УДК 628.543.1:628.387

В.А.КОЛЕСНИКОВ

Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, г.Москва

РАЗРАБОТКА АППАРАТУРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА ПО ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ВТОРИЧНЫХ РЕСУРСОВ В ВИДЕ НИЗКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ЖИДКИХ ОТХОДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Объектом исследования являются отходы гальванического производства в виде низкоконцентрированных растворов, содержащих ионы цветных металлов (в первую очередь, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}). Цель работы – разработка аппаратурно-технологического комплекса по глубокой переработке вторичных ресурсов с использованием прогрессивных технологий, таких как мембранная, электрофлотационная, электрохимическая. В процессе работы проводились экспериментальные исследования электрофлотационного извлечения ионов Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+} в проточном электрофлотационном аппарате с электрокорректором pH. Определены оптимальные условия извлечения. Создана математическая модель процесса. Предложено два основных направления использования флотоконцентратов индивидуальных гидроксидов меди, цинка, никеля, кадмия.

The wastes of galvanic production as low concentrated solutions, containing ions of nonferrous metals, have been analyzed. Solutions, containing ions of nickel, zinc, copper were of the first priority. The investigation seeks to develop the equipment and technology of deep processing of wastes. The advanced methods, such as membrane, electroflotation, electrochemical have been applied. To investigate the recovery of ions of nickel, zinc and copper by electroflotation method, the tests have been carried out in electroflotation plant of a flow-through type with the pH electrochemical correction. Optimal conditions of recovery has been determined. The mathematical model of the process has been developed. Two fields of application of flotation concentrates of copper, zinc, nickel, cadmium hydroxides have been recommended.

Гальванические покрытия используются практически во всех отраслях промышленности. В Российской Федерации, по оценке специалистов, существует сегодня около 7000 (в Москве более 300) гальванических цехов и участков, производств печатных плат электронной техники. Гальваническое производство является одним из крупных потребителей цветных металлов и достаточно дорогих химикатов. Оно расходует не менее 15 % никеля, 50 % кадмия, 70 % меди, производимых в нашей стране. Несмотря на существенные различия в технологии металлопокрытий различных изделий, все они создают в процессе эксплуатации жидкие отходы, представляющие собой сложную систему, содержащую большое количество различных минеральных веществ, в первую очередь цветных металлов, что объясняется разнообразием перерабатываемого сырья и применяемых реагентов. Ежегодно при промывке изделий после гальванических покрытий из рабочих ванн выносится не менее 3300 т цинка, 2400 т никеля, 2500 т меди, десятки тысяч тонн других металлов, кислот и щелочей. Степень извлечения цветных металлов мала и не превышает 10-15 %. Попадание неочищенных или плохо очищенных сточных вод и других отходов, содержащих цветные металлы, в природную среду наносит ущерб народному хозяйству и окружающей природе не только из-за потерь используемых в производстве металлов, но вследствие гигантского негативного воздействия токсичных отходов на окружающую человека среду.

Наиболее перспективным решением указанной проблемы является создание обо-

рудования для эффективной переработки жидких отходов, содержащих цветные металлы (в первую очередь, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}), с использованием прогрессивных технологий, таких как мембранная, электрофлотационная, электрохимическая.

Целью исследования являлось изучение закономерностей электрофлотационного извлечения ионов Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+} в проточном электрофлотационном аппарате с электрокорректором pH.

В подавляющем большинстве случаев промывные воды гальванического производства имеют кислотность, не соответствующую условиям оптимального извлечения из них ионов тяжелых цветных металлов. Поэтому перед электрофлотационной очисткой кислые стоки должны быть нейтрализованы. Для щелочных стоков необходимо добавление кислот для доведения pH до гидратообразования.

Использование только электрофлотационного эффекта приводит к отделению дисперсной части гидроксидов, однако для доведения pH до оптимального значения требуется введение щелочи при $pH_{исх} < pH_{опт}$ или кислоты при $pH_{исх} > pH_{опт}$. Для решения поставленной задачи авторами впервые предложено проведение процесса очистки сточных вод в электрофлотаторе с электрокорректором pH.

Электрокорректор pH в данной конструкции выполняет четыре функции: доведение pH католита и анолита до необходимых величин, газонасыщение раствора, электрофлотационное извлечение дисперсной фазы, уменьшение содержания анионов или катионов в результате процесса миграции в анодную или катодную камеру. Наиболее важной функцией является доведение pH исходного раствора до pH, соответствующего максимальному электрофлотационному извлечению гидроксида металла. Поэтому расчет оптимального режима обработки в электрокорректоре pH производился с учетом данной функции. Был рассмотрен часто встречающийся на практике случай обработки кислых промывных вод, содержащих ионы металла (Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+} и др.). Определены оптимальные условия извлечения. Создана математическая модель процесса.

Обобщающие сравнительные данные основных показателей электрохимической очистки кислых промывных вод от ионов меди, цинка, хрома, полученные на лабораторной электрофлотомембранной установке производительностью 50 л/ч, следующие:

	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Cr^{3+}
Исходная концентрация, мг/л	< 100	< 100	< 75
Исходное значение pH	5,0-7,0	5,0-7,0	4,0-6,0
Оптимальное значение pH	9,0	9,5	7,0
Расход раствора, л/ч	2-10	2-6	2-6
Сила тока в корректоре, мА	200-920	260-1000	170-950
Напряжение в корректоре, В	< 15	< 20	< 15
Плотность тока в электрофлотаторе, $А/м^2$	150-250	150-240	100-150
Напряжение в электрофлотаторе, В	5	6	4
Остаточная концентрация, мг/л	0,5-1,6	0,4-1,5	0,2-5,0
Степень извлечения, %	98-99	98-99	93-98
Удельные энергозатраты (электрофлотатор + электрокорректор pH), $кВт·ч/м^3$	1,4-4,5	2,6-6,3	0,9-4,1

Разработка комплекса по глубокой переработке вторичных ресурсов включала в себя и решение вопроса об утилизации образующихся флотоконцентратов на основе гидроксидов меди, цинка, никеля.

Предложено два основных направления использования флотоконцентратов индивидуальных гидроксидов меди, цинка, никеля, кадмия. Первое связано с их переработкой на компактный металл или металлический порошок. Процесс сводится к растворению

гидроксидов в серной кислоте и электроэкстракции металла на катоде в электролизере с нерастворимым анодом при оптимальном режиме ведения процесса с постоянной корректировкой гидроксидом.

Другим способом использования извлеченного гидроксида индивидуального металла является переработка его электролизом на металл в присутствии серной кислоты. К достоинствам данной схемы относится возможность стационарного режима работы при постоянном значении pH и концентрации ионов металла. Действительно, суммирование реакций химического растворения пенного продукта в анодно-образуемой серной кислоте с использованием сульфата приводит к реакции

$$Me(OH)_2 \xrightarrow{n\bar{e}} Me^0 + n/2H_2O + n/4O_2.$$

Поэтому, если скорость выделения металла на катоде равняется скорости образования пенного продукта (в пересчете на металл), процесс протекает в стационарном режиме. Содержание кислоты в растворе выбирается из условия оптимального протекания электролиза. Процесс электролиза в данном случае возможно проводить вообще из реального промышленного электролита, при этом со временем корректируются только расходуемые на электродах компоненты электролита.

Для стабильного проведения процесса в раствор может вводиться ряд специальных добавок – неорганических и органических соединений, аналогично принятым в гидрометаллургии.