



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **147756** (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

<p>(21) Номер заявки: u 2021 00277</p> <p>(22) Дата подання заявки: 26.01.2021</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 10.06.2021</p> <p>(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 09.06.2021, Бюл.№ 23</p>	<p>(72) Винахідник(и): Дмитриков Валерій Павлович (UA), Вакал Сергій Васильович (UA), Вакал Вікторія Сергіївна (UA), Іванов Олег Миколайович (UA), Падалка Вячеслав Вікторович (UA), Ляшенко Сергій Васильович (UA)</p> <p>(73) Володілець (володільці): ПОЛТАВСЬКА ДЕРЖАВНА АГРАРНА АКАДЕМІЯ, вул. Сковороди, 1/3, м. Полтава, 36003 (UA)</p> <p>(74) Представник: Іванов Олег Миколайович</p>
---	--

(54) СПОСІБ УТИЛІЗАЦІЇ ВІДХОДІВ ГАЛЬВАНІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА

(57) Реферат:

Спосіб утилізації 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 залишають в осаді, які після фільтрації та сушіння відправляють на склад. Сульфати металів олова, нікелю, міді, заліза вилугують 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, з вмістом гідроксидів металів, обробляють 25 %-ним розчином гідроксиду амонію, отримуючи розчин з комплексів міді та нікелю, які упарюють та висушують, і гідроксидів олова та заліза, які потім обробляють їдким натром з отриманням гідроксиду заліза в осаді, з наступним його просушуванням та прокалюванням, та двозаміщеної натрієвої солі метаолов'яної кислоти, яку упарюють та висушують.

UA 147756 U

Корисна модель належить до гальванотехніки та промислової екології, зокрема до способів переробки шламів, що утворюються в процесах гальванічного способу нанесення на деталі олово-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 включає 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 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 включає, 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 С22В 7/00, 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 з 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 затратами енергії на процес термічного плавлення та має значні потреби в затратах 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 в 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.]. Суть 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 5кВт 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 з 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 аналога включає осадження міді з розчинів вилуговування цементацією системи "алюміній - активоване вугілля" при $\text{pH}=1,6-1,7$ до випадання в осад гідроксиду і основних солей Fe (III). Далі, використовуючи ступеневу зміну pH , з розчину виділяють гідроксиди металів. При $\text{pH}=3,3-3,5$ 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 $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ і $[\text{Al}(\text{OH})_6]_3$, 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 луку при $\text{pH} = 13,5$. При цьому деяка частина іонів хрому (III) також переходить в розчин у вигляді $[\text{Cr}(\text{OH})_6]_3$ разом із розчинними цинковмісними гідрокомплексами, але більша частина іонів хрому (III) залишається в осаді у вигляді гідроксиду. Цинк з розчину витягували цементацією на алюмінію при $\text{pH}\approx 13-13,5$ в збірнику з відфільтрованим розчином, куди вставляється каркас з сітчастим фільтром з полімерного матеріалу, на який за допомогою штанг кріпляться аноди і катоди.

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

25 Недоліками аналога 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, які 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 поставлена задача розробити спосіб утилізації відходів гальванічного виробництва, який би дозволяв здійснювати сумісну утилізацію олово-, нікель-, мідь- та залізовмісних відходів гальванічного виробництва з видобутком цінних кольорових металів при залученні незначних матеріальних ресурсів.

40 Поставлена задача вирішується у способі утилізації 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 залишають в осаді, які після фільтрації та сушки відправляють на склад. Сульфати металів олова, нікелю, міді, заліза вилуговують 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, з вмістом гідроксидів металів, обробляють 25 %-ним розчином гідроксиду амонію, отримуючи розчин з комплексів міді та нікелю, які упарюють та висушують, і гідроксидів олова та заліза, які потім обробляють їдким натром з отриманням гідроксиду заліза в осаді, з наступним його просушуванням та прокалюванням, та двозаміщеної натрієвої солі метаолов'яної кислоти, яку упарюють та висушують.

50 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.

55 Запропонований 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. На першій стадії здійснюється видалення баластних речовин з гальванічного шламу, а на другій - здійснюють розділення гідроксидів олова, нікелю, міді, заліза.

Реалізацію 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;
- 4 - упарювання;
- 5 - сушіння;
- 6 - прокалювання.

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

Перша стадія. Багатокомпонентний гальванічний шлам піддається подрібненню 1 з послідовним 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 2 та сушки 5 відправляють на склад. Після фільтрації 2 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 3. Це необхідно для окислення заліза (II) в залізо (III), так як розчинність гідроксиду заліза (III) значно менша, ніж заліза (II). Для перетворення заліза (II) в залізо (III) можна рекомендувати пероксид водню, що прискорить процес окислення в кілька разів.

Після окислення заліза (II) в залізо (III), отримують розчин, що містить гідроксиди олова, нікелю, міді та заліза (III) і сульфат амонію. Осад відокремлюють фільтруванням 2, одержуючи фільтрат сульфату амонію, який випарюють 4, сушать 5 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 2 упарюють 4 і сушать 5, після чого аміакати міді і нікелю відправляють на склад.

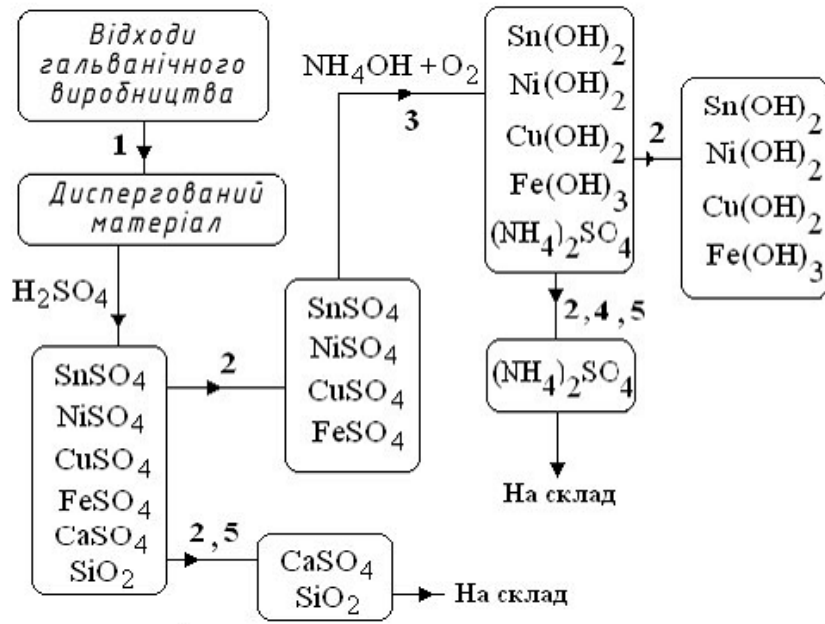
Осад, що містить гідроксиди олова і заліза (III), обробляють надлишком їдкого натру. Гідроксид заліза (III), що випадає в осад, після фільтрування 2 виділяють в індивідуальному стані, його сушать 5, прокалюють 6 і відправляють на склад.

З фільтрату, що представляє водний розчин двозаміщеної натрієвої солі метаолов'яної кислоти, після упарювання 4 і сушки 5 виділяють як індивідуальну речовину, яку складають.

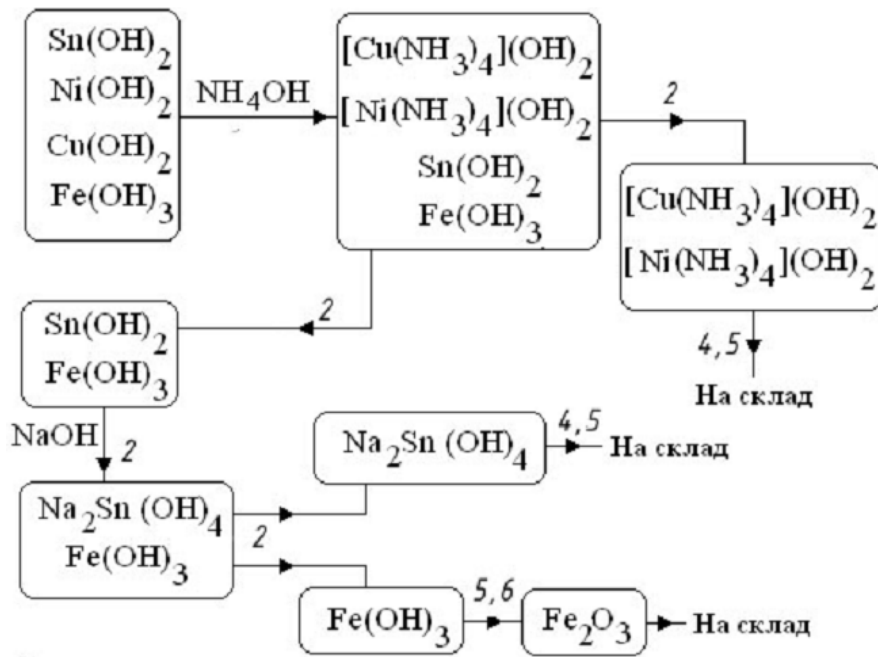
Таким чином, використовуючи доступні реагенти та нескладну технологію, вдалося вирішити задачу поділу гальванічного шламу, що містить олово, нікель, мідь і залізо, на складові компоненти з отриманням цінних кольорових металів.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб утилізації 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 залишають в осаді, які після фільтрації та сушіння відправляють на склад, який **відрізняється** тим, що сульфати металів олова, нікелю, міді, заліза вилугують 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, з вмістом гідроксидів металів, обробляють 25 %-ним розчином гідроксиду амонію, отримуючи розчин з комплексів міді та нікелю, які упарюють та висушують, і гідроксидів олова та заліза, які потім обробляють їдким натром з отриманням гідроксиду заліза в осаді, з наступним його просушуванням та прокалюванням, та двозаміщеної натрієвої солі метаолов'яної кислоти, яку упарюють та висушують.



Фіг. 1



Фіг. 2