з друкованих плат або шламів та подальшої її регенерації.

Для видалення міді з друкованих плат чи шламу використовували кислі електроліти і менш шкідливі медіатори, такі як окислювально-відновна пара  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ . Екологічна оцінка цих процесів показала, що вони не тільки ефективні, але і мають низький вплив на навколишнє середовище.

В роботі [13] представлений електрохімічний процес як альтернативний метод одночасного вилучення міді і виділення золотовмісного залишку з друкованих плат. Послідовно з'єднані хімічний і електрохімічний реактори дозволяли одночасно генерувати іони  $\text{Fe}^{3+}$  і розчиняти метали без додавання

вилуговуючого агента. Продуктивність процесу оцінювалася з урахуванням ефективності розчинення, поточної ефективності та питомих енерговитрат.

Експерименти з визначення оптимальних умов експлуатації проводилися з використанням зразків друкованих плат масою 50 г, відібраних таким чином, щоб забезпечити однорідний і відтворюваний склад. У всіх дослідах електроліт з 0,3 М HCl і з різною концентрацією FeCl<sub>3</sub> готували з 40 мас. ч. % розчин хлориду заліза і 32 мас. ч. % соляна кислота. Всі розчини були приготовлені з хімічних речовин аналітичного класу з використанням дистильованої води [13].

Експерименти проводилися з використанням двох реакторів, з'єднаних послідовно. Електрохімічний реактор, розділений на два відсіки аніонообмінною мембраною, і хімічний реактор, оснащений обертовим перфорованим барабаном, в якому знаходилися зразки друкованих плат.

Об'єм анодного і катодного відсіків становив 125 мл, а відсіку з розчином для вилуговування – 150 мл. Два електроди представляли собою графітові пластини з ефективною площею 90 см<sup>2</sup>/електрод. Катодний і анодний потенціали виміряні відносно насиченого хлорсрібного електроду. Електроліз проводився при кімнатній температурі з використанням керованого комп'ютером потенціостата DXC 236 (комп'ютер Datronix), оснащеного платою збору даних PCI 6024e (National Instruments, США) [13].

Необхідна витрата електроліту забезпечується двома реолоцифровими перистальтичними насосами. Один з них використовувався для перекачування електроліту, багатого іонами міді та заліза, з хімічного реактора в катодну камеру електрохімічного реактора, а інший – для перекачування електроліту, багатого іонами заліза, з анодної камери в хімічний реактор. Витрата електроліту (20 мл/хв), швидкість обертання барабана (30 об/хв), співвідношення тверде/рідке (1/8) підтримувалися протягом усього експерименту. Вимірювання проводилися шляхом зміни концентрації окислювача в діапазоні від 0,1 до 0,64 М і густині струму від 4 до 12 mA/cm<sup>2</sup>. Після кожного експерименту реактор розбирали і ретельно промивали дистильованою водою. Всі експерименти проводилися

протягом 240 хвилин. Концентрація металу в розчині електроліту було визначено за допомогою атомно-абсорбційного спектрофотометра (Avanta PM-GBC). Морфологія і хімічний склад поверхні катодних осадів були досліджені за допомогою скануючого електронного мікроскопа (SEM), оснащеного енергодисперсійним рентгенівським спектрометром (SEM/EDAX, FEI QUANTA 3D) [13].

Використання електрохімічного окислення, що включає кислий розчин хлориду заліза, виявилось ефективним методом для одночасного вилучення міді і відділення золотовмісного залишку від друкованої плати. Експериментальні дослідження показали, що оптимальні умови роботи для комбінованого хіміко-електрохімічного процесу забезпечуються при густині струму  $4 \text{ mA/cm}^2$  і початкової концентрації  $\text{FeCl}_3$   $0,37\text{M}$ . На основі оптимальних значень експлуатаційних параметрів була реалізована лабораторна установка вилуговування, яка дозволила отримати мідне родовище високої чистоти (99.04%) при поточному ККД 63,84% і питомому споживанні енергії  $1,75 \text{ кВт}\cdot\text{год/кг}$  міді. Отримані експериментальні результати свідчать про те, що збільшення тривалості процесу дозволить поліпшити показники електроекстракції міді.

Згідно з висновками досліджень [13] процес підлягає вдосконаленню шляхом встановлення оптимальних витрат для вилуговування металів і електроекстракції високочистого мідного осаду. Крім того, для підвищення продуктивності всього процесу був використаний новий тип електрохімічного реактора, який мав керамічні сепаратори замість аніонообмінних мембран, будучи більш дешевим і менш чутливим до складу електролітів.

Експерименти з визначення оптимальної витрати проводилися з використанням зразків друкованих плат масою 500 г, відібраних таким чином, щоб забезпечити однорідний і відтворюваний склад.  $\text{FeCl}_3$  був використаний в якості основного окислювача і  $\text{HCl}$  для забезпечення необхідного кислотного рН та стабільності розчину. Використання соляної, а не сірчаної кислоти ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) необхідно для того, щоб отримати тільки хлориди, а не суміш сульфатів і

хлоридів, що, ймовірно, призведе до більш високих труднощів в інтерпретації результатів. У всіх експериментах вилуговуючий розчин з концентраціями 0,5M HCl і 0,3M FeCl<sub>3</sub> готували з хімічних речовин аналітичного класу (40 мас.% - вий розчин хлориду заліза і 32 мас.% HCl ) і подвійної дистильованої води.

Зауважимо, що процес включав в себе два реактора, з'єднаних послідовно: трикамерний електрохімічний реактор, із зануреними двома керамічними сепараторами, і хімічний реактор, який був оснащений перфорованим обертовим барабаном, що містив зразки друкованих плат. Пористість керамічного сепаратора складала 0,15 при стабільній структурі і складі в застосовуваних експериментальних умовах. Електрохімічний реактор мав загальний об'єм 3000 мл (750 мл для кожного з анодних відсіків і 1500 мл для катодного відсіку), в той час як хімічний реактор мав об'єм 2000 мл. Три перистальтичних насоса Reglo-Digital-Ismatec забезпечували необхідну витрату електроліту. Один з них використовувався для перекачування електроліту, багатого розчиненими металами і іонами заліза, з хімічного реактора в катодний відсік електрохімічного реактора, а другий-для перекачування електроліту, багатого розчиненими металами і іонами заліза, але з низьким вмістом іонів заліза і міді, з анодних відсіків назад в хімічний реактор. Третій насос розподіляв розчин католіту між двома анодними камерами.

Для забезпечення високої електропровідності катод був виготовлений з пластини міді загальною площею 570 см<sup>2</sup>. Два анода, розташовані по обидві сторони катода, були виготовлені з 40 графітових стрижнів ( $U = 3$  мм), закріплених між двома мідними струмоприймачами. Електродні потенціали вимірювали відносно насиченого хлорсрібного електрода. Електроліз проводився при кімнатній температурі з використанням керованого комп'ютером потенціостата DXC 236 (комп'ютер Datronix), оснащеного платою збору даних PCI 6024e (National Instruments, США) [13].

У попередніх роботах [13, 14] розглядалися технологічні та оптимальні параметри процесу, включаючи швидкість обертання барабана (30 об/хв),

співвідношення твердого і рідкого компонентів (1/8), густина струму  $4 \text{ mA/cm}^2$  і вихідний склад електроліту ( $0,3 \text{ M FeCl}_3$  в  $0,5 \text{ M HCl}$ ), які використовувалися в якості оптимальних значень в поточному дослідженні. Вимірювання проводилися протягом 24 год з використанням швидкостей потоку електроліту в діапазоні 100-700 мл/хв. У першу годину експерименту тільки хімічний реактор працював для того, щоб розчинити достатню кількість міді з початковою кількістю вилуговуючого агента, щоб забезпечити необхідні умови для осадження мідного осаду високої чистоти. Після кожного експерименту реактор розбирали і ретельно промивали дистильованою водою. Склад аноліту, католіту і розчину з хімічного реактора визначали кожну годину з початку експерименту і в кінці експерименту за допомогою атомно-абсорбційного спектрофотометра (Avanta PM-GBC). Морфологію поверхні катодного осаду, отриманого при оптимальній витраті (400 мл/хв), досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопа (SEM), оснащеного енергодисперсійним рентгенівським спектрометром (SEM/EDAX, FEI QUANTA 3D).

За результатами дослідження доведено, що  $\text{FeCl}_3$  є регенеративним і ефективним окислювачем при розчиненні металів і може бути ефективно застосований для вилучення міді з друкованих плат з використанням комбінованого хіміко-електрохімічного процесу. Також було встановлено, що вміст Cu в катодному осаді безперервно збільшується зі збільшенням швидкості потоку, досягаючи найбільшого значення (99,953%) при 400 мл/хв, після чого воно дещо зменшується [14].

В роботі [15] друковані плати замінено гальванічним шламом. Початкова стадія – сольове, кислотне або лужне вилуговування гальванічного шламу з подальшою фільтрацією для видалення нерозчинного залишку. Після фільтрації проводять електроліз міді. В процесі використовується електрохімічний реактор з періодичною рециркуляцією з розгалуженим вуглецевим катодом. Високе відношення площі поверхні до об'єму цього тривимірного (3-D) електрода

дозволяє ефективно вилучати іони металів навіть з відносно розбавлених розчинів.

В ході експерименту були використані, як імітовані розчини, отриманні розчиненням  $\text{CuSO}_4$  в  $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$ , так і реальні, отримані вилуговуванням гальванічного шламу в  $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$  і його фільтрацією. В обох випадках номінальна концентрація міді становила  $7\text{ г/л}$  та об'єм розчину складав  $3\text{ л}$ . Електроліз проводився в гальваностатичних умовах з використанням джерела постійного струму з підтриманням розчину при кімнатній температурі. Ніяких спроб видалити розчинений кисень не проводилося, а виділення  $\text{O}_2$  на аноді забезпечувало насичення розчину киснем.

Електроосадження проводилося в електрохімічному реакторі періодичної дії Porocell™ (Sunderland and Dalrymple) (C-Tech Innovations). Ця система містить резервуар, електрохімічну комірку, рециркуляційний насос, витратомір, дренажні та регулюючі клапани і аналогічна за компонованням більш раннім проточно-каналним реакторам. Корпус електрохімічної комірки виконаний з циліндричного поліпропіленового корпусу, забезпеченого знімною кришкою. Потік електроліту (зазвичай  $100\text{--}300\text{л/год}$ ) надходить через вхідний отвір в нижній частині осередку та виходить через вихідний отвір в кришці протікаючи через вуглецевий анод. 2D-площа катода становить  $150\text{ см}^2$ , але фактична (тобто 3D) площа зазвичай в  $10^2\text{--}10^3$  рази більше. Використовується титановий струмопідвід. Анод являє собою циліндричний титановий лист з покриттям зі змішаних оксидів танталу і іридію, придатних для виділення кисню [15].

Встановлено, що кислотне вилуговування є ефективним засобом вилучення міді з шламу. В подальшому мідь підлягає електролізу в електрохімічному реакторі з періодичною рециркуляцією та 3-D вуглецевим катодом.

Досліджено вплив густини струму та витрати, також вплив інших іонів металів на швидкість та ефективність процесу електролізу. Було виявлено, що ефективність струму була низькою (як правило,  $\varphi=0,30\text{--}0,90$ ), навіть незважаючи на те, що електроліз проводився нижче граничного струму осадження міді.

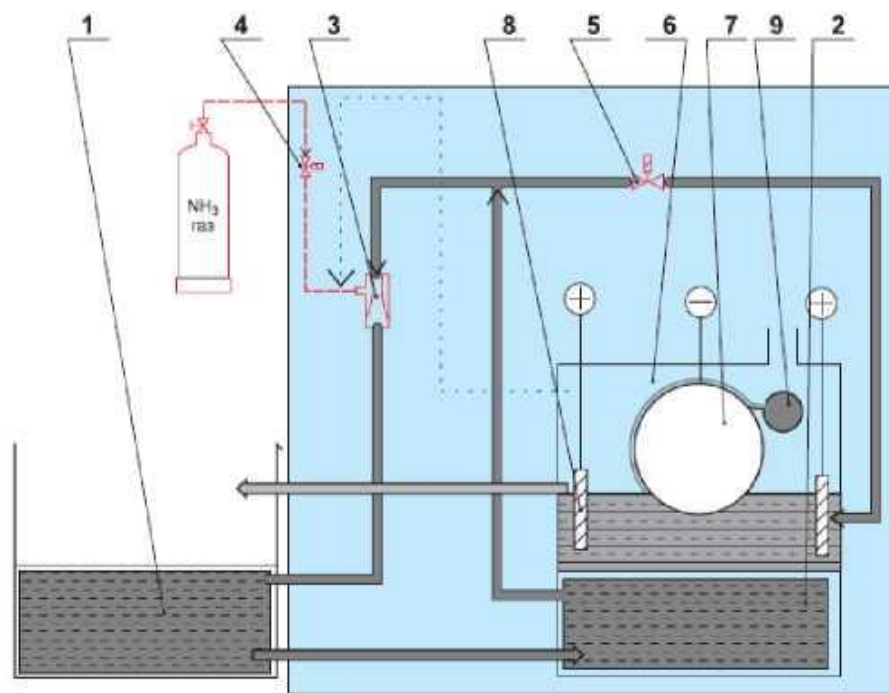
Низький ККД за струмом виникає через виникнення побічної реакції, найбільш вірогідною з яких є зниження вмісту розчиненого кисню або киснево-індукована корозія.

Вплив цієї побічної реакції може бути зведено до мінімуму за рахунок роботи при відносно великих струмах і низьких швидкостях потоку. Наприклад, електроліз при струмі 18 А і витраті 200 л/год приводила до струмового ККДф= 0,90 і > 99% міді витягувалося за <2 год. Однак в цих умовах витрата енергії була вище, ніж при менших струмах [15].

У зв'язку з розробками систем електрохімічної регенерації виник інтерес до сульфатних мідно-аміачних розчинів травлення [9], і пов'язано це з тим, що вони дозволяють повністю виключити проблему можливого виділення хлору на аноді при проведенні електролізу.

Установка призначена для підтримання на постійному рівні характеристик розчину травлення міді і одночасно для утилізації міді, що накопичується в розчині в ході процесу. Конструктивна особливість електролізера-регенератора полягає в тому, що катод електролізера виконаний у вигляді барабана, зануреного в травильний розчин і обертається зі швидкістю, необхідною для електрохімічного осадження міді з розчину у вигляді металевого порошку. Це дозволяє автоматично вивантажувати утилізовану мідь з електроліту в приймач за допомогою шнекового пристрою.

На рисунку 1.1 наведена блок-схема установки і прив'язки її до обладнання для травлення друкованих плат.



1 – установка травлення; 2 – резервна ємність; 3 – насос;  
4,5 – електромагнітний клапан; 6 – електролізер; 7 – катод; 8 – аноди; 9 –  
двигун.

Рисунок 1.1 – Блок-схема установки та її з'єднання з обладнанням для травлення плат [9].

При експлуатації травильний розчин з установки 1 надходить у резервну ємність 2, з якої за допомогою насоса безперервно циркулює по контуру: ємність 2 - установка травлення. Ємність 1 оснащена пристроями для контролю і регулювання рН і густини розчину травлення.

При зниженні рН нижче заданого значення в контур безперервної циркуляції травильного розчину подається газоподібний аміак до тих пір, поки рН не досягне необхідного значення.

При підвищенні густини травильного розчину до гранично заданого значення, насичений міддю розчин травлення подається в електролізер. При проходженні струму на катоді відбувається осадження порошкоподібної міді, завдяки чому знижується густина розчину і відновлюється його травильна здатність.

Мідний порошок з допомогою скребка автоматично знімається з катода і зсипається в жолоб шнекового пристрою, за допомогою якого вивантажується з електролізера в приймач.

На аноді при проходженні струму відбувається відновлення травильних властивостей розчину шляхом окислення одновалентної міді, що утворилася в процесі травлення друкованих плат, до двовалентної. На ряду з цим, на аноді виділяється кисень, який разом з іншими газами (аміак, азот) відсмоктується з електролізера і при пропусканні через травильний розчин також окислює одновалентну мідь до двовалентної, регенерує розчин.

Розчин з електролізера, збіднений міддю, самопливом зливається в установку травлення друкованих плат і знижує концентрацію міді в робочому розчині. Процес в електролізері триває до тих пір, поки концентрація міді в травильному розчині не досягне заданої нижньої межі. Продуктивність установки регенерації до 2 кг міді на годину.

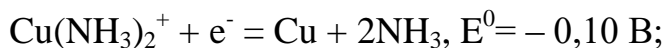
Також, при використанні електрохімічного регенератора досягається:

- можливість використання одного розчину без заміни в замкненому циклі;
- утилізація міді і виключення скидів розчинів з вмістом міді на очисні споруди;
- автоматичне вивантаження виділеної з розчину міді;
- повна автоматизація процесу регенерації;
- поліпшення умов праці.

Регенератор може бути приєднаний до будь-якої установки травлення [8,9,16].

Аналогічні дослідження процесів вилуговування відходів та подальшого електролізу міді були проведені з використання аміачного лужного розчину [17]. На стадії вилуговування відходи занурюють в аміачний лужний розчин, що містить іони  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ . Деякі типи металів, такі як нікель і цинк, які утворюють аміно комплекси, повинні бути відокремлені на стадії очищення. Іони  $\text{Cu}^+$  на стадії електролізу одночасно окислюються до  $\text{Cu}^{2+}$  на аноді та осідають у вигляді

металічної міді на катоді. Отриманий Cu(II) повторно використовується на стадії вилуговування як окислюючий реагент. Катодні і анодні реакції при електролізі протікають наступним чином:



Оскільки окислювально-відновні потенціали пар  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$  і  $\text{Cu}^0/\text{Cu}^+$  близькі один до одного, теоретична різниця потенціалів між анодом і катодом становить 0,20 В, що значно нижче, ніж у звичайного процесу електролізу міді (0,89 В). Це вказує на можливість різкого зниження енергоспоживання, а також зменшення кількості електроенергії.

Полярizaційні вимірювання проводилися з використанням електрохімічної вимірювальної системи (HZ-3000, HokutoDenko) і обертового дискового електрода (HR-301, HokutoDenko) при кімнатній температурі, тобто 288–298 К. Швидкість обертання і сканування становила 1000 об/хв і 10 мВ/с відповідно. В якості робочого електрода і протиелектрода використовувалися відповідно платиновий диск діаметром 5 мм і спіральний платиновий дріт. Електрод порівняння являв собою електрод Ag/AgCl, заповнений 3,33 М розчином KCl і з'єднаний з розчином сольовим містком. Досліджуваними солями були амонію хлорид, амонію нітрат і сульфат ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  і  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 99%, 98% і 99,5% чистоти відповідно, WakoPureChemicalIndustries). Після приготування до розчинів додавали частинки міді діаметром 1 мм і перемішували протягом 2 год під потоком газу  $\text{N}_2$  з метою зменшення Cu(II), який утворюється при приготуванні розчину. Щоб уникнути окислення повітрям, газ  $\text{N}_2$  також вводився в електролізер до і під час вимірювань.

Електроосадження міді [17] проводилося в прямокутній посудині, яка розділена на два компоненти аніонообмінної мембраною (ТокуяамаСompanyLtd., АСМ), яка фіксується в центрі судини. В якості катода, анода і електрода порівняння використовувалися відповідно мідна пластина (10x20мм), платинова пластина 45x50 мм і електрод Ag/AgCl. Електроосадження проводилося з

використанням електрохімічної вимірювальної системи протягом 1000 секунд в гальваностатичних умовах при густині струму 100-3000 А/м<sup>2</sup>. Ефективність струму визначалася як відношення експериментальної різниці мас катода до і після електроосадження до теоретичної за умови, що металева мідь осідає з одновалентного стану. Розчини, отримані таким же чином, як і при вимірюванні поляризації, потім перемішували протягом 20 год з частинками міді при введенні в розчин газу Ar, який мав більш низький парціальний тиск O<sub>2</sub>, ніж у газу N<sub>2</sub>, щоб більш ретельно зменшити вміст Cu(II). Газ Ar також був використаний для запобігання окисленню під час електроосадження. Для вимірювання поглинання і електропровідності розчину використовувалися відповідно спектрометр (UV-2550, Shimadzu) і кондуктометр (CM-60V, TOA Electronics).

За результатами дослідження було встановлено, що напруга, необхідна для електродного процесу, нижче в хлоридних і нітратних системах У випадку нітратної системи ефективність струму показала нижче значення через зменшення кількості нітрат-іонів. В результаті споживана потужність стала вище, ніж у сульфатної системи, хоча напруга осаду була відносно низькою. Хлоридна система показала найнижче енергоспоживання-500кВт/год при густині струму 200 А/м<sup>2</sup>, що приблизно вдвічі менше, ніж в сульфатної системи, і приблизно на 25% більше, ніж у звичайному процесі електролізу з використанням розчину мідного купоросу і сірчаної кислоти [17].

Найбільший інтерес викликає дослідження процесу електроекстракції міді з нітратних електролітів [18] з метою оцінки потенціалу промислового використання цього процесу і можливостей його оптимізації.

Катодне відновлення міді з нітратного електроліту досліджували шляхом реєстрації потенціодинамічних поляризаційних кривих на потенціостаті IPC-Pro M. В роботі було використано стандартну термостатовану трьохелектродну електрохімічну комірку. Заземлена поверхня циліндричного торцевого електрода зі сталі 12X18H10T служила робочим електродом – катодом. Допоміжний електрод був виготовлений з платини, а електрод порівняння – з хлориду срібла.

Площа робочої поверхні становила  $0,5024 \text{ см}^2$ . Простір між робочим і допоміжним електродами був розділений за допомогою електролітичних конденсаторів, що дозволило запобігти забрудненню робочого розчину продуктами, які утворюються в процесі електролізу на допоміжному електроді.

Електроліт об'ємом  $100 \text{ см}^3$  піддають магнітному перемішуванню та знімають дані для побудови потенціодинамічних кривих. Робочий електрод перед кожним випробуванням ретельно очищався і полірувався.

Оптимальна швидкість сканування напруги була визначена шляхом реєстрації потенціодинамічних кривих для розряду  $\text{Cu}^{2+}$  йонів з використанням розчину, що містить  $25 \text{ г/дм}^3$  міді і  $10 \text{ г/дм}^3$  вільної азотної кислоти. Криві знімалися на різних швидкості розгортки (1, 3, 5 мВ/сек) в межах від 0 до -2000 мВ.

Процес відновлення міді перебігав дуже повільно при використанні швидкості розгортки 1 мВ/сек, і на поверхні катода утворився щільний осад. Після тривалого часу була досягнута напруга виділення водню, і на катоді відбулася пасивація.

При швидкості розгортки 3 і 5 мВ/сек пасивація катода не відбувалася та проміжних ефектів не спостерігалось. Тому, для прискорення експерименту була обрана оптимальна швидкість сканування 5 мВ/сек [18].

Дослідження, проведені з метою визначення доцільності електроекстракції міді з нітратних електролітів і визначення оптимальних параметрів процесу, показали, що дія азотної кислоти досить істотно впливає на процес осадження при низькій концентрації катіонів міді в електроліті. При низькій швидкості відновлення міді азотна кислота окисляє катодний осад, і на поверхні катода утворюються оксиди  $\text{CuO}$  і  $\text{Cu}_2\text{O}$ , які перешкоджають подальшому осадженню міді.

Вивчення впливу температури на процес електроекстракції призвело до висновку, що відновна поляризація міді носить концентраційний (дифузійний)

характер: кількість іонів водню зменшуються в міру підвищення температури електроліту поблизу робочого електрода.

Дослідження процесу електроекстракції міді зі змішаних нітратно-сульфатних електролітів показали, що проведення процесу в кілька стадій при різних густинах струму дозволяє збільшити загальний вихід міді до 99,76%, тобто витягти майже всю мідь з розчину [18].

## 2. НАУКОВА ЧАСТИНА

### 2.1 Мета роботи

**Актуальність теми.** Промислові гальванічні стоки та відпрацьовані технологічні розчини містять іони важких металів та інші агресивні компоненти, які є екологічно небезпечними. Зокрема, особливо гостро постає проблема утилізації концентрованих відпрацьованих нітратовмісних розчинів травлення та освітлення деталей з міді та її сплавів. Концентрація іонів міді у таких розчинах може становити до декількох молів у літрі. Вилучення міді та регенерація таких розчинів методом електроекстракції ускладнюється через значний вміст хлоридів та нітратів, що унеможлиблює використання досить доступних свинцевих анодів через їх хімічне руйнування у сильно агресивному розчині. Наявність нітрат-іонів через перебіг їх катодного електровідновлення може суттєво знижувати вихід за струмом міді.

**Мета і задачі дослідження.** Метою роботи є встановити оптимальні технологічні параметри електроекстракції міді з нітратовмісних розчинів, що дасть змогу вирішити проблему пов'язану: з утилізацією високотоксичних промислових відходів та рекуперацією міді.

Для досягнення цієї мети необхідно вирішити такі основні задачі:

- встановити склад наданого розчину;
- визначити вплив густини струму на катодне осадження міді;
- визначити вплив газовиділення на аноді на катодне осадження міді;
- визначити кількісний та якісний склад одержаної в процесі електроекстракції міді;
- розробити способи інтенсифікації процесу електроекстракції міді з нітратовмісних розчинів.

## 2.2 Методика виконання досліджень

### 2.2.1 Визначення концентрації розчину

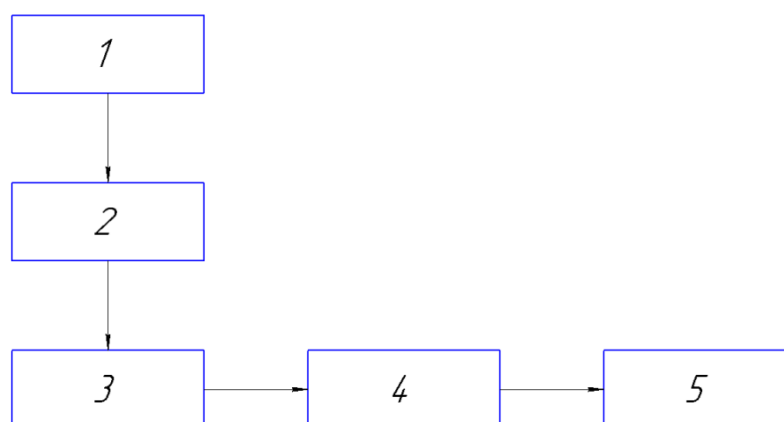
Дослідженню підлягав промисловий відпрацьований розчин освітлення мідних деталей з наступним іонним складом, моль/л:  $\text{Cu}^{2+}$  – 2;  $\text{SO}_4^{2-}$  – 1,57;  $\text{Cl}^-$  – 3,5;  $\text{NO}_3^-$  – 1,36;  $\text{pH} \leq 1$ . Вміст іонів міді визначали комплексометричним титруванням трилоном Б у лужному середовищі в присутності індикатора мурексиду, за стандартною методикою. Встановлення вмісту хлоридів здійснювали потенціометричним титруванням з використанням 0,05М стандартизованого розчину  $\text{AgNO}_3$ . Вміст сульфатів визначали гравіметричним методом, шляхом осадження сульфат іонів у вигляді сульфату свинцю. Для приготування розчинів використовувались реактиви марок х.ч. та ч.д.а.

### 2.2.2 Процес електроекстракції міді

Електроекстракцію міді здійснювали у двоелектродній прямокутній комірці з оргскла об'ємом  $0,5\text{дм}^3$ . Катодом слугувала пластина з нержавіючої сталі 12Х18Н9 площею  $0,12\text{дм}^2$ , аноди – титанові пластини, вкриті шаром оксидів рутенію та титану (ОРТА) площею  $0,48\text{дм}^2$ . Міжелектродна відстань становила 11 та 22 мм. Катодний вихід за струмом міді ( $BC$ ) визначали гравіметричним методом з використанням аналітичних ваг ВЛР-200, при встановленні кожного значення здійснювали щонайменше два паралельні досліди.

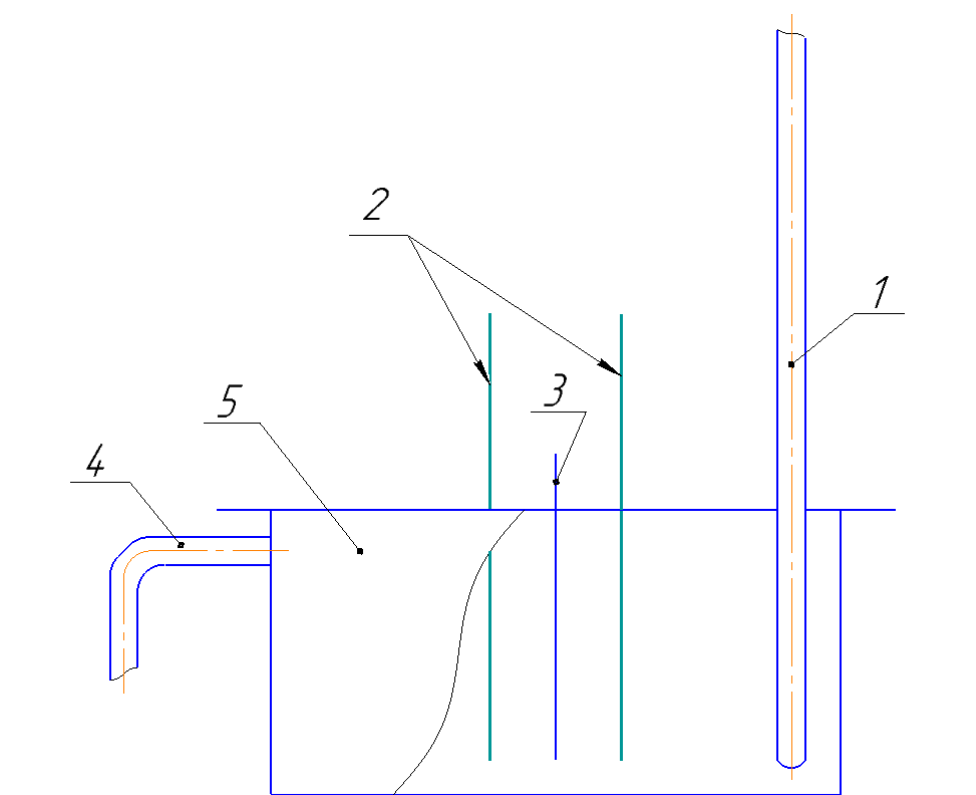
Практичні випробовування проводилися для герметичної комірки з протоком електроліту (рисунок 2.1) при густинах струму від 10 до  $20\text{ А/дм}^2$ . Катодом слугувала пластина з нержавіючої сталі 12Х18Н9 площею  $0,61\text{ дм}^2$ , два аноди – ОРТА сумарною площею  $1,22\text{ дм}^2$ . Міжелектродна відстань становила 0,11 дм. Шляхом герметизації установки та встановлення двох ємностей

поглиначів із розчином  $K_2CO_3$  та  $Ca(OH)_2$  було усунено надходження викидів хлору та оксидів нітрогену в атмосферу лабораторного приміщення.



1 – герметична ємність для електроліту; 2 – герметичний електролізер; 3 – герметична ємність для відпрацьованого електроліту; 4 – поглинач з розчином  $K_2CO_3$ ; 5 – поглинач з розчином  $Ca(OH)_2$ .

Рисунок 2.1 – Блок-схема установки для практичних випробувань.



1 – патрубок подачі електроліту; 2 – аноди; 3 – катод; 4 – патрубок відведення електроліту; 5 – герметична комірka.

Рисунок 2.2 – Установка для практичних випробувань.

### 2.2.3 Зняття вольт-амперних кривих

Потенціодинамічні вольт-амперні криві отримували на потенціостаті марки ПИ-51.1 у стандартній триелектродній комірці з відокремленим, за допомогою діафрагми, анодним простором. Катодом (робочим електродом) слугував мідний стрижень (марки М0), запресований у тефлон; робоча площа катода становила  $0,5 \text{ см}^2$ . В якості допоміжного електрода (анода) слугував графітовий стрижень. Перед зняттям вольт-амперних кривих поверхню катода механічно зачищали наждачним папером із зернистістю 1000. Після цього їх знежирювали віденським вапном та промивали. Значення потенціалів вказані у шкалі насиченого хлор-срібного електрода, що використовувався в якості електрода порівняння при знятті поляризаційних кривих. Фіксація значень вольт-амперних кривих здійснювалась на двокоординатному самописці марки ПДА-1. Швидкість розгортки потенціалу варіювалась в межах  $2 \dots 20 \text{ мВ/с}$  [19].

### 2.2.4 Визначення складу катодних осадів

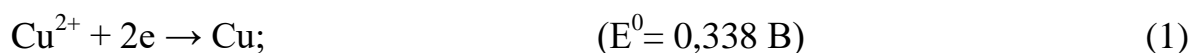
Склад катодних осадів визначали за допомогою безеталонного експресного рентгенофлюоресцентного аналізатора EXPERT 3L центру електронної мікроскопії КПІ ім. Ігоря Сікорського.

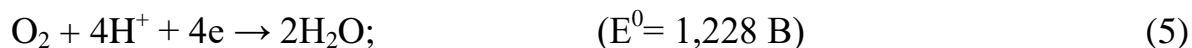
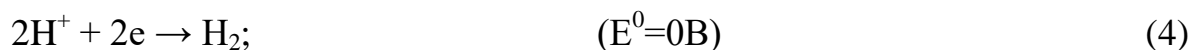
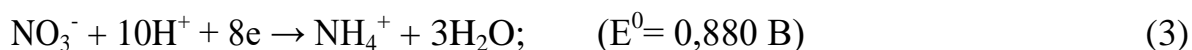
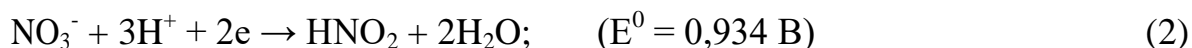
## 2.3 Результати досліджень та їх обговорення

### 2.3.1 Вплив густини струму на катодний процес електроосадження міді

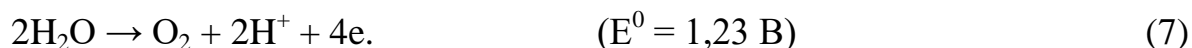
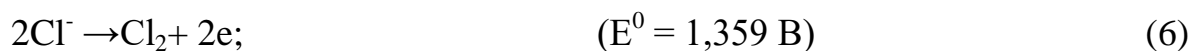
В процесі електроекстракції міді з досліджуваного розчину можливим є проходження таких реакцій:

на катоді:

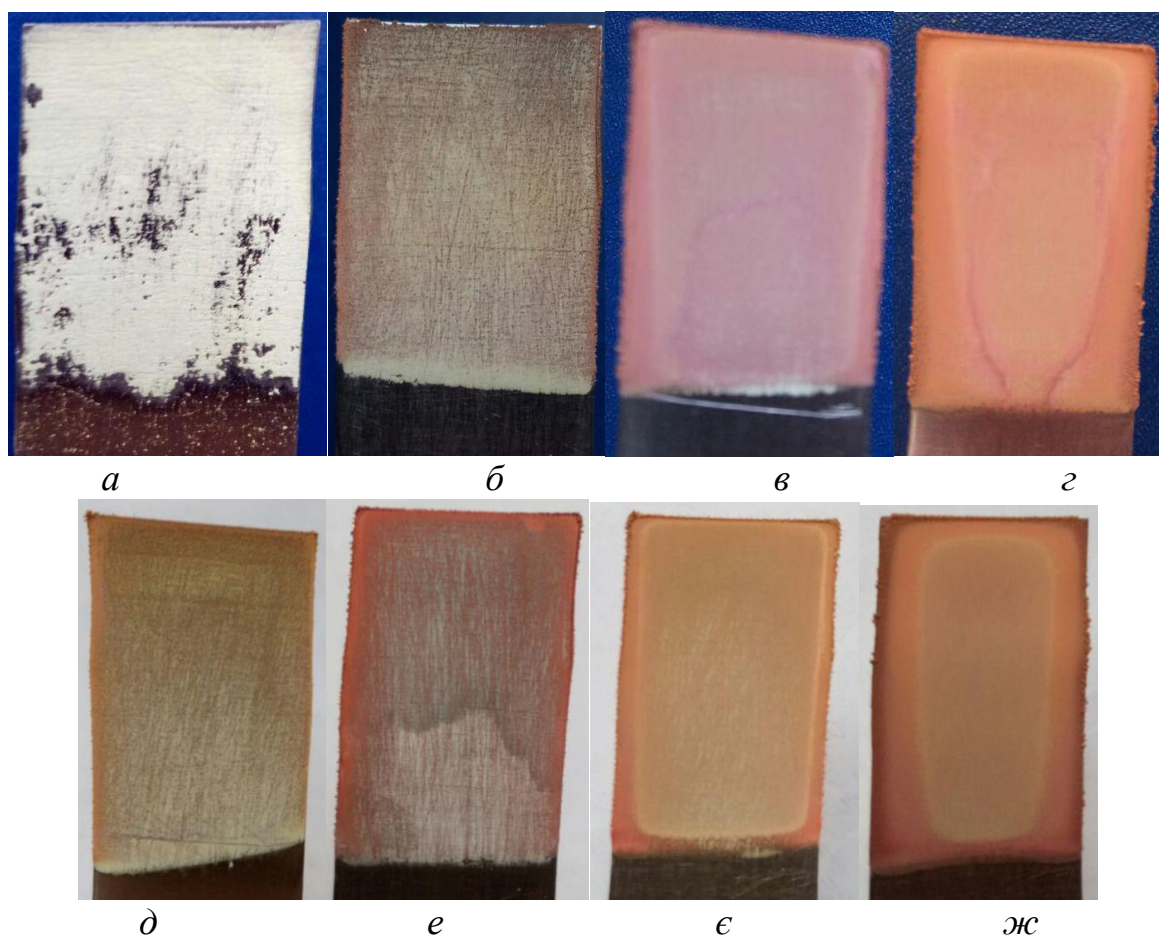




на аноді:



В ході досліджень встановлено, що вихід за струмом міді та якість катодного осаду суттєво змінюється в залежності від величини катодної густини струму ( $i$ ) та міжелектродної відстані (рисунок 2.3, 2.4).



Міжелектродна відстань, мм:  $a \dots d - 11$ ;  $e \dots ж - 22$ .

Катодна густина струму,  $\text{А/дм}^2$ :  $a - 1$ ;  $b, d - 5$ ;  $e - 10$ ;  $e - 15$ ;  $v - 20$ ;  $z, ж - 25$ .

Рисунок 2.3 – Вплив густини струму на зовнішній вигляд отриманих катодних осадів міді [20].

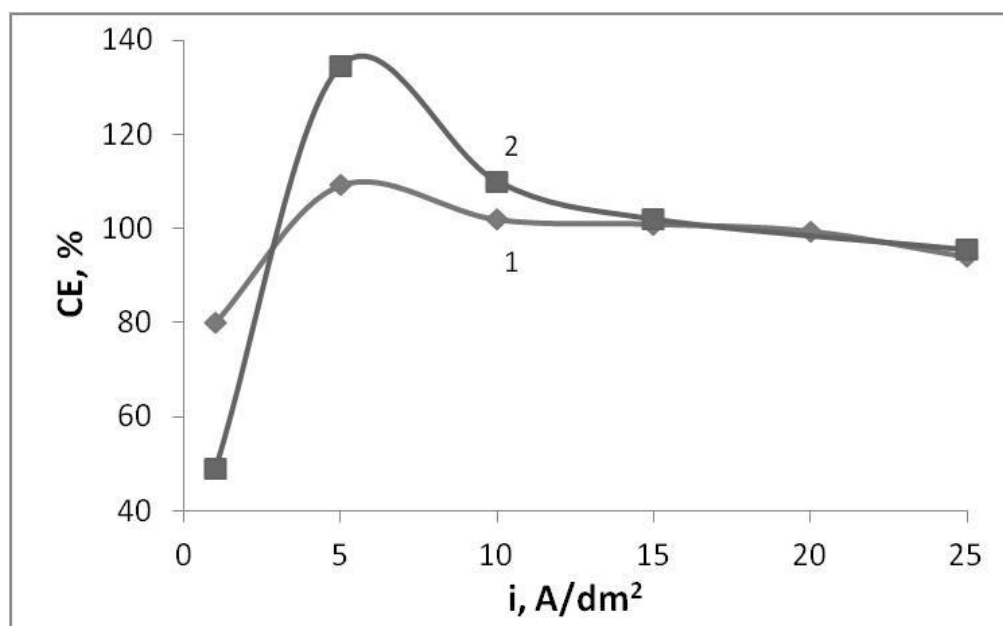
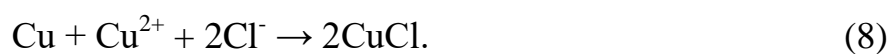


Рисунок 2.4 – Залежності катодного виходу за струмом міді від густини струму; при міжелектродній відстані, мм: 1 – 11; 2 – 22 [20].

При густині струму  $1 A/dm^2$  рисунок 2.3. а, на катоді відбувається осадження не металічної міді, а кристалічних солеподібних продуктів білого кольору із зеленим відтінком, що частково відшаровуються під час електролізу. Отримані залежності  $BC-i$  (рисунок 2.4) мають екстремальний характер, при чому при  $1 A/dm^2$  вихід за струмом варіюється в межах 50 – 80 %. Це, з одного боку, може бути пов'язаним з переважним перетіканням побічних катодних реакції (2 – 5).

Загалом хід залежностей  $BC-i$  в інтервалі густин струму до  $10 A/dm^2$  є схожим до тих, що отримані в концентрованих хлоридних електролітах [21]. Відповідно до цієї ж роботи за густин струму  $0,5-1 A/dm^2$  в хлоридному електроліті  $BC$  є також набагато меншим за 100 % через перебіг корозії мідного катода під струмом. При незначній концентрації вільних хлоридів у розчині цей процес перебігає з утворенням малорозчинного монохлориду міді за реакцією:



Аналогічні процеси можуть відбуватись і в досліджуваному нітратно-хлоридно-сульфатному електроліті.

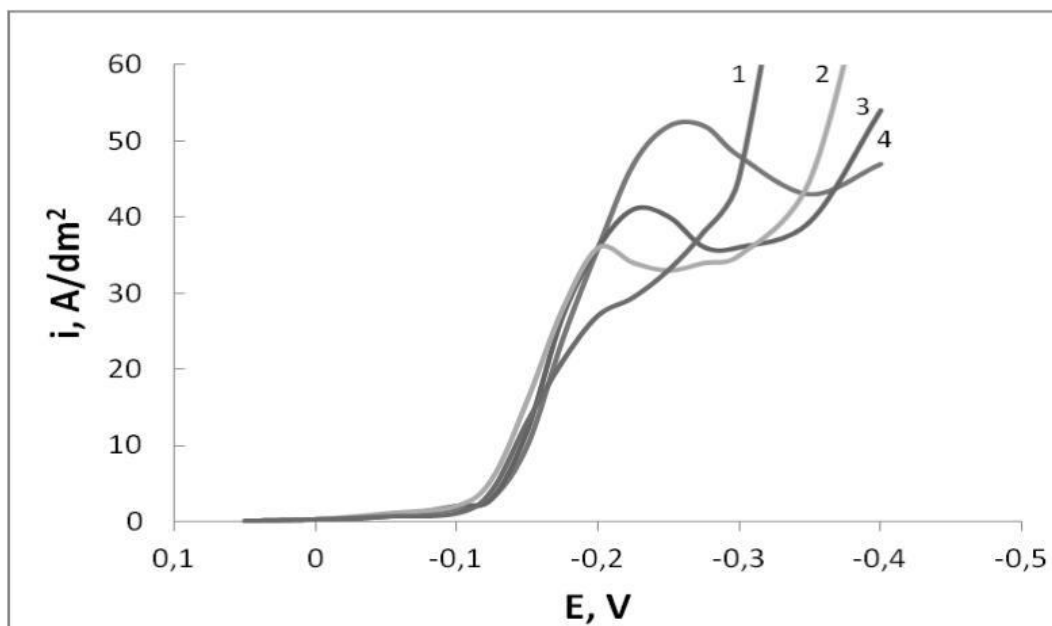
Через підлюговування розчину прикатодного шару за рахунок перебігу процесів (2-5) є можливим також утворення малорозчинних основних солей міді типу  $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ , які і надають осаду зеленуватого відтінку. Рентгенофлюоресцентний аналіз відокремленого солеподібного осаду показав наступний вміст основних компонентів, у мас. %:  $\text{Cu}$  – 49,2;  $\text{Cl}$  – 50,3;  $\text{S}$  – 0,3. Чиста речовина  $\text{CuCl}$  повинна містити 64 мас. %  $\text{Cu}$  та 36 мас. %  $\text{Cl}$ . Відповідно – це підтверджує припущення про те, що при електроекстракції, за густини струму  $1 \text{ A}/\text{дм}^2$ , утворюється не тільки  $\text{CuCl}$ , а й можуть випадати основні солі міді.

При густині струму  $5 \text{ A}/\text{дм}^2$  відбувається зсув катодного потенціалу у бік більш від'ємних значень, що частково елімінує процес корозії міді та утворення  $\text{CuCl}$ . Перерозподіл струму на користь основного процесу осадження міді зменшує підлюговування розчину прикатодного шару, яке також знижується за рахунок зменшення міжелектродної відстані та інтенсифікації перемішування у міжелектродному просторі. При цьому відбувається як електроосадження міді, так і продовжується утворення солеподібних осадів, тому  $BC$  перевищує 100 % (рисунок 2.3, б, е; рисунок 2.4).

Подальше збільшення густини струму ( $0 \dots 25 \text{ A}/\text{дм}^2$ ) призводить до ще більшої інтенсифікації перемішування, що майже повністю елімінує підлюговування прикатодного шару. Крім цього значення катодного потенціалу роблять термодинамічно неможливими перетікання корозії мідного катода за реакцією (8). За таких густин струму  $BC$  наближається до 100 %, а на катоді осаджуються світлі компактні осад міді (рисунок 2.3 в, г, є, ж) [20].

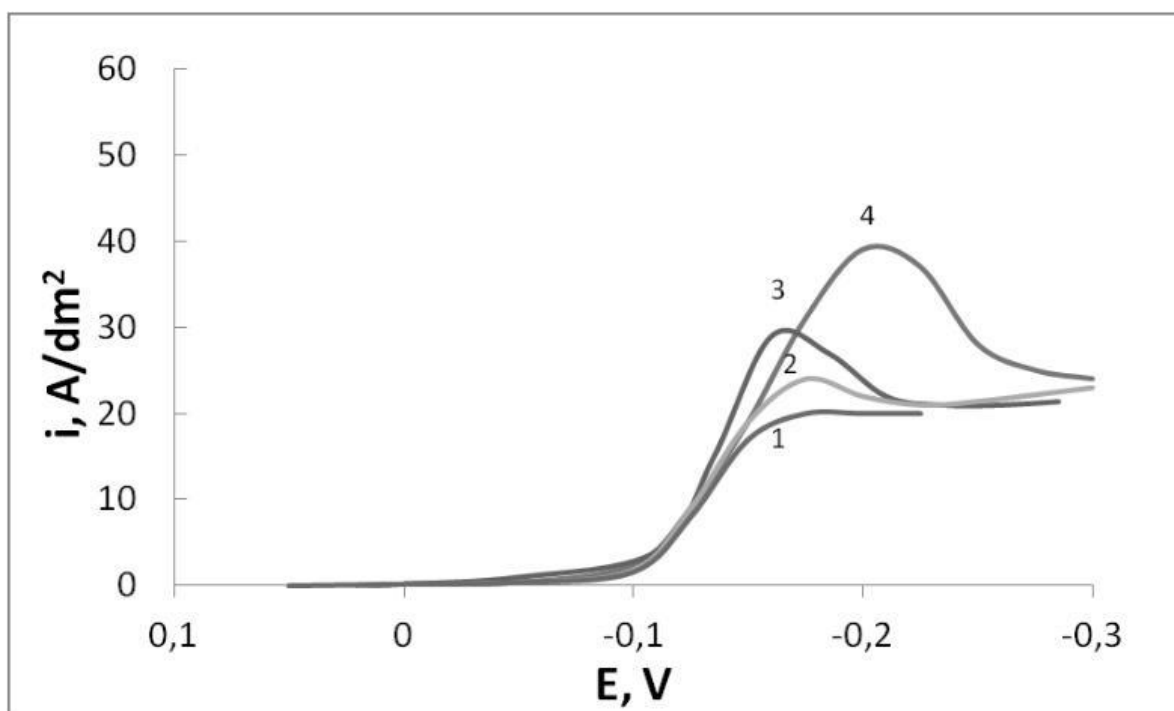
### 2.3.2 Поляризаційні вимірювання

З метою встановлення впливу зміни складу розчину на процес електроосадження міді були проведені потенціодинамічні вольт-амперні вимірювання (рисунок 2.5, 2.6).



Швидкість розгортки, мВ/с: 1 – 2; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 20.

Рисунок 2.5а – Потенціодинамічні поляризаційні криві у вихідному розчині з вмістом іонів міді 2М [20].



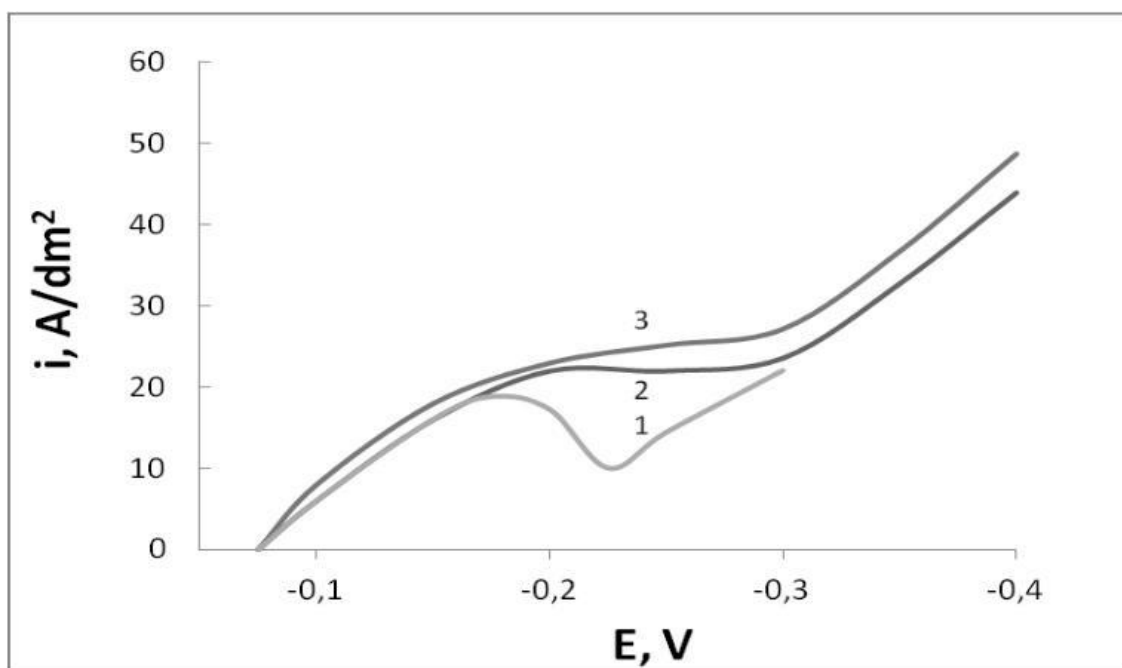
Швидкість розгортки, мВ/с: 1 – 2; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 20.

Рисунок 2.5б – Потенціодинамічні поляризаційні криві у розчині збідненому на 33% за вмістом міді 1,3 М [20].

З потенціодинамічних кривих (рисунок 2.5 *а, б*) видно, що в області малих поляризацій спостерігається перша хвиля із граничним струмом  $\sim 1 \text{ А/дм}^2$ , що може відповідати граничному струму процесу відновлення іонів  $\text{Cu}^{2+}$  до  $\text{Cu}^+$ . Друга хвиля відповідає процесу безпосереднього електроосадження міді. Після граничного струму спостерігається наступна хвиля, що відповідає процесу виділення водню. Після зняття поляризаційних кривих у розчинах з вмістом міді 2М та 1,3 М (вихідний розчин та збіднений на 33 % відповідно) на робочому електроді (катоді) осаджувалась крупнокристалічна губчаста мідь.

Як видно з рисунка 2.6, у збідненому за міддю розчині до 0,26 М величина граничного струму зменшилась у незначній мірі в порівнянні з розчином, що містить 1,3М міді. Це узгоджується з літературними даними про те, що у нітратних електролітах міднення з надлишком вільної нітратної кислоти гранична густина струму більша ніж у розчинах, що майже не містять вільної  $\text{HNO}_3$ . Це пов'язано з інтенсифікацією процесу електровідновлення нітрат іонів у більш кислому розчині [22]. При знятті поляризаційних кривих у виснаженому за міддю розчині в прикатодній області паралельно з осадженням міді спостерігалось утворення біло-зеленого осаду ( $\text{CuCl}$  та основних солей). Це пояснює хід кривої 3 (рисунок 2.6) та може свідчити про часткову пасивацію катода.

Таким чином для вихідного розчину з вмістом іонів міді 2 М (рисунок 2.5) граничний струм становить близько  $30 \text{ А/дм}^2$  (при швидкості розгортки 2 мВ/с, що відповідає стаціонарним умовам). Для розчину з вмістом міді 1,3М граничний струм складає близько  $20 \text{ А/дм}^2$ . Значення мінімуму граничного струму для всіх досліджуваних швидкостей розгортки набувають близьких значень, рисунок 2.5*а,б*. Порівнявши отримані данні (рисунок 2.5, 2.6) можна припустити, що для розчину з вмістом міді 0,26 М значення граничного струму відповідає мінімуму кривої 3, рисунок 2.6, і становить близько  $10 \text{ А/дм}^2$ .



Швидкість розгортки, мВ/с: 1 – 2; 2 – 10; 3 – 20.

Рисунок 2.6 – Потенціодинамічні поляризаційні криві у розчині збідненому на 87% за міддю (вміст міді 0,26 М) [20].

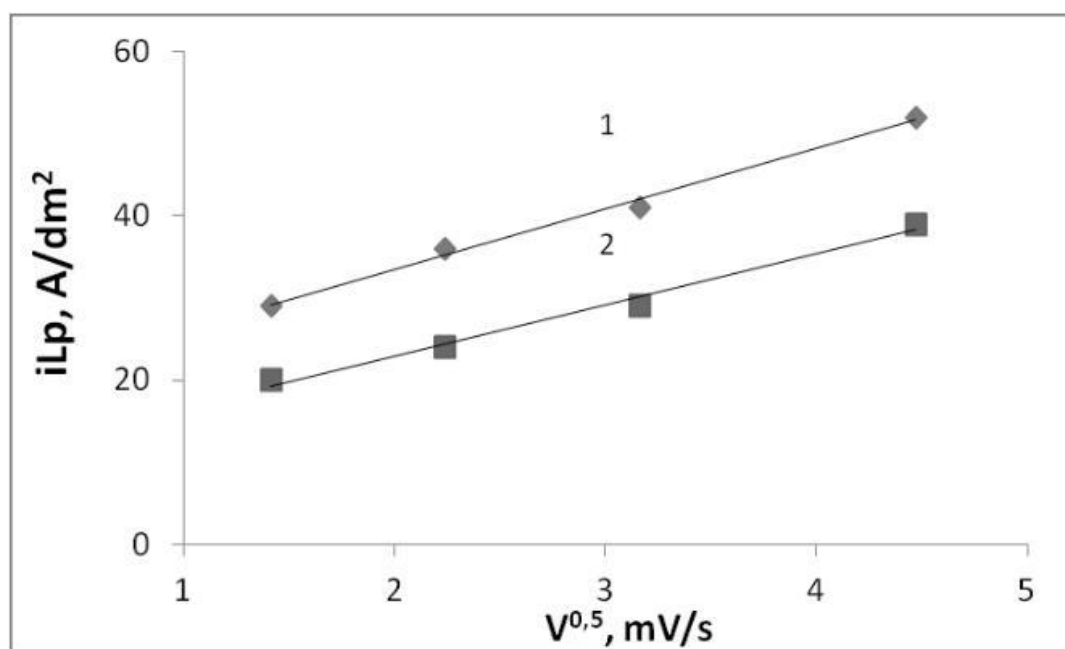


Рисунок 2.7 – Залежність максимуму граничного струму від кореня квадратного швидкості розгортки потенціалу у вихідному розчині з вмістом  $Cu^{2+}$  2М (1) та у розчині збідненому на 33 % за міддю з вмістом іонів міді 1,3М(2) [20].

Залежності максимуму граничного струму ( $i_{Lp}$ ) від кореня квадратного зі швидкості розгортки (рисунок 2.7) є лінійними. Це згідно з [19] свідчить про те, що електроосадження міді із досліджуваних розчинів в діапазоні концентрації іонів міді 2...1,3М відбувається з дифузійними обмеженнями. Відповідно перемішування може бути основним фактором інтенсифікації процесу електроекстракції [20].

### 2.3.3 Електроекстракція міді з регенерацією розчину

На основі встановленого впливу складу розчину на граничну густину струму можна визначити оптимальний струмовий режим процесу електроекстракції, який базується на зменшенні робочої густини струму зі зниженням вмісту міді у розчині [23-25]. При розрахунку струмового режиму слід також врахувати вплив хлорид іонів. Відповідно до літературних даних [26], з нітратних розчинів без спеціальних органічних добавок та за наявності значної кількості хлорид іонів, компактні дрібнокристалічні осадки міді значної товщини отримати не можливо. Мідь з таких розчинів осаджується у вигляді дендритів. Однак в процесі електроосадження дендрити можуть зрощуватись та утворювати монолітну структуру. Це призводитиме до збільшення істинної площі поверхні, що також може бути фактором інтенсифікації процесу електроекстракції.

Враховуючи отримані експериментальні данні було запропоновано здійснювати електроекстракцію міді за струмовим режимом, що наведено на рисунку 2.8а. Для дослідів використовували прямокутну комірку з міжелектродною відстанню 22 мм.

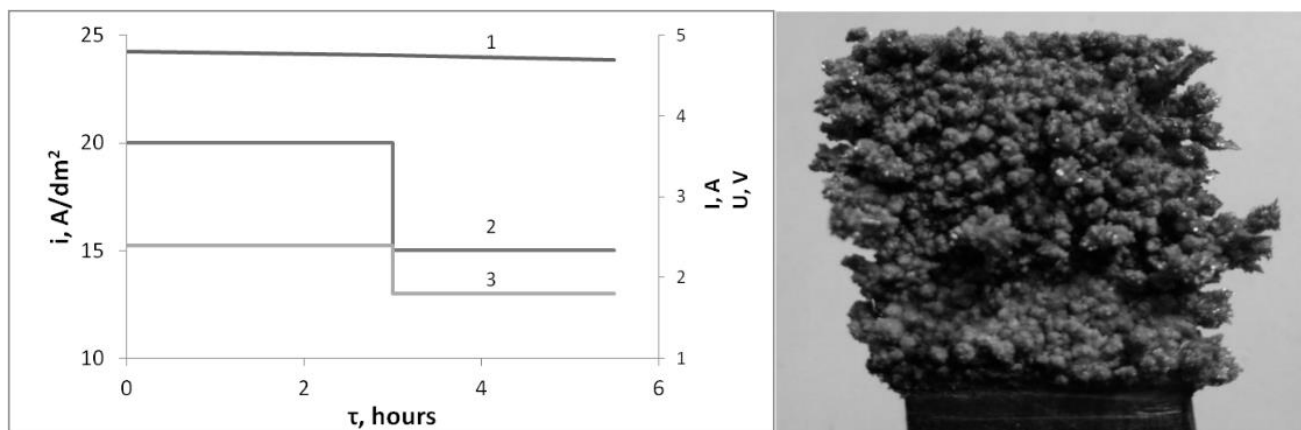


Рисунок 2.8 – Залежності зміни (а) напруги на комірці (1), густини струму (2) та сили струму (3) в часі при електроекстракції; осад електрохімічно осадженої міді(б) [20].

Як і очікувалося, осад міді, що утворився за 5,5 год електролізу мав дендритну структуру, на поверхні осаду у незначній мірі спостерігався білий наліт малорозчинних солей міді (рисунок 2.8 б). Загалом отриманий осад був досить щільним і при знятті з катода повністю не втрачав своєї суцільності. Чистота міді на виступаючих дендритних фрагментах склала 99,9 мас.%, що відповідає металу марки М0. При збідненні розчину від 2 до 0,26 М середній вихід за струмом міді склав близько 80% питомі витрати електроенергії 5,02 кВт·год/кг. Величина питомих витрат електроенергії є порівняною з такими, що досягається для електроекстракції компактної міді з сульфатних розчинів. Однак масова швидкість процесу електроекстракції є у 8 – 10 разів вищою. Додаткове підвищення виходу за струмом міді та зниження питомих витрат електроенергії є можливими за рахунок оптимізації струмового режиму, що викладено у попередніх роботах [13, 19, 20].

## 2.4 Висновки

На основі отриманих даних, можна стверджувати, що мета роботи, вдосконалення процесу електроекстракції міді з кислих нітратовмісних розчинів, була успішно виконана шляхом реалізації процесу в герметичній комірці з протоком електроліту. Це сприяє отриманню задовільного осаду міді на катоді, регенерації розчину та мінімілізує потрапляння шкідливих газів в приміщення лабораторії.

Лабораторна установка в повній мірі виконала свою функцію і продемонструвала можливість реалізації даної ідеї на промисловому рівні.

Наступним кроком є вивчення впливу швидкості пропускання електроліту на вихід за струмом та якість катодного осаду.

### 3. АВТОМАТИЧНИЙ КОНТРОЛЬ І КЕРУВАННЯ ВИРОБНИЦТВОМ

Одним із основних аспектів розвитку гальванічних процесів є процес його автоматизації. Автоматизована лінія забезпечує більш високі показники продуктивності обладнання та має значну кількість переваг:

- мінімізація ручної праці в шкідливих умовах;
- зменшення кількості браку;
- зниження безповоротних втрат дорогоцінних матеріалів;

В основному автоматизації підлягають такі параметри:

- температура;
- рН;
- швидкість подачі електроліту;
- напруга;
- струм.

Таким чином, обладнання гальванічних ванн датчиками та пристроями для контролю та регулювання величин параметрів, зазначених вище, можуть значно покращити якість та швидкість покриття чи продукції, що виробляється.

#### **3.1 Аналіз технологічного процесу електроекстракції міді, як об'єкту автоматизації**

На підставі аналізу особливостей технологічного процесу електроекстракції міді, його апаратного оформлення та норм технологічного режиму необхідно забезпечити такий рівень автоматизації виробництва:

- контроль і сигналізація температури електроліту у комірці;
- контроль і регулювання рівня електроліту в ванні;
- контроль сили струму та напруги на комірці;
- контроль витрати електроліту в трубопроводі;
- контроль і сигналізація рівня електроліту в баку з електроліту;

– контроль і сигналізація рівня електроліту в баку з відпрацьованим електролітом.

Параметри контролю та регулювання виробництва наведено у таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Параметри контролю та керування процесом електроекції міді.

№ п/п	Назва стадії процесу, місце заміру параметру	Назва параметру, що контролюється чи регулюється	Норми технологічного режиму та допустимі відхилення	Вимоги до рівня автоматизації (контроль, регулювання, сигналізація)
1	Електроекстракція міді, замір параметру проводиться в комірці	Температура	18...25	Контроль, сигналізація
2	Електроекстракція міді, замір параметру проводиться в комірці	Рівень	0,2 м	Контроль, регулювання
3	Електроекстракція міді, замір параметру проводиться в комірці	Напруга та сила струму	6...12 А; 8...10В	Контроль
4	Електроекстракція міді, замір параметру проводиться в трубопроводі	Витрата електроліту	0,3 дм <sup>3</sup> /хв	Контроль
5	Електроекстракція міді, замір параметру проводиться в баку з електролітом	Рівень	0,5 м	Контроль, сигналізація
6	Електроекстракція міді, замір параметру проводиться в баку з відпрацьованим електролітом	Рівень	0,5 м	Контроль, сигналізація

### 3.2 Опис розробленої схеми автоматизації

Для контролю і сигналізації температури електроліту розроблено контур 1, що складається з термоперетворювача опору (1-1), автоматичного показувального та реєструвального вторинного приладу (1-2).

Контроль і регулювання рівня електроліту забезпечує контур 2, який включає рівнемір з пневматичним передавальним перетворювачем (2-1), вторинний прилад із станцією керування (2-2), регулятор пневматичний пропорційно-інтегральний (2-3), пневматичний виконавчий механізм (2-4).

Для контролю сили струму на комірці використовується контур 3, який має у своєму складі випрямний агрегат (3-1) і пульт дистанційного керування (3-2).

Контроль витрати розчину забезпечує контур 4, який включає діафрагму камерну (4-1), дифманометр безшкальний з квадратичною функцією перетворення (4-2), прилад вторинний пневматичний показувальний та реєструвальний зі станцією керування (4-3).

Контроль і сигналізацію рівня в баку з електролітом забезпечує контур 5, який складається з рівнеміра з пневматичним передавальним перетворювачем (5-1), прилад пневматичний показувальний зі станцією керування і пристроєм сигналізації (5-2).

Контроль і сигналізацію рівня в баку з відпрацьованим електролітом забезпечує контур 6, який складається з рівнеміра з пневматичним передавальним перетворювачем (6-1), прилад пневматичний показувальний зі станцією керування і пристроєм сигналізації (6-2).

Схема автоматизації наведена в додатку А, специфікація устаткування матеріалів і виробів для процесу електроекстракції міді представлена у додатку Б.

## 4. ЕКОНОМІЧНА ЧАСТИНА

На сьогоднішній день гостро постає питання про активне скорочення відновлювальних ресурсів. Кількість ресурсів, які необоротно використовуються, щороку зростає, тому потреба вторинної переробки дуже актуальна. До таких ресурсів належить і мідь, як цінний кольоровий метал.

Основними джерелами мідьвмісних розчинів, які вимагають регенерації, є виробництво друкованих плат, авіабудівництво та попередня підготовка виробів з міді чи мідних сплавів. На даний момент є дієвий вихід з цієї ситуації, а саме регенерація розчинів за допомогою процесів електроекстракції. Електрохімічна регенерація поєднує два процеси: регенерацію, тобто відновлення травильної здатності розчину і утилізацію з нього стравленої міді. Але не дивлячись на простоту та ефективність методу, виникає серйозний недолік, а саме утворення шкідливих газів у великих кількостях (оксиди азоту,  $Cl_2$ ). Зокрема, цей недолік і обмежує застосування електроекстракції.

*Метою старту є* вдосконалення процесу електроекстракції міді з кислих нітратовмісних розчинів, шляхом розробки герметичної комірки з протоком електроліту.

### 4.1 Загальна характеристика розробки

**Суб'єкт замовлення:** НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського».

**Об'єкт дослідження:** процес електроекстракції міді.

**Місце розробки у інноваційному ланцюжку цінності:** етап розробки.

**Продукт:** листи міді отримані шляхом електроекстракції з кислих нітратовмісних розчинів.

**Плановий обсяг випуску продукції:** 5000 кг/рік.

**Джерела сировини:** електроліти – закуповуються відпрацьовані розчини травлення, освітлення у гальванічних підприємств, серед них: «Меридіан»,

«Діпроверф», «Радар» та інші; катоди – неіржавіюча сталь, виробник «Metall Holding»; аноди – ОРТА, виробник «ПРОМТЕХВОД»; комірka розроблена на базі лабораторії.

**Персонал:** 3 особи: 2 – хіміка-технолога, 1 – менеджер.

**Споживач:** Клас 43.91 – Покрівельні роботи; Клас 25.99 – Виробництво інших готових металевих виробів, н.в.і.у.; Клас 25.93 – Виробництво виробів із дроту, ланцюгів і пружин; Клас 27.32 – Виробництво інших видів електронних і електричних проводів і кабелів.

**Конкурентні переваги:** Основними перевагами нашого виробництва є фактори «екологічність» та «оплата». Головний конкурент по фактору «ціна» та «територіальне знаходження» є Укрпромтехнологія, а фактор «термін виконання» знаходиться в представлених компаній майже на рівні.

**Ринкова ціна продукту:** Проаналізувавши ринок та цінові пропозиції фірм-конкурентів, було обрано ціну за кг листа міді 210 грн.

Таблиця 4.1 – Резюме стартап-проекту.

Показник	Характеристика
Сутність ідеї	Розробка герметичної комірки з протоком електроліту для покращення процесу <u>електроекстракції</u> міді кислих <u>нітратовмісних</u> розчинів
Наявність аналогів або прототипів ідеї	На ринку присутні підприємства зі аналогічною продукцією: <u>Роза Вітрів (Україна)</u> , <u>Укрпромтехнологія (Україна)</u>
Основна потреба, яку реалізує стартап	Виробництво міді, утилізація відпрацьованих розчинів, забезпечення потреб у якісних матеріалах
Класифікація продукту стартапу за міжнародною класифікацією	Клас 6: 060109, 060182, 060227, 060091, 060353, 060110

Продовження таблиці 4.1.

КВЕД, до якого може належати виробництво	24.44 – Виробництво міді; 25.61 – Оброблення металів та нанесення покриття на метали;
Очікувана потужність стартапу	Мале підприємство
За масштабом виробництва	Серійне
За рівнем спеціалізації	Вузькопрофільне
За ресурсами, що споживатимуться	Матеріаломістке, капіталомістке
За чисельністю персоналу	Мале
Органи управління при реалізації стартапу	Національні
Бажане географічне розташування -потужностей стартапу; -офісу стартапу; -збутової мережі; -постачальників комплектуючих	Київ Київ Україна Україна
Місце ідеї у ланцюжку цінностей інноваційного процесу	Розробка
Гранична корисність ідеї стартапу	Забезпечення споживача якісними мідними листами, які виготовлені зі збереженням екології та застосуванням вторинної переробки відходів, швидкість збільшена у 8–10 разів порівняно зі звичайним методом.
Бізнес-модель стартапу	B2B
Конкуренти вітчизняні (ціна, на якому етапі реалізації знаходяться, основні конкурентні переваги, фактори успіху)	190 – 280 грн/кг, таблиця «Визначення ключових факторів успіху бізнес-плану»

## Продовження таблиці 4.1.

Ключові фактори успіху стартапу	За екологічним підходом до виробництва міді конкурентів немає. За рахунок «зеленого» виробництва можливий початковий ріст та розвиток.
Споживачі на етапі розвитку та на етапі зрілості	Клас 43.91 – Покрівельні роботи; Клас 25.99 – Виробництво інших готових металевих виробів, н.в.і.у.; Клас 25.93 – Виробництво виробів із дроту, ланцюгів і пружин; Клас 27.32 – Виробництво інших видів електронних і електричних проводів і кабелів;
Планова кількість продукту розробки для першого етапу реалізації	50 кг міді
Мінімальна кількість виробництва за методом точки безбитковості	5000 кг/рік
Конкурентна ціна на продукт стартапу	210 грн/кг
Плановий рівень рентабельності при реалізації продукту	25%
Капіталовкладення в проект	775 900
Період повернення капіталовкладень у проект	2,8 роки
Джерела фінансування	Внутрішні
Основні компоненти продукції стартапу (їх доля у готовому товарі, ступінь готовності компонентів у наявному виробництві)	Мідь – 99,96% чистота; У виробництві метал знаходиться у розчині (електроліті) у складі розчинених солей нітратної, сульфатної та хлоридної кислот.

Продовження таблиці 4.1.

Потенційні постачальники складових компонентів розробки (виділити вітчизняних і закордонних, плановий обсяг замовлень, наявна потужність постачальника)	Електроліти – 20 л, постачальник «Меридіан», «Діпроверф», «Радар» та інші; Катооди – 2, виробник «Metall Holding»; Аноди – 4, виробник «ПРОМТЕХВОД»; Комірка – розроблена та сконструйована на базі лабораторії; Джерело струму – 1, виробник «ElizLabs»
Планове місце реалізації результату розробки (місце, планова доля реалізації продукту через це місце)	Територія України
Методи просування результатів розробки на ринок	Реклама в соціальних мережах (Instagram, Facebook і т.п.)

## 4.2 Аналіз зовнішнього та внутрішнього середовища підприємства

### 4.2.1 Загрози та можливості підприємства

Для уникнення проблем під час реалізації товару, досліджуємо можливості підприємства та загрози.

Таблиця 4.2 – Загрози та можливості підприємства

Зацікавлена сторона	Вплив на реалізацію проекту	Цікавість до проекту	Коефіцієнт впливу на проект	Загрози	Можливості
1	2	3	4	5	6
Суб'єкти внутрішнього середовища					

Продовження таблиці 4.2.

1	2	3	4	5	6
<b>Виробник:</b>				1. Відсутність попиту на товар в зв'язку з великою кількістю конкурентів;	1. Пошук оптових покупців; 2. Укладення договорів зі споживачами;
Мідні листи	1	0	1		
<b>Постачальник:</b>				1. Підвищення цін;	1. Вдосконалення кінцевого продукту;
Розчинів	1	0,8	0,8		
Катодів	1	0,3	0,5		
Анодів	1	0,3	0,5		
Джерела струму	1	0,3	0,5		
<b>Споживачі:</b>				1. Відсутність потреби;	1. Збільшення обсягу виробництва;
Листи мідні	0,3	1	0,5		
<b>Посередники:</b>				1. Недоцільні витрати на початку запуску проекту;	1. Спрощення процесу реалізації;
Дистриб'ютори	0,6	1	0,8		
Маркетологи	0,4	0,1	0,2		
<b>Зовнішнє середовище</b>					
<b>Політичні структури:</b>				1. Політична нестабільність; 2. Відсутність політичного курсу на підтримку малого бізнесу;	
Політики власники	0,8	0,6	0,6		
<b>Суб'єкти економічного середовища:</b>				1. Підвищення податків; 2. Створення «нездорової» конкуренції;	1. Чесна та сумлінна співпраця; 2. Можливість ведення прозорого бізнесу;
Підприємства	1	1	1		
Податкові	0,2	1	0,2		
<b>Власники географічних об'єктів :</b>					1. Більший попит на продукцію у містах, що розвивають інфраструктуру; 2. Збільшення зони доставки товару.
Київ	1	1	1		
Територія Україна	1	0,9	0,9		
Інші країни	1	0,6	0,6		

Продовження таблиці 4.2.

1	2	3	4	5	6
<b>Суб'єкти демографії:</b>				1. Зниження кількості потенціальних клієнтів;	1. Збільшення попиту за рахунок розвиваючого населення; 2. Розвиток інфраструктури;
Бідне населення	0	0	0		
Збідніле населення	0,05	0,1	0,05		
Середній клас	0,6	0,4	0,5		
Багатії	0,8	0,6	0,7		
Місто	1	1	1		
Село	0,7	0,7	0,7		
<b>Суб'єкти культурного середовища:</b>					1. Задоволення потреб населення;
Еліта	0,9	0,6	0,8		
Середній клас	0,6	0,5	0,5		
Всі інші	0,1	0,1	0		
<b>Суб'єкти НТП:</b>				1. Невідповідність «останнім» технологіям;	1. Розвиток та покращення виробництва;
ПЗ	1	0,8	0,8		

#### 4.3. Визначення ключових факторів успіху проекту методом Шонфільда

Необхідно сформулювати перелік критеріїв. За даними характеристиками буде проведена оцінка підприємств. Вагомість кожної характеристики оцінюємо в межах від 0 до 1. Обираємо потенційні конкурентні підприємства з подібними послугами, які є в регіоні. Складаємо таблицю порівняння конкурентів.

Таблиця 4.3 - Визначення ключових факторів успіху бізнес-плану методом Шонфільда для споживачів.

Критерій	Коефіцієнт вагомості критерію	Оцінка критеріїв			
		Наше виробництво	Роза Вітрів	Укрпром-технологія	Бона
1	2	3	4	5	6
Ціна, грн	0,15	4	4	5	4
Відстань від основних шляхопроводів, км	0,1	4	3	5	4

Чистота, %	0,15	5	5	4	4
------------	------	---	---	---	---

Продовження таблиці 4.3.

1	2	3	4	5	6
Термін виконання, дні	0,25	4	4	4	3
Екологічність (стоки), г/м <sup>3</sup>	0,35	5	4	3	4

З урахуванням коефіцієнту вагомості критеріїв визначаємо загальну оцінку кожного підприємства в балах.

Таблиця 4.4 – Бальна оцінка, з боку споживачів, кожної характеристики для нашої продукції і конкурентів.

Критерій	Бал			
	Наше виробництво	Роза Вітрів	Укрпром-технологія	Бона
Ціна, грн	$4 \cdot 0,15 = 0,6$	$4 \cdot 0,15 = 0,6$	$5 \cdot 0,15 = 0,75$	$4 \cdot 0,15 = 0,6$
Відстань від основних шляхопроводів, км	$4 \cdot 0,1 = 0,4$	$3 \cdot 0,1 = 0,3$	$5 \cdot 0,1 = 0,5$	$4 \cdot 0,1 = 0,4$
Чистота, %	$5 \cdot 0,15 = 0,75$	$5 \cdot 0,15 = 0,75$	$4 \cdot 0,15 = 0,6$	$4 \cdot 0,15 = 0,6$
Термін виконання, дні	$4 \cdot 0,25 = 1$	$4 \cdot 0,25 = 1$	$4 \cdot 0,25 = 1$	$3 \cdot 0,25 = 0,75$
Екологічність (стоки), г/м <sup>3</sup>	$5 \cdot 0,35 = 1,75$	$4 \cdot 0,35 = 1,4$	$3 \cdot 0,35 = 1,05$	$4 \cdot 0,35 = 1,4$
Загалом	4,5	4,05	3,9	3,75

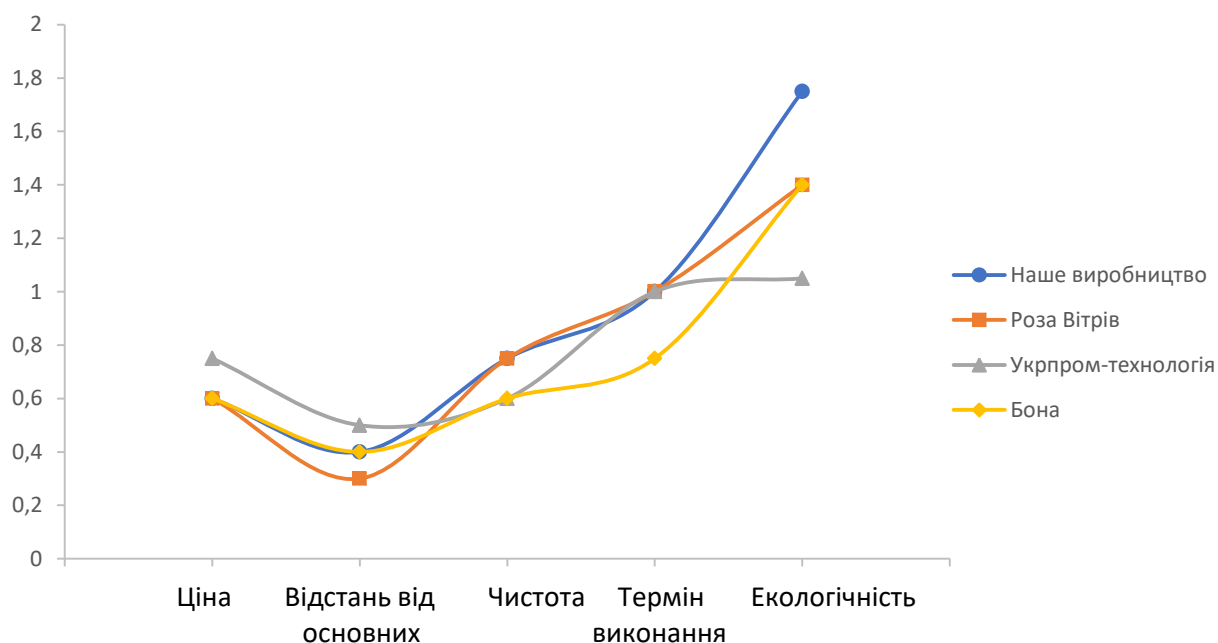


Рисунок 4.1 – Бальна оцінка, з боку споживачів, кожної характеристики для нашої продукції і конкурентів.

Основними перевагами нашого виробництва є фактор «екологічність». Головний конкурент по фактору «ціна» та «відстань від основних шляхопроводів» є Укрпромтехнологія, а за факторами «термін виконання» та «чистота» розділяємо найвищу позицію з Розою Вітрів.

Таким чином, ми повинні прикласти максимум зусиль, щоб залишитися лідерами в даних характеристиках, та, якщо це можливо, покращити фактори: «термін виконання» та «ціна».

#### 4.4. Визначення потенційних споживачів

Таблиця 4.5 – Основні групи потенційних споживачів і їх потреби.

Категорія клієнтів	Потреби, які споживач задовольняє за допомогою Вашого продукту
1. Будівельні компанії	Споживач отримує якісні, високої чистоти листи міді. Вони мають стійкість до агресивних атмосферних явищ, не схильні до корозії, добре проводять тепло, електрику.
2. Підприємства, що виробляють деталі для сантехніки;	
3. Підприємства, що займаються виробництвом дротів, електричних схем;	

Таблиця 4.6 – Паспорт клієнта.

Критерій	Опис
1	2
Форма власності	Не важлива

КВЕД	Клас 43.91 – Покрівельні роботи; Клас 25.99 – Виробництво інших готових металевих виробів, н.в.і.у.; Клас 25.93 – Виробництво виробів із дроту, ланцюгів і пружин; Клас 27.32 – Виробництво інших видів електронних і електричних проводів і кабелів
За рівнем спеціалізації	Багатопрофільні
За чисельністю, потужністю	Малі, середні

Продовження таблиці 4.6

1	2
За сферою діяльності	Державні, комерційні
Юридична/фізична особа	Юридична особа
За ресурсами, що споживаються	Матеріаломісткі
За роботою протягом року	Поза сезонні
За організацією виробничих процесів	Безперервні або періодичні
За динамікою росту регіону: - Регіон - Чисельність населення - Динаміка росту регіону - Структура регіону	Без різниці >50 000 чоловік Швидка Міста з розвиненою інфраструктурою

#### 4.5 Розрахунок ціни інноваційної пропозиції на ринку

Цінова політика – це комплекс заходів щодо визначення цін, цінової стратегії і тактики, умов оплати, варіювання цінами залежно від позиції на ринку, стратегічних і тактичних цілей фірми.

Проведемо розрахунки ціни інноваційної пропозиції на ринку за різними методами.

Таблиця 4.7 – Вартість основних фондів стартапу.

Комплектація пристрою	Ціна, грн/од (дм <sup>3</sup> )	Загальна кількість, шт	Загальна вартість,
-----------------------	---------------------------------	------------------------	--------------------

			<b>грн</b>
Електроліт	50	50	2 500
Катод	400	2	800
Анод	1 600	2	3 200
Джерело струму	10 000	1	10 000
Нематеріальні активи	500	10	5 000
<b>Загальна вартість</b>			<b>21 500</b>

Амортизація основних фондів:

- Амортизація нематеріальних активів - термін експлуатації 10 років;  

$$A_{\text{нематеріальнихакт.}} = \text{ОФ}/T_{\text{експ}} = 5\,000/10 = 500 \text{ грн/рік};$$
- Амортизація приладів, інвентарю - термін експлуатації 5 роки, тому:  

$$A_{\text{приладів, інвентарю}} = \text{ОФ}/T_{\text{експ}} = (2500+800+10000+3200)/5 = 3\,300 \text{ грн/рік}.$$

Сумарні амортизаційні відрахування становлять:

$$A = A_{\text{приладів, інвентарю}} + A_{\text{нематеріальнихакт.}} = 3\,800 \text{ грн/рік}.$$

В таблиці 4.8 наведені заробітні плати працівників для розрахунку ФОП.

Таблиця 4.8 – Заробітні плати працівників.

<b>Посада</b>	<b>Чисельність</b>	<b>Зарплата одиничного працівника, грн./міс.</b>	<b>Зарплата одиничного працівника, грн./рік</b>
Хімік-технолог	2	17 000	204 000
Менеджер	1	10 000	112 000
<b>Всього з урахуванням чисельності</b>			<b>520 000</b>
<b>ФОП, грн./рік</b>			<b>634 400</b>

Таблиця 4.9 – Вартість оборотних засобів.

<b>Обз</b>	<b>Загальна вартість, грн/рік</b>
------------	---------------------------------------

Проведення маркетингових досліджень та рекламна компанія	5 000
ФОП	<b>634 400</b>
<b>Об.З</b>	<b>639 400</b>

Витрати на майбутню НДР (науково-дослідну роботу) приймемо рівними 10% від собівартості виробництва, тоді:

$$НДР = 0,1 \cdot (A + Об.З) = 0,1 \cdot (3\,800 + 639\,400) = 64\,320 \text{ грн/рік}$$

Витрати на відшкодування університету вартості наукової розробки складатимуть 10 % від собівартості виробництва, тоді:

$$ВУ = 0,1 \cdot (A + Об.З) = 0,1 \cdot (3\,800 + 639\,400) = 64\,320 \text{ грн}$$

Отже, собівартість проекту складає:

$$C = A + Об.З + НДР + ВУ = 3\,800 + 639\,400 + 64\,320 + 64\,320 = 771\,840 \text{ грн/рік.}$$

- Капіталовкладення:

$$K = ОФ + ОбЗ + K_1 = 21\,500 + 639\,400 + 115\,000 = 775\,900 \text{ грн,}$$

де  $K_1$  – враховує витрати на попередніх етапах розробки проекту.

- Собівартість одиниці продукції:

$$C_{од} = \frac{C}{B} = \frac{771\,840}{5000} = 154,4 \frac{\text{грн.}}{\text{кг}}$$

Розраховуємо ціну інноваційної пропозиції на ринку наступними методами:

- **Витратний** – ціна нового товару складається з суми собівартості товару й певного відсотку від собівартості:

$$Ц = C + \%C, \text{ де } \%C = П = 10\%$$

$$Ц = 771\,840 + 0,1 \cdot 771\,840 = 849\,024 \text{ грн}$$

Тоді ціна 1 кг:

$$Ц_{кг} = 849\,024 / 5\,000 = 169,8 \text{ грн/кг}$$

- **Агрегатний** – ціна нового товару розраховується як сума складових частин:

$$Ц_{кг} = A + Ц_{реклами} + ФОП = (3800 + 5\,000 + 634\,400) / 5\,000 = 128,6 \text{ грн/кг}$$

- На підставі *точки безбитковості* ( $\Pi = 0$ ):

$$C_{кг} = C/5000 = 771\,840/5000 = 154,4 \text{ грн/кг};$$

Вибір ціни на основі рівня поточних цін орієнтує діяльність фірм щодо ціноутворення передусім не на власні витрати, а на ситуацію на ринку, а саме на цінову політику фірм-конкурентів. Проаналізувавши ринок та цінову політику фірм-конкурентів було обрано ціну за кг мідного листа 210 грн.

- Прибуток:

$$\Pi = (C - C_{од}) \cdot B = (210 - 154,4) \cdot 5000 = 278\,000 \text{ грн.}$$

- Рентабельність виробництва:

$$P = \frac{\Pi}{C} \cdot 100 = \frac{278\,000}{771\,840} \cdot 100 = 36 \%$$

- Період повернення капіталовкладень:

$$T_{пов} = \frac{K}{\Pi} = \frac{775\,900}{278\,000} = 2,8 \text{ років}$$

- Економічна ефективність:

$$E = \frac{\Pi}{K} = \frac{1362720}{6581819,736} = 0,36$$

- Фондовіддача:

$$\Phi B = \frac{C \cdot B}{O\Phi} = \frac{210 \cdot 5000}{21500} = 48,84 \frac{\text{грн}}{\text{грн}}$$

- Фондоємність:

$$\Phi \epsilon = \frac{1}{\Phi B} = \frac{1}{48,84} = 0,02 \frac{\text{грн}}{\text{грн}}$$

Таблиця 4.10 – Техніко-економічні показники проекту.

Показники	Одиниця виміру	Значення
1	2	3
1.Річний обсяг реалізації ідеї, технології, методики	кг	5000
2.Середньорічна чисельність		

персоналу за списком	осіб	3
3.Капіталовкладення у проект :		
- всього	Грн	775 900
- на одиницю продукції	Грн/кг	155,1
4.Повна собівартість:		
- всього	Грн	771 840
- на одиницю продукції	Грн/кг	154,4

Продовження таблиці 4.10.

1	2	3
5. Рентабельність	%	36
6.Період повернення капіталовкладень	років	2,8
7.Фондовіддача виробничих фондів	Грн/грн	48,84
8.Фондоємкість	Грн/грн	0,02
9.Коефіцієнт економічної ефективності		0,36

#### 4.6. Оптимальна технологія продажу

Оптимальна технологія продажу – це продаж розробки стартапу.

Концепція бізнес-моделі проекту – B2B.

#### 4.7 Карта бізнес-процесів реалізації проекту

Таблиця 4.11 – Карта бізнес-процесів реалізації проекту.

Стадія реалізації стартап проекту	Бізнес процеси	Характеристики		
		Задіяні ресурси	Орієнтовна тривалість процесу	Верхня межа фінансу

				<b>ВАННЯ</b>
1	2	3	4	5
<b>Розробка ідеї стартапу</b>	Генерування ідеї	мозковий штурм	5 днів	0
	Створення команди		3 дні	0
	Дослідження ринку		5 днів	0
	Класифікація стартапу		1 год	0
	Аналіз загроз та можливостей		2 дні	0

Продовження таблиці 4.11.

<b>Розробка ідеї стартапу</b>	Розробка варіантів розвитку	мозковий штурм	5 днів	0
	Класифікація потенційних споживачів		1 день	0
	Аналіз джерел фінансування		5 днів	0
	Визначання оптимальної технології продажу		3 дні	0
	Систематизація даних		10 днів	0
	Розробка технічного завдання		10 днів	0
<b>Реалізація ідеї</b>	Пошук інвесторів	Мізки +інтернет	1 міс	0
	Пошук сировини і матеріалів	Мізки +інтернет	10 днів	0
	Закупівля сировини і	Фінанси	14 днів	16 500

	матеріалів			
	Напрацювання технології та створення дослідних зразків	Персонал, електроенергія, обладнання, сировина	1 міс.	15 000
	Запуск технологічної лінії	Персонал	10 днів	7 500

Продовження таблиці 4.11.

<b>Реалізація ідеї</b>	Виправлення недоліків та коригування технології	НДР	14 днів	64 320
	Контроль якості	Незалежна лабораторія	2 дні	5 000
<b>Впровадження виробництва</b>	Реклама	Рекламне агентство	30 днів	30 000
	Пошук клієнтів	Персонал	30 днів	0
<b>Масова реалізація</b>	Налагодження серійного виробництва	Персонал	30 днів	30 000
<b>Закриття (продаж) проекту</b>	Продаж проекту	Менеджер	15 днів	5 000

Таблиця 4.12 – Системний аналіз бізнес-процесів стартапу.

Функції	Елементи
---------	----------

	Менеджер	Хімік-технолог 1	Хімік-технолог 2
1	2	3	4
Дослідження ринку	+		
Класифікація потенційних споживачів	+		
Аналіз джерел фінансування	+		
Розробка технічного завдання		+	+
Розробка комірки		+	
Пошук інвесторів	+		
Пошук сировини і матеріалів			+
Закупівля обладнання, сировини і матеріалів			+

Продовження таблиці 4.12.

1	2	3	4
Напрацювання технології		+	
Виправлення недоліків та коригування технології		+	
Контроль якості			+
Реклама	+		
Пошук клієнтів	+		
Продаж проекту	+		

#### 4.8 Оцінка ризиків та страхування розробки

Ризик – поєднання ймовірності та наслідків настання несприятливих подій.

Таблиця 4.13 – Оцінка ризиків та заходи страхування

Бізнес-процес	Ризики	Ймовірність настання ризику	Вплив ризику на дохід	Коефіцієнт впливу на проект	Заходи страхування
1	2	3	4	5	6
1. Розробка ідеї стартапу	Поверхневий аналіз проблеми	0,2	0,5 Наростаючі проблеми з кожним етапом	0,1	Залучення незалежних спеціалістів для перевірки

	Неправильно обрана група потенційних споживачів	0,1	0,6 Низька швидкість реалізації продукції, простої обладнання	0,06	Проведення опитувань та консультацій з відповідними спеціалістами
2. Реалізація ідеї	Помилки при розробці технології, комірки	0,05	0,5 Значні втрати ресурсів	0,025	Більш ретельний аналіз схем та процесів
3. Впровадження у виробництво	Невкладання в зазначені терміни розвитку	0,1	0,5 Втрата часу, можлива втрата прибутку	0,05	Послідовна, сумлінна праця, кваліфіковані кадри

Продовження таблиці 4.13.

1	2	3	4	5	6
3. Впровадження у виробництво	Перебої в роботі комірки	0,05	0,2 Додаткові витрати ресурсів	0,01	Найм кваліфікованих кадрів, закупівля якісних деталей
4. Масова реалізація	Недостатній обсяг виробництва в порівнянні з попитом на продукцію	0,05	0,2 Втрата клієнтів, знос обладнання раніше терміну	0,01	Купівля додаткового обладнання
	Відсутність клієнтів	0,05	0,5 Втрата часу, сировини, зайві матеріальні витрати	0,025	Збільшення об'єму реклами, залучення відповідних спеціалістів
5. Закриття або продаж проекту	Невиконання плану доходності, як наслідок банкрутство	0,1	1,0 Можливі борги, втрата виробництва	0,1	Активний розвиток, продаж проекту на піку

Загальний коефіцієнт ризиків склав 0,38.

## 5. ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ

Згідно наукової частини дипломного проекту при проведенні процесу електроекстракції міді застосовуються шкідливі, пожежонебезпечні речовини і матеріали. В лабораторії проводиться робота з електрообладнанням та скляним посудом.

Робота виконана з урахуванням всіх вимог з охорони праці.

Проаналізувавши наявність шкідливих і небезпечних факторів в лабораторії, розроблено заходи щодо оптимізації умов праці та пожежної безпеки.

### 5.1 Охорона праці

#### 5.1.1 Виявлення та аналіз шкідливих небезпечних факторів в лабораторії.

##### Заходи з охорони праці

##### 5.1.1.1 Повітря робочої зони

Згідно ДСН 3.3.6.042-99, роботи, що виконуються у лабораторії, відносяться до категорії легкої важкості Іб. Для даних категорій робіт, у таблиці 5.1 наведені прийняті проектом значення параметрів мікроклімату приміщення для двох періодів року [27].

Таблиця 5.1 – Оптимальні та допустимі норми мікроклімату в приміщеннях.

Період року	Категорія	Температура, °С			Відносна вологість, %		Швидкість руху, м/с	
		Оптимальна	Фактична		Оптимальна	Допустима	Оптимальна	Допустима
			Нижня межа	Верхня межа				
Холодний	Іб	19–21	15–17	23–25	40–60	75	0,2	<0,4
Теплий	Іб	22–24	18–20	25–27	40–60	70	0,2	0,2–0,5



Продовження таблиці 5.2.

Лабораторія	
Соли міді	Хлор(газ)
Загально-токсичні, викликають зміни в реактивній здатності організму	Викликає токсично-хімічне запалення, некроз тканин, нежить, кашель, пошкодження очей.
0,5	5
П	П
Рукавички гумові	Захист шкіри і тіла: спецодег K50 за ГОСТ 12.4.103 із кислотостійкої тканини. Захист рук: рукавиці «КР». Захист органів дихання: промислові фільтруючі протигази марки В. Захист очей: захисні окуляри типу Г за ГОСТ 12.4.013 або маска
-	Вивести на свіже повітря, велика кількість питної води, звільнити від стислого одягу, спокій.
-	Міш'яковиста кислота відновлює до хлоридної кислоти, концентрацію якої визначають титруванням з $\text{AgNO}_3$ .

Для підтримки оптимальних умов в лабораторії в холодний період передбачено центральну систему опалення, згідно СНиП 2.04.05-91 [29], однотрубна з нижнім підведенням. Вхід в лабораторію обладнаний повітряними тепловими завісами з метою запобігання проникнення в приміщення холодного повітря через отвори дверей.

Відповідно до СНиП 2.04.05-91, в лабораторії передбачається природна і механічна вентиляція. Влітку відкривають нижній ряд вікон [29]. Для відведення шкідливих виділень від місць їх утворення застосовуються системи загальнообмінної вентиляції і місцевої витяжки.

### 5.1.1.2. Лабораторне освітлення

Згідно ДБН В.2.5-28:2018, в даній лабораторії вид виконуваних робіт відповідає IVa розряду [30]. У приміщенні застосовується природне, штучне, суміщене освітлення. У світильниках місцевого освітлення використовуються люмінесцентні лампи типу ЛБ у пилозахисному виконанні.

Для виміру і контролю освітленості в приміщеннях використовують люксметри Ю-117 з періодичністю 1 раз на рік і після ремонту освітлювальних установок і ламп.

Таблиця 5.3 – Норми освітлення приміщень.

Характеристика зорової роботи	Найменший розмір розпізнаваного об'єкту, мм	Розряд зорової роботи	Штучне освітлення		Природне освітлення		Суміщене освітлення			
			Освітленість, лк		КЕО %					
			При комбінованому освітленні	При загальному освітленні	При верхньому або комбінованому освітленні	При бічному освітленні	При верхньому або комбінованому освітленні	При бічному освітленні		
Середньої точності	0,5 – 1,0	IVa	750 – 300	300–150	4	1,5	2,4	0,9		

### 5.1.1.3 Захист від виробничого шуму та вібрації

Основними джерелами шуму в лабораторії є: витяжні шафи, генератори постійного струму і випрямлячі змінного струму та інше устаткування лабораторії. Рівень шуму в лабораторії залежить від одночасної роботи всіх видів устаткування і, за даними вимірювання, що були здійснені за допомогою шумоміра ВШВ-003 (рівень звукового тиску) та частотного аналізатора (частотний склад (спектр) шуму), складає 50 – 60 дБА. Це відповідає вимогам, адже допустиме значення, згідно ДСН 3.3.6.037-99 [31], не повинно перевищувати

80 дБА при 8-годинному перебуванні. Відтак, розробляти додаткові заходи боротьби з шумом немає потреби.

#### 5.1.1.4 Електробезпека

Приміщення лабораторії відносяться до класу особливо небезпечних за ступенем ураження людини електричним струмом, згідно ДСТУ 7237:2011.

Це пояснюється наступними чинниками:

- наявність струмопровідних з'єднань;
- висока хімічна активність середовища;
- можливість одночасного дотику людини до металоконструкції,

технологічних апаратів, сполучених із землею і зі струмопровідними частинами електроустаткування [32].

Живлення е/обладнання відбувається від трифазної трьохпровідної мережі змінного струму напругою 220 В з глухозаземленою нейтраллю. Електричне устаткування вкрите ізолюючими кожухами.

Найчастіше зустрічаються два випадки замикання ланцюга струму через тіло людини: коли вона дотикається одночасно двох провідників (двофазне) і коли він дотикається тільки одного провідника (однофазне).

Як свідчить статистика, однофазний дотик зустрічається набагато частіше, ніж двофазний. Такий дотик менш небезпечний, тому що до тіла людини прикладається лінійна напруга.

Струм, який проходить через людину в цьому випадку, складе:

$$I_{\text{л}} = \frac{U_{\text{ф}} \cdot 10^3}{R_{\text{л}} + R_0},$$

де  $U_{\text{ф}}$  – фазна напруга, В;  $R_{\text{л}}$  – опір тіла людини, Ом;  $R_0$  – опір нейтралі заземлення, Ом.

$$I_{\text{л}} = \frac{220 \cdot 10^3}{3000 + 4} = 73,24 \text{ мА}$$

При цьому напруга дотику складе:

$$U_{\text{дот}} = I_{\text{л}} \cdot R_{\text{л}} = 0,073 \cdot 3000 = 219 \text{ В}$$

Порівнюючи розраховані значення струмів з гранично допустимими, згідно ГОСТ 12.1.038-82 [33], можна зробити висновок, що при порушенні вимог ПУЕ в цеху можливі електротравми з тяжкими наслідками.

Для захисту людей від ураження електричним струмом прийнято низку заходів:

- захисне відключення електроустановок;
- захисні засоби для виробничого персоналу;
- подвійна ізоляція струмопровідних частин.

## 5.2 Безпека в надзвичайних ситуаціях

### 5.2.1 Атестація робочого місця

Карта умов праці на робочому місці

Підприємство: КПП ім. Ігоря Сікорського, кафедра ТЕХВ;

Лабораторія: № 158;

Відповідальний за заповнення карти: Більченко Олександр Юрійович;

Дата заповнення: 04.12.2020.

Таблиця 5.4 – Карта умов праці на робочому місці експериментатора.

№	Фактори виробничого середовища	Норми ГДР; ГДК	Фактичне значення	Ступінь шкідливості фактору X, балів	Тривалість за зміну, Т	Шкідливість фактична ( $X_{\text{фак}}$ ), балів
1	2	3	4	5	6	7
1	Шкідливі хімічні речовини, мг/м <sup>3</sup> HCl H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> CuSO <sub>4</sub>	5 1 5 0,5	Експрес оцінка	1	0,5	0,5

Продовження таблиці 5.4.

2	Шум, дБА	80	60	1	0,4	0,4
3	Мікроклімат у приміщенні: Температура повітря, °С	19-21	20	-	1	-
	Швидкість руху повітря, м/с	<0,4	0,2	-	0,3	-
	Відносна вологість повітря, %	40-60	55	-	1	-
5	Напруженість праці: увага(% часу зміни)	51-75	60	-	1	-
6	Освітленість в приміщенні, лк	300	300	-	0,25	-

Сума значень факторів виробничого середовища, ( $\sum X_{факт}$ ) – 0,9 балів.

Розмір доплати до тарифної сітки – 6 %. Отже, робоче місце підлягає раціоналізації.

### 5.2.2 Безпека проведення експериментальної частини

До самостійної роботи в лабораторії № 158 допускаються особи, які досягли 18-ти років і пройшли інструктаж з охорони праці та техніки безпеки.

Під час експерименту застосовуються кислоти, тому передбачено застосування кислотостійких рукавичок та захисних окуляр.

У медичних аптечках на робочому місці передбачені препарати, які застосовуються у разі опік чи отруєнь шкідливими речовинами.

### 5.2.3 Пожежна безпека

Причинами пожеж електрообладнання є: коротке замикання між струмопровідними частинами обладнання, розряди статичної електрики, пошкодження обладнання та електропроводки.

Лабораторія за ступенем пожежо-вибухонебезпечності відноситься до категорії "Г", за ступенем вогнестійкості належить до 2 класу.

Таблиця 5.5 – Показники пожежо- і вибухонебезпечності речовин і металів.

Назва приміщення	Речовини	Агрегатний стан речовини	Горючість, займистість, вибухонебезпечність	Показники пожежо- і вибухонебезпечності			Вибухо- небезпечні суміші з повітрям		Вогнегасні засоби	Категорія приміщення по ЗНТП 24-86	Клас приміщення і зовнішніх установок за ПБЕ	Категорія об'єкта і тип зони захисту по
				Температура спалаху, °С	Температура займистості, °С	Температура само займистості, °С	Категорія	Група				
Лабораторія	К-та сірчана	р	Запалює горючі речовини	-	-	650	-	-	Пісок, зола	В	1	III
	Папір	тв	Горюче	170	230	100	T6	IIA	Вогнегасник вуглекислий СУБ-7			
	Дерево, резина	тв	Горюче	270	300	350	T3	IIA	Вода, пісок, піна			

Електропроводка та струмоведучі частини обладнання підлягають ретельній ізоляції. З метою попередження займання передбачено також заземлення.

Для захисту споруди від прямого удару блискавки передбачений блискавковідвід (стрижньовий, груповий).

Первинними засобами гасіння пожежі є: вогнегасники СУБ-7; ящик з піском; азбестова ковдра.

#### 5.2.4. Аналіз небезпеки об'єкту

Згідно з Положенням «про план локалізації і ліквідації надзвичайних ситуацій», дана лабораторія відноситься до категорії «А».

При виконанні науково - дослідної роботи може виникнути пожежа при роботі з електрообладнанням.

При виникненні пожежі передбачено діяти за наступним планом: подати сигнал пожежної тривоги - сирена; викликати пожежну допомогу за номером «101»; почати пожежогасіння усіма підручними засобами - вогнегасник, пісок, вода, азбестова ковдра; організувати перенесення в безпечне місце горючих матеріалів.

При виході з ладу витяжної системи в робочу зону може потрапити туман та пари сульфатної і нітратної та хлоридної кислот, хлору. В цьому випадку слід припинити роботу з токсичними речовинами та провітрити приміщення.

#### 5.2.5 Оцінка надійності захисту робітників і службовців об'єкта з використанням захисних споруд за місткістю та за захисними властивостями

Таблиця 5.6 - Характеристики захисних споруд хімічного підприємства.

Тип, номер захисної споруди	Площа приміщень, м <sup>2</sup>				Висота приміщень	Аварійний вихід
	Людей з санітарним постом	Допоміжні				
		ФВП, санвузли	Для продуктів	Тамбур шлюз		
Сховище 1	64	15	5	13	2,4	є

Наявність основних і допоміжних приміщень:

Сховище 1 відповідає нормам.

Розрахункова місткість захисних споруд за площею:

На одну людину передбачена площа  $0,5 \text{ м}^2$  при висоті приміщення  $2,4 \text{ м}$ .

$$M_1 = \frac{64-2}{0,5} = 124 \text{ ос. ,}$$

де  $2 \text{ м}^2$  виділено на санвузли.

Розрахункова місткість за об'ємом приміщень:

На одну людину передбачений об'єм  $1,5 \text{ м}^3$

$$M_o = \frac{(S_{\text{пр}} + S_{\text{д}}) \cdot h}{1,5} = \frac{(64 + 5 + 15 + 13) \cdot 2,4}{1,5} = 155 \text{ ос.}$$

Коефіцієнт місткості:

$$K_M = \frac{M}{N} = \frac{124}{83} = 1,5,$$

де  $N$  – кількість працівників найбільшої зміни.

Визначаємо потрібну кількість двох'ярусних нар у приміщеннях для людей

$$H = \frac{M}{5} = \frac{124}{5} = 25 \text{ нар.}$$

Висновок:  $K_M > 1$ , тобто захисні споруди дозволяють розмістити всіх працівників найбільшої зміни. Слід придбати 25 двох'ярусних нар для захисних споруд.

Таблиця 5.7 - Вихідні дані для оцінки захисних властивостей споруди.

Віддаленість об'єкта від точки прицілювання $R_r$ , км	2,7
Очікувана потужність ядерного боєприпасу $q$ , кт	100
Вид вибуху	наземний
Ймовірне максимальне відхилення центру вибуху боєприпаси від точки прицілювання $r_{\text{відх}}$ , км	0,5
Швидкість середнього вітру $V_{\text{с.в}}$ , км/год	80
Напрямок середнього вітру	у бік об'єкта
Конструкції захисних споруд розраховані на надмірний тиск $\Delta P_{\text{ф. зах}}$ , кПа	200
коефіцієнт ослаблення радіації сховища №1 $K_{\text{осл. зах}}$	10000

Визначаємо потрібні захисні властивості споруд:

а) для захисту від ударної хвилі:

$$R_{\min} = R_r - r_{\text{відх}} = 2,7 - 0,5 = 2,2 \text{ км}$$

За значенням  $R_{\min} = 2$  км, потужністю боєприпасу  $q = 100$  кт при наземному вибуху визначаємо  $\Delta P_{\text{ф. max}}$ :

$$\Delta P_{\text{ф. max}} = \Delta P_{\text{ф. потр}} = 40 \text{ кПа}$$

б) для захисту від радіоактивного зараження:

$K_{\text{осл. потр}}$  розраховуємо за формулою:

$$K_{\text{осл. потр.}} = \frac{D_{\text{р.з}}}{D_{\text{доп}}} = \frac{5 \cdot P_{1\text{max}} (t_{\text{п}}^{-0,2} - t_{\text{к}}^{-0,2})}{50}$$

$$t_{\text{п}} = \frac{R_{\min}}{V_{\text{с.в.}}} + 1 = \frac{2,2}{80} + 1 = 1,03 \text{ год.}$$

$$t_{\text{к}} = t_{\text{п}} + 96 = 1,03 + 96 = 97,03 \text{ год.}$$

де  $P_{1\text{max}}$  – максимальний рівень радіації, очікуваний на об'єкті на 1 год після вибуху.

Якщо  $q = 100$  кт,  $R_{\min} = 2,2$  км,  $V_{\text{с.в.}} = 80$  км/год,  $P_{1\text{max}} = 6100$  Р/год, тоді

$$K_{\text{осл. потр.}} = \frac{5 \cdot 6100 (1,03^{-0,2} - 97,03^{-0,2})}{50} = 361,7$$

Визначаємо наявні захисні властивості захисних споруд:

а) від ударної хвилі відповідно до вихідних даних:  $\Delta P_{\text{ф. зах.}} = 200$  кПа.

б) від радіоактивного зараження: відповідно до вихідних даних  $K_{\text{осл.}} = 100$ .

Порівнюємо захисні властивості захисних споруд з потрібними:

а) за ударною хвилею: для сховища №1  $\Delta P_{\text{ф. зах.}} > \Delta P_{\text{ф. потр.}}$

б) за радіоактивним зараженням для сховища №1  $K_{\text{осл. потр.}} > K_{\text{осл.}}$

Висновок: сховище № 1 забезпечує захист людей, що в ньому перебувають, у максимальній кількості 124 осіб.; захисні властивості сховища №1 відповідають вимогам і забезпечують захист всіх робітників.

## 6. ЕКОЛОГІЧНА ЧАСТИНА

### 6.1 Очищення атмосфери лабораторії від хлору та оксидів нітрогену

В даній роботі при процесі електроекстракції міді використовується герметична комірка, на виході з якої встановлено дві проміжні ємності з реагентами-уловлювачами.

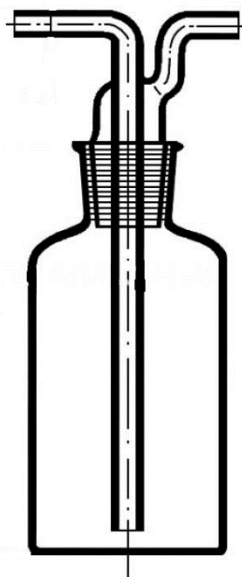
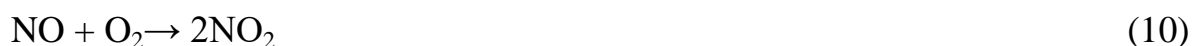
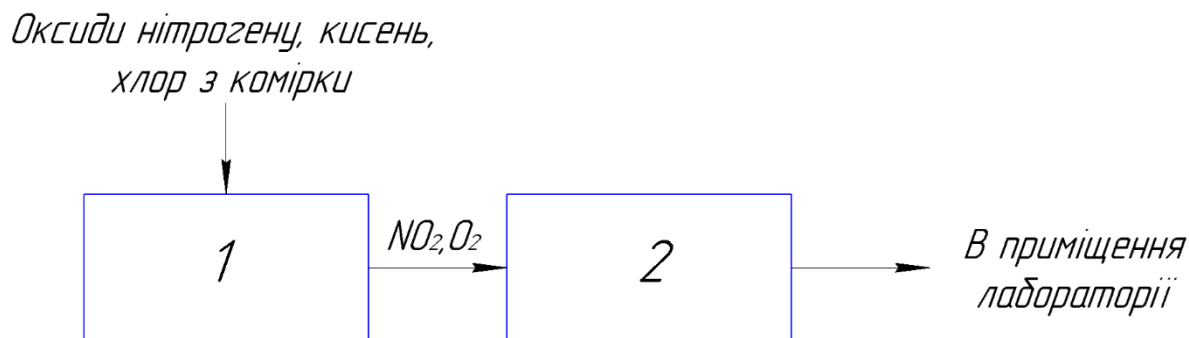


Рисунок 6.1 – Склянка Дрекселя, для уловлювання шкідливих газів, заповнена реагентами-уловлювачами

При електроекстракції міді в приміщення лабораторії теоретично може потрапляти, згідно реакцій:



Для очищення застосовуємо реагентний метод.



1 – склянка Дрекселя заповнена  $K_2CO_3$  чи  $Na_2CO_3$ ; 2 – склянка Дрекселя заповнена  $Ca(OH)_2$ .

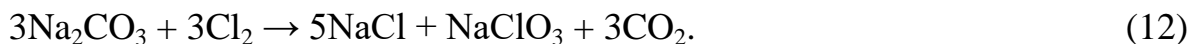
Рисунок 6.2 – Схема очищення від шкідливих газів, що утворюються в процесі електроекстракції.

Схема очищення:

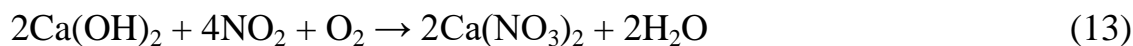
1) Гази, що утворилися в процесі електролізу, надходять в першу склянку:



або



2) В наступну склянку потрапляє кисень та оксид азоту(IV):



3) Кисень, потрапляє в приміщення лабораторії.

Сполуки, отриманні в процесі очистки, можуть підлягати розділенню, очистці та подальшому використанні для потреб промисловості.

## 6.2 Очищення стоків, що містять іони міді

Для очищення стічних вод застосовується реагентний метод очистки. Очистці підлягають кислі стоки з вмістом  $Cu^{2+}$ .

Очищення стічних вод від іонів міді здійснюється шляхом перевodu іонів міді в малорозчинні сполуки (гідроксиди або основні карбонати) при нейтралізації

стічних вод за допомогою різних лужних реагентів (гідроксидів кальцію, натрію, магнію, оксидів кальцію, карбонатів натрію, кальцію, магнію).

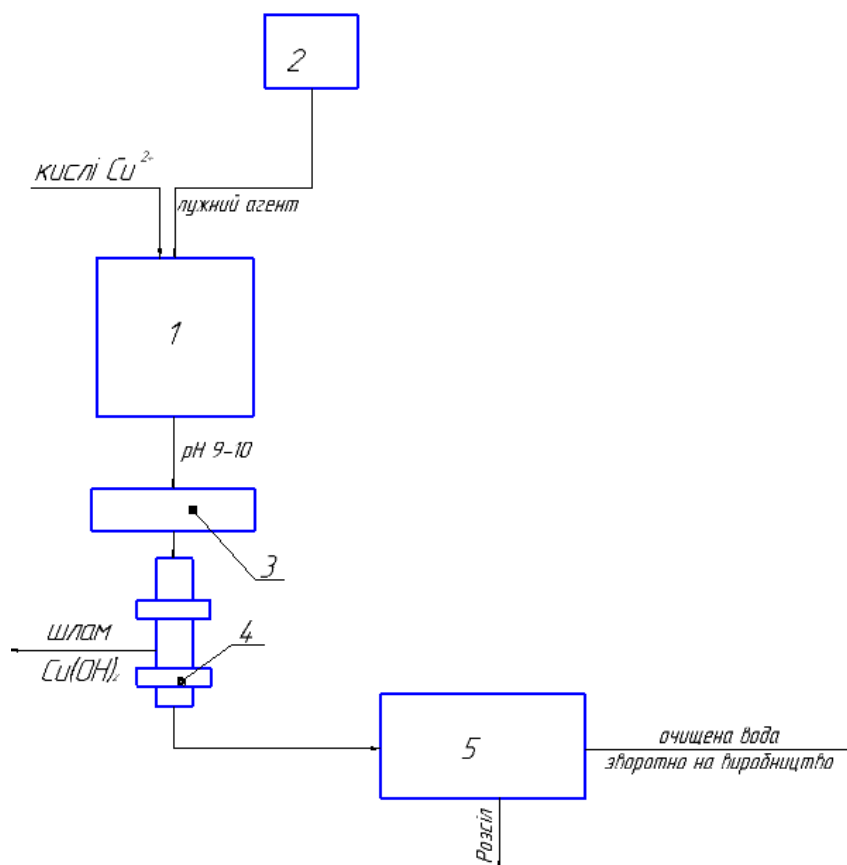


При нейтралізації кислих стічних вод вапняним молоком, що містить значну кількість вапняку, а також розчинами соди іони міді осаджуються у вигляді відповідних основних карбонатів.



Останні менш розчинні у воді, ніж відповідні гідроксиди. Крім того, основні карбонати починають осідати при більш низьких значеннях рН, ніж відповідні гідроксиди.

Використовується періодична схема очищення.



1 – реактор-нейтралізатор; 2 – дозатор лужного агента; 3 – вузол зневоднення; 4 – механічний фільтр; 5 – зворотний осмос.

Рисунок 6.2 – Схема очищення стоків.

Схема очищення:

1) Переведення іонів міді в малорозчинну сполуку відбувається в реакторі-нейтралізаторі з додаванням лужного агенту до рН = 9 – 10. Тривалість відстоювання становить не менше 2-х годин.

2) Далі осад подається на вузол зневоднення (вакуум-фільтрація, фільтр-пресування, центрифугування).

3) Осад подається на механічний фільтр, де відбувається розділення його з рідиною.

4) Вода з підвищеним солемістом з поступає на зворотній осмос, осад йде на утилізацію. Очищена вода повертається у повторне використання.

Головна перевага реагентного методу – ефективно знешкодження іонів металів шляхом їх осадження в малорозчинні нетоксичні сполуки. Для очищення мало концентрованих розчинів витрати реагентів є не суттєвими.

## ВИСНОВКИ

В даній дисертації вдосконалено процес електроекстракції міді з кислих нітратовмісних розчинів за рахунок використання герметичної комірки з протоком електроліту.

Було сконструйовано лабораторну установку, яка дала змогу отримати осад міді чистотою в 99,9 мас.%, що відповідає металу марки М0. Питомі витрати електроенергії складають 5,02 кВт·год/кг. Величина питомих витрат електроенергії співпадає зі значеннями питомих витрат для електроекстракції компактної міді з сульфатних розчинів, однак, масова швидкість процесу в 8 – 10 разів вища.

В роботі було досліджено вплив густини струму на катодний процес, проведені поляризаційні вимірювання та регенерація розчину.

Для автоматизації процесу комірка була обладнана датчиками та приладами контролю параметрів: температура, рівень електроліту, витрата електроліту, напруга та сила струму.

В економічній частині магістерської дисертації представлено стартап проект, розраховані основні техніко-економічні показники.

Розроблені та передбачені заходи, які забезпечують безпечні умови праці.

Запропонований реагентний метод очищення стічних вод та шкідливих газів, який забезпечує ефективне знешкодження.

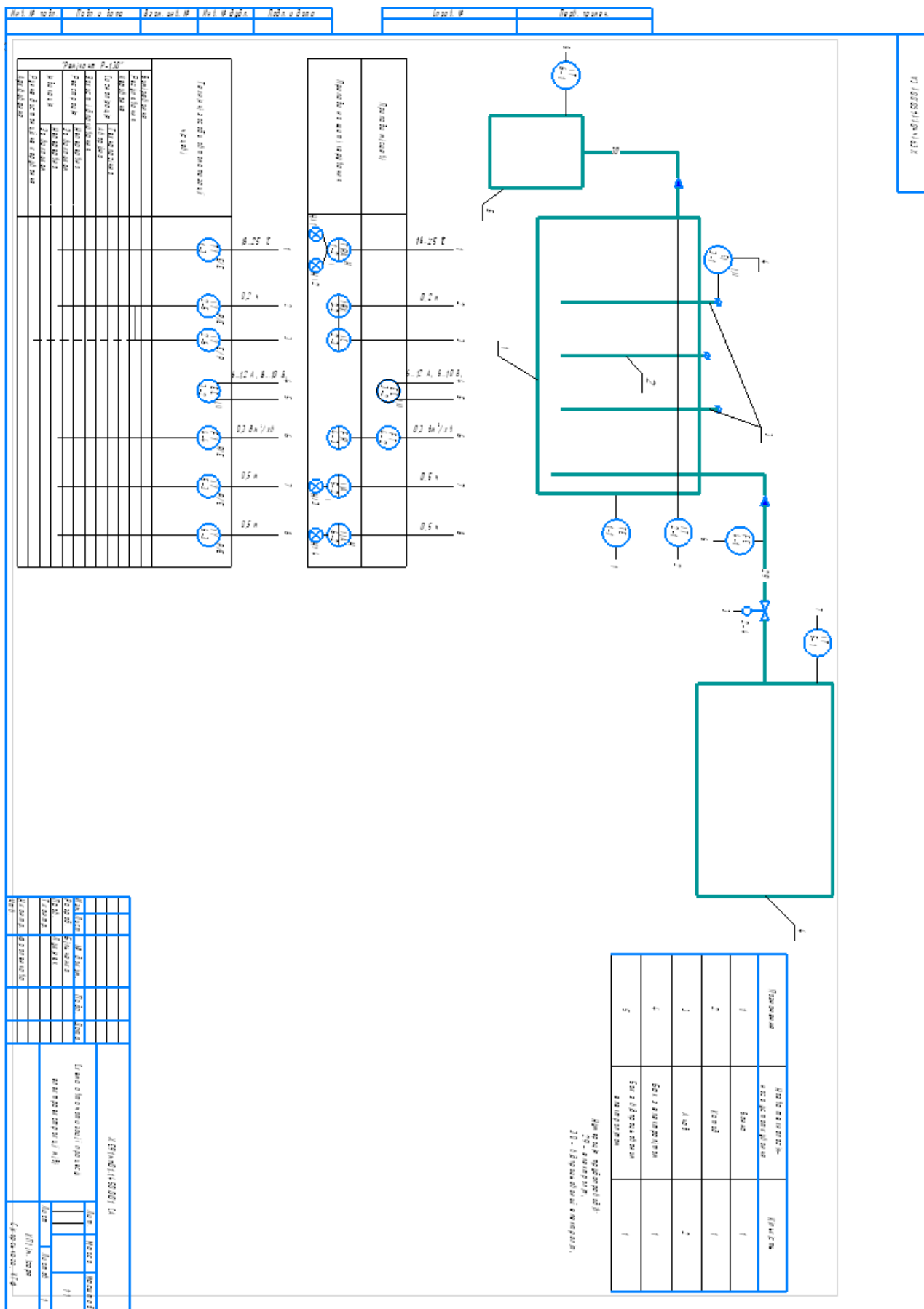
## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Краткая химическая энциклопедия – М.:Советская энциклопедия, 1964. – Т 3. – 1112 с.
2. Подчайнова В. Н. Медь / В. Н. Подчайнова, Л. Н. Симонова. – М.:Наука, 1990. – 279 с.
3. Гальванотехника: Справ. изд. Ажогин Ф.Ф., Беленький М.А., Галль И.Е. и др. М.:Металлургия, 1987. –736 с.
4. Шлугер М. А. Гальванические покрытия в машиностроении / М. А. Шлугер. – М.: Машиностроение, 1985. – Т 1,2. 1985. – 240 с.
5. Дасоян М.А. Технология электрохимических покрытий/ М.А. Дасоян, И.Я. Пальмская, Е.В. Сахарова. – Л.:Машиностроение, 1989. – 391 с.
6. М.А. Добриян, М.А. Правда, О.И. Юрченко Разработка экологически чистых ресурсосберегающих технологий производства радиоэлектронной аппаратури.
7. Медведев А. Технология производства печатных плат / А. Медведев. – Москва: Техносфера, 2005. – 360 с.
8. М.Д. Скубилин, А.В. Письменов, Б.А. Гусев Проблемы ресурсосбережения и экологической безопасности в гальванотехнологии.
9. А.С. Бондаренко Регенерация травильных растворов при травлении печатных плат.
10. Гарбер М. И. Ресурсосберегающая технология гальванических покрытий. – М.: Машиностроение, 1988.
11. Кубасов В.Л. Электрохимическая технология неорганических веществ. –М.:Химия, 1989. – 288 с.
12. Федотьев Н.П., Алабышев А.Ф., Ротинян А.Л. Прикладная электрохимия. – Л.: Госхимиздат, 1962. – 640 с.

13. Copper recovery and gold enrichment from waste printed circuit boards by mediated electrochemical oxidation / F.Szabolcs, I. Florica, I. Arpad, I. Petru. // *Journal of Hazardous Materials*. – 2014. – №273. – С. 215–221.
14. Eco-friendly copper recovery process from waste printed circuit boards using  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  redox system / F.Szabolcs, I. Florica, I. Arpad, I. Petru. // *Waste Management*. – 2015.
15. Huyen T. P. Electrochemical copper recovery from galvanic sludge / T. P. Huyen, T. D. Dang, M. T. Tung. // *Hydrometallurgy*. – 2016. – №164. – С. 295–303.
16. С. Блутштейн Процесс травления печатных плат.
17. Oishi T. Influence of ammonium salt on electrowinning of copper from ammoniacal alkaline solution / T. Oishi, K. Koyama, M. Konishi. // *Electrochimica Acta*. – 2007. – №53. – С. 127–132.
18. Optimum parameters of the electroextraction of copper from nitrate-bearing solutions / D. A. Rogozhnikov, S. V. Mamyachenkov, and O. S. Anisimova *Metallurgist*. – 2015. – №59. – С. 7–8. DOI: 10.1007/s11015-015-0163-9.
19. Аналитическая химия. проблемы и подходы. Том 1. Пер. с англ. / Под ред. Р. Кельнера, Ж.-М. Мерме, М. Отто, Г.М. Видмер. – М.: "Мир", "Издательство АСТ". – 2004. – 1. – С.425 – 427.
20. Background technology for purification of polluted aquatic environment and regeneration of concentrated waste nitrate-chloride-sulfate industrial solutions, Ushchapovskyi, D.Yu., Linyuchev, O.G., Motronyuk, T.I., Linyucheva, O.V., Bilchenko, O.Yu., / *KPI ScienceNews*. – 2019. - № 5-6. – с. 95 – 100.
21. Influence of chloride anions on the mechanism of copper electrodeposition from acidic sulfate electrolytes / W. Shao, G. Pattanaik, G. Zangari // *J. Electrochem. Soc.* – 2007. – 154(4) . – pp. 201 – 207. DOI: 10.1149/1.2434682
22. Выход меди по току и свойства покрытий при меднении в нитратных электролитах / Т. И. Мотронюк, Т. Л. Копанецкая, М. И. Донченко, Л. И. Антропов // *Журн. прикл. химии*. – 1988. – 3. – С. 503–507.

23. Optimum parameters of the electroextraction of copper from nitrate-bearing solutions / D. A. Rogozhnikov, S. V. Mamyachenkov, and O. S. Anisimova Metallurgist. – 2015. – 59. – pp. 7–8. DOI: 10.1007/s11015-015-0163-9
24. Разработка высокопродуктивных токовых режимов процесса электроэкстракции меди в виде компактного металла / Д. Ю. Ущиповский, М. И. Донченко, О. В. Линючева, Д. Н. Складанный // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2014. – 6(72). – С. 48 – 55. DOI: 10.15587/1729-4061.2014.30660
25. Спосіб керування морфологією катодного осаду на основі визначення електрохімічного опору процесу електроосадження міді / Д. Ю. Ущиповський, О. В. Линючева, М. І. Донченко, та ін.// Наукові вісті НТУУ “КПІ”. – 2016. – 2. – С.114 – 121. DOI: 10.20535/1810-0546.2016.2.60951
26. Росенене Р.К., Пилите С.П, Исследование влияния хинона на процесс электроосаждения меди из нитратных растворов // Исследования в области электроосаждения металлов. Тезисы докл. 14-ой. республ. Конференции электрохимиков Лит.ССР. – Вильнюс, 1976. – С.26 – 30.
27. ДСН 3.3.6.042–99 Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень.
28. Наказ №309 від 27.06.2006 Про затвердження нормативів граничнодопустимих викидів забруднюючих речовин із стаціонарних джерел.
29. СНиП 2.04.05-91 Отопление, вентиляция и кондиционирование.
30. ДБНВ 2.5-28-06 "Природне і штучне освітлення".
31. ДСН 3.3.6.037-99 Санітарні норми виробничого шуму, ультразвук та інфразвук.
32. ДСТУ 7237:2011. Система стандартів безпеки праці. Електробезпека. Общие требования и номенклатура видов защиты.
33. ГОСТ 12.1.038-82 Система стандартів безпеки праці (ССБТ). Воздух рабочей зоны.

Додаток А



## Додаток Б

Позиція на схемі	Назва параметру	Середовище, місце відбору інформації	Граничне значення параметру	Місце монтажу	Назва та характеристика	Тип моделі	Кількість	Завод-виробник
УСТАТКУВАННЯ ТА ПРИЛАДИ								
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1-1	Температура	Електроліт, електролітична ванна	18...25 °С	Місцевий	Термоперетворювач опору платиновий, НСХ 50П, діапазон вимірювання (-50)...60°C, $P_{\max} = 25\text{МПа}$ , довжина монтажної частини 200...3150мм, захисна арматура – сталь 8Н10Т; інерційність 30 с, клас допуску 2	ТСП-1288	1	НВО «Електро-термія», м. Луцьк
1-2	Температура	Електроліт, електролітична ванна	18...25 °С	Щит керування	Автоматичний показувальний і реєструвальний вторинний прилад з пристроєм сигналізації; вхідні сигнали: 0...50 мВ, 0...100 мВ, 0...5В, 0...10 В, 0...5 мА, 4...20мА; НСХ перетворювачів: термоелектричних – В, К, L, S, опору – 50П.	ДИСК-250ДД	1	ЗАТ «Промышленная группа «Метран», м. Челябинськ
1-3	Температура	Електроліт, електролітична ванна	18...25 °С	Місцевий	Перетворювач нормувальний, вхідні сигнали: 0...5мА, 4...20мА, а також від ТП НСХ В, К, L, S, R та ТО НСХ 50П,100П, 50М, 100М; клас точності 0,4 (0,5) – залежно від діапазону вимірювання ТП, ТО; $I_{\text{вих}} = 0...5$ (4...20мА), $U_{\text{вих}} = 0...10$ В; цифровий інтерфейс RS-485	П282	1	НВО «Електротермія», м.Луцьк

## Продовження додатку Б

1	2	3	4	5	6	7	8	9
2-1	Рівень	Електроліт, гальванічна ванна	0,2 м	Місцевий	Рівнемір буйковий з пневматичним передавальним перетворювачем, $L_{\max} = 0,02 \dots 16$ м, $p_{\text{доп}} = 4$ МПа, температура $(-50) \dots 50$ °С, відносна вологість 98–100 % (при 35°С), $P_{\text{вих}} = 20 \dots 100$ кПа, допустима основна похибка 1,5 %;	УБ-ПА	1	ВО «Теплоприбор», м. Рязань
2-2	Рівень	Електроліт, гальванічна ванна	0,2 м	Щит керування	Прилад вторинний пневматичний показувальний, реєструвальний (система СТАРТ) {зі станцією керування}; $P_{\text{вх}} = 20 \dots 100$ кПа, граничнодопустима основна похибка 0,5 %; $P_{\text{живл}} = 140$ кПа, витрата повітря живлення 6,5 л/год	ФК 0071	1	АТ «Тизприбор», м. Москва
2-3	Рівень	Електроліт, гальванічна ванна	0,2 м	Щит керування	Регулятор пневматичний пропорційно-інтегральний (система СТАРТ); витрата повітря живлення 4,5 л/хв, $P_{\text{вих}} = 20 \dots 100$ кПа	ФР 0091	1	АТ «Тизприбор», м. Москва
2-4	Рівень	Електроліт, гальванічна ванна	0,2 м	Місцевий	Механізм виконавчий мембранний пневматичний прямої дії з позиціонером ПП-1.25 і боковим дублером; робоча хода штока (залежно від діаметра мембрани: 160, 200, 250, 320, 400, 500 мм) 10, 16, 25, 40, 60 мм; $P_{\text{живл}} = 0,25$ МПа	МИМП ППХ 05	1	ВАТ «Прикарпат-промарматура», м. Івано-Франківськ

## Продовження додатку Б

1	2	3	4	5	6	7	8	9
2-5	Рівень	Електроліт, гальванічна ванна	0,2 м	Місцевий	Перетворювач пневмоелектричний, $P_{вх} = 20 \dots 100$ кПа; $I_{вих} = 0 \dots 5$ (0...20 мА, 4...20 мА); граничнодопустима основна зведена похибка $\pm 0,5$ ; $P_{пнх} = 400$ кПа; $P_{жив} = 140$ кПа; діапазон робочих температур 5...50 °С; монтаж на Din-рейку; індикація вимірюваного параметра; інтерфейс RS-485	МТМ 4000PI-Д3	1	ТОВ НВП «Мікротерм», м. Северодонецьк
2-6	Рівень	Електроліт, гальванічна ванна	0,2 м	Місцевий	Перетворювач електропневматичний, $I_{вх} = 0 \dots 5$ мА, $P_{вих} = 20 \dots 100$ кПа; граничнодопустима основна похибка $\pm 0,5$ ; $P_{жив} = 140$ кПа; діапазон робочих температур (-30)...50 °С	МТМ 810	1	ТОВ НВП «Мікротерм», м. Северодонецьк
3-1	Сила струму та напруга	Електролі- тична ванна	$I=6 \dots 12$ А, $U=8 \dots 10$ В	Місцевий	Агрегат випрямний для гальванічних ванн; режими роботи: автоматична стабілізація вихідної напруги; автоматична стабілізація вихідного струму; автоматична стабілізація густини струму; ручне регулювання без стабілізації; точність автоматичної стабілізації напруги і струму $\pm 3$ %, густина струму $\pm 6$ %; $U_{жив} = 380$ В, номінальне $U_{вих}$ : 6, 12, В, номінальний випрямлений струм: 6...60 А	ВАК-60- 12У4	1	ЗАТ МДК «ЕЛАРП», м. Москва

## Продовження додатку А

1	2	3	4	5	6	7	8	9
3-2	Сила струму та напруга	Електролітична ванна	$I=6...12$ А, $U=8...10$ В	Місцевий	Пульти дистанційного керування для випрямного агрегату ВАК-60-12У4	ПДУ ВАК	1	ЗАТ МДК «ЕЛАРП», м. Москва
4-1	Витрата	Трубопровід	$0,3$ дм <sup>3</sup> /хв	Трубопровід 29	Діафрагма камерна, $P_y = 0,6$ МПа; $D_{тр} = 150$ мм; граничнодопустима основна похибка 1,5 %	ДКС0,6-75	1	ВАТ «Промприлад», м. Івано-Франківськ
4-2	Витрата	Трубопровід	$0,3$ дм <sup>3</sup> /хв	Місцевий	Дифманометр безшкальний пневматичний із квадратичною функцією перетворення; матеріал чутливого елемента – сплав 36НХТЮ; $\Delta P_{max} = 400$ кПа; температура повітря (-50)...80°С, відстань передачі сигналу за внутрішнього діаметру трубки 6 мм – 300 м, клас точності 1, $P_{вих} = 20...100$ кПа	13ДД11 (мод. 720)	1	ВО «Теплоприбор», м. Рязань
4-3	Витрата	Трубопровід	$0,3$ дм <sup>3</sup> /хв	Щит керування	Прилад вторинний пневматичний показувальний, реєструвальний (система СТАРТ) {зі станцією керування}; $P_{вх} = 20...100$ кПа, граничнодопустима основна похибка 0,5 %; $P_{живл} = 140$ кПа, витрата повітря живлення 6,5л/год	ФК 0071	1	АТ «Тизприбор», м. Москва

## Продовження додатку Б

1	2	3	4	5	6	7	8	9
4-4	Витрата	Трубопровід	0,3 дм <sup>3</sup> /хв	Місцевий	Перетворювач пневмоелектричний, $P_{вх} = 20...100$ кПа; $I_{вих} = 0...5$ (0...20 мА, 4...20мА); граничнодопустима основна зведена похибка $\pm 0,5$ ; $P_{max} = 400$ кПа; $P_{жив} = 140$ кПа; діапазон робочих температур 5...50 °С; монтаж на Din-рейку; індикація вимірюваного параметра; інтерфейс RS-485	МТМ 4000PI-ДЗ	1	ТОВ НВП «Мікротерм», м. Северодонецьк
5-1	Рівень	Бак з електролітом	0,5 м	Місцевий	Рівнемір буйковий з пневматичним передавальним перетворювачем, $L_{max} = 0,02...16$ м, $p_{доп} = 4$ МПа, температура (-50)...50 °С, відносна вологість 98–100 % (при 35 °С), $P_{вх} = 20...100$ кПа, допустима основна похибка 1,5 %	УБ-ПА	1	ВО «Теплоприбор», м. Рязань
5-2	Рівень	Бак з електролітом	0,5 м	Щит керування	Прилад вторинний пневматичний показувальний, зі станцією керування і пристроєм сигналізації; $P_{вх} = 20...100$ кПа, граничнодопустима основна похибка 0,5 %;	ФК 0072	1	АТ «Тизприбор», м. Москва
5-3	Рівень	Бак з електролітом	0,5 м	Місцевий	Перетворювач пневмоелектричний, $P_{вх} = 20...100$ кПа; $I_{вих} = 0...5$ (0...20 мА, 4...20мА); граничнодопустима основна зведена похибка $\pm 0,5$ ; $P_{max} = 400$ кПа; $P_{жив} = 140$ кПа; діапазон робочих температур 5...50 °С;	МТМ 4000PI-ДЗ	1	ТОВ НВП «Мікротерм», м. Северодонецьк

## Закінчення додатку Б

1	2	3	4	5	6	7	8	9
6-1	Рівень	Бак з відпрацьованим електролітом	0,5 м	Місцевий	Рівнемір буйковий з пневматичним передавальним перетворювачем, $L_{\max} = 0,02 \dots 16$ м, $p_{\text{доп}} = 4$ МПа, температура $(-50) \dots 50$ °С, відносна вологість 98–100 % (при 35 °С), $P_{\text{вих}} = 20 \dots 100$ кПа, допустима основна похибка 1,5 %	УБ-ПА	1	ВО «Теплоприбор», м. Рязань
6-2	Рівень	Бак з відпрацьованим електролітом	0,5 м	Щит керування	Прилад вторинний пневматичний показувальний, зі станцією керування і пристроєм сигналізації; $P_{\text{вх}} = 20 \dots 100$ кПа, граничнодопустима основна похибка 0,5 %;	ФК 0072	1	АТ «Тизприбор», м. Москва
6-3	Рівень	Бак з відпрацьованим електролітом	0,5 м	Місцевий	Перетворювач пневмоелектричний, $P_{\text{вх}} = 20 \dots 100$ кПа; $I_{\text{вих}} = 0 \dots 5$ (0...20 мА, 4...20 мА); граничнодопустима основна зведена похибка $\pm 0,5$ ; $P_{\text{пмак}} = 400$ кПа; $P_{\text{жив}} = 140$ кПа; діапазон робочих температур 5...50 °С; монтаж на Din-рейку; індикація вимірюваного параметра; інтерфейс RS-485	МТМ 4000PI-Д3	1	ТОВ НВП «Мікротерм», м. Северодонецьк
ЕЛЕКЕКТРОАПАРАТИ								
HL1, HL2, HL3, HL4	Температура, рівень	Електролітична ванна, бак з електролітом, бак з відпрацьованим електролітом	18...25 °С, 0,5м	Щит керування	Лампа сигнальна світлодіодна із жовтим індикатором $U_{\text{жив}} = 220$ В, 50/60 Гц, $d = 27$ мм, сила світла 20 мКд	СКЛ-11-Ж-2-220	4	ВАТ «Кашинский завод електроапаратури», м. Москва