

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2282598

**СПОСОБ ХИМИЧЕСКОЙ СТАБИЛИЗАЦИИ
ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ШЛАМОВ, ДЛИТЕЛЬНОЕ ВРЕМЯ
НАХОДЯЩИХСЯ НА ХРАНЕНИИ**

Патентообладатель(ли): *Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Ульяновский государственный технический университет" (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2005103190

Приоритет изобретения 08 февраля 2005 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 27 августа 2006 г.

Срок действия патента истекает 08 февраля 2025 г.

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам



B.P. Симонов



(51) МПК

C02F 11/00 (2006.01)

C02F 103/16 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 2005103190/15, 08.02.2005

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
08.02.2005

(45) Опубликовано: 27.08.2006 Бюл. № 24

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: ДЫХАНОВ Н.Н. и др., К вопросу о химической стабилизации осадков, образующихся в процессах очистки сточных вод гальванических производств от ионов тяжелых металлов, Сб. Экологические проблемы в гальваническом производстве, материалы семинара, М., ЦРДЗ, 1992, с.135-137. SU 1693098 A1, 23.11.1991. RU 2116978 C1, 10.08.1998. RU 2241686 C2, 10.12.2004. SU 1549925 A1, 15.03.1990. JP 55-114389 A, 03.09.1980.

Адрес для переписки:

432027, г.Ульяновск, ул. Северный Венец, 32,
ГОУ ВПО "Ульяновский государственный
технический университет", Проректору по
научной работе

(72) Автор(ы):

Мишин Валерий Алексеевич (RU),
Семенов Виктор Валерьевич (RU),
Лейбель Игорь Григорьевич (RU),
Лейбель Олег Игоревич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
"Ульяновский государственный технический
университет" (RU)

(54) СПОСОБ ХИМИЧЕСКОЙ СТАБИЛИЗАЦИИ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ШЛАМОВ, ДЛИТЕЛЬНОЕ ВРЕМЯ НАХОДЯЩИХСЯ НА ХРАНЕНИИ

(57) Формула изобретения

Способ химической стабилизации гальванических шламов, длительное время находящихся на хранении, включающий смешение суспензии гальванических шламов с сульфатом двухвалентного железа и щелочью до pH 9-10, нагрев смеси в реакторе и в завершение процесса барботирование смеси воздухом, отличающийся тем, что в начале процесса осуществляют активацию гальванических шламов раствором серной кислоты с pH 3,8-4,0 в течение 15-20 мин, после чего в суспензию при перемешивании и нагреве вводят ферритизированный гальванический шлам, процесс ферритизации осуществляют в течение 25-30 мин и при этом реакционная смесь должна быть нагрета до 50-60°C.



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
 ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2005103190/15, 08.02.2005

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 08.02.2005

(45) Опубликовано: 27.08.2006 Бюл. № 24

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **ДЫХАНОВ Н.Н. и др., К вопросу о химической стабилизации осадков, образующихся в процессах очистки сточных вод гальванических производств от ионов тяжелых металлов, Сб. Экологические проблемы в гальваническом производстве, материалы семинара, М., ЦРДЗ, 1992, с.135-137. SU 1693098 A1, 23.11.1991. RU 2116978 C1, 10.08.1998. RU 2241686 C2, 10.12.2004. SU 1549925 A1, 15.03.1990. JP 55-114389 A, 03.09.1980.**

Адрес для переписки:
 432027, г.Ульяновск, ул. Северный Венец, 32,
 ГОУ ВПО "Ульяновский государственный
 технический университет", Проректору по
 научной работе

(72) Автор(ы):

Мишин Валерий Алексеевич (RU),
 Семенов Виктор Валерьевич (RU),
 Лейбель Игорь Григорьевич (RU),
 Лейбель Олег Игоревич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Государственное образовательное учреждение
 высшего профессионального образования
 "Ульяновский государственный технический
 университет" (RU)

(54) СПОСОБ ХИМИЧЕСКОЙ СТАБИЛИЗАЦИИ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ШЛАМОВ, ДЛИТЕЛЬНОЕ ВРЕМЯ НАХОДЯЩИХСЯ НА ХРАНЕНИИ

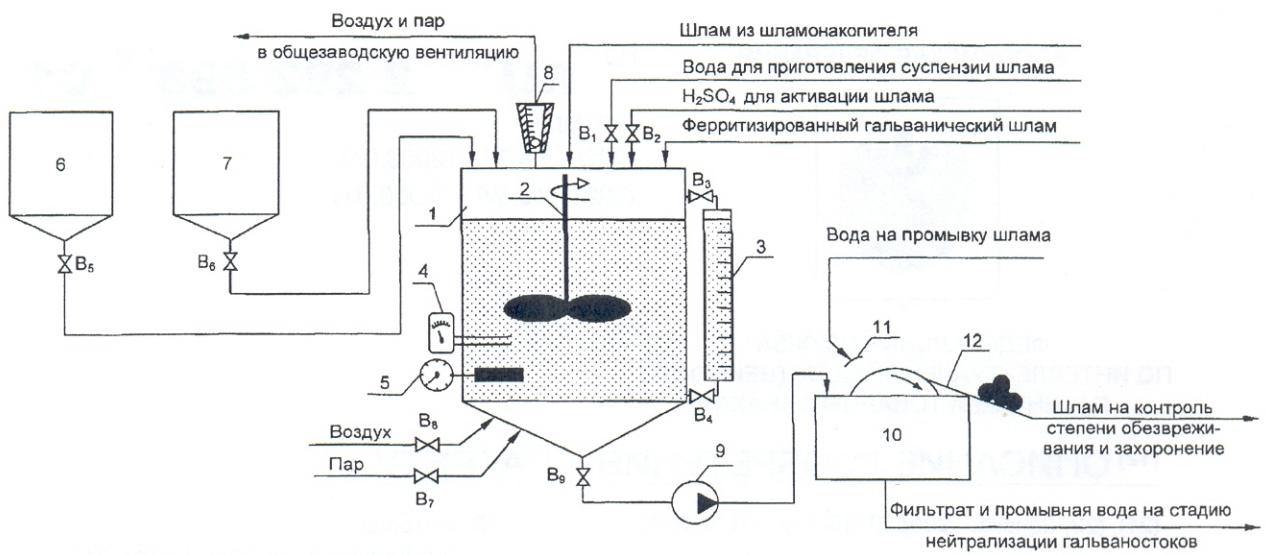
(57) Реферат:

Изобретение относится к способам химического обезвреживания осадков сточных вод гальванических производств, длительное время (два года и более) находящихся на хранении, и может быть использовано в машиноприборостроительной и электронной промышленности. В начале процесса осуществляют активацию гальванических шламов раствором серной кислоты с pH 3,8-4,0 в течение 15-20 мин, после чего в суспензию при

перемешивании и нагреве вводят ферритизированный гальванический шлам, сульфат двухвалентного железа и щелочь до pH 9-10. Процесс ферритизации осуществляют в течение 25-30 мин с обеспечением температуры нагрева реакционной смеси до 50-60°C. Технический эффект - возможность обезвреживания гальванических шламов, длительное время находящихся на хранении, и снижение стоимости процесса их обезвреживания. 1 ил., 3 табл.

RU 2 282 598 С1

R U 2 2 8 2 5 9 8 C 1



R U 2 2 8 2 5 9 8 C 1

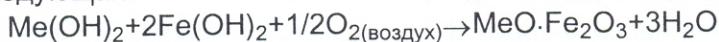
Изобретение относится к способам химического обезвреживания осадков сточных вод гальванических производств, длительное время (два года и более) находящихся на хранении, и может быть использовано в машино-, приборостроительной, и электронной промышленности.

- 5 Известен способ обезвреживания шламов гальванических производств по АС ССР 1693098, МКИ 5 С 22 В 7/00, согласно которому шлам смешивают с осадком нефтесодержащих сточных вод при соотношении 1:(0,15-1). Полученную смесь обжигают при температуре 1000-1200°С, образующуюся массу измельчают и выщелачивают серной кислотой. После выщелачивания раствор подвергают фильтрации, при этом в осадке 10 содержатся соединения оксида кальция с оксидом кремния, силикат хрома, а металлы, находящиеся в виде сульфатов в растворе, выделяют в виде гидроксидов дробной кристаллизацией при повышении рН до 10.

К недостаткам известного способа можно отнести введение в технологический процесс операции обжига при температуре 1000-1200°С, что приводит к возгонке таких металлов, 15 как цинк, кадмий и т.п., образованию бензпирена за счет термического разложения органической компоненты осадков нефтесодержащих сточных вод. Кроме того, выделение металлов в виде гидроксидов дробной кристаллизацией не позволяет разделить металлы, так как за счет адсорбции или за счет того, что области рН-гидратообразования для многих тяжелых металлов перекрываются, происходит их соосаждение.

- 20 Известен способ стабилизации суспензий гальванических шламов путем ферритизации по патенту РФ 2116978, С 02 F 11/00. Согласно способу в суспензию при работающей мешалке сначала вводят водорастворимую соль двухвалентного железа (ферритизирующий элемент) в количестве 0,06-0,08 на единицу твердой фазы суспензии, затем щелочь до рН 9-10, смесь нагревают до 70-80°С со скоростью 3-4°С/мин. Названные 25 условия в отсутствие дорогостоящих катализаторов ферритизации и окислителя способствуют образованию надежной ферритной оболочки на частицах гидроксидов тяжелых металлов. Однако способ требует больших энергозатрат на нагрев суспензии.

Наиболее близким по числу сходных признаков является способ ферритизации осадков (Дыханов Н.Н. и др. К вопросу химической стабилизации осадков, образующихся в 30 процессах очистки сточных вод // Сб. Экологические проблемы в гальваническом производстве: материалы семинара, 1992. - М.: ЦРДЗ, 1992, с.135). Согласно этому способу отстоявшийся осадок смешивают с щелочью до рН 9-10 с катализатором ферритизации, вводят водорастворимую соль железа (II), смесь нагревают до 70-90°С и на завершающем этапе проводят барботирование смеси воздухом. Назначение 35 водорастворимой соли железа (II) заключается в том, что при ее гидролизе в реакционной среде появляются ионы Fe^{2+} , а также сильная неорганическая кислота, которая частично растворяет гидроксиды тяжелых металлов, содержащиеся в шламе, в результате чего в смеси появляются катионы тяжелых металлов (Me^{2+}). При подщелачивании такой 40 реакционной смеси до рН 9-10 образуются смешанные гидроксиды ($Me_nFe_{3-n}(OH)_6$), а при последующем их окислении кислородом воздуха образуются ферриты тяжелых металлов ($MeO_xFe_2O_3$). Суммарная реакция процесса ферритизации, описанная в прототипе, следующая:



45 К недостаткам прототипа следует отнести большие энергозатраты на разогрев смеси в реакторе; использование дорогостоящих и дефицитных вспомогательных материалов, которые затем необходимо обрабатывать, что в целом усложняет технологию ферритизации шлама. Экспериментальные исследования показывают, что степень обезвреживания суспензий свежеобразованных шламов находится в пределах 50 установленных норм, однако обезвреживание шламов, длительное время находящихся на хранении, с применением данного метода не эффективно без их предварительной активации.

Эти недостатки устраняются предлагаемым техническим решением.

Задача изобретения - создание способа химической стабилизации гальванических шламов, длительное время находящихся на хранении, включающего предварительную активацию гидроксидов металлов, содержащихся в шламах, а также снижение затрат на осуществление процесса ферритизации путем снижения температуры и отказа от вспомогательных дорогостоящих материалов.

Технический результат - возможность обезвреживания гальванических шламов, длительное время находящихся на хранении, получение практически нетоксичных отходов (V класса опасности), для захоронения которых не требуется специализированных полигонов токсичных промышленных отходов, и снижение стоимости процесса их обезвреживания.

Для достижения технического результата заявлен способ химической стабилизации суспензий гальванических шламов, длительное время находящихся на хранении, включающий смешение суспензии гальванических шламов с сульфатом двухвалентного железа и щелочью до pH 9-10, нагрев смеси в реакторе и в завершение процесса барботированием смеси воздухом.

Особенностью является то, что в начале процесса осуществляют активацию гальванических шламов, длительное время находящихся на хранении, раствором серной кислоты с pH 3,8-4,0 в течение 15-20 мин, после чего в суспензию при перемешивании и нагреве вводят ферритизированный шлам, процесс ферритизации осуществляют в течение 25-30 мин и при этом реакционная смесь должна быть нагрета до 50-60°C.

Сущность изобретения поясняется технологической схемой процесса ферритизации, изображенной на чертеже, где 1 - реактор ферритизации; 2 - мешалка; 3 - уровнемерное стекло; 4 - pH-метр; 5 - термометр; 6, 7 - емкости с растворами сульфата железа (II) и едкого натра; 8 - ротаметр; 9 - насос; 10 - вакуум-фильтр; 11 - устройство для промывки шлама; 12 - нож для снятия шлама с барабана вакуум-фильтра 10; В₁...В₉ - вентили.

Сведения, подтверждающие возможность осуществления изобретения с получением вышеуказанного технического результата, заключаются в следующем.

Способ химической стабилизации гальванических шламов, длительное время находящихся на хранении, целесообразно осуществлять следующим образом.

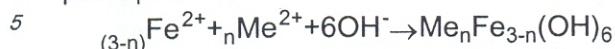
Реактор ферритизации 1, при открытом вентиле В₁, заполняют на 1/2 рабочего объема технической водой. Далее при работающей мешалке 2 в него вводят расчетное количество гальванического шлама из шламонакопителя. Для активации в суспензию шлама при открытом вентиле В₂ вводят раствор кислоты до pH 3,8-4,0 и перемешивают полученную смесь мешалкой 2 в течение 15-20 мин.

Далее в реактор ферритизации 1 при открытом вентиле В₇ подают сетевой пар и осуществляют нагрев смеси при перемешивании до температуры 30-35°C (контроль температуры осуществляют по термометру 5). Затем в реакционную смесь вводят затравку - ферритизированный гальванический шлам - как продукт предыдущего процесса химической стабилизации шлама в количестве 10% от массы суспензии в реакторе. В течение 5-8 минут перемешивания смесь гомогенизируется. В гомогенизированную смесь при открытом вентиле В₅ из емкости 6 вводят сульфат двухвалентного железа из расчета: отношение массы ионов Fe (II) к массе твердой фазы суспензии - 0,06-0,12. Это позволяет получать экологически безопасную продукцию без перерасхода реагента. Далее в смесь при открытом вентиле В₆ из емкости 7 добавляют 20% раствор щелочь до pH 9-10, контролируя значение pH реакционной смеси с помощью pH-метра 4. После введения реагентов смесь нагревают при перемешивании до температуры 50-60°C.

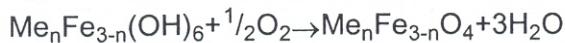
При достижении указанной температуры в реакционную смесь при открытом вентиле В₈ подают сжатый воздух и проводят барботаж с объемным расходом 2,5-3 куб. м на куб. м суспензии (расход воздуха контролируется с помощью ротаметра 8) для окисления избыточного количества ионов Fe (II) и превращения смеси гидроксидов тяжелых металлов в ферриты.

Таким образом, процесс ферритизации гальваношлама протекает в две стадии:

1. при подщелачивании реакционной смеси, содержащей катионы тяжелых металлов (Me^{2+}), образующиеся при кислотной активации шлама, и ионы Fe^{2+} , образующиеся при гидролизе сульфата железа (II), образуются смешанные гидроксиды ($\text{Me}_n\text{Fe}_{3-n}(\text{OH})_6$) по реакции:



2. при последующем окислении смеси кислородом воздуха образуются ферриты тяжелых металлов ($\text{Me}_n\text{Fe}_{3-n}\text{O}_4$) по реакции:



10 По истечении времени барботажа суспензию ферритизированного гальванического шлама при открытом вентиле B_9 с помощью насоса 9 подают на вакуум-фильтр 10 для обезвоживания и промывки. Промывку шлама осуществляют с помощью устройства 11. Образующийся фильтрат и промывную воду возвращают на стадию нейтрализации гальваностоков, а обезвоженный и обезвреженный шлам вывозят на захоронение.

15 Степень обезвреживания ферритизированных гальванических шламов определяют путем расчета класса их опасности по стандартной методике с использованием данных о содержании ионов тяжелых металлов в водной вытяжке, которая готовится по ГОСТ 26423-85.

Пример осуществления способа.

20 Экспериментальные исследования проводились на пилотной установке объемом 10 л. В качестве реагента кислотной активации гальванических шламов использовали 20%-ный раствор серной кислоты, в качестве ферритизирующего реагента - 10%-ный раствор сульфата железа (II) в расчете на безводную соль, щелочного реагента - 20%-ный раствор едкого натра. Выбор массовых долей растворенных веществ в указанных растворах обусловлен тем, что приготовление более концентрированных растворов в производственных условиях связано с определенными технологическими трудностями, а применение менее концентрированных растворов приводит к значительному разбавлению реакционной смеси, увеличению ее объема и соответственно к увеличению размеров реактора ферритизации. Влажность получаемой в реакторе суспензии гальванического шлама составляла около 95%. Валовое содержание тяжелых металлов в гальванических шламах двух предприятий, используемых для исследования процесса ферритизации, приведено в таблице 1.

35	Таблица 1 Валовое содержание металлов в гальванических шламах							
	Металл	Медь	Никель	Цинк	Хром	Свинец	Кадмий	
	Содержание металла в шламе, мг/кг	№1	4122,5	446,0	8860,2	34520,7	417,4	-
		№2	1284,5	3240,0	4125,6	8718,5	365,2	1123,0

40 Результаты исследований по оптимизации основных параметров процесса ферритизации приведены в таблице 2. В качестве контролируемых токсичных компонентов гальванических шламов были выбраны два металла - основной и амфотерный с максимальным содержанием в шламе: для шлама №1 - медь и хром, для шлама №2 - никель и хром.

45	Показатель	Значение показателя	Концентрация металла в водной вытяжке из ферритизированного гальванического шлама, мг/л			
			ФГШ №1		ФГШ №2	
			Cu	Cr	Ni	Cr
			3,7	0,11	0,40	0,05
50	1. pH раствора для активации гальванических шламов	3,8	0,08	0,26	0,05	0,22
		3,9	0,10	0,36	0,08	0,30
		4,0	0,28	0,43	0,03	0,40
		4,1	1,18	2,32	0,09	1,13

	2. Время процесса активации, мин	10	1,94	8,16	1,03	4,56
		15	0,12	0,22	0,07	0,41
		20	0,04	0,13	0,06	0,28
		25	0,03	0,18	0,06	0,32
5	3. Отношение массы Fe^{2+} к массе твердой фазы супензии	0,05	2,24	3,16	0,63	1,81
		0,06	0,17	0,23	0,09	0,35
		0,10	0,22	0,18	0,09	0,16
		0,12	0,68	0,41	0,10	0,30
		0,13	0,35	0,46	0,09	0,28
10	4. Температура нагрева реакционной смеси, °C	45	1,68	2,44	1,42	1,26
		50	0,80	0,28	0,05	0,40
		55	0,12	0,08	0,01	0,16
		60	0,08	0,10	0,03	0,20
		65	0,06	0,13	0,03	0,18
15	5. pH реакционной смеси	8	1,12	1,36	0,82	1,29
		9	0,09	0,25	0,10	0,31
		10	0,02	0,08	0,01	0,16
		11	0,07	0,73	0,02	0,87
20	6. Время процесса ферритизации, мин	20	1,08	0,64	0,08	1,17
		25	0,06	0,09	0,06	0,38
		30	0,02	0,14	0,01	0,16
		35	0,03	0,15	0,02	0,24
	ПДК металла в воде хозяйственно-питьевого назначения, мг/л		1,0	0,5	0,1	0,5

Проведенные исследования позволили выявить интервал основных параметров процесса ферритизации, при котором обеспечивается надежное обезвреживание гальванических шламов, длительное время находящихся на хранении:

- pH раствора для активации гальванических шламов 3,8-4,0;
- время процесса активации, мин 15-20;
- отношение массы Fe^{2+} к массе твердой фазы супензии 0,06-0,12;
- температура нагрева реакционной смеси, °C 50-60;
- pH реакционной смеси 9-10;
- время процесса ферритизации, мин 25-30.

В таблице 3 приведены результаты сравнительных исследований обезвреживания шламов двух предприятий, длительное время находящихся на хранении, методом ферритизации с применением и без применения кислотной активации (эксперименты проводились при определенных оптимальных значениях основных параметров процессов активации и ферритизации).

Таблица 3
Выщелачиваемость ионов тяжелых металлов из ФГШ, полученных с применением и без применения кислотной активации: pH раствора для активации шламов - 3,9; время процесса активации - 20 мин;
 $m_{\text{Fe}^{2+}}/m_{\text{твердой фазы супензии}}$ - 0,1; температура нагрева реакционной смеси - 55°C; pH реакционной смеси - 9,5; время процесса ферритизации - 30 мин

Металл	Концентрация металла в водной вытяжке из ферритизированного гальванического шлама, мг/л				ПДК металла в воде хозяйственно-питьевого назначения, мг/л	
	ФГШ №1		ФГШ №2			
	с кислотной активацией	без активации	с кислотной активацией	без активации		
Cu	0,02	2,67	0,05	3,42	1,00	
Ni	0,03	2,39	0,01	3,08	0,10	
Zn	0,15	4,18	0,07	3,76	1,00	
Cr	0,08	8,59	0,16	4,11	0,50	
Pb	0,00	2,64	0,00	2,16	0,03	
Cd	-	-	0,00	1,85	0,01	

Анализ водных вытяжек из ферритизированных гальванических шламов, полученных без применения кислотной активации, показал, что содержание ионов тяжелых металлов в них значительно превышает предельно допустимую концентрацию для воды хозяйственно-питьевого назначения. Увеличение времени процесса ферритизации, температуры, pH и расхода сульфата железа (II) практически не отразилось на степени обезвреживания гальванических шламов, длительное время находящихся на хранении. Таким образом,

экспериментально установлено, что без активации гальванических шламов, длительное время находящихся на хранении, их обезвреживание методом ферритизации не происходит.

Предлагаемый способ химической стабилизации гальванических шламов, длительное время находящихся на хранении, представляет значительный интерес для народного хозяйства, так как на многих предприятиях кроме проблемы обезвреживания свежеобразующихся гальванических шламов очень остро стоит проблема ликвидации уже накопленных старых шламов.

Предлагаемая технология получила положительные заключения Центра госсанэпиднадзора г.Ульяновска и экспертной комиссии отдела государственной экологической экспертизы ГУПРа МПР России по Ульяновской области и рекомендована к внедрению на одном из предприятий города.

Формула изобретения

Способ химической стабилизации гальванических шламов, длительное время находящихся на хранении, включающий смешение суспензии гальванических шламов с сульфатом двухвалентного железа и щелочью до pH 9-10, нагрев смеси в реакторе и в завершение процесса барботирование смеси воздухом, отличающийся тем, что в начале процесса осуществляют активацию гальванических шламов раствором серной кислоты с pH 3,8-4,0 в течение 15-20 мин, после чего в суспензию при перемешивании и нагреве вводят ферритизированный гальванический шлам, процесс ферритизации осуществляют в течение 25-30 мин и при этом реакционная смесь должна быть нагрета до 50-60°C.

25

30

35

40

45

50