



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **141345** (13) **U**
(51) МПК (2020.01)
C02F 11/00
C02F 11/14 (2019.01)

МІНІСТЕРСТВО РОЗВИТКУ
ЕКОНОМІКИ, ТОРГІВЛІ ТА
СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

<p>(21) Номер заявки: u 2019 07672</p> <p>(22) Дата подання заявки: 08.07.2019</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 10.04.2020</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.04.2020, Бюл.№ 7</p>	<p>(72) Винахідник(и): Даценко Віта Василівна (UA), Ларін Василій Іванович (UA), Сгорова Лілія Михайлівна (UA)</p> <p>(73) Власник(и): ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ АВТОМОБІЛЬНО-ДОРОЖНІЙ УНІВЕРСИТЕТ, вул. Ярослава Мудрого, 25, м. Харків, 61002 (UA), Даценко Віта Василівна, вул. Терихівська, 24, кв. 11, м. Харків, 61093 (UA), Ларін Василій Іванович, вул. Червоношкільна набережна, 22, кв. 74, м. Харків, 61125 (UA)</p>
---	--

(54) СПОСІБ ОЧИЩЕННЯ ВІДПРАЦЬОВАНИХ СУЛЬФАТНИХ МІДНО-ЦИНКОВИХ РОЗЧИНІВ ВІД ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

(57) Реферат:

Спосіб очищення відпрацьованих сульфатних мідно-цинкових розчинів від важких металів включає змішування гальванічних відходів при нагріванні з водорозчинною сіллю двовалентного заліза у лужному середовищі. Для очищення використовують відпрацьовані сульфатні мідно-цинкові розчини травлення латуні. Причому окиснення іонів Fe(II) у лужному середовищі з рН 10-10,5 проводять розчином перекису водню, а фільтрат натрію гідроксиду після відділення осаду і коригування по концентрації багаторазово використовують у технологічному циклі.

UA 141345 U

UA 141345 U

Корисна модель належить до радіоелектронної промисловості і може бути використана для знешкодження технологічних стоків гальванічних виробництв від іонів важких металів (ВМ), що утворюються в процесі обробки латуней.

Відомий спосіб очищення вод, забруднених важкими металами, радіонуклідами, в присутності органічних речовин різної природи [патент на корисну модель № 77123 UA, МПК⁷ C02F 1/48, C02F 1/28. Опубл. 25.01.2013, Бюл. № 2]. Суть корисної моделі полягає в тому, що термообробку техногенно забрудненої рідини, що містить полютанти, проводять при температурі +60-95 °С, а активацію проводять шляхом внесення у нагріту рідину, при інтенсивному перемішуванні, розчину кремнієвої кислоти, кількість якої визначається вмістом натрію при варіюванні співвідношення SiO₂/Na₂O від 0,1 до 7 в залежності від складу розчину. Для осадження синтезованих наночастинок полікремнієвих кислот використовують колоїдні наночастинок магнетиту, які одержують у тому ж самому розчині з суміші солей дво- і тривалентного заліза у співвідношенні 1: 2 і рН більше 8.

Недоліками способу-аналога є: невисокий ступінь вилучення важких металів; великі енерговитрати на підігрів; витрата дорогих хімічних реагентів на здійснення стадій способу регенерації.

Відомий спосіб обробки суспензій гальванічних шламів шляхом феритизації [патент на корисну модель № 2116978 РФ, МПК⁷ C02F 11/00. Опубл. 10.08.1998]. Згідно з способом в суспензію при інтенсивному перемішуванні спочатку вводять водорозчинну сіль двовалентного заліза (феритизуючий елемент) у кількості 0,06-0,08 на одиницю твердої фази суспензії, потім луг до рН 9-10, суміш нагрівають до 70-80 °С із швидкістю 3-4 °С/хв. Названі умови, в присутності каталізаторів феритизації і окисника, які сприяють утворенню надійної феритної оболонки на частинках гідроксидів важких металів.

Недоліками способу-аналога є великі енерговитрати на підігрів суспензії і підвищена витрата реагентів, що феритизують.

Найбільш близьким аналогом є спосіб стабілізації суспензій гальванічних шламів в шляхом феритизації [патент на корисну модель № 2241686 РФ, МПК⁷ C02F11/00. Опубл. 10.12.2004], де в суспензію гальванічних шламів в при перемішуванні і нагріванні вводять феритизований шлам, потім до гомогенізованої суміші вводять водорозчинну сіль двовалентного заліза і лужний реагент до рН 9-10. Процес здійснюють протягом 25-30 хвилин із забезпеченням температури нагріву до кінця процесу 50-60 °С. На завершення процесу суміш в реакторі барботують повітрям.

Основним недоліком найближчого аналога є наявність стадії нейтралізації стічних вод до утворення суспензій гальваношламів і барботажа повітрям, який призводить до технічного ускладнення технології процесу.

В основу способу поставлено задачу очищення відпрацьованих сульфатних мідно-цинкових розчинів травлення латуні від важких металів в процесі хімічного осадження за рахунок забезпечення маловідходності і ресурсозбереження запропонованого способу, скорочення стадійності процесу і використання доступних реагентів.

Поставлена задача вирішується тим, що спосіб очищення відпрацьованих сульфатних мідно-цинкових розчинів від важких металів включає змішування гальванічних відходів при нагріванні з водорозчинною сіллю двовалентного заліза у лужному середовищі, згідно з корисною моделлю, для очищення використовують відпрацьовані сульфатні мідно-цинкові розчини травлення латуні, причому окиснення іонів Fe(II) у лужному середовищі з рН 10-10,5 проводять розчином перекису водню, а фільтрат натрію гідроксиду після відділення осаду і коригування по концентрації багаторазово використовують у технологічному циклі.

Рішення поставленої задачі здійснюється способом очищення відпрацьованих сульфатних мідно-цинкових розчинів травлення латуні від важких металів, що включає нагрівання і змішування сульфатного мідно-цинкового розчину з водорозчинною сіллю двовалентного заліза, додавання лужного реагенту до рН 10-10,5; окиснення іонів Fe(II) проводять розчином перекису водню; розподіл осаду і фільтрату; повернення фільтрату як лужного реагенту в технологічний процес.

Суть запропонованої корисної моделі пояснюється схематичним кресленням, де представлена схема способу очищення відпрацьованих сульфатних мідно-цинкових розчинів від важких металів (1 - ємність з відпрацьованим сульфатним мідно-цинковим електролітом; 2 - реактор осадження важких металів; 3, 5, 10 - дозатори; 4 - резервуар-солі двовалентного заліза; 6 - резервуар-розчину лугу; 7 - терморегулятор; 8 - пробовідбірник; 11 - відстійник-розподільник; 12 - насос; 13 - резервуар коригування концентрації лугу).

Після процесу обробки латуні відпрацьований сульфатний мідно-цинковий електроліт з ємності 1 надходить на перший ступінь очищення до реактора 2 для змішування з

водорозчинною сіллю двовалентного заліза. Сіль Fe(II) надходить до реактора 2 через дозатор 3 з резервуара 4. На другому ступені осадження - утворення гідроокисей - до реактора 2 через дозатор 5 з ємності 6 надходить розчин натрію гідроксиду. Змішування в реакторі 2 проводять при перемішуванні і температурі 60-70 °С, яку підтримує терморегулятор 7. Для контролю рН розчину в пробовідбірник 8 з реактора 2 відбирають проби. Окиснення іонів Fe(II) проводять розчином перекису водню, розчин якої подають з відділення 9 через дозатор 10 до реактора 2.

Осад після відстоювання у відстійнику-розподільнику 11, відправляють на утилізацію, а потік фільтрату, що містить натрію гідроксид, відкачують через насос 12 у резервуар 13, де коригують концентрацію отриманого розчин лугу до значень, необхідних технологічним регламентом, і повертають в технологічний процес до резервуара 6.

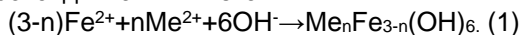
Вибір оптимальних умов кожної стадії ілюструється прикладами.

Приклад 1. Стосується оптимізації співвідношення "іони VM: Fe(II)" при змішуванні відпрацьованого сульфатного мідно-цинкового розчину з водорозчинною сіллю двовалентного заліза. Перед додаванням реагентів проводять нагрів до 60 °С при перемішуванні модельного сульфатного мідно-цинкового розчину з концентраціями іонів міді і цинку, г/л: $C_{Cu^{2+}}^0 = 52,25$; $C_{Zn^{2+}}^0 = 59,85$.

Після нагріву до необхідної температури, в розчин додають водорозчинну сіль двовалентного заліза в кількості 0,06-0,08 на одиницю вмісту іонів Cu^{2+} і Zn^{2+} у розчині. Надлишок заліза небажаний з економічних міркувань, а при менших співвідношеннях не вдається на наступних стадіях досягти більш повного осадження важких металів при мінімальній витраті реагенту.

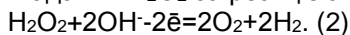
Далі, після розчинення солі двовалентного заліза, в суміш вводять луг.

Приклад 2. Стосується оптимізації інтервалу рН при додаванні розчину лугу для утворення змішаних гідроксидів важких металів. Після розчинення солі двовалентного заліза при перемішуванні і нагріванні до 60-65 °С додають 20-25 % розчин натрію гідроксиду. Концентрація розчину NaOH нижче пропонованої (20-25 %) веде до збільшення обсягу розчину, що небажано з економічних міркувань, а її перевищення ускладнює коригування рН та проведення процесу. У лужному середовищі при температурі понад 60 °С починається активне утворення змішаних гідроксидів важких металів



При досягненні рН суміші 10-10,5 додавання розчину лугу припиняють. Встановлення такого значення рН обумовлено амфотерними властивостями деяких іонів металів, що містяться в розчині (Zn^{2+}), і забезпечує мінімальну розчинність змішаних гідроксидів важких металів, що утворились.

Приклад 3. Стосується оптимізації співвідношення $Me_nFe_{3-n}(OH)_6 \cdot H_2O_2$ для окислення іонів Fe(II). Після встановлення необхідного значення рН, поступово, при перемішуванні і нагріванні суміші до температури 60-70 °С додають 35 % розчин H_2O_2 . При цьому відбувається розкладання H_2O_2 за реакцією



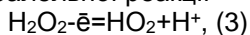
Кисень, що утворюється, окиснює $Me_nFe_{3-n}(OH)_6$ до нерозчинного змішаного оксиду з одночасним підлужуванням розчину.

Коли осад набуває сірого кольору, суміш витримують 15-20 хвилин при температурі 65-70 °С. Після відстоювання розчину 10-15 хвилин, осад відокремлюють від фільтрату.

Ступінь вилучення важких металів з відпрацьованого сульфатного мідно-цинкового розчину становить 99,9 %. Вміст важких металів у фільтраті після очищення нижче ГДК для вод господарсько-питного призначення.

Приклад 4. Стосується умов і часу проведення процесу осадження металів. Осадження проводять при температурі 60-70 °С і постійному перемішуванні зі швидкістю 300-600 об./хв. протягом 15-30 хвилин. Проведення процесу при температурі вище 70 °С веде до збільшення енерговитрат і втрати електроліту при випаровуванні. Зменшення температури нижче 60 °С не забезпечує утворення нерозчинного осаду. Перемішування системи інтенсифікує процес і перешкоджає скипанню розчину при введенні реагентів.

При додаванні перекису водню разом з основною реакцією (2) можливе протікання паралельної реакції



яка зміщує рН системи в кислу область та зменшує ефективність утворення гідроксидів важких металів за реакцією (1). Тому необхідно постійний контроль і коригування рН в інтервалі значень 10-10,5.

Перевагами застосування як окисника перекису водню є: знешкодження розчинів, що містять важкі метали, до значень, нижчих ГДК для вод господарсько-питного призначення; мимовільне розкладання надлишкової кількості H_2O_2 у розчині; стабільність вмісту солей у оброблюваному стоку; протікання реакції без утворення токсичних проміжних сполук.

5 Сукупність зазначених умов проведення процесу вилучення важких металів запобігає зворотному розчиненню отриманого осаду, дозволяє підвищити ступінь вилучення іонів важких металів і скорочує час проведення обробки.

10 Приклад 5. Стосується отримання 20-25 % розчину натрію гідроксиду на стадії поділу осаду і фільтрату. Отриманий після відділення осаду фільтрат містить 48-50 г/л іонів Na^+ що недостатньо для його повернення в технологічний процес. Тому лужний розчин натрію гідроксиду корегують кристалічним лугом $NaOH$ до значень, необхідних технологічним регламентом, і повертають в технологічний процес. Таким чином, поряд з осадженням важких металів відбувається регенерація лугу з одночасним створенням замкнутих технологічних циклів для розчину натрію гідроксиду.

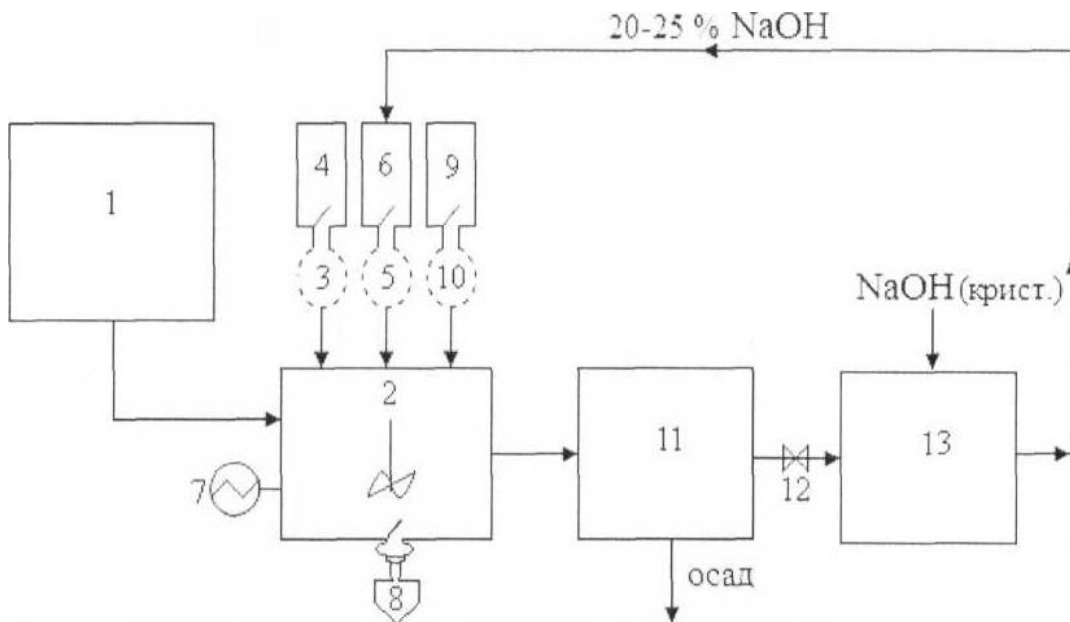
15 Запропонований спосіб очищення відпрацьованих сульфатних мідно-цинкових розчинів від важких металів в процесі хімічного осадження має такі переваги: маловідходність, оптимізація, простота здійснення і високі швидкості хімічних перетворень на стадіях технологічного процесу, повне осадження іонів важких металів з відпрацьованих електролітів, економія енергоресурсів за рахунок скорочення часу технологічного циклу.

20

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб очищення відпрацьованих сульфатних мідно-цинкових розчинів від важких металів, що включає змішування гальванічних відходів при нагріванні з водорозчинною сіллю двовалентного заліза у лужному середовищі, який **відрізняється** тим, що для очищення використовують відпрацьовані сульфатні мідно-цинкові розчини травлення латуні, причому окиснення іонів $Fe(II)$ у лужному середовищі з рН 10-10,5 проводять розчином перекису водню, а фільтрат натрію гідроксиду після відділення осаду і коригування по концентрації багаторазово використовують у технологічному циклі.

30



Комп'ютерна верстка О. Гергіль

Міністерство розвитку економіки, торгівлі та сільського господарства України,
вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

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