

Изобретение относится к электрохимической технологии, в частности, к созданию малоотходных гальванических производств.

Известны электролитические способы извлечения металлов из промывных вод (и из растворов ванн улавливания) гальванических процессов [1]. Однако эти способы не обеспечивают очистку промывных вод до предельно допустимых концентраций (ПДК) из-за значительного падения выхода металлов по току при снижении содержания их ионов в обрабатываемом растворе.

Известны ионообменные способы очистки до ПДК металлосодержащих промывных вод [1]. Недостатком способов является высокая стоимость и дефицитность ионообменных материалов, большой расход реагентов и воды на их регенерацию.

Известны сорбционные способы очистки промывных вод до ПДК по ионам металлов и аммония с использованием дешевых и недефицитных природных сорбентов, например, глинистых материалов [2]. Недостатком способов является низкая адсорбционная и ионообменная способность адсорбентов и необходимость работы с разбавленными растворами (соответственно с большим расходом воды), а также захоронения (или утилизации) больших объемов отработанных сорбентов или регенерации их с использованием дополнительного оборудования и химикатов.

Наиболее близким техническим решением является комбинированный способ извлечения металла из промывных вод гальванического производства, по которому вводят фоновые соли ванн покрытия в ванну улавливания, электрохимически извлекают металл из ванны улавливания, производят доизвлечение металла из ванны промывки с помощью катионитового фильтра, который регенерируют дозированным потоком раствора из ванны улавливания, а элюат возвращают в ванну улавливания [3].

Способ позволяет избежать известных недостатков ионообменного метода, связанных с наличием реагентного хозяйства и утилизацией элюатов (за счет использования раствора ванны улавливания в качестве регенерирующего и утилизирующего). Недостатком способа является необходимость применения дорогих и дефицитных ионообменных смол. Степень регенерации катионитового фильтра не превышает 74%, что существенно уменьшает фильтроцикл при его повторном использовании. Концентрация ионов металла в растворе ванны улавливания находится на уровне  $2\text{кг/м}^3$ , т.к. при более низком содержании ионов металлов резко падает их выход по току при электролитическом извлечении (см. примеры 1 и 3 таблицы). Выход по току уменьшается также и в процессе электролитического извлечения металлов из циркулирующего раствора ванны улавливания из-за подкисления раствора при работе с нерастворимыми анодами. Высокая концентрация ионов металла в растворе ванны улавливания, которым регенерируют катионитовый фильтр, так и качестве финишной промывки деталей (при переключении фильтра из режима регенерации в режим сорбции ионов металла). Несмотря на практически полное извлечение ионов металла, при циркулировании промывной воды только через катионитовый фильтр (без анионитового), происходит рост содержания в финишной ванне промывки, что требует подпитки свежей водой.

Задачей, решаемой данным изобретением, является повышение выхода металла по току при низкой концентрации его ионов в растворе ванны улавливания, уменьшение расхода воды за счет снижения скорости роста содержания в ванне финишной промывки и увеличение степени регенерации фильтрующей загрузки при использовании низкокачественного сырья.

В основу изобретения положена задача создания способа, включающего электролитическое извлечение металла из раствора ванны улавливания, сорбционное фильтрование и регенерацию фильтрующей загрузки раствором ванны улавливания.

Для решения поставленной задачи предложен способ, по которому сорбционному фильтрованию через фильтры с адсорбентом на основе глинистого сырья подвергают растворы ванны промывки и раствор второй ванны улавливания с возвратом в нее фильтрата, а регенерацию загрузок проводят в первой ванне улавливания в присутствии 6 - 18г/л ионов аммония с одновременным электролитическим извлечением металла, после чего загрузку промывают раствором гидроксида натрия 20 - 30г/л и элюат вводят в первую ванну улавливания.

Процесс осуществляют следующим образом. В гальванической линии выделяют на промывные операции 2 ванны улавливания и ванну промывки. Из первой ванны улавливания электролитически при  $D_k = 30 - 80\text{А/м}^2$  извлекают металл. В растворе ванны улавливания поддерживают содержание ионов аммония в пределах 6 - 18г/л. Раствор второй ванны улавливания фильтруют через фильтр с адсорбентом на основе глинистого сырья (адсорбент на основе сырья изготавливают по способу, предложенному в заявке №95104575 МКИ<sup>5</sup> В01J20/12 от 19.10.95 "Способ получения адсорбента на основе глинистого сырья.") со скоростью фильтрования 0,5 - 2м/ч. Фильтрат возвращают во вторую ванну улавливания. Раствор ванны промывки фильтруют через второй фильтр с адсорбентом на основе глинистого сырья. Очищенную воду возвращают в ванну промывки. Ванну промывки подпитывают свежей водой, сбрасывая часть в зависимости от требований по содержанию к финишной промывке конкретного гальванического процесса очищенной от ионов металла воды.

При снижении скорости фильтрования через первый фильтр до 0,5м/ч при проскоке ионов металла или аммония после второго фильтра фильтрующую загрузку фильтров помещают на 5 - 8 часов в первую ванну улавливания, в которой производят электролитическое извлечение металла, после 5 - 8 часов выгружают его, промывают над первой ванной улавливания двумя-тремя объемами (на один объем загрузки) раствора гидроксида натрия концентрацией 20 - 30г/л и возвращают в цикл сорбции.

Известно использование адсорбента на основе низкокачественного глинистого

сырья для извлечения ионов металлов (заявка №95104575), однако не известны способы его регенерации и положительное влияние фильтрующихся через адсорбент растворов на эффективность электролиза в первой ванне улавливания. Экспериментально обнаружено, что после нахождения фильтрующей загрузки с адсорбированными ионами металлов в первой ванне улавливания (с одновременным электролитическим извлечением в ней металла) и введения в нее элюата, от промывания загрузки раствором гидроксида натрия 20 - 39г/л, повышается на 10 - 25% выход потока выделения металлов (при одинаковом содержании ионов металла, значениях рН и электропроводности).

Известно применение аммонийсодержащих растворов для регенерации некоторых адсорбентов, например, цеолитов, однако не известно применение для регенерации используемого в способе адсорбента на основе глинистых соединений и не известен способ регенерации в растворе ванны улавливания, в который дополнительно вводят аммоний-ионы, с одновременным электролитическим извлечением металла. А именно в заявляемых условиях достигается: наиболее высокая степень регенерации адсорбента на основе глинистого сырья - 85 - 90%.

Известно использование операции промывки адсорбентов растворами гидроксида натрия с целью увеличения обменной емкости адсорбентов по ионам металлов, однако не известно использование элюата от этой операции с целью увеличения выхода по току металла при его электролитическом выделении из раствора ванны улавливания.

Известны способы двух и более ступенчатой сорбционной очистки стока промывных ванн. Но не известно раздельное фильтрование через фильтры с адсорбентом на основе глинистого сырья раствора ванны улавливания и промывной воды ванны финишной промывки. В ходе экспериментов обнаружено, что именно при такой схеме наблюдается минимальный рост соледержания в ванне финишной промывки, за счет, по-видимому, различных условий адсорбции веществ, (причем, в отличие от катионита, - не только ионов металлов, но и анионов, других соединений, в том числе и аммиачных комплексов) и, соответственно различий не только в количественном, но в солевом составе фильтрата, при пропускании через адсорбент на основе глинистого сырья раствора ванны улавливания и промывной воды ванны финишной промывки. Таким образом, сравнение заявляемого технического решения с прототипом и другими техническими решениями позволяет сделать вывод о соответствии заявляемого способа критериям "новизна" и "существенные отличия".

Пример 1. Извлечение металла (никеля) производят следующим способом (прототип). Детали никелируют в электролите состава (г/л): никеля сульфат - 200, никеля хлорид - 40, борная кислота - 40, натри сульфат - 80. Затем детали промывают ванне улавливания, в первой ванне каскадной промывки и во второй ванне каскадной промывки - финишной промывки. Раствор ванны улавливания, содержащий 2г/л ионов никеля, прокачивают со скоростью 5см/с через электролизер, в котором при  $D_k = 50A/m^2$  выделяют никель. Промывную воду, содержащую 0,1г/л  $Ni^{2+}$ , из первой ванны каскадной промывки пропускают с скоростью 0,7м/ч через фильтр с катионитом КУ-2 и после очистки

направляют в ванну финишной промывки. Скорость роста соледержания в ванне финишной промывки составляют 1,5мг/л за 1 час при скорости выноса ионов никеля деталями никелевым покрытием из рабочей ванны 0,014г/ч. При обнаружении проскока ионов никеля на выходе из катионитового фильтр его регенерируют пропуском со скоростью 3м/ч раствора ванны улавливания. Степень регенерации катионита 74%.

Пример 2. Извлечение металла (никеля) производят следующим способом. Детали никелируют в электролите состава по примеру 1. Затем детали промывают в первой ванне улавливания, во второй ванне улавливания и в ванне финишной промывки. В раствор ванны улавливания содержащий 0,5кг/м<sup>3</sup> ионов никеля, вводят 10г/л ионов аммония, погружают электродный блок и выделяют никель при  $D_k = 80A/m^2$ . Раствор второй ванны улавливания, содержащий 0,1г/л ионов никеля, и раствор финишной промывки фильтруют через фильтр с адсорбентом на основе глинистого сырья изготовленным по способу, предложенному в заявке №95104575, фильтрат после первого фильтра возвращают во вторую ванну улавливания. Фильтрат после второго фильтра возвращают в ванну финишной промывки. Скорость роста соледержания в ванне финишной промывки составляет 0,4мг/л за 1 час при скорости выноса ионов никеля 0,014г/ч. При снижении скорости фильтрования во второй ванне улавливания до 0,5м/ч фильтрующую загрузку погружают на 7 часов в первую ванну улавливания, в которой одновременно производят электролиз. Промывают тремя объемами раствора гидроксида натрия 25г/л. Степень регенерации адсорбента - 88%. Выход никеля по току - 75%.

Пример 3. Извлечение металла производят по примеру 1, но содержание ионов никеля в растворе ванны улавливания составляет 0,5г/л.

Примеры 4 - 9. Извлечение металла производят по примеру 2. Исходные данные и показатели способа приведены в таблице,

Пример 10 (см. табл.). Извлечение металла производят по примеру 2, но показатели способа определяют до регенерации фильтрующей загрузки, т.е. не вводят элюаты от регенерации фильтров в первую ванну улавливания.

Пример 11 (см. табл.). Извлечение металла производят по примеру 2, но регенерацию адсорбента проводят в ванне улавливания без одновременного электролитического извлечения металла в ней.

Пример 12 (см. табл.). Извлечение металла производят по примеру 2, но без введения в первую ванну улавливания элюата от промывки адсорбента, раствором гидроксида натрия.

Пример 13 (см. табл.). Извлечение металла производят по примеру 2, но адсорбент регенерируют раствором ванны

улавливания вне ванны улавливания (и не сливая в нее фильтрат), а элюат от промывки раствором, гидроксида натрия 25г/л вводят в первую ванну улавливания.

Пример 14 (см. табл.). Электролитическое извлечение металла и регенерацию фильтрующей загрузки производят по примеру 2, а через фильтрующую за фильтруют раствор промывной воды из каскадной ванны промывки (аналогично примеру 1), очищенную воду направляют в ванну финишной промывки.

Введение в раствор первой ванны улавливания ионов аммония в концентрации свыше 18г/л приводит к уменьшению фильтроцикла из-за проскока ионов аммония после фильтрата финишной промывки, а ниже 6г/л - к уменьшению степени регенерации фильтрующей загрузки.

Использование для промывки раствора гидроксида натрия в концентрации 20г/л требует увеличения объема промывающего раствора (и не всегда возможно разбавления этим элюатом раствора первой ванны улавливания), выше 30г/л - растёт солесодержание в финишной ванне промывки.

Таким образом, результатом применения на адсорбенте на основе дешевого доступного низкокачественного глинистого сырья в совокупности с условиями его использования (при фильтровании второй ванны улавливания и промывной воды финишной ванны промывки) и регенерации (в первой ванне улавливания в присутствии 6 - 18г/л ионов аммония с одновременным электролизом и последующей промывкой раствором гидроксида натрия 20 - 30г) является снижение материальных затрат на процесс извлечения металла (за счет утилизации всех используемых химикат сравнению с прототипом в 100 - 200раз и увеличения степени его регенерации 15%), энергозатрат (за счет повышения 10 - 15% выхода по току) и расхода воды (за счет снижения в 2 - 3 раза скорости роста солесодержания в ванне финишной промывки).

Т а б л и ц а

П а р а м е т р ы и п о к а з а т е л и с п о с о б а

№ п/п	Ион извлекаемого металла	Конц. $Me^{n+}$ в 1-й ванне улав., г/л	Конц. $NH_4^+$ , г/л	Конц. NaOH, г/л	Выход по току, %	Степень регенерации, %	Скорость роста солесод., мг·л/ч
1	$Ni^{2+}$	2,0	—	—	43	74	1,5
2	$Ni^{2+}$	0,5	10	25	75	88	0,4
3	$Ni^{2+}$	0,5	—	—	32	76	1,5
4	$Ni^{2+}$	0,5	6	25	66	85	0,3
5	$Ni^{2+}$	0,5	18	25	71	80	0,8

6	$Ni^{2+}$	0,5	10	20	66	88	0,4
7	$Ni^{2+}$	0,5	10	30	75	88	0,4
8	$Cu^{2+}$	0,5	10	25	94	93	—
9	$Zn^{2+}$	0,5	10	20	65	96	—
10	$Ni^{2+}$	0,5	10	25	52	—	0,3
11	$Ni^{2+}$	0,5	10	25	70	76	0,4
12	$Ni^{2+}$	0,5	10	25	79	79	0,7
13	$Ni^{2+}$	0,5	10	25	64	76	0,4
14	$Ni^{2+}$	0,5	10	25	—	—	1,1