



УКРАЇНА

(19) UA (11) 34172 (13) A

(51) 6 C02F1/46

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД ВІД ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

(21) 99063211

(22) 10.06.1999

(24) 15.02.2001

(33) UA

(46) 15.02.2001, Бюл. № 1, 2001 р.

(72) Коваленко Вадим Леонідович, Пінієлле Інна Дмитрівна, Кошель Микола Дмитрович

(73) Український державний хіміко-техноло-гічний університет

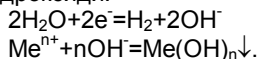
(57) Спосіб очищення стічних вод від іонів важких металів, який включає обробку води в діафрагменому електролізері з нерозчинним анодом і като-

дом, виготовленим із титану або нержавіючої сталі, який **відрізняється** тим, що обробку ведуть шляхом подачі розчину, що містить іони важких металів, у катодний простір, а лужного розчину - в анодний, при катодній густині струму 2-16 А/дм², лінійної швидкості руху рідини 0,0514-0,206 см/с і співвідношенні довжини катода до його ширини (4-15):1.

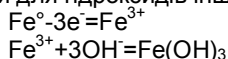
2. Спосіб по п. 1, який **відрізняється** тим, що обробку ведуть шляхом подачі розчину знизу вгору в електролізер із вертикальним розташуванням електродів і діафрагми.

Винахід відноситься до області промислової гальванотехніки, зокрема, до локального очищення стічних вод і рекуперації з них цінних компонентів, і може бути використаний для очищення промислових вод із видаленням важких металів у вигляді чистих гідроксидів.

Відомий спосіб очищення стічних вод від іонів важких металів (Гибкие автоматизированные гальванические линии: Справочник // Под ред. Зубченко В.Л. - М.: Машиностроение, 1989. - 672 с.; Яковлев С.В., Краснобородько И.Г., Рогов В.М. Технология электрохимической очистки воды. - М.: Стройиздат, 1987. - 312 с.), що включає обробку стічних вод у електролізері з розчинними (сталевими або алюмінієвими) електродами. На катоді відбувається генерування гідроксил-іонів OH⁻, що потім реагують із катіонами важких металів, створюючи нерозчинні гідроксиди:



У той же час анод розчиняється, створюючи катіони Fe³⁺ або Al³⁺, які, реагуючи з гідроксил-іонами з утворенням гідроксидів, служать гарними коагулянтами для гідроксидів інших металів:



У цьому способі електролізер являє собою апарат ящикового типу.

До недоліків способу відносяться: а) складний склад осаду, що утворюється після обробки, що містить, крім гідроксиду основного металу, значну кількість гідроксиду Fe або Al, що істотно заважає його подальшому використанню; б) для очищення стічних вод необхідно витрачати розчинні аноди;

в) низька концентрація іонів важких металів у вхідній стічній воді (≤100 мг/л), що обумовлюється застосуванням електролізера ящикового типу, який при перевищенні концентрації забивається гідроксидом.

Найбільш близьким до запропонованого винаходу є спосіб видалення нікелю (А.с. 1395588, МКІ⁵ C02F1/46, C25C1/08. - Спосіб извлечения никеля. Бушков В.Н., Варенцов В.К., Матвеев В.Е. - Заявка № 3893185/31-26), що включає обробку стічної води, що містить Ni²⁺ у концентрації 0,001-1 г/л, у мембранному електролізері з катіонообмінною мембраною при циркуляції вихідного розчину через катодну камеру, причому анодну камеру заповнюють розчином H₂SO₄ і сірчанокислої солі лужного металу в молярному співвідношенні (1,5-6,0):1 (прототип).

У даному способі використовується нерозчинний анод і титановий катод, концентрація металу, що видаляється, в оброблюваній стічній воді вище за рахунок застосування більшої швидкості протока.

До недоліків прототипу варто віднести використання дорогої іонообмінної мембрани, додаткове використання реактивів і недостатньо високу концентрацію металу, що видаляється, в оброблюваній стічній воді (≤1 г/л).

В основу винаходу поставлено завдання видалення важких металів у вигляді придатних до подальшого використання чистих гідроксидів як із концентрованих, так і з розведених стічних вод із високою ефективністю без застосування циркуляції.

Поставлене завдання вирішується запропонованим способом очищення стічних вод від іонів важких металів, який включає обробку води в діафрагмовому електролізері з нерозчинним анодом і катодом, виготовленим із титана або нержавіючої сталі, у котрому, відповідно до винаходу, обробку ведуть шляхом подачі розчину, що містить іони важких металів, у катодний простір, а лужного розчину - в анодний, при катодній густині струму 2-16 А/дм², лінійної швидкості руху рідини 0,0514-0,206 см/с і співвідношенні довжини катода до його ширини (4-15):1; при цьому розчини подаються знизу вгору в електролізер із вертикальним розташуванням електродів і діафрагми.

Великий інтервал концентрацій оброблюваних стічних вод і висока ефективність (низька питома витрата електроенергії і високий ступінь видалення) досягаються застосуванням вертикального діафрагмового електролізера "витіснення" із малим зазором електрод - діафрагма і подачею знизу нагору оброблюваної води в катодну камеру, а лужного розчину - в анодну.

Використання електролізера у вигляді апарата витіснення з даним співвідношенням довжини катода до його ширини дозволяє створити в апараті лінійні швидкості руху рідин, що перевищують швидкість седиментації гідроксиду, що утворюється, що забезпечує, на відміну від прототипу, можливість очищення стічних вод із дуже високою концентрацією іонів важких металів без забивання катодного простору.

Дані лінійні швидкості протоки були визначені експериментально. Ширина зазору електрод - діафрагма визначається з лінійної швидкості протоки й об'ємної витрати стічної води:

$$\delta = \frac{Q \cdot 1000}{3600 \cdot V_{\text{лин}} \cdot h}$$

де $V_{\text{лин}}$ - лінійна швидкість протока, см/с; Q - об'ємна витрата стічної води, л/год; h - ширина катода, см; δ - ширина зазору електрод - діафрагма, см.

Ширина катода визначається за формулою:

$$h = \frac{Q \cdot C \cdot 10}{l \cdot q_{\text{Me}} \cdot i_k \cdot Bm_{\text{зм}}}$$

де C - концентрація іонів важких металів, г/л; l - довжина катода, дм; q_{Me} - електрохімічний еквівалент металу, г/А*год; i_k - катодна густина струму, А/дм²; $Bm_{\text{зм}}$ - вихід по струму гідроксиду металу.

Катодна густина струму вибирається з зазначеного інтервалу, керуючись, з однієї сторони тим, щоб вона була значно більше граничної густини струму для даного металу даної концентрації, а з іншої сторони - матеріальним балансом апарата по цьому металу. Вимога перевищення катодної густини струму над граничною необхідна для створення умов утворення максимальної кількості OH^- і подавлення осадження іонів важких металів у вигляді Me° .

Стічна вода, що містить іони важких металів, подається в катодний простір, де останні і видаляються за рахунок генерованих на катоді OH^- іонів. Необхідність подачі в анодний простір лужного розчину обумовлюється міграційно-дифузійними

потоками. Тому що гідроксил-іон має аномально високу рухливість, частка струму, що переноситься ним, буде дуже висока. Звідси випливає, що при подачі в анодний простір лужного розчину гідроксиліони будуть переходити в катодний простір за рахунок міграційного і дифузійного переносу. Додаткове надходження OH^- з анодного простору в катодний збільшує швидкість видалення металу і вихід по струму гідроксиду металу, роблячи його навіть більше 100%.

Вертикальне розташування електролізера необхідно для вільного виходу з апарата гідроксиду, що утворюється, а також використання флотаційних процесів за рахунок значної кількості водню, що утворюється.

Наводимо приклади конкретного використання запропонованого винаходу.

Приклад 1

Видалявся нікель із розчину непроточної промивної ванни (ванни уловлювання) після матового нікелювання. Концентрація вихідної промивної води складала 10 г/л по Ni^{2+} . Обробка проводилася в лабораторній моделі електролізера зі співвідношенням довжини катода до ширини 5:1 і шириною зазору електрод - діафрагма 3 мм. Після пропускання розчину через цю модель із лінійною швидкістю протока 0,0926 см/с і використання катодної густини струму 10 А/дм² кінцева концентрація складала менше 10 мг/л по Ni^{2+} . У такий спосіб ступінь видалення нікелю у вигляді гідроксиду була більше ніж 99,9%. При цьому питома витрата електроенергії на видалення складала 6,5 кВт·год/кг $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Як лужний розчин в анодну камеру пропускався розведений у 3 рази розчин ванни електрознежирювання, що містив NaOH , Na_2CO_3 , Na_3PO_4 . Вихід по струму гідроксиду нікелю при цьому склав 112%.

Приклад 2

Видалявся нікель із стічної води проточної промивної ванни після матового нікелювання. Концентрація нікелю в стічній воді дорівнювала 1 г/л. Обробка проводилася в тому ж апараті і з тим же анолітом (приклад 1). При використанні лінійної швидкості протоки 0,1850 см/с і катодної густини струму 4 А/дм² кінцева концентрація нікелю у воді складала так само менше 10 мг/л, а питома витрата електроенергії - 7,6 кВт·год/кг $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Як видно з прикладів, запропонований спосіб очищення стічних вод від іонів важких металів дозволяє видаляти важкі метали у вигляді чистих гідроксидів як із концентрованих (10 г/л, приклад 1), так і з розведених розчинів (1 г/л, приклад 2) при однократному проходженні через електролізер із дуже високим ступенем витягу (>99,9%) і малою питомою витратою електроенергії (6-8 кВт·год/кг гідроксиду металу).

Промислове застосування запропонованого винаходу можливе на будь-якій гальванічній дільниці або гальванічному цеху, які мають лінії покриття Ni , Sn , Cu та іншими важкими металами, із розрахунком та установкою апарату для кожної конкретної лінії окремо і використанням отриманого гідроксиду металу.

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)
Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26
(044) 295-81-42, 295-61-97

Підписано до друку _____ 2001 р. Формат 60х84 1/8.
Обсяг _____ обл.-вид. арк. Тираж 50 прим. Зам. _____

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180.
(044) 268-25-22
