УКРАЇНА

(19) UA (11) 147757 (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 00278**

(22) Дата подання заявки: **26.01.2021**

(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: **10.06.2021**

(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: **09.06.2021, Бюл.№ 23**

(72) Винахідник(и):
Дмитриков Валерій Павлович (UA),
Стрежекуров Едуард Євгенович (UA),
Нельга Анатолій Тимофійович (UA),
Іванов Олег Миколайович (UA)

(73) Володілець (володільці):
ПОЛТАВСЬКА ДЕРЖАВНА АГРАРНА АКАДЕМІЯ,
вул. Сковороди, 1/3, м. Полтава, 36003 (UA)

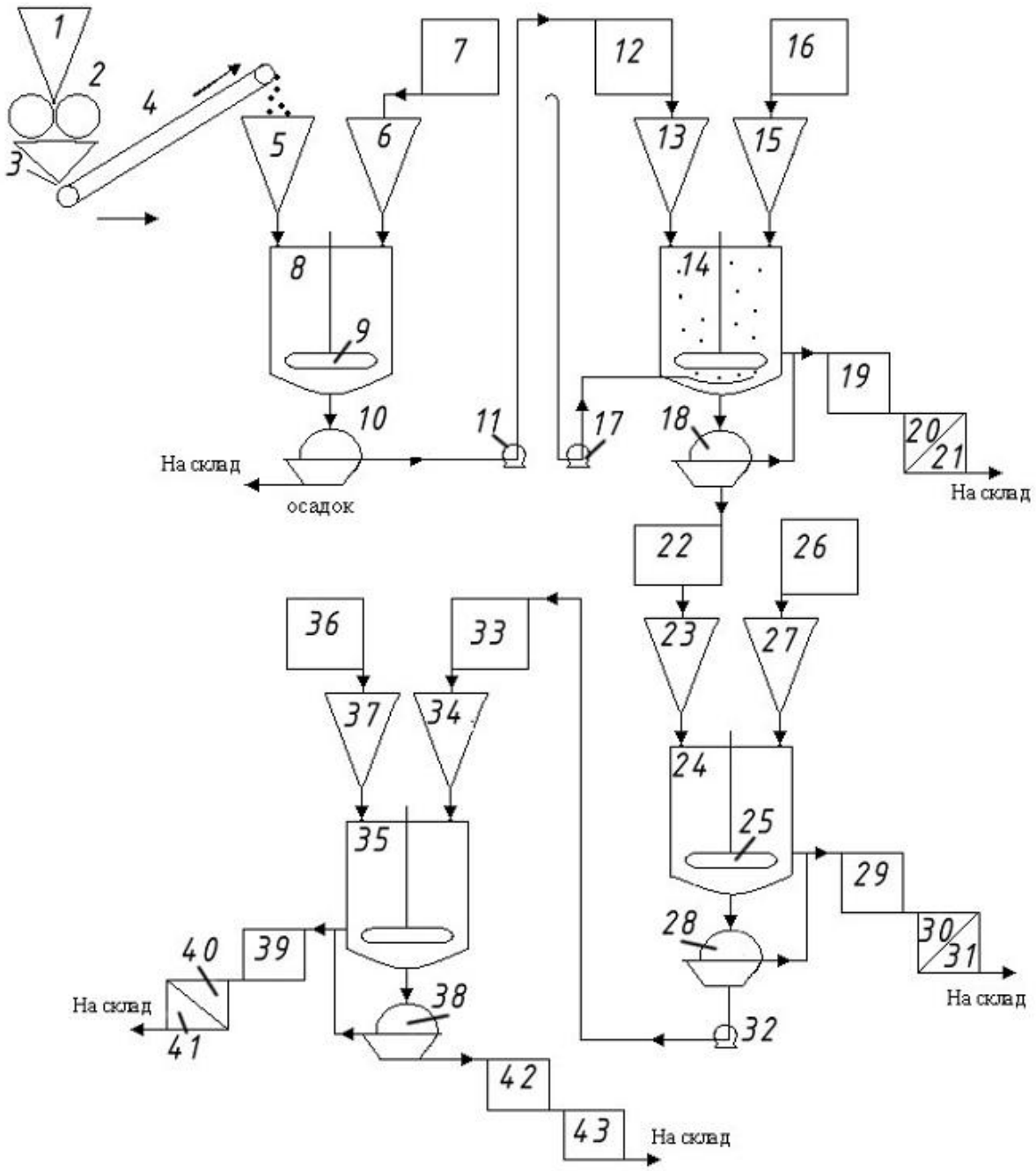
(74) Представник:
Іванов Олег Миколайович

(54) СПОСІБ УТИЛІЗАЦІЇ ОЛОВО-, НІКЕЛЬ-, МІДЬ- ТА ЗАЛІЗОВМІСНИХ ВІДХОДІВ ГАЛЬВАНІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА

(57) Реферат:

Спосіб утилізації олово-, нікель-, мідь- та залізовмісних відходів гальванічного виробництва, згідно з яким гальванічний шлам піддають 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 олова, нікелю, міді, заліза спрямовують дозовано через мірник до реактора з мішалкою, куди за допомогою мірника подають 25 %-ний розчин гідрооксиду амонію з одночасним нагнітанням компресором в розчин стиснутого повітря, що в сукупності призводить до утворення розчину гідроксидів металів та сульфату амонію, який потім відокремлюють на барабанному фільтрі з наступним упарюванням у випарному апараті та висушуванням у вакуум-сушильній камері. А утворений при цьому осад, з вмістом гідроксидів металів, після фільтрації на барабанному фільтрі направляють до накопичувача, звідкіля через мірник надходить до реактора, де внаслідок реакції з 25 %-ним розчином гідрооксиду амонію, поданого через мірник, утворюються розчинні аміачні комплекси міді та нікелю й нерозчинні гідрооксиди олова та заліза. Аміачні комплекси відфільтровуючи на барабанному фільтрі, надходять до випарного апарата та вакуум-сушильної камери і зневоднюють, а гідрооксиди олова та заліза насосом нагнітають до накопичувача, звідкіля через мірник попадають до реактора з дозованим вмістом їдкого натрію, який сприяє виникненню реакції з утворенням розчинної натрієвої солі метаолов'яної кислоти та осаду у вигляді гідроксиду заліза, що відокремлюють на барабанному фільтрі. Осад - гідроксид заліза - висушують у вакуум-сушильній камері та прокалюють в печі, а натрієва сіль метаолов'яної кислоти випарюють у випарному апараті з наступним висушуванням у вакуум-сушильній камері.

UA 147757 U


1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
На склад
осадок
На склад
На склад
На склад
На склад

Фіг. 1

Корисна модель належить до гальванотехніки та промислової екології, зокрема до технологічний підходів до переробки шламів, що утворюються в процесах гальванічного способу нанесення на деталі олово-нікелевого покриття.

Відома технологічна схема після виробничої 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 з додаванням гідроксиду кальцію чи іншими реагентами без утилізації компонентів.

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

Дана спосіб обробки є неефективною, не економічною та завдає суттєвої шкоди навколишньому середовищу.

Також відома технологічна схема за способом (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, застосуванням таких способів розділення як зворотній осмос, ультрафільтрація, електродіаліз, іонний обмін тощо.

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

Відомий способом добування металів з гальваношламів [Патент UA 4407Б А кл. 6 C22B7/00, опубл.15.01.2002, бюл. №1], що включає введення в 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 відновний 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 затратами енергії на процес термічного плавлення та має значні потреби в витратах праці, що є негативними рисами даного способу.

Відомий спосіб утилізації гальваношламів, що включає добавку до шламу кварцового піску, грануляцію, сушіння і відновну електроплавку. 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, т18, №4, с. 388-391).

У приведеному способі коштовні кольорові метали, що містяться в шламі, такі як нікель, мідь, хром не витягаються, а розчиняються в чавуні, в результаті чого відбувається як втрата якості вказаних 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, П. П., Сумароков, М. В. Утилизация промышленных отходов. - М.: Стройиздат, 1990. – 352 с.]. Сутність способу полягає у кислотному розчинення мідьвмістної фракції з подальшим електроосадженням з вилуженого 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 5кВт год./кг електроенергії на електроосадження міді при тривалості процесу 3-5 діб.

Недоліком 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. - 20с.). На першій стадії в результаті вилуговування іонів важких металів з шламу розчином сірчаної кислоти концентрацією 95-100 г/дм^3, в розчин переходять катіони міді, нікелю, цинку, хрому та заліза. А малорозчинний осад $CaSO_4$ 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.

Аналог включає осадження міді з розчинів вилуговування цементацією системі "алюміній - активоване вугілля" при pH=1,6-1,7 до випадання в осад гідроксиду і основних солей Fe (III). Далі, використовуючи ступеневу зміну pH, з розчину виділяли гідроксиди металів. При pH = 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 цементації, і підвищення чистоти виділених гідроксидів важких металів, pH розчину далі доводили до значення 10,5-10,8, при якому алюміній 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 в результаті накопичення декількох порцій осаду на фільтрі. Далі, після поділу розчину і осаду фільтруванням, гідроксид цинку знову розчиняли в розчині лугу при pH = 13,5. При цьому деяка частина іонів хрому (III) також переходить в розчин у вигляді $[Cr(OH)_6]_3$ разом з розчинними цинковмісними гідрокомплексами, але більша частина іонів хрому (III) залишається в осаді у вигляді гідроксиду. Цинк з розчину витягували цементацією на алюмінію при pH≈13-13,5 в збірнику з відфільтрованим розчином, куди вставляється каркас з сітчастим фільтром з полімерного матеріалу, на який за допомогою штанг кріпляться аноди і катоди.

Після закінчення процесу цинкову губку промивають, каркас з фільтром і електродами виймають, а розчин з гідрокомплексів алюмінію і цинку направляють на повторне використання. Після відділення розчину з цинковмісних гідрокомплексів від осаду $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Ni(OH)_2$ подальше розділення ІВМ здійснюється за допомогою ступеневої зміни pH при підкисленні розчином сірчаної кислоти.

Недоліками аналогу є занадто висока багатостадійність та складність реалізації.

Виконаний заявником аналіз рівня техніки, в який включено пошук по патентних, науково-технічних та інших видах джерел інформації, що 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.

Визначення із переліку виявлених аналогів, 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.

В основу корисної моделі поставлена задача розробка способу утилізації олово-, нікель-, мідь- та залізовмісних відходів гальванічного виробництва, яка би дозволяла здійснювати сумісну утилізацію олово-, нікель-, мідь- та залізовмісних відходів гальванічного виробництва з видобутком цінних кольорових металів при залученні незначних матеріальних ресурсів.

Поставлена задача вирішується тим, що спосіб утилізації олово-, нікель-, мідь- та залізовмісних відходів гальванічного виробництва, згідно якої гальванічний шлам піддають 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 олова, нікелю, міді, заліза спрямовують дозовано через мірник до реактору з мішалкою, куди за допомогою мірника подають 25 %-ний розчин гідрооксиду амонію з одночасним нагнітанням компресором в розчин стиснутого повітря, що в сукупності призводить до утворення розчину гідроксидів металів та сульфату амонію, який потім відокремлюють на барабанному фільтрі з наступним упарюванням у випарному апарату та висушуванням у вакуум-сушильній камері. А утворений при цьому осад, з вмістом гідроксидів металів, після фільтрації на барабанному фільтрі направляють до накопичувача, звідкіля через мірник надходить до реактора, де внаслідок реакції з 25 %-ним розчином гідрооксиду амонію, поданого через мірник, утворюються розчинні аміачні комплекси міді та нікелю й нерозчинні гідрооксиди олова та заліза. Аміачні комплекси відфільтровуючи на барабанному фільтрі, надходять до випарного апарату та вакуум-сушильної камери і зневоднюють, а гідрооксиди олова та заліза насосом нагнітають до накопичувача звідкіля через мірник попадають до реактору з дозованим вмістом їдкого натрію, який сприяє виникненню реакції з утворенням розчинної натрієвої солі мета олов'яної кислоти та осаду у вигляді гідроксиду заліза, що відокремлюють на барабанному фільтрі. Осад – гідроксид заліза – висушують у вакуум-сушильній камері та прокалюють в печі, а натрієва сіль метаолов'яної кислоти випарюють у випарному апараті з наступним висушуванням у вакуум-сушильній камері.

Запропонований спосіб закладений реагентний енерго- і ресурсозберігаючий і екологічно безпечний спосіб спільної утилізації олово-, 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 шламоподібний стан утруднений.

Спосіб заснований на розроблених умовах осадження іонів заліза (II) і (III), олова, міді, нікелю та їх здатності до комплексоутворення.

Розроблений спосіб здійснюється у дві стадії.

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

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

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

Друга стадія. Осад обробляють надлишком 25 %-ного розчину гідроксиду амонію, отримуючи розчинні аміакати міді і нікелю. Розчин з комплексами міді і нікелю після фільтрації упарюють і сушать, після чого аміакати міді і нікелю відправляють на склад.

Осад, що містить гідроксиди олова і заліза (III), обробляють надлишком їдкого натру. Гідроксид заліза (III), що випадає в осад, після фільтрування виділяють в індивідуальному стані, його сушать, прокалюють і відправляють на склад.

З фільтрату, що представляє водний розчин двозаміщеної натрієвої солі метаолов'яної кислоти, після упарювання і сушки виділяють як індивідуальну речовину, яку складують.

Реалізація кожної стадії запропонованого способу проілюстровано технологічною схемою на фіг.1

Розглянемо приклад реалізації запропонованої технологічної схеми утилізації відходів гальванічного виробництва.

Шлам зі накопичувача 1 подають до вальцьової дробарки 2 для подрібнення, після чого подрібнений продукт подають з накопичувача 3 транспортером 4 в мірник 5. У мірник 6 з накопичувача 7 надходить сірчана кислота. Реагенти з мірників 5 і 6 в необхідних кількостях подають в реактор 8. Реакційну суміш перемішують мішалкою з електроприводом 9. По завершенні реакції продукт у вигляді розчину і нерозчинних домішок (сульфат кальцію, кремнезем) випускають з реактора 8 на барабанний фільтр 10. Фільтрат насосом 11 направляють в накопичувач 12, а вологий шлам з нерозчинними домішками - в шламонакопичувач (на склад).

З накопичувача 12 через мірник 13 фільтрат - водний розчин сульфатів заліза (II), міді, олова і нікелю - направляють в реактор 14, обладнаний мішалкою. У реактор через мірник 15 з накопичувача 16 подають розчин гідроксиду амонію. Через компресор 17 в реактор 14 постійно подають повітря. Осад гідроксидів олова і заліза (III), міді і нікелю, що утворився в реакторі, разом з розчином сульфату амонію подають на барабанний фільтр 18. Фільтрат - водний розчин сульфату амонію - збирають в збірник 19, звідки подають до випарного апарату 20, потім до вакуум-сушильну камеру 21. Висушений продукт - сульфат амонію - відправляють на склад.

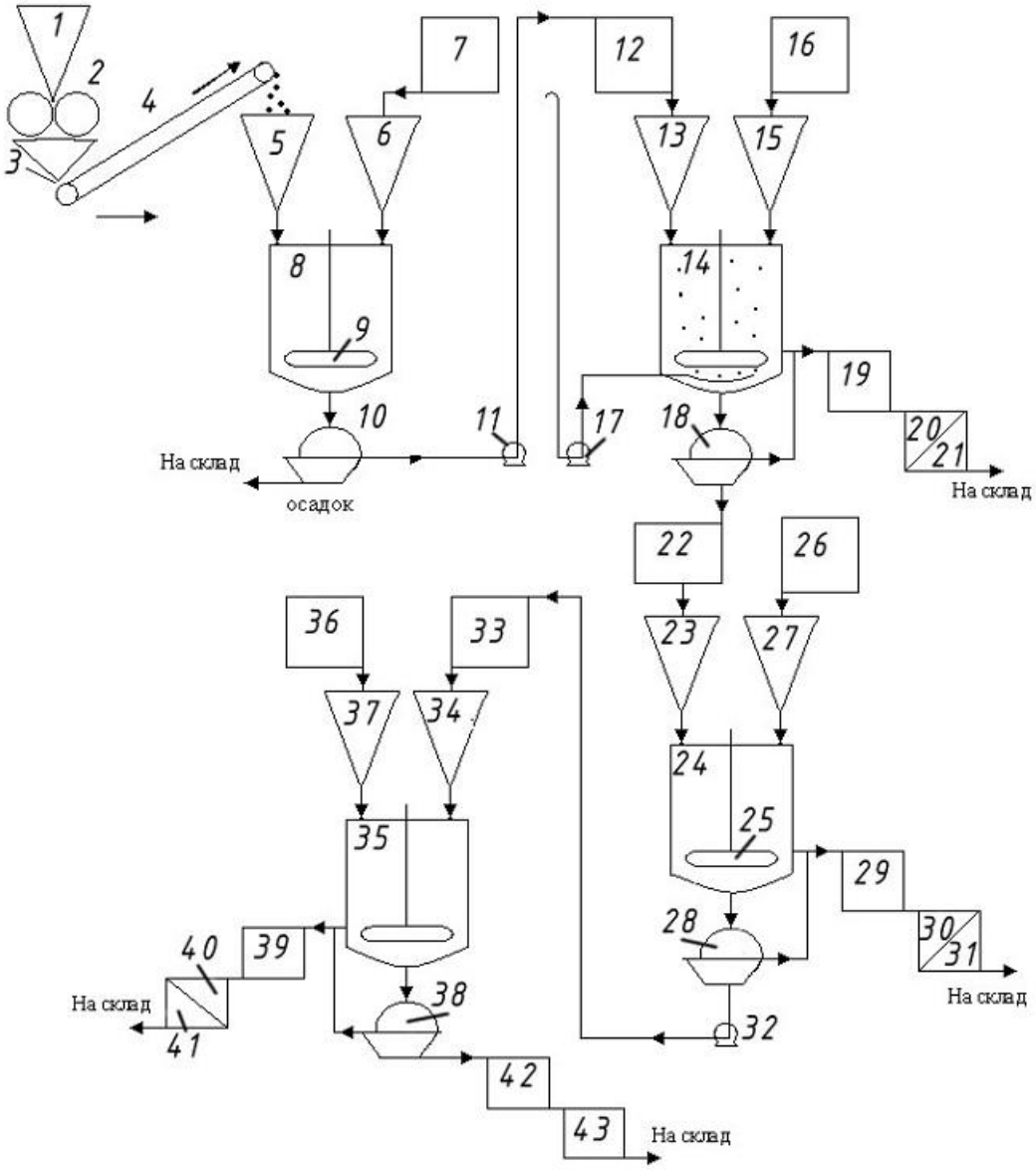
Гідроксиди заліза (III), міді, олова і нікелю після барабанного фільтр 18 надходять спочатку до накопичувача 22, потім в мірник 23. У реактор 24, обладнаний мішалкою 25, з накопичувача 26 через мірник 27 надходить аміачна вода, а з мірника 23 - суміш гідроксидів заліза (II), міді, олова і нікелю. В результаті реакції в реакторі 24 утворюються нерозчинні у воді гідроксиди олова і заліза (III) і розчинні аміачні комплекси міді та нікелю. Продукти реакції з реактора 24 подають на барабанний фільтр 28, де відокремлюють осад гідроксидів заліза (III) і олова від розчину. Комплексні сполуки міді і нікелю, що перейшли в фільтрат, направляють у збірник 29, звідки подають у випарний апарат 30, потім вакуум-сушильну камеру 31.

Осад (гідроксиди олова і заліза (III) насосом 32 подають спочатку в накопичувач 33, потім через мірник 34 в реактор 35. Сюди ж при перемішуванні подають надлишок лугу з накопичувача 36 через мірник 37. В результаті реакції утворюється розчинна у воді натрієва сіль метаолов'яної кислоти, а гідроксид заліза (III) залишається в осаді. Утворену суспензію подають на барабанний фільтр 38. Фільтрат після мірника 39 і випарного апарату 40 подають на вакуум-сушильну камеру 41 і далі на склад. Осад - гідроксид заліза (III) - після вакуум-сушильної камери 42 і прожарювання в печі 43 і відправляють на склад.

Розроблений спосіб на основі реагентного способу утилізації олово-, нікель-, мідь- і залізовмісних відходів гальванічного виробництва є енерго- і ресурсозберігаючою, екологічно безпечною, характеризується відсутністю відходів і дозволяє повернути в сферу виробництва такі цінні дефіцитні кольорові метали, як олово, нікель, мідь. Продукти переробки - сульфат амонію, оксид заліза (III), сульфат кальцію з кремнеземом - можуть представляти інтерес для сільського господарства, лакофарбової та будівельної промисловості відповідно.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб утилізації олово-, нікель-, мідь- та залізовмісних відходів гальванічного виробництва, згідно з яким гальванічний шлам піддають 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 олова, нікелю, міді, заліза спрямовують дозовано через мірник до реактора з мішалкою, куди за допомогою мірника подають 25 %-ний розчин гідрооксиду амонію з одночасним нагнітанням компресором в розчин стиснутого повітря, що в сукупності призводить до утворення розчину гідроксидів металів та сульфату амонію, який потім відокремлюють на барабанному фільтрі з наступним упарюванням у випарному апараті та висушуванням у вакуум-сушильній камері, а утворений при цьому осад, з вмістом гідроксидів металів, після фільтрації на барабанному фільтрі направляють до накопичувача, звідкіля через мірник надходить до реактора, де внаслідок реакції з 25 %-ним розчином гідрооксиду амонію, поданого через мірник, утворюються розчинні аміачні комплекси міді та нікелю й нерозчинні гідрооксиди олова та заліза, при цьому аміачні комплекси, відфільтровуючи на барабанному фільтрі, надходять до випарного апарата та вакуум-сушильної камери і зневоднюють, а гідрооксиди олова та заліза насосом нагнітаються до накопичувача, звідкіля через мірник попадають до реактора з дозованим вмістом їдкого натрію, який сприяє виникненню реакції з утворенням розчинної натрієвої солі метаолов'яної кислоти та осаду у вигляді гідроксиду заліза, що відокремлюють на барабанному фільтрі, при цьому осад - гідроксид заліза - висушують у вакуум-сушильній камері та прокалюють в печі, а натрієва сіль метаолов'яної кислоти випарюють у випарному апараті з наступним висушуванням у вакуум-сушильній камері.



Фіг. 1

Комп'ютерна верстка В. Мацело

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601