



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **74667** (13) **U**
(51) МПК (2012.01)
C02F 1/46 (2006.01)
C01G 3/00
C01G 5/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

<p>(21) Номер заявки: u 2012 03767</p> <p>(22) Дата подання заявки: 28.03.2012</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 12.11.2012</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 12.11.2012, Бюл.№ 21</p>	<p>(72) Винахідник(и): Байрачний Борис Іванович (UA), Борсук Ольга Миколаївна (UA), Коваленко Юлія Іванівна (UA), Байрачний Владимир Борисович (UA)</p> <p>(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Фрунзе, 21, м. Харків, 61002 (UA)</p>
--	---

(54) СПОСІБ ВИЛУЧЕННЯ ІОНІВ МЕТАЛІВ ПІДГРУПИ МІДІ З ТЕХНОГЕННИХ ВІДХОДІВ

(57) Реферат:

Спосіб вилучення іонів металів підгрупи міді з техногенних відходів шляхом пропускання крізь сорбент. Попередньо здійснюють стадію електрохімічного відновлення іонів металів, що передбачає вилучення іонів міді до концентрації 60 мг/дм³ з наступною катіонітною обробкою до значень гранично допустимих концентрацій (ГДК), вилучення іонів срібла до концентрації 4,5 мг/дм³ з наступною катіонітною обробкою до значень ГДК.

UA 74667 U

Корисна модель належить до ресурсозбереження і екологічної безпеки техногенних відходів, що містять сполуки міді і срібла в гальванотехнічному комплексі, виробництві хімічних джерел струму і знезараженні біологічно активних водооборотних систем.

Відомі способи вилучення міді та срібла [1, 2], в яких використовуються електрохімічні, реагентні, сорбційні та інші методи очищення. Вони мають недоліки, до яких слід віднести неякісне очищення, тривалість процесів очищення та матеріалоемність головних операцій. При електрохімічному очищенні у розчині має місце залишкова концентрація іонів металів, нижче яких відновлення не відбувається. Навіть присутність їх в малих кількостях (для міді 60 мг/дм^3 , для срібла $4,5 \text{ мг/дм}^3$) у водооборотних системах не допускається внаслідок перевищення у 50-100 разів існуючих гранично допустимих концентрацій (ГДК): 50 мкг/дм^3 для срібла і 1 мг/дм^3 для міді (відповідно до ДСанПіН №383).

Одностадійне очищення катіонообмінними мембранами неефективне при вилученні іонів міді і срібла при їх концентраціях вище за 1 г/дм^3 і залпових викидах внаслідок швидкого насичення мембран. Крім того, одностадійне очищення електролізом або адсорбцією вимагає значних витрат матеріалів і енергоносіїв.

Найбільш близьким до заявленої корисної моделі є спосіб вилучення срібла із водних викидів відпрацьованих технологічних розчинів, в якому пропонується іонообмінне вилучення малих кількостей іонів металів шляхом пропускання крізь сорбент з скловмісним матеріалом як інертного носія (склотканина), що має на поверхні плівку сульфідів свинцю [3]. Зазначений спосіб передбачає лише стадію адсорбції іонів срібла при обміні з іонами свинцю. Робочий адсорбент, що використовується в даному способі не має промислового виробництва, він швидко насичується у випадку вилучення іонів срібла із розчинів, що містять $0,5 \text{ г/дм}^3$ і більше. Скловмісна тканина, яка є інертним носієм обмежена у використанні через ламкість та токсичність плівки сульфідів свинцю одночасно.

Задача, яка вирішується даною корисною моделлю, полягає у забезпеченні високого ступеня очищення техногенних срібло- та мідьмісних відходів, за рахунок реалізації комплексного способу вилучення іонів міді та срібла, що включає електроліз і адсорбцію катіонітом, в результаті чого забезпечується повне вилучення цих металів до величин ГДК. Особливість і перевага способу полягає в тому, що електроліз можна проводити в розчинах широкого діапазону концентрацій міді і срібла, включаючи залпові викиди (кількість іонів на декілька порядків перевищує значення ГДК).

Процес здійснюється наступним чином. Спочатку визначаються концентрації Cu^{2+} , Ag^+ або їх суміші в робочому розчині і, якщо концентрація Cu^{2+} перевищує 40 мг/дм^3 , а Ag^+ - 4 мг/дм^3 , або разом вони складають більше 44 мг/дм^3 , проводиться електроліз. Відновлення іонів міді і срібла проводять в електролізерах з перемішуванням або протоком розчину, використовуючи сталеві, нікелеві або титанові катоди в межах граничних густин струму в залежності від концентрації іонів в розчині. Тривалість вилучення визначається відсутністю осадів на катоді та складає 1-2 години.

Після вилучення міді або срібла до концентрацій, вказаних вище, проводять наступну стадію вилучення шляхом пропускання розчину крізь колонку з катіонолітним адсорбентом марки КУ-2. Тривалість вилучення іонів, в залежності від об'єму розчину з урахуванням динамічної обмінної ємності (ДОО) - $1100-1300 \text{ мг/дм}^3$ іонів, які адсорбуються, становить 1,5-2 години. Після катіонітної обробки кінцева концентрація іонів міді і срібла не більша за ГДК.

Загальна тривалість обробки не перевищує 3-4 години. Вона проводиться за допомогою автоматично діючої лінії вилучення іонів металів, яка показана на кресленні.

Робота автоматизованої лінії: після заповнення накопичувача (1) суспензією з суміші іонів металів або окремо одним з них, вона переводиться в реактор (2), в якому здійснюється вилуговування іонів міді та срібла. Далі суспензія направляється до фільтруючої центрифуги (3). Отриманий фільтрат потрапляє в корегувач (5) для регулювання складу. Якщо концентрація міді в розчині перевищує 40 мг/дм^3 , і (або) срібла більше за 4 мг/дм^3 , він потрапляє в електролізер (6), в якому вилучається мідь і срібло до концентрацій, де проведення електролізу малоефективне. Потім розчин подають на іонообмінну колонку (4), де відбувається вилучення залишкових іонів міді та срібла до необхідних значень ГДК. У збірник (7) подають осад, знятий з катодів. Після насичення катіоніту іонами зазначених металів його регенерують і видаляють іони, направляючи їх в реактор (2) для повторної обробки.

Якщо у фільтраті концентрація іонів міді менше за 40 мг/дм^3 та срібла 4 мг/дм^3 , то його подають в іонообмінну колонку і очищення протікає в одну стадію.

Приклад реалізації способу.

Було використано 5 кг суспензії з відходів гальванічних виробництв, яка в своєму складі має іони міді та срібла. Після вилуговування в реакторі (за допомогою 10 % розчину азотної

кислоти) і фільтрації, фільтрат об'ємом 50 дм³ має концентрацію іонів міді 0,5 г/дм³ і іонів срібла 0,05 г/дм³ (разом 0,55 г/дм³). Після проведення електролізу протягом 2 годин при густині струму 1,5 А/дм², концентрація Cu²⁺ в розчині складала 35 мг/дм³ і Ag⁺ майже 4 мг/дм³. Отриманий розчин був переведений в адсорбційну колонку з катіонітом масою 1,2 кг для обробки при інтенсивному перемішуванні протягом 1 години. Концентрація іонів в розчині після обробки катіонітом для міді становить 0,9 мг/дм³, для срібла 0,04 мг/дм³. Загальна тривалість вилучення іонів міді та срібла, включаючи електроліз та адсорбцію, складала 2-3 години.

У таблиці наведені дані прикладів реалізації вилучення іонів міді, срібла окремо та разом з використанням електролізу та адсорбції, які ілюструють ефективність вилучення іонів.

У існуючих сучасних способах вилучення міді та срібла тривалість складає 6-8 годин. Запропонований комплексний спосіб дозволяє зменшити тривалість його реалізації у 2 рази при гарантованій ефективності вилучення іонів металів до значень ГДК, що має суттєве значення в експлуатації замкнених промислових та муніципальних водних систем.

У процесі вилучення міді та срібла за допомогою автоматизованої лінії регулюються основні параметри, які впливають на ефективність і час вилучення міді та срібла. Отримані метали у вигляді порошку або фрагментів осадів проходять додаткову очистку і повторно використовуються в процесі основного виробництва. Узагальнені розрахунки свідчать, що при використанні заявленого комплексного способу вилучення міді та срібла, є можливість повернення у повторне використання майже 90 % металів, які потрапляють у вигляді промислових відпрацьованих розчинів.

Порівняння запропонованого технологічного рішення з відомими, дозволяє стверджувати про відповідність запропонованого способу критеріям "новизни" та істинним відмінностям, завдяки забезпеченню ресурсозбереження міді та срібла в технологічних процесах, що супроводжуються викидами відпрацьованих розчинів у водооборотні системи гальванохімічних виробництв, виробництв хімічних джерел струму та знезараженні біологічно активних водних середовищ муніципального використання (фонтанів, басейнів тощо). Комбінування електрохімічних і адсорбційних методів забезпечує вилучення іонів срібла та міді до значень ГДК та повторно їх застосовувати і тим самим збільшити коефіцієнт використання металів у виробництві, ліквідує втрати, а також дозволяє знизити токсичність цих металів по відношенню до організму людини та навколишнього середовища.

Джерела інформації:

1. Гальванотехника: Справ, изд. Ажогин Ф.Ф., Беленкий М.А., Галль И.Е. и др. - М.: Металлургия, 1987.-736 с.

2. Б.І. Байрачний, Л.В. Ляшок. Рідкісні, розсіяні та благородні елементи. - Х.: вид. НТУ "ХПІ", 2007.-295 с.

3. Патент Російської Федерації № 21554031, С02F 1/28, С01G 5/00, В01J 20/02 опубліковано 10.08.2000.

Таблица

Приклади реалізації даного способу

№ п/п	Іони металів	Основні параметри вилучення							
		Електроліз				Адсорбція			
		Початкова концентрація, мг/дм ³	Густина струму, А/дм ²	Тривалість, год.	Кінцева концентрація, мг/дм ³	Початкова концентрація, мг/дм ³	ДОЄ, (мг-екв.)/дм ³	Тривалість, год.	Кінцева концентрація, мг/дм ³
1	Cu ²⁺ + Ag ⁺	500-50	1-1,5	2	35-40	35-40	1100	1	0,9-0,04
2	Cu ²⁺	500	1-1,5	2	40	40	1100	1	0,95
3	Ag ⁺	50	0,5-0,7	2	4	4	1100	1	0,045

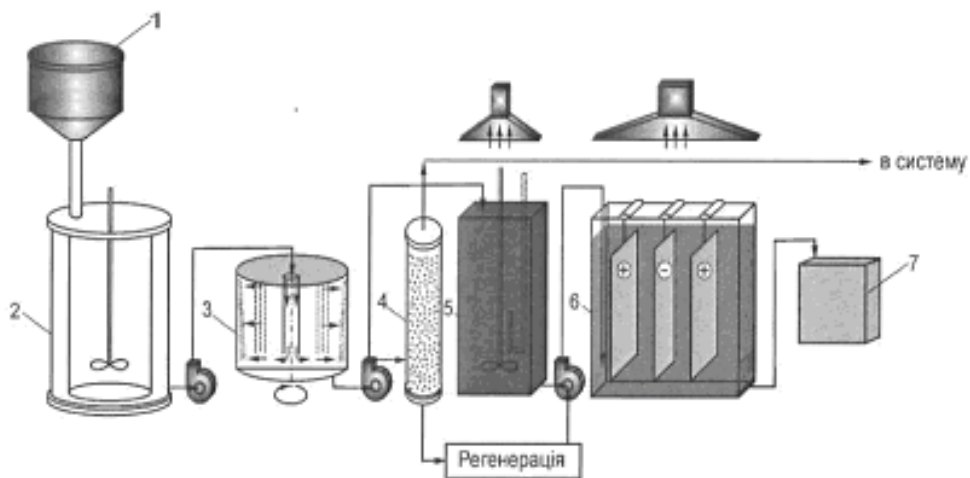
40

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб вилучення іонів металів підгрупи міді з техногенних відходів, шляхом пропускання крізь сорбент, який **відрізняється** тим, що попередньо здійснюють стадію електрохімічного відновлення іонів металів, що передбачає вилучення іонів міді до концентрації 60 мг/дм³ з наступною катіонітною обробкою до значень гранично допустимих концентрацій (ГДК),

45

вилучення іонів срібла до концентрації $4,5 \text{ мг/дм}^3$ з наступною катіонітною обробкою до значень ГДК.



Комп'ютерна верстка М. Ломалова

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

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