



УКРАЇНА

(19) UA (11) 65804 (13) U
(51) МПК (2011.01)
B09B 3/00ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту**(54) СПОСІБ ВИЛУЧЕННЯ ІОНІВ ЦИНКУ ІЗ ПРОМИВНИХ ВОД ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ЦИНКУВАННЯ ТА ПЕРЕРОБКИ ВІДПРАЦЬОВАНИХ СУЛЬФІДНО-ЛУЖНИХ РОЗЧИНІВ**

1

2

(21) u201108329

(22) 04.07.2011

(24) 12.12.2011

(46) 12.12.2011, Бюл.№ 23, 2011 р.

(72) РАНСЬКИЙ АНАТОЛІЙ ПЕТРОВИЧ, ПЕТРУК РОМАН ВАСИЛЬОВИЧ, СТЕПАНОВ ДМИТРО ВІКТОРОВИЧ, ЄВСЄЄВА МАРІЯ ВАСИЛІВНА, ГОРДІЄНКО ОЛЬГА АНАТОЛІВНА, ПОЛОНЕЦЬ ОЛЬГА ВІТАЛІІВНА

(73) ВІННИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

(57) Спосіб вилучення іонів цинку із промивних вод електрохімічного цинкування та переробки відпрацьованих сульфідно-лужних розчинів, що включає

перемішування реакційної маси до утворення осаду, його промивання, фільтрування та висушування, який **відрізняється** тим, що спочатку визначають кількість сульфід- та гідросульфід-іонів у відпрацьованих сульфідно-лужних розчинах, далі додають стехіометричну кількість іонів цинку у вигляді складової промивних вод процесу електрохімічного цинкування до утворення осаду сульфід цинку, причому стехіометричну кількість іонів цинку забезпечують попереднім кількісним їх визначенням у промивних водах і проведенням процесу осадження сульфід цинку при температурі 35-40 °С протягом 60-90 хвилин.

Корисна модель належить до галузі гальванохімії, зокрема виділення іонів цинку із промислових промивних вод (ППВ) процесу електрохімічного цинкування, а також нафтохімічної промисловості, а саме до утилізації високотоксичних відпрацьованих сульфідно-лужних розчинів нафтопереробних заводів. Сумісна переробка та утилізація вище наведених промислових відходів, які накопичені в значних кількостях в Україні, дасть змогу вилучити цінні хімічні сполуки та суттєво покращити екологічний стан довкілля в місцях їх зберігання.

Відомий спосіб очистки промислових стічних вод, що містять катіони NH_4^+ та аніони PO_4^{3-} , який полягає в одночасному хімічному зв'язуванні в нерозчинну сіль $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [Патент України 56618 МПК⁷ C02F1/62. Опубл. 15.05.2003, Бюл. № 5].

Недоліками даного способу є, по-перше, обмежена галузь використання і можливість утилізації лише NH_4^+ та PO_4^{3-} іонів при їх сумісній присутності в промивних водах гальванічних виробництв, по-друге, неможливість проведення сумісної утилізації з використанням високотоксичних сульфідно-лужних розчинів очищення сирової нафти, та, по-третє, необхідність додаткового додавання чистої хімічної речовини у вигляді солі ZnCl_2 .

Відомий спосіб очистки стічних вод гальванічних виробництв від іонів важких металів, включаю-

чи і цинк, шляхом попереднього фільтрування, концентрування в апараті зворотного осмосу з відводом пермеату та концентрату, електрохімічної обробці та подальшому осадженню важких металів у вигляді гідроксидів металів та поверненню їх на електрохімічну обробку. При розділенні гідроксидів металів використовується ультрафільтрація на напівпровідниковій мембрані з розміром пор 400-1000 Å [Патент РФ 2048453 C02F1/62, C02F1/44. Опубл. 20.11.1995].

Недоліком даного способу є багатостадійність та складність процесу очищення стічних вод гальванічних виробництв від важких металів, включаючи і іони цинку. Крім того, розглянутий процес очистки енерго- та матеріалоемний, що робить його значно дорожчим у порівнянні із іншими способами очищення промивних вод гальванічних виробництв від катіонів металів.

Найбільш близьким за технічною суттю до винаходу, що заявляється, є спосіб переробки високотоксичних речовин - відпрацьованих сульфідно-лужних розчинів нафтопереробки, що включає їх термообробку та подальшу реагентну обробку розчином луку та сірки при температурі 60-100°C протягом 30-40 хвилин з наступною обробкою реакційної маси розчином солі міді та утворенням кінцевого полісульфіду міді загальної формули CuS_x ($x=2-5$) [Патент України 34806 А, МКИ⁶

(19) UA (11) 65804 (13) U

В09В3/00. Опубл. 15.03.2001, Бюл. № 2].

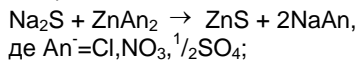
Недоліком цього способу є обмеженість заявленого винаходу, тобто отримання лише полісульфіду міді загальної формули CuS_x ($x = 2-5$), а також необхідність додаткового введення до сульфідно-лужного розчину нових, хімічно чистих сполук та реагентів, що значно здорожує процес переробки таких високотоксичних промислових відходів. Крім того, недоліком є те, що заявлений спосіб переробки високотоксичних речовин не передбачає сумісну переробку промислових промивних вод процесу електрохімічного цинкування (вилучення іонів цинку), а сам процес вилучення проводять при нагріванні реакційної маси до 60-100 °С.

В основу корисної моделі поставлена задача створення способу переробки високотоксичних речовин та вилучення іонів цинку з промивних вод електрохімічного цинкування, в якому за рахунок введення нових операцій та їх послідовності досягається утворення сульфідів цинку як складової компоненти можливих люмінофорів.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі вилучення іонів цинку із промивних вод електрохімічного цинкування та переробки відпрацьованих сульфідно-лужних розчинів, що включає перемішування реакційної маси до утворення осаду, його промивання, фільтрування та висушування відрізняється тим, що спочатку визначають кількість сульфід- та гідросульфід-іонів у відпрацьованих сульфідно-лужних розчинах, далі додають стехіометричну кількість іонів цинку у вигляді складової промивних вод процесу електрохімічного цинкування до утворення осаду сульфідів цинку, причому стехіометричну кількість іонів цинку забезпечують попереднім кількісним їх визначенням у промивних водах і проведенням процесу осадження сульфідів цинку при температурі 35-40 °С протягом 60-90 хвилин.

Суттєвою відмінністю способу у порівнянні з найближчим аналогом є:

- можливість сумісної утилізації високотоксичних сульфідно-лужних розчинів первинної переробки сирої нафти та іонів цинку, що знаходяться в промислових промивних водах процесу електрохімічного цинкування з утворенням сульфідів цинку за реакцією:



- можливість отримання чистого сульфідів цинку, який може бути використаний як складовий компонент сучасних люмінофорів;

- можливість утилізації високотоксичних сульфідно-лужних розчинів переробки сирої нафти без додаткового використання розчину луку, елементарної сірки та хімічно чистих солей міді(II);

- можливість використання більш простої технологічної схеми (менша металоемність) в процесі сумісної переробки зазначених промислових відходів, а також можливість проведення переробки без нагрівання до 60-100 °С (менша енергоємність).

Наводимо конкретні приклади реалізації способу, що заявляється.

Приклад 1. У чотиригорлий реактор, обладна-

ний механічною мішалкою, крапельною лійкою та трубками для вводу і відводу газів, поміщають 250 мл відпрацьованого сульфідно-лужного розчину з концентрацією NaHS та Na_2S , відповідно, 41,8 г/л та 70,5 г/л, а потім із крапельної лійки додають першу порцію (≈ 50 мл) промивних вод процесу електрохімічного цинкування. Реакційну масу перемішують механічною мішалкою при кімнатній температурі протягом 5-10 хвилин, після чого беруть пробу та проводять якісний аналіз реакційної маси на наявність в ній незв'язаних іонів цинку [Крешков А. П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Качественный анализ / Крешков А. П. - М., Химия, 1970. - 472 с]. Реакцію повного зв'язування сульфід- та гідросульфід-іонів у сульфід цинку вважають закінченою при наявності позитивного результату на наявність в реакційній масі іонів цинку. При необхідності додають чергову порцію промивних вод з аналогічною послідовністю проведення технологічних операцій.

При проведенні реакції виділяється незначна кількість сірководню та меркаптанів, які за допомогою інертного газу (N_2) віддувають в поглинач, заповнений 10 %-ним розчином NaOH (після кількох дослідів розчин об'єднують з відпрацьованим сульфідно-лужним розчином та подають в реактор).

Білий осад сульфідів цинку, що утворився, відфільтровують, ретельно промивають водою та висушують. Вихід - 38,42 г (96 %).

Приклад 2. У чотиригорлий реактор, обладнаний магнітною мішалкою, крапельною лійкою та трубками для вводу і відводу газів, поміщають 300 мл відпрацьованого сульфідно-лужного розчину з концентрацією Na_2S 118 г/л, а потім із крапельної лійки додають першу порцію (≈ 60 мл) промивних вод процесу електрохімічного цинкування. Реакційну масу перемішують механічною мішалкою при кімнатній температурі протягом 5-10 хвилин, після чого беруть пробу і проводять якісний аналіз реакційної маси на наявність в ній незв'язаних іонів цинку [Крешков А. П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Качественный анализ / Крешков А. П. - М., Химия, 1970. - 472 с]. Реакцію повного зв'язування сульфід- та гідросульфід-іонів у сульфід цинку вважають закінченою при наявності позитивного результату на наявність в реакційній масі іонів цинку. При необхідності додають чергову порцію промивних вод з аналогічною послідовністю проведення технологічних операцій. При проведенні реакції виділяється незначна кількість сірководню та меркаптанів, які за допомогою інертного газу (N_2) віддувають в поглинач, заповнений 10 %-ним розчином NaOH (після кількох дослідів цей розчин об'єднують з відпрацьованим сульфідно-лужним розчином та подають в реактор).

Білий осад сульфідів цинку, що утворився, відфільтровують, ретельно промивають водою та висушують. Вихід - 43,14 г (98 %).

Запропонована технологія проста за апаратурним та технологічним оформленням, що дає можливість синтезувати цінний хімічний продукт та використовувати його як технічний хімічний реагент або як компонент сучасних люмінофорів.

