



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **147980** (13) **U**
(51) МПК (2021.01)
C22B 7/00
B09B 3/00

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

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

<p>(21) Номер заявки: u 2021 00870</p> <p>(22) Дата подання заявки: 24.02.2021</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 24.06.2021</p> <p>(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 23.06.2021, Бюл.№ 25</p>	<p>(72) Винахідник(и): Дмитриков Валерій Павлович (UA), Шмандій Володимир Михайлович (UA), Харламова Олена Володимирівна (UA), Іванов Олег Миколайович (UA), Крикунова Валентина Юхимівна (UA), Короткова Ірина Валентинівна (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 РЕКУПЕРАЦІЙНОЇ УТИЛІЗАЦІЇ ГАЛЬВАНІЧНИХ ШЛАМІВ

(57) Реферат:

Спосіб рекупераційної утилізації гальванічних шламів, 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. Утворені сульфати металів нікелю, міді, заліза вилуговуються 25 %-ним розчином гідрооксиду 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 25 %-ним розчином гідрооксиду амонію, отримуючи розчин з комплексів міді та нікелю і гідроксиду заліза, які потім відокремлюються фільтруванням. При цьому осад у вигляді гідроксиду заліза піддають сушінню та прокалюванню з утворенням оксиду заліза, а утворений фільтрат - аміакати міді та нікелю - упарюють та висушують.

UA 147980 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 включає 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 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 44075 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 шламів, 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 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 шламів, 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 двоступеневого гідрометалургійного вилучення міді зі шламу [Пальгунов П.П. Сумароков М.В. Утилизация промышленных отходов. - М.: Стройиздат, 1990. -352с.]. 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 менше 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 осадків 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 багаторазової 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 цементациєю 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 накопичився 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 гідроксидними комплексами, але більша частина іонів хрому (III) залишається в осаді у вигляді гідроксиду. Цинк з розчину витягували цементациєю 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 гідроксидів алюмінію і цинку направляють на повторне використання. Після відділення розчину з цинковмісних гідроксидів 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 заявленої корисної моделі, дозволив встановити, що заявник не виявив аналог, який характеризувався би ознаками, ідентичним істотним ознакам корисної моделі.

30 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 заявленій корисній моделі, які виявлено в формулі корисної моделі.

35 Задачею корисної моделі поставлена розробка способу рекупераційної 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 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, при цьому, згідно з корисною моделлю, утворені сульфати металів 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 25 %-ним розчином гідроксиду амонію, отримуючи розчин з комплексів міді та нікелю і гідроксиду заліза, які потім відокремлюються фільтруванням, при цьому осад у вигляді гідроксиду заліза піддають сушінню та прокалюванню з утворенням оксиду заліза, а утворений фільтрат - аміакати міді та нікелю - упарюють та висушують.

50 В основу корисної моделі закладений реагентний енерго- і ресурсозберігаючий і екологічно безпечний спосіб спільної утилізації 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), 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 нікелю, міді, заліза.

60 Реалізація кожної стадії запропонованого способу проілюстрована 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;
- 5 4 - упарювання;
- 5 - сушіння;
- 6 - прокалювання.

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

10 Перша стадія. Багатокомпонентний гальванічний шлам піддається подрібненню 1 з послідовним розчиненням диспергованої маси в сірчаній кислоті, при цьому гідроксиди 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

15 гідроксиду амонію в стехіометричній кількості для осадження нікелю, міді та заліза (II). Одночасно, для повного осадження заліза, через водний розчин сульфатів нікелю, міді, заліза (II) пропускають стиснене повітря 3. Це необхідно для окиснення заліза (II) в залізо (III), так як розчинність гідроксиду заліза (III) значно менше, ніж заліза (II). Для перетворення заліза (II) в залізо (III) можна рекомендувати пероксид водню, що прискорить процес окислення в

20 кілька разів. Після окиснення заліза (II) в залізо (III), отримують розчин, що містить гідроксиди 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 нікелю, міді, заліза на другій стадії.

25 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.

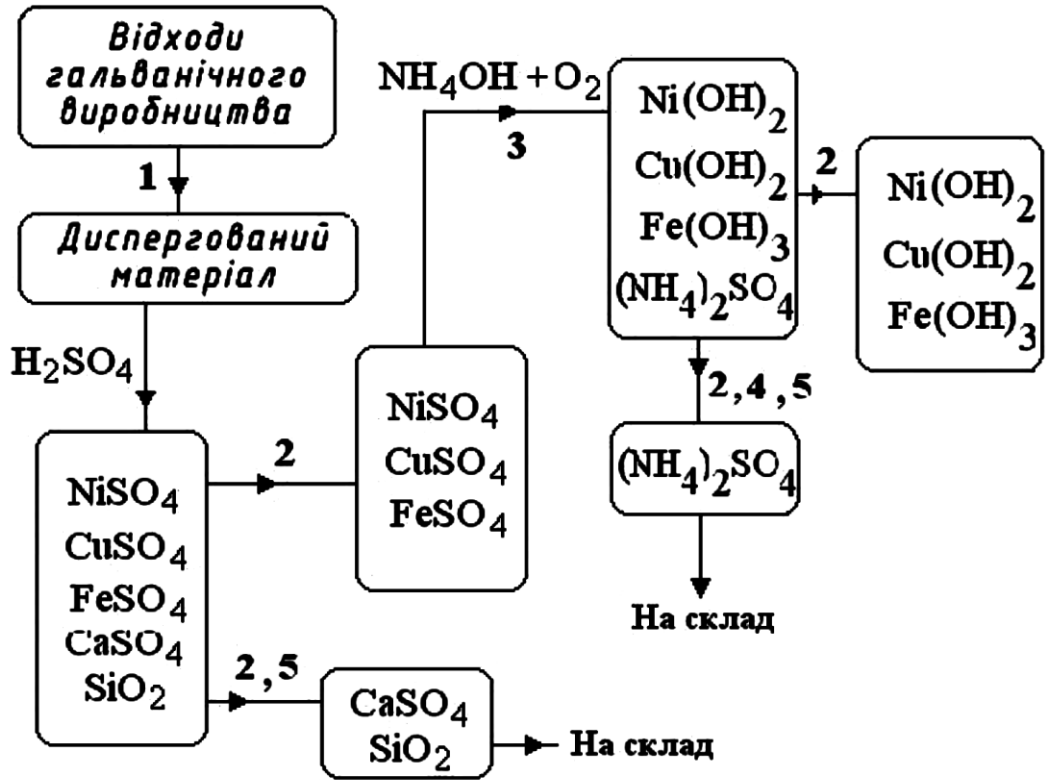
Осад, що містить гідроксид заліза (III), після фільтрування 2 виділяють в індивідуальному стані, його сушать 5, прокалюють 6 і відправляють на склад.

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

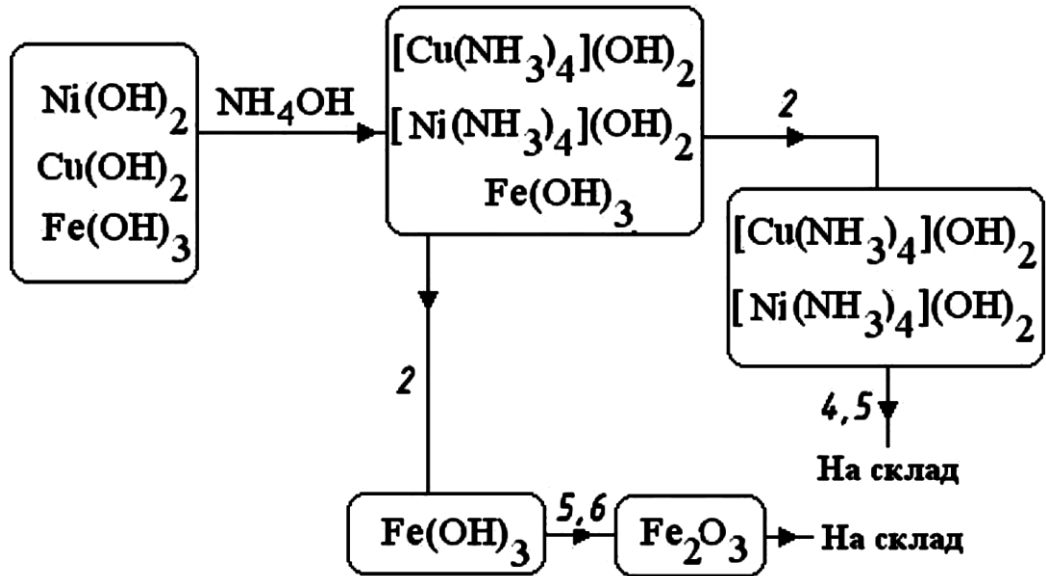
ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

35 Спосіб рекупераційної утилізації гальванічних шламів, 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 утворені сульфати металів 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 25 %-ним розчином гідроксиду амонію, отримуючи розчин з комплексів

45 міді та нікелю і гідроксиду заліза, які потім відокремлюються фільтруванням, при цьому осад у вигляді гідроксиду заліза піддають сушінню та прокалюванню з утворенням оксиду заліза, а утворений фільтрат - аміакати міді та нікелю - упарюють та висушують.



Фіг. 1



Фіг. 2