



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **148182** (13) **U**
(51) МПК (2021.01)
C22B 7/00

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО
"УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2021 01256	(72) Винахідник(и): Дмитриков Валерій Павлович (UA), Скрипник В'ячеслав Олександрович (UA), Плаксінко Ірина Леонідівна (UA), Іванов Олег Миколайович (UA)
(22) Дата подання заявки: 15.03.2021	(73) Володілець (володільці): ПОЛТАВСЬКА ДЕРЖАВНА АГРАРНА АКАДЕМІЯ, вул. Сковороди, 1/3, м. Полтава, 36003 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 15.07.2021	(74) Представник: Іванов Олег Миколайович
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 14.07.2021, Бюл.№ 28	

(54) СПОСІБ РЕАГЕНТНОЇ УТИЛІЗАЦІЇ ВІДХОДІВ ГАЛЬВАНІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА

(57) Реферат:

Спосіб реагентної утилізації відходів гальванічного виробництва, згідно з яким гальванічний шлам піддається розчиненню в сірчаній кислоті з утворенням гідроксидів металів, що переходять в розчинні сульфати, а нерозчинні домішки і сульфат кальцію залишаються в осаді, які після фільтрації та сушіння відправляють на склад. Сульфати металів цинку, нікелю, міді, заліза вилугуються 25 %-ним розчином гідроксиду амонію з одночасним пропусканням крізь розчин стиснутого повітря, що в сукупності призводить до утворення розчину гідроксидів металів та сульфату амонію, який потім відокремлюють фільтруванням з наступним упарюванням та висушуванням. А утворений при цьому осад, що містить гідроксиди металів, обробляють розчином гідроксиду натрію, отримуючи розчин з нерозчинних гідроксидів міді, нікелю, заліза та розчиненого комплексу двозаміщеної натрієвої солі метацинкової кислоти з наступним його фільтруванням. При цьому утворений фільтрат - комплекс двозаміщеної натрієвої солі метацинкової кислоти - упарюють та висушують, а осад обробляють 25 %-ним розчином гідроксиду амонію, що призводить до переходу гідроксидів міді та нікелю в розчинні аміачні комплекси, а гідроксид заліза залишається в осаді, який після фільтрування висушують, прокалюють, отримуючи оксид заліза, в свою чергу фільтрат упарюють, висушують і отримують кристалічну суміш комплексів міді та нікелю.

UA 148182 U

Корисна модель належить до гальванотехніки та промислової екології, зокрема до способів переробки шламів, що утворюються в процесах гальванічного способу нанесення на деталі нікелевого покриття. Застосування даної корисної моделі спрямовано на запобігання забруднень навколишнього середовища та може слугувати способом вилучення цінних кольорових металів з гальванічного шламу машинобудівного виробництва.

Відомий спосіб післявиробничої обробки електролітів (Лурье, Ю.Ю., Рыбникова, А.И. Химический анализ производственных вод. Изд. 4-е. - М.: Химия, 1974. - с. 50-65), що передбачає змішування відпрацьованих електролітів, що містять солі важких металів, з травильними розчинами гальванічного виробництва із додаванням гідроксиду кальцію чи іншими реагентами без утилізації компонентів.

У результаті отримують шлам з гідроксидів металів і сульфату кальцію, який складається на поверхні і в надрах землі і є стабільним джерелом забруднення навколишнього середовища, що призводить практично до втрати металовмісної сировини.

Даний спосіб є неефективним, не економічним та завдає суттєвої шкоди навколишньому середовищу.

Також відомий спосіб (Запольский, А.К. Комплексная переработка сточных вод гальванического производства. - К.: Техніка, 1989. - с. 40-47) з виокремленням металів з гальванічного шламу, що передбачає, після переведення усіх компонентів у розчинний стан, застосування таких способів розділення, як зворотній осмос, ультрафільтрація, електродіаліз, іонний обмін тощо.

Але даний підхід вимагає використання складної апаратури та технічних засобів розділення, значних витрат енергії і не є економічно виправданим.

Відомий спосіб добування металів з гальваношламів [Патент UA 4407Б А кл. 6 С22В7/00, опубл.15.01.2002, бюл. № 1], що включає введення у вихідний шлам твердого відновника у кількості необхідній для відновлення всіх металів, що містяться у шламі, створення із шлакоутворюючих компонентів шламу шлакової системи с температурою плавлення 1550-1600 °С, завантаження шихти у відновлювальний реактор на шар кускового вуглецевого відновника, розігрітого до 1890-1950 °С за рахунок Джоулева тепла, розплавлення матеріалу, фільтрацію розплаву крізь шар відновника, відвід возгонів відновлених металів нижче верхнього рівня кускового вуглецевого шару і видалення розплавлених металів з реактора на рівні подини безперервно в міру надходження розплаву.

Даний спосіб характеризується доволі великими витратами енергії на процес термічного плавлення та має значні потреби у витратах праці, що є негативними рисами даного способу.

Відомий спосіб утилізації гальваношламів, що включає добавку до шламу кварцового піску, грануляцію, сушіння і відновне електроплавлення. В результаті такої переробки одержують чавун, шлак і пил зі вмістом оксиду цинку 50 % (Баранов, Л.М., Тимофеев, С.С. Пірометалургійна технологія утилізації осадків стічних вод гальванічних виробництв //Хімія і технологія води, 1996, т.18, № 4, с. 388-391).

У приведеному способі коштовні кольорові метали, що містяться у шламі, такі, як нікель, мідь, хром, не витягаються, а розчиняються в чавуні, в результаті чого відбувається як втрата якості перерахованих металів, так і погіршення якості чавуну, у якому зазначені метали є небажаними домішками.

Відомий спосіб обробки твердих відходів гальванічного виробництва шляхом двохступеневого гідрометалургійного вилучення міді зі шламу. [Пальгунов, ПП., Сумароков, М.В. Утилизация промышленных отходов. - М.: Стройиздат, 1990. - 352 с.]. Сутність способу полягає у кислотному розчиненні мідьвмісної фракції з подальшим електроосадженням з вилученого розчину металу на електроді. Для практично повного видалення міді зі шламу (>99 %) необхідним є не менш ніж 5-кратний надлишок розчину по відношенню до маси шламу, та витрата 5 кВт год./кг електроенергії на електроосадження міді при тривалості процесу 3-5 діб.

Недоліком відомого способу є тривалий час обробки, велика витрата вилуговуючого реагенту, що спричиняє утворення значної кількості вторинних забруднень у вигляді стічних вод, а також досить велика витрата електроенергії на електроосадження міді.

Аналогом для заявленого способу є комплексна технологія утилізації поліметалічних осадів стічних вод гальванічного виробництва з низьким вмістом кольорових металів (Рашевская, И.В. Разработка комплексной технологии обработки и утилизации осадков сточных вод гальванических производств: автореф. дис. канд. техн. наук /И.В. Рашевская - Пенза, 2006. - 20 с.). На першій стадії в результаті вилуговування іонів важких металів зі шламу розчином сірчаної кислоти концентрацією 95-100 г/дм³, в розчин переходять катіони міді, нікелю, цинку, хрому та заліза, а малорозчинний осад CaSO₄ після фільтрування і багаторазового промивання може використовуватися для виготовлення гіпсових будівельних виробів. Для вилучення іонів

важких металів (ІВМ) з розчинів вилуговування використовували електрохімічний метод - цементацію і метод виборчого осадження гідроксидів металів.

5 Технологічна схема аналогу включає осадження міді з розчинів вилуговування цементациєю системи "алюміній - активоване вугілля" при рН=1,6-1,7 до випадання в осад гідроксиду і основних солей Fe (III). Далі, використовуючи ступеневу зміну рН, з розчину виділяли гідроксиди металів. При рН=3,3-3,5 осаджується і відокремлюється від розчину гідроксид заліза (III). Щоб зменшити втрати ІВМ в результаті сорбції їх гідроксидом алюмінію, що накопився після цементациї, і підвищення чистоти виділених гідроксидів важких металів, рН розчину далі доводили до значення 10,5-10,8, при якому алюміній був присутній у вигляді розчинних комплексів $[Al(OH)_4(H_2O)_2]$ і $[Al(OH)_6]_3$, а нікель, залізо (II), хром (III) і цинк - у вигляді гідроксидів в осаді. На цій стадії цинк концентрується у результаті накопичення декількох порцій осаду на фільтрі. Далі, після поділу розчину і осаду фільтруванням, гідроксид цинку знову розчиняли в розчині луку при рН = 13,5. При цьому деяка частина іонів хрому (III) також переходить в розчин у вигляді $[Cr(OH)_6]_3$ разом із розчинними цинковмісними гідроксидними комплексами, але більша частина іонів хрому (III) залишається в осаді у вигляді гідроксиду. Цинк з розчину витягували цементациєю на алюмінію при рН≈13-13,5 у збірнику з відфільтрованим розчином, куди вставляється каркас із сітчастим фільтром з полімерного матеріалу, на якому за допомогою штанг кріпляться аноди і катоди.

20 Після закінчення процесу цинкову губку промивають, каркас із фільтром і електродами виймають, а розчин гідроксидів алюмінію і цинку направляють на повторне використання. Після відокремлення розчину з цинковмісними гідроксидними комплексами від осаду $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Ni(OH)_2$ подальше розділення ІВМ здійснюється за допомогою ступеневої зміни рН при підкисленні розчином сірчаної кислоти.

25 Недоліками аналогу є занадто висока багатостадійність та складність реалізації. Виконаний заявником аналіз рівня техніки, в який включається пошук по патентних, науково-технічних та інших видах джерел інформації, котрі містять відомості про аналоги заявленого технічного рішення корисної моделі, дозволив встановити, що заявник не виявив аналог, який характеризувався би ознаками, ідентичним істотним ознакам технічного рішення.

30 Визначення із переліку виявлених аналогів прототипу, як найбільш близького до істотних ознак корисної моделі, дало можливість виявити сукупність суттєвих ознак корисної моделі та окреслити множину істотних, по відношенню до передбаченого результату, відповідних відмінних ознак в заявленому рішенні, які виявлено в формулі корисної моделі.

35 В основу корисної моделі поставлено задачу розробки способу реагентної утилізації відходів гальванічного виробництва, який би дозволяв здійснювати сумісну утилізацію нікель-, мідь- та залізовмісних відходів гальванічного виробництва з видобутком цінних кольорових металів при залученні незначних матеріальних ресурсів.

40 Поставлена задача вирішується тим, що спосіб реагентної утилізації відходів гальванічного виробництва, згідно з яким гальванічний шлам піддається розчиненню в сірчаній кислоті з утворенням гідроксидів металів, що переходять в розчинні сульфати, а нерозчинні домішки і сульфат кальцію залишаються в осаді, які після фільтрації та сушіння відправляють на склад, згідно з корисною моделлю, сульфати металів цинку, нікелю, міді, заліза вилуговуються 25 %-ним розчином гідроксиду амонію з одночасним пропусканням крізь розчин стиснутого повітря, що в сукупності призводить до утворення розчину гідроксидів металів та сульфату амонію, який потім відокремлюють фільтруванням з наступним упарюванням та висушуванням, а утворений при цьому осад, що містить гідроксиди металів, обробляють розчином гідроксиду натрію, отримуючи розчин з нерозчинних гідроксидів міді, нікелю, заліза та розчиненого комплексу двозаміщеної натрієвої солі метацинкової кислоти з наступним його фільтруванням, при цьому утворений фільтрат - комплекс двозаміщеної натрієвої солі метацинкової кислоти - упарюють та висушують, а осад обробляють 25 %-ним розчином гідроксиду амонію, що призводить до переходу гідроксидів міді та нікелю в розчинні аміачні комплекси, а гідроксид заліза залишається в осаді, який після фільтрування висушують, прокалюють, отримуючи оксид заліза, в свою чергу фільтрат упарюють, висушують і отримують кристалічну суміш комплексів міді та нікелю.

55 В основу корисної моделі закладений реагентний енерго- і ресурсозберігаючий і екологічно безпечний спосіб спільної утилізації цинк-, нікель-, мідь-, і залізовмісних шламів гальванічного виробництва, що не містять комплексоутворюючих добавок. В іншому випадку осадження зазначених металів гідроксидом кальцію було б не повним через стійкість комплексів цих металів, а їх переведення в шламopodobний стан утруднений.

Розроблений спосіб здійснюється у дві стадії. На першій стадії здійснюється видалення баластних речовин з гальванічного шламу, а на другій - здійснюють розділення гідроксидів цинку, нікелю, міді, заліза.

5 Реалізація кожної стадії запропонованого способу проілюстровано відповідною блок-схемою, де на Фіг. 1 відображена перша стадія, на Фіг. 2 - друга стадія.

На блок-схемах позначено наступні процеси:

- 1 - подрібнення;
- 2 - фільтрування;
- 3 - барботаж повітрям;
- 10 4 - упарювання;
- 5 - сушіння;
- 6 - прокалювання.

Запропонований спосіб реагентної утилізації відходів гальванічного виробництва в умовах двостадійного підходу до своєї реалізації може бути представлений таким чином.

15 Перша стадія. Багатокомпонентний гальванічний шлам піддається подрібненню 1 з послідовним розчиненням диспергованої маси в сірчаній кислоті, при цьому гідроксиди цинку, нікелю, міді та заліза (II) переходять в розчинні сульфати, а нерозчинні домішки і сульфат кальцію залишаються в осаді, які після фільтрації 2 та сушіння 5 відправляють на склад. Після фільтрації 2 в отриманий фільтрат поступово при перемішуванні додають 25 %-ний розчин гідроксиду амонію в стехіометричній кількості для осадження нікелю, міді та заліза (II).

20 Одночасно, для повного осадження заліза, через водний розчин сульфатів цинку, нікелю, міді, заліза (II) пропускають стиснене повітря 3. Це необхідно для окиснення заліза (II) в залізо (III), оскільки розчинність гідроксиду заліза (III) значно менше, ніж заліза (II). Для перетворення заліза (II) в залізо (III) можна рекомендувати пероксид водню, що прискорить процес окиснення в кілька разів.

25 Після окиснення заліза (II) в залізо (III), отримують розчин, що містить гідроксиди цинку, нікелю, міді та заліза (III) і сульфат амонію. Осад відокремлюють фільтруванням 2, отримуючи фільтрат сульфату амонію, який випарюють 4, сушать 5 і подають на склад. Осад використовують для виділення з нього цинку, нікелю, міді, заліза на другій стадії.

30 Друга стадія. Осад обробляють надлишком розчину гідроксиду натрію, отримуючи розчинний комплекс двозаміщеної натрієвої солі метацинкової кислоти, а в осаді залишаються нерозчинні гідроксиди міді, нікелю та заліза (III). Розчин з комплексом цинку після фільтрації 2 упарюють 4, сушать 5 і отримують кристалічний комплекс цинку.

35 Осад з гідроксидами міді, нікелю та заліза (III) обробляють 25 %-м розчином гідроксиду амонію. Гідроксиди міді та нікелю переходять при цьому в розчинні аміачні комплекси, а гідроксид заліза (III) переходить в осад. Після фільтрування 2 розчин з комплексами міді та нікелю упарюють 4, висушують 5, а отриману кристалічну суміш комплексів міді та нікелю відправляють на склад.

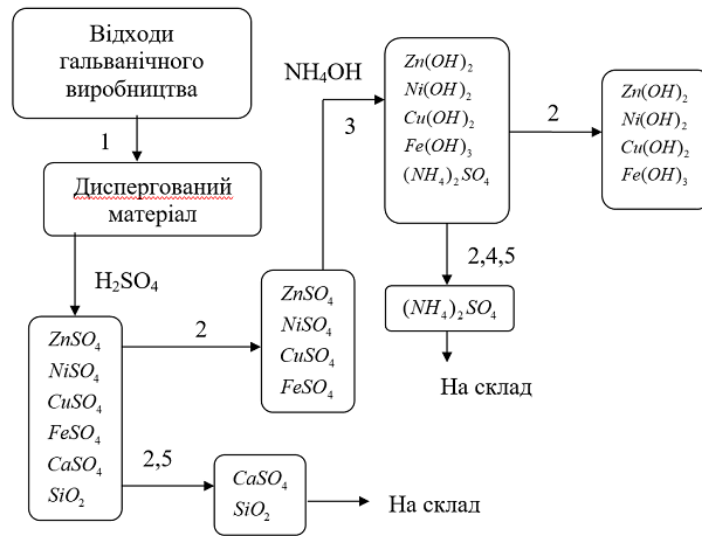
40 Осад, що містить гідроксид заліза (III), після фільтрування 2 виділяють в індивідуальному стані, його сушать 5, прокалюють 6 і відправляють на склад.

Таким чином, використовуючи доступні реагенти та нескладну технологію, вдалося вирішити задачу поділу гальванічного шламу, що містить цинк, нікель, мідь і залізо, на складові компоненти з отриманням цінних кольорових металів.

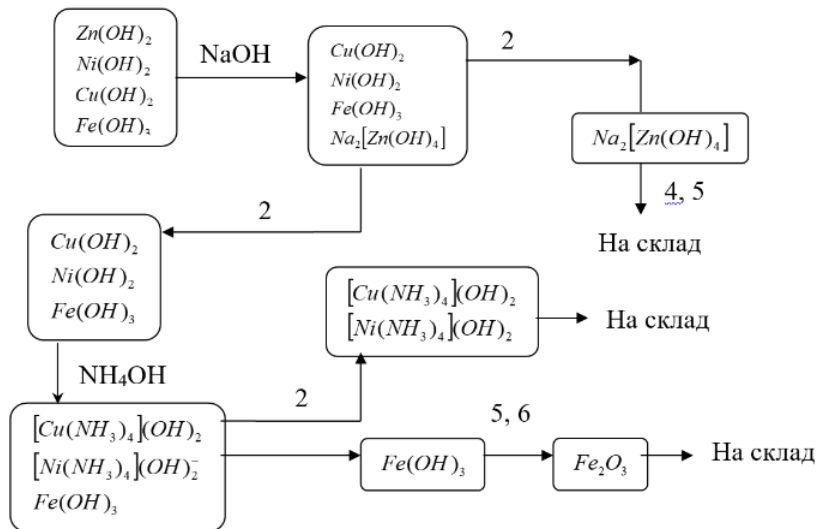
45 ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб реагентної утилізації відходів гальванічного виробництва, згідно з яким гальванічний шлам піддається розчиненню в сірчаній кислоті з утворенням гідроксидів металів, що переходять в розчинні сульфати, а нерозчинні домішки і сульфат кальцію залишаються в осаді, які після фільтрації та сушіння відправляють на склад, який **відрізняється** тим, що сульфати металів цинку, нікелю, міді, заліза вилугуюються 25 %-ним розчином гідроксиду амонію з одночасним пропусканням крізь розчин стиснутого повітря, що в сукупності призводить до утворення розчину гідроксидів металів та сульфату амонію, який потім відокремлюють фільтруванням з наступним упарюванням та висушуванням, а утворений при цьому осад, що містить гідроксиди металів, обробляють розчином гідроксиду натрію, отримуючи розчин з нерозчинних гідроксидів міді, нікелю, заліза та розчиненого комплексу двозаміщеної натрієвої солі метацинкової кислоти з наступним його фільтруванням, при цьому утворений фільтрат - комплекс двозаміщеної натрієвої солі метацинкової кислоти - упарюють та висушують, а осад обробляють 25 %-ним розчином гідроксиду амонію, що призводить до переходу гідроксидів міді та нікелю в розчинні аміачні комплекси, а гідроксид заліза залишається в осаді, який після

фільтрування висушують, прокалюють, отримуючи оксид заліза, в свою чергу фільтрат упарюють, висушують і отримують кристалічну суміш комплексів міді та нікелю.



Фіг.1



Фіг.2