

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 022615

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2016.02.29

(51) Int. Cl. C01B 7/07 (2006.01)

(21) Номер заявки
201200404

(22) Дата подачи заявки
2010.09.07

(54) ОБРАБОТКА ШЛАМОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ И ПРОИЗВОДСТВО
ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА НАНОРАЗМЕРОВ

(31) 200860

(56) US-B2-7008602
US-A1-20080159933
US-B2-7108903

(32) 2009.09.10

(33) IL

(43) 2012.09.28

(86) PCT/IL2010/000737

(87) WO 2011/030338 2011.03.17

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ГРИН ФЮЧЕР ЛТД. (IL)

(72) Изобретатель:
Бойко Владимир, Шапиро Рубен (IL)

(74) Представитель:
Ловцов С.В. (RU)

(57) Изобретение позволяет обрабатывать удаляемый шлам после гальванической обработки металлов и, в частности, возвращать для повторного использования отработанные травильные кислоты после травления. Предложен экологически чистый способ, который дает кислоты для повторного использования и чистые пигменты железа наноразмеров как побочный продукт.

022615 B1

022615 B1

022615

B1

Область техники

Настоящее изобретение относится к обработке шламов отходов после гальванической обработки металлов, в частности после травления. Перерабатывают кислоты с ингибиторными добавками и получают пигменты железа наноразмеров.

Уровень техники

Травление представляет собой обработку металлических поверхностей перед последующей обработкой, такой как экструзия, окраска, гальванизация или плакирование, и заключается в удалении оксидов и ржавчины с помощью раствора, содержащего крепкие минеральные кислоты с растворяющей железом ингибиторной добавкой и называемого травильный раствор. Обычно используют две кислоты: соляную и серную. Управление по охране окружающей среды США считает отработанный травильный раствор опасным отходом. Когда-то отработанные травильные растворы изготовители стальных изделий утилизировали в земле после нейтрализации известняком, но в настоящее время их скорее необходимо перерабатывать или регенерировать.

При производстве плит, труб и т.д. из высокосортной стали стальную плиту обычно протягивают через кислотную ванну как непрерывную полосу. Соляная или серная кислота в ванне постепенно теряет свое травящее действие и достигает максимального содержания железа, становясь удаляемым шламом. Ванну затем опорожняют и подают свежую кислоту. Существует несколько промышленных способов обработки гальванического удаляемого осадка, которые включают три основные технологии. Первая технология использует нейтрализацию кислоты с помощью $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2CO_3 , NaOH , KOH или $\text{NH}_4(\text{OH})$ с отделением твердого осадка и оборотной воды. Такая технология описана в патентах США № US 3304246, US 3544309 и US 3800024. В последнем документе ионы селективно осаждают двумя этапами путем регулировки значения pH. Недостатки способов нейтрализации включают потерю кислоты и сложность отделения гидроксидов и обработки соленой воды, что также приводит к высоким издержкам.

Вторая технология включает нагрев двумя этапами гальванического удаляемого шлама, чтобы испарить воду и переработать кислоту (200-500°C), после чего оксиды металлов получают обжигом при высоких температурах (850°C). Такие способы описаны в патентах США № US 4197139, US 5149515, US 5244551 и US 6451280, относящихся к способу регенерации отработанного кислотного раствора, включающему подачу в реактор, имеющий первую зону нагрева, где значительная часть раствора из отработанной кислоты должна дать пары кислоты и соли металлов без разложения кислоты. Соли металлов переводят во вторую зону нагрева, где эти соли обжигают, чтобы получить оксиды металлов. Пары кислоты из печи первичного обжига затем переводят в абсорбционную колонну для регенерации кислоты. Первая зона нагрева работает при температуре ниже температуры разложения кислоты и солей металлов. Вторая зона нагрева работает при повышенной температуре, чтобы полностью окислить соли металлов. Недостатки этой технологии включают очень высокий расход энергии, выработку опасных, очень агрессивных газов и низкое качество получаемых оксидов металлов.

Третья технология регенерирует отработанную травильную кислоту путем добавления свежей крепкой кислоты в предварительно концентрированный гальванический удаляемый шлам и производит соли железа путем кристаллизации. Регенерированную кислоту повторно используют в травильном процессе и соль железа продают как побочный продукт после промывки. Такая технология описана в патентах США № US 4255407, US 4382916 и документах WO 2001/049901 и WO 2009/075710. Эта технология предпочтительна, поскольку она позволяет регенерировать отработанную травильную кислоту и удалять растворенный металл (например, железо) как побочный продукт (например, гептагидрат сульфата железа). Эта технология считается прогрессивной, например, Группой по "зеленым" технологиям (Green Technology Group), которая в своей публикации назвала ее новаторским процессом замкнутого цикла (опубликовано на сайте www.oit.doe.gov в июне 2000 г., Douglas Olsen Green Technology Group, Шарон, штат Коннектикут). Недостатки могут включать высокий расход энергии для испарения кислоты или концентрацию удаляемого шлама, трудности с отделением кислот и с промывкой продукта.

Поэтому цель настоящего изобретения заключается в регенерации соляной или серной кислоты из гальванического удаляемого шлама и ее повторном использовании в следующем процессе травления без недостатков известных способов.

Еще одна цель настоящего изобретения заключается в регенерации соляной или серной кислоты из гальванического удаляемого шлама или из отработанного травильного раствора с использованием растворенного железа.

Еще одна цель настоящего изобретения заключается в регенерации соляной или серной кислоты из гальванического удаляемого шлама или из отработанного травильного раствора с использованием растворенного железа без нейтрализации кислот или повышения их концентрации путем испарения нагревом.

Еще одна цель настоящего изобретения заключается в повторном использовании растворенного железа из удаляемого шлама или отработанного травильного раствора путем добавления материала, способного осаждать упомянутое железо из раствора и отделять его.

Еще одна цель настоящего изобретения заключается в повторном использовании растворенного железа из удаляемого шлама или травильного раствора путем осаждения и промывки с последующим

преобразованием промытого материала в полезный продукт.

Другие цели и преимущества настоящего изобретения станут очевидны из нижеприведенного описания.

Раскрытие изобретения

Настоящее изобретение предлагает способ повторного использования отработанных травильных кислот, включающий: i) предоставление отработанного травильного раствора, содержащего соляную или серную кислоты и растворенное железо; ii) измерение концентрации упомянутого растворенного железа и iii) добавление твердой щавелевой кислоты в упомянутый раствор; iv) перемешивание смеси и реакцию упомянутого растворенного железа с упомянутым добавленным оксалатом; v) удаление образовавшегося твердого оксалата железа из упомянутой смеси, в результате чего получают твердый оксалат железа и регенерированные кислоты для повторного использования в травлении.

Упомянутую щавелевую кислоту добавляют в количестве, соответствующем 75-80% от стехиометрического количества, необходимого для полной реакции с упомянутым растворенным железом. Упомянутый твердый оксалат железа предпочтительно сушат и обжигают для получения чистого нанопорошка оксида железа. В способе согласно изобретению предпочтительно используют промывку упомянутого твердого оксалата железа водой до pH 4,5-7 в промывочной воде, сушку упомянутого промытого оксалата железа при 90-105°C, получая порошок дигидрата оксалата железа и обжиг высушенного дигидрата оксалата железа, получая порошок оксида железа.

В одном аспекте изобретения способ утилизации, кроме того, включает промывку и сушку упомянутого твердого оксалата железа и обжиг высушенного оксалата железа при 200-300°C в атмосфере сухого воздуха для получения красного порошка α -гематита наноразмера. В другом аспекте изобретения утилизация, кроме того, включает промывку и сушку упомянутого твердого оксалата железа и обжиг высушенного оксалата железа при 290-350°C в атмосфере конверсионных газов или, альтернативно, при 450-500°C в атмосфере азота для получения черного порошка магнетита. Упомянутый травильный раствор может содержать 10-15 г/л соляной или серной кислоты, 3-5 г/л ингибиторной добавки и 130-150 г/л катиона Fe^{2+} дихлорида железа или гептагидрата сульфата железа.

В предпочтительном варианте способа согласно изобретению диоксид углерода, высвобождающийся во время упомянутого обжига, поглощается в NaOH, если образуется моноксид углерода, он предпочтительно сгорает и затем поглощается. Упомянутый моноксид образуется при получении упомянутого магнетита. Упомянутый α -гематит обычно имеет насыпную плотность 0,35-0,40 кг/л и размер частиц 35-50 нм. Упомянутый магнетит обычно имеет насыпную плотность 0,45-0,50 кг/л и размер частиц 30-60 нм.

Способ изобретения является экологически чистым способом, предлагающим: i) переработанную кислоту для повторного использования при травлении; ii) чистый нанопорошок оксида железа и iii) карбонат натрия.

Изобретение предлагает чистый α -гематит, имеющий насыпную плотность 0,35-0,40 кг/л и размер частиц 35-50 нм, а также чистый магнетит, имеющий насыпную плотность 0,45-0,50 кг/л и размер частиц 30-60 нм. Частицы обычно имеют сферическую форму. Термин "чистый" по отношению к получаемым гематиту и магнетиту имеет чистоту по меньшей мере 99,2 мас.%, предпочтительно более чем 99,2 мас.%, обычно более чем 99,5 мас.%.

Краткое описание чертежа

Вышеуказанные и другие характеристики и преимущества изобретения можно будет легче понять посредством следующих примеров и со ссылками на прилагаемый чертеж, на котором изображена схема способа согласно изобретению.

Подробное описание изобретения

Было установлено, что гальванический удаляемый шлам или отработанный травильный раствор можно легко обрабатывать, используя как растворенные кислоты и растворенное железо неожиданно эффективным и экологически чистым образом, возвращая кислоты для повторного использования и преобразуя железо в дорогостоящие оксиды наноразмеров. Было установлено, что добавление порошка дигидрата щавелевой кислоты в удаляемый травильный раствор устраняет недостатки известных способов, а именно этапы сгущения раствора, требующие много энергии, или дорогостоящие и опасные этапы нейтрализации кислот. Кислоты, как соляная или серная, могут быть регенерированы и повторно использованы с получением экономии дорогостоящих материалов и соблюдением все более строгих правил охраны окружающей среды. Как преимущество, способ дает дорогостоящие и востребованные материалы - нанопорошки чистого оксида железа, которые используются в качестве пигментов в электронике, в косметике и в производстве пластмасс.

Таким образом, способ изобретения позволяет регенерировать кислоты, выбираемые из группы, состоящей из соляной кислоты и серной кислоты, и отличается тем, что гальванический удаляемый осадок смешивают с сухим дигидратом щавелевой кислоты с последующим удалением осадка дигидрата оксалата железа (II). Полученную кашицу осадка пропускают через фильтр для отделения твердых веществ и промывки. Полученный фильтрат возвращают для повторного использования в способе травления. Про-

мытый оксалат железа (II) пропускают в обжиговую печь для разложения и для получения порошка оксидов железа наноразмеров. Газы, высвобождаемые во время преобразования оксалата железа в оксиды, нейтрализуют с помощью NaOH.

Образование оксалата железа может быть достигнуто путем простой реакции между концентрированным раствором FeCl_2 (или FeSO_4) и сухим дигидратом щавелевой кислоты. Осажденный дигидрат оксалата железа (II) промывают и обжигают, получая очень полезные и желательные оксиды железа наноразмеров. Что касается побочных продуктов, получаемых во время обработки гальванических отходов, обычный оксид железа и гептагидрат сульфата железа (II) упоминаются в опубликованных способах.

Напротив, настоящее изобретение предлагает дорогостоящие оксиды железа наноразмеров, такие как гематит (Fe_2O_3) и магнетит (Fe_3O_4) из оксалата железа (II). Способ преобразования оксалата железа (II) в оксиды железа описан [см., например, Rane K.S. et al. *J. Mater. Sci.* 16 (1981), 2387-97; Hermanek M. et al. *J. Mater. Chem.* 16 (2006), 1273-80; Zboril R. et al. *J. Phys. Status Solidi* 1 (2004), 3583-8; Zboril R. et al. *International Symposium in the Industrial Application of the Mossbauer Effect* 765 (2005), 257-62; Ashok G.K. et al. *J. Nanoscience Nanotechnol.* 7 (2007), 2029-35; Angerman F. et al. *J. Mater. Sci.* 43 (2008), 5123-30]. Настоящее изобретение использует упомянутое преобразование для изготовления оксидов железа наноразмеров в качестве побочных продуктов обработки гальванического удаляемого шлама. Один из оксидов, магнетит (Fe_3O_4), является пигментом, который используют, помимо прочего, в качестве пигмента в прозрачных красках, чернилах, косметике, в качестве катализатора, в пластиках, в электронике. Другой оксид, α -гематит (альфа-гематит, Fe_2O_3), используют в качестве пигмента для прозрачных красок, чернил, косметики, в качестве катализатора и в пластиках.

В одном аспекте изобретения экологически чистый (зеленый) способ регенерации травильных кислот предотвращает захоронение опасных кислот и далее снижает выбросы диоксида углерода, которые могут стать регулируемым конечным продуктом для производства полезных карбонатов. Итак, кислоты из отработанного гальванического раствора возвращают для повторного использования, растворенное железо дает дорогостоящий чистый наноматериал и непопулярный диоксид углерода поглощается для производства полезного побочного продукта; все это с минимальной нагрузкой на окружающую среду и без нейтрализации кислот или повышения их концентрации путем испарения нагревом, без обычных добавок порций свежих кислот и без кристаллизации солей железа путем повышения концентрации раствора.

Способ настоящего изобретения позволяет регенерировать широкий диапазон концентраций соляной или серной кислоты из травильного раствора гальванических отходов (коротко - травильный раствор), содержащего железистые вещества (хлорид или сульфат), получая высококачественные побочные продукты, в частности оксиды железа наноразмеров.

В способе изобретения травильный раствор фильтруют для извлечения твердых посторонних веществ и собирают в подающий резервуар для хранения. Из подающего резервуара его закачивают в простой, стойкий к кислоте реактор с мешалкой, причем реактор состоит, например, из полипропилена. Сухой кристаллический дигидрат щавелевой кислоты (99,6%) добавляют в реактор предпочтительно в массовой доле, соответствующей 75-80 мас.% от количества железа (II) в растворе гальванических отходов. Хлорид или сульфат железа (II) реагирует с щавелевой кислотой при комнатной температуре. Полная реакция занимает 4 ч. В результате реакции дигидрат оксалата железа (II) осаждается и регенерируется 75-80% отработанной травильной соляной (или серной) кислоты. Ингибитор растворения (который всегда присутствует в отработанном травильном растворе) препятствует повторному растворению осажденного оксалата железа регенерируемой кислотой до тех пор, пока ее концентрация не превысит 20%. Регенерированная кислота, приблизительно 12-14% соляная или 18-20% серная, готова для способа травления; она содержит остаточное железо в количестве приблизительно 20-25% катионов железа (II) и 3-5% ингибитора. Ингибитор не участвует в реакции и только ингибирует активность кислоты, как в гальванической ванне. Кроме того, количество кислоты в направляемом на повторное использование растворе определяется растворимостью оксалата железа в соляной и серной кислотах. Полученную кашицу, состоящую из осадка дигидрата оксалата железа (II) и регенерированной кислоты, закачивают в стойкое к кислоте фильтрующее устройство для разделения. Фильтрат, регенерированную соляную или серную кислоту, закачивают в резервуар-хранилище для повторного использования. Фильтровальный осадок дигидрата оксалата железа промывают свежей водой до pH промывочной воды больше чем 4,5-5 и сушат при 105°C в сушильной печи. Сухой фильтровальный осадок оксалата железа (II) обжигают при 245-288°C в воздушной атмосфере, чтобы получить красный оксид железа (α - Fe_2O_3 - гематит) наноразмера или его обжигают без присутствия кислорода (например, в атмосфере азота или другого газа) при 320-488°C, чтобы получить черный оксид железа (Fe_3O_4 - магнетит) наноразмера. Полученные оксиды железа (красный или черный) не требуют применения способа размол, они сильно диспергированы (насыпная плотность, например, 0,35-0,5 кг/л), имеют высокую чистоту и состоят из сферических частиц размером, например, приблизительно 35-60 нм. Конверсионные газы можно сжигать (CO), собирать (CO₂) и затем нейтрализовать, например, с помощью NaOH, получая карбонат натрия.

Регенерация соляной (или серной) кислоты и производство оксидов железа наноразмеров согласно

настоящему изобретению схематически показаны на фиг. 1, где символы имеют следующие значения:

T1 - резервуар-хранилище гальванического удаляемого шлама;

T2 - подающий резервуар гальванического удаляемого шлама; T3 - резервуар-хранилище для свежей воды;

T4 - резервуар-хранилище для регенерированного травильного раствора;

R1 - полипропиленовый реактор с мешалкой;

P1-P6 - насосы;

F1 - фильтр для гальванического удаляемого шлама;

F2 - фильтр для отделения оксалата железа;

F3 - фильтр для промывки оксалата железа;

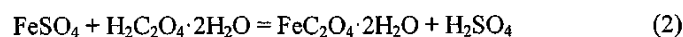
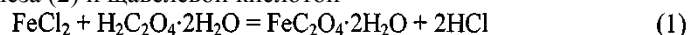
Ov1 - сушильная печь для оксалата железа;

Ov2 - обжиговая печь для оксалата железа (производство гематита);

Ov3 - обжиговая печь для оксалата железа (производство магнетита) и

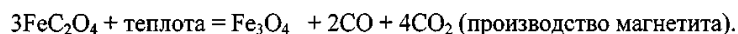
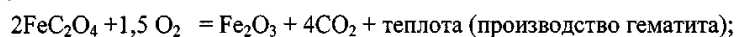
Ab1 - газопоглотитель с раствором NaOH.

Травильный раствор обычно содержит 115-150 г/л катиона Fe (как дихлорида железа или гептагидрата сульфата железа, 10-15 г/л (1,2-1,5%) HCl (или H₂SO₄) и до 50 г/л ингибиторной добавки. Травильный раствор перекачивается насосом P1 и насосом P2 через фильтр F1 из резервуар-хранилища T1 в подающий резервуар T2. Из подающего резервуара T2 он перекачивается насосом P3 в полипропиленовый реактор R1 с мешалкой. Сухой дигидрат щавелевой кислоты (H₂C₂O₄·H₂O) 99,6% добавляют в реактор из питателя Fd1 в массовой доле, стехиометрически соответствующей 75-80 мас.% катиона Fe²⁺ отработанного травильного раствора. Химическая реакция происходит между дихлоридом железа (II) или гептагидратом сульфата железа (2) и щавелевой кислотой



Реакция происходит при комнатной температуре с перемешиванием на частоте вращения 150-200 об/мин и завершается спустя 4 ч. Полученная кашица дигидрата оксалата железа (II) и соляной или серной кислоты перекачивается насосом P4 из реактора R1 в фильтр F2 для разделения. Фильтрат соляной или серной кислоты перекачивается насосом P5 из фильтра F2 в резервуар-хранилище T4 для использования в качестве готового травильного раствора, содержащего 125-200 г/л (12,5-20%) HCl или H₂SO₄, 35-50 г/л катионов железа (дихлорид железа или гептагидрат сульфата железа) и приблизительно 3-5% ингибиторной добавки. Из резервуара-хранилища T4 он возвращается для повторного использования в травильную ванну.

Осадок дигидрата оксалата железа (II) перекачивается из фильтра F2 в фильтр F3 для промывки свежей водой, которая закачивается насосом P6 из резервуара-хранилища T3 для воды в фильтр F3. Промывку заканчивают при pH больше 4,5-5. Промывочную воду собирают, и ее можно вернуть для повторного использования в резервуар T3 после обработки. Промытый осадок дигидрата оксалата железа (II) переводят в сушильную печь Ov1 и сушат при температуре 100-105°C до влажности 0,5%. Осадок высушенного дигидрата оксалата железа (II) переводят в печь Ov2 для обжига в атмосфере воздуха или в печь 3 для обжига в атмосфере конверсионных газов или азота. Конверсионные газы, высвобождающиеся во время разложения оксалата железа, могут, таким образом, быть повторно использованы в этом способе, далее повышая экономичность и экологическую чистоту всего способа согласно изобретению. Обжиг дигидрата оксалата железа (II) происходит двумя этапами. На первом этапе происходит дегидратация при 220°C и на втором этапе происходит термическое разложение и окисление при 245-288°C в атмосфере воздуха или полное разложение в атмосфере конверсионных газов или азота при 320-488°C. В результате обжига в печи Ov2 получают α-гематит (α-Fe₂O₃) наноразмера. В результате обжига в печи Ov3 получают магнетит (Fe₃O₄) наноразмера. Химическими реакциями термического разложения оксалата железа (II) являются



Произведенные гематит и магнетит наноразмеров диспергируются их собственными конверсионными газами во время разложения оксалата железа (II), давая рыхлый порошок. Произведенные конверсионные газы могут быть сожжены (CO) и затем абсорбированы в абсорбционной колонне Ab1 гидроксидом натрия (CO₂). Все эксперименты по обработке гальванического удаляемого шлама (раствора) после травления были выполнены на экспериментальной установке с производительностью 100-150 л/сутки.

Способ возвращения для повторного использования отработанной травильной кислоты, выбираемой из группы, состоящей из соляной кислоты и серной кислоты, отличается тем, что гальванический удаляемый шлам смешивают с сухим дигидратом щавелевой кислоты, удаляют осадок дигидрата оксалата железа (II) и регенерируют отработанную травильную кислоту. Получаемую кашицу пропускают в фильтр для отделения твердых веществ и промывки. Полученный фильтрат возвращают для повторного

использования в травильную ванну. Промытый дигидрат оксалата железа (II) пропускают в обжиговую печь для разложения и получения порошка оксида железа наноразмера. Конверсионные газы оксалата железа нейтрализуют с помощью NaOH. Таким образом, в предпочтительном варианте осуществления изобретения предложен способ переработки отработанного удаляемого травильного раствора, включающий добавление щавелевой кислоты и отделение приблизительно 75-90% железа в форме нерастворимого оксалата, промывку упомянутого твердого оксалата железа водой до pH 4,5-7 промывной воды, сушку упомянутого промытого оксалата железа при 90-105°C для получения порошка дигидрата оксалата железа и обжиг высушенного дигидрата оксалата железа.

В наиболее предпочтительном варианте осуществления способ, кроме того, включает промывку упомянутого твердого оксалата железа водой до pH промывной воды приблизительно 4,5-7, сушку упомянутого промытого оксалата железа при 90-105°C для предпочтительного получения дигидрата оксалата железа и обжиг сухого оксалата железа при 200-300°C в атмосфере сухого воздуха, получая красный порошок α -гематита наноразмера. Водный гальванический удаляемый шлам обычно состоит из 10-15 г/л соляной или серной кислоты, 3-5 г/л ингибиторной добавки и 115-150 г/л Fe^{2+} в форме дихлорида железа или гептагидрата сульфата железа. Шлам предпочтительно фильтруют, подают в стойкий к кислоте реактор с мешалкой при комнатной температуре и смешивают с количеством сухого дигидрата щавелевой кислоты (99,6%), стехиометрическим для 75-90% Fe^{2+} . После добавления щавелевой кислоты и перемешивания в течение времени, достаточного для получения оксалата железа, обычно приблизительно 4 ч, дигидрат оксалата железа (II) осаждается, посредством чего образуется регенерированная соляная или серная кислота. Количество регенерированной соляной или серной кислоты составляет приблизительно 75-80% от отработанной травильной кислоты, содержащей остаток 30-50 г/л Fe^{2+} и 3-5 г/л ингибиторной добавки. Регенерированную соляную или серную кислоту отделяют от кашицы путем фильтрации вместе с растворенной ингибиторной добавкой и повторно используют в способе травления. Осажденный дигидрат оксалата железа (II) отделяют от кашицы путем фильтрации, дающей осадок, который далее обрабатывают. Осадок оксалата железа (II) предпочтительно промывают водой до pH 4,5-7 и затем его предпочтительно сушат при температуре от 90 до 105°C. Высушенный осадок дигидрата оксалата железа (II) обжигают в печи при 200-300°C в течение 3 ч в атмосфере сухого воздуха, получая красный оксид железа (α - Fe_2O_3 - гематит) наноразмера. Оксид железа (α - Fe_2O_3 - гематит) не нужно размалывать, он имеет насыпную плотность 0,35-0,4 кг/л. Размер частиц составляет 35-50 нм при узком разбросе, причем 90% от массы частиц находится в упомянутом диапазоне. Чистота продукта обычно составляет 99,2-99,7%. Обычно оксид железа (α - Fe_2O_3 - гематит) светлый порошок, состоящий из сферических частиц. Упомянутый высушенный осадок оксалата железа (II) может быть обожжен в печи при 290-350°C приблизительно в течение 3 ч в атмосфере его собственных конверсионных газов или, альтернативно, при 450-500°C в атмосфере азота для получения черного порошка сверхпарамагнитного оксида железа (Fe_3O_4 - магнетита). Чистота продукта обычно составляет 99,5-99,8%. Оксид железа не нужно размалывать, его насыпная плотность составляет 0,45-0,5 кг/л, и размер его частиц обычно составляет приблизительно 30-60 нм при узком разбросе, причем приблизительно 90% массы частиц находится в упомянутом диапазоне. Порошок обычно состоит из сферических частиц.

В одном предпочтительном варианте осуществления изобретения газ CO_2 , получаемый при термическом разложении оксалата железа (II), поглощается NaOH. В другом предпочтительном варианте осуществления изобретения газ CO, получаемый при термическом разложении оксалата железа (II), сжигают, и образовавшийся CO_2 поглощается NaOH. Na_2CO_3 , полученный в результате абсорбции газов, является побочным продуктом для продажи.

Изобретение будет далее описано и проиллюстрировано на следующих примерах.

Примеры

Пример 1

Гальванический удаляемый травильный раствор из первого примера имеет следующий состав: дихлорид железа, 130 г/л Fe^{2+} , соляная кислота 15 г/л (или 1,5%), приблизительно 2,5% ингибиторной добавки и остальное вода. После фильтрации 100 л этого раствора подали в стеклянный реактор на 150 л с мешалкой и к раствору добавили 22,5 кг дигидрата щавелевой кислоты стехиометрически для 100 г/л Fe^{2+} при перемешивании на частоте вращения 150 об/мин при комнатной температуре (24°C). После добавления дигидрата щавелевой кислоты температуру смеси понизили до 21°C. Реакция между дихлоридом железа и щавелевой кислотой началась немедленно и продолжалась 4 ч. Температура смеси в конце реакции была снова комнатной (24°C). В результате реакции было получено 32,2 кг желтого осадка дигидрата оксалата железа (II) и было регенерировано 126 г/л соляной кислоты. Совокупное количество кислоты в кашице достигло 141 г/л или 14,1%. Кашицу из дигидрата оксалата железа (II) в водном растворе 14,1% соляной кислоты отфильтровали на мембранном фильтре. Фильтрат (82 л) собрали и проверили на количество дихлорида железа и соляной кислоты. Анализ показал присутствие в фильтрате 30 г/л Fe^{2+} , 141 г/л свободной соляной кислоты, приблизительно 2,0% ингибиторной добавки и 80% воды. Полученный раствор подходил для использования в способе травления.

Осадок от фильтрации содержал 82% твердого материала - дигидрата оксалата железа (II) и 18%

маточного раствора регенерированной травильной кислоты. Осадок дигидрата оксалата железа (II) промывали свежей водой до визуального отсутствия анионов Cl^- в промывочной воде. Присутствие анионов Cl^- проверили путем добавления 1% раствора AgNO_3 в промывочную воду (белый осадок AgCl после добавления нескольких капель AgNO_3 в промывочную воду). Промытый осадок дигидрата оксалата железа (II) высушили в сушильной печи при температуре 100-105°C. Масса сухого дигидрата оксалата железа (II) составила 32,2 кг. Его подвергли термическому разложению для получения оксидов железа наноразмеров: 10 кг для производства гематита и 10 кг для производства магнетита.

Согласно выполненному анализу ТГА-ДТГ-ДСК (лаборатория университета Бен-Гуриона) полученный дигидрат оксалата железа (II) был подвергнут разложению двумя этапами в атмосфере воздуха. Первым этапом является дегидратация в интервале температур 187,16-239,93°C (пик 201,35°C), и вторым этапом является окисление в интервале температур 208,69-292,36°C (пик 288,67°C). Первый этап является эндотермическим, а второй этап является экзотермическим. В результате термического разложения оксалата железа (II) образовался α -гематит наноразмера и образовался CO_2 как отходящий конверсионный газ. Термическое разложение полученного оксалата железа (II) в атмосфере азота происходит в интервале температур 399,14-488,15°C (пик 457,42°C). Этот способ разложения эндотермический. В результате этого разложения образовался магнетит наноразмера и образовалась смесь CO и CO_2 как отходящий конверсионный газ. Термическое разложение оксалата железа (II) в атмосфере его собственных конверсионных газов происходит в интервале температур 230-370°C (пик 320°C).

Первые 10 кг полученного сухого дигидрата оксалата железа (II) поместили в печь и нагревали в атмосфере воздуха при 220°C в течение 1 ч. После полной дегидратации начался экзотермический этап и температуру установили на 300°C. При этой температуре разложение железа (II) продолжалось 2 ч. Все отходящие газы прокачивали насосами через колонну, наполненную водным раствором NaOH , для нейтрализации. В результате обжига получили 4,4 кг красного порошка. Согласно рентгено-структурному анализу, выполненному в лаборатории университета Бен-Гуриона, полученный красный порошок был α -гематитом. Он был исследован под СЭМ (сканирующим электронным микроскопом), который показал, что согласно СДЭ (спектру дифракции электронов) красный порошок содержал 99,9% Fe_2O_3 и состоял из сферических частиц размером от 35 до 50 нм. Полученный красный оксид железа наноразмера очень диспергирован и выглядит рыхлым; он не требует размола или другой обработки. Его насыпная плотность составляла 0,35-0,4 кг/л.

Пробы раствора из колонны для абсорбции газа показали присутствие N_2CO_3 , образовавшегося в результате реакции между NaOH и отходящим CO_2 . Вторые 10 кг полученного дигидрата оксалата железа (II) поместили в полностью закрытый металлический контейнер, который поместили в муфельную печь. Этот контейнер соединили трубой с газопоглотителем, наполненным раствором NaOH . Муфельную печь с дигидратом оксалата железа (II) нагревали при 488°C в течение 3 ч. После охлаждения получили 4,3 кг черного сверхпарамагнитного порошка, который проверили под СЭМ (сканирующим электронным микроскопом) и рентгеновской дифракцией. Результаты этих проверок показали, что порошок является магнетитом, содержащим 99,5% Fe_3O_4 и состоящим из сферических частиц размера 30-60 нм. Пробы водной суспензии из газопоглотителя состояли из смеси NaOH и Na_2CO_3 . Na_2CO_3 образовался в результате реакции между отходящим газом CO_2 и NaOH в газопоглотителе.

Пример 2

Гальванический удаляемый травильный раствор из второго примера имеет следующий состав: гептагидрат сульфата железа 130 г/л Fe^{2+} , свободная серная кислота 12 г/л (или 1,2%), приблизительно 3% ингибиторной добавки и остальное вода. После фильтрации 50 л этого раствора подали в стеклянный реактор на 150 л с мешалкой и в раствор добавили 11,25 кг дигидрата щавелевой кислоты (стехиометрически для 100 г/л Fe^{2+}) при перемешивании на частоте вращения 150 об/мин при комнатной температуре (23°C). После добавления дигидрата щавелевой кислоты температуру смеси понизили до 19°C. Реакция между гептагидратом сульфата железа и щавелевой кислотой началась немедленно и продолжалась в течение 4 ч. Температура смеси в конце реакции была снова комнатной (23°C). В результате реакции получили 16,0 кг желтого осадка дигидрата оксалата железа (II), и было регенерировано 175 г/л серной кислоты. Совокупное количество кислоты в кашице составило 187 г/л или 18,7%. Кашицу дигидрата оксалата железа (II) в водном растворе 18,7% серной кислоты отфильтровали на мембранном фильтре. Фильтрат (40 л) собрали и проверили на количества гептагидрата сульфата железа и серной кислоты. Анализ показал присутствие в фильтрате 30 г/л Fe^{2+} , 187 г/л свободной серной кислоты, приблизительно 3,0% ингибиторной добавки и 76% воды. Полученный раствор подходит для использования в способе травления. Осадок после фильтрации содержал 85% твердого вещества - дигидрата оксалата железа (II) и 15% маточного раствора регенерированной травильной серной кислоты. Осадок дигидрата оксалата железа (II) промывали свежей водой до визуального отсутствия анионов SO_4^{4-} в промывочной воде. Присутствие анионов SO_4^{4-} проверили путем добавления 1% раствора BaCl_2 в промывочную воду (образовался белый осадок BaSO_4 после добавления нескольких капель раствора BaCl_2 в промывочную воду). Промытый осадок дигидрата оксалата железа (II) высушили в сушильной печи при температуре 100-105°C. Масса сухого дигидрата оксалата железа (II) составила 16 кг. Его использовали для термического разло-

жения и производства оксидов железа наноразмеров: 5 кг для производства гематита и 5 кг для производства магнетита.

Способ обжига дигидрата оксалата железа (II) был таким же, как описано в примере 1. В результате обжига первых 5 кг дигидрата оксалата железа (II) в атмосфере воздуха при 288°C получили 2,2 кг α -гематита наноразмера. Согласно энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) полученный α -гематит очень чистый (99,7% Fe_2O_3), под СЭМ он состоял из сферических частиц размером 35-50 нм. В результате обжига вторых 5 кг дигидрата оксалата железа (II) в атмосфере его конверсионных газов при 488°C получили 2,1 кг магнетита наноразмера. Согласно ЭДС полученный магнетит очень чистый (99,4% Fe_3O_4), под СЭМ он состоял из сферических частиц размером 38-60 нм. Полученный магнетит является сверхпарамагнитным. Отходящие газы нейтрализовали в газопоглотителе путем реакции с NaOH.

Хотя настоящее изобретение было описано на нескольких конкретных примерах, возможны многие модификации и изменения. Поэтому понимается, что в объеме прилагаемой формулы изобретения изобретение может быть реализовано иначе чем конкретно описанное.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ обработки шламов гальванических отходов с регенерацией травильной кислоты и получением оксидов железа, включающий:

- i) предоставление отработанного травильного раствора, содержащего соляную или серную кислоту и растворенное железо;
- ii) измерение концентрации растворенного железа;
- iii) добавление при комнатной температуре твердой щавелевой кислоты в раствор в количестве, соответствующем 75-80% от стехиометрического количества, необходимого для полной реакции с растворенным железом;
- iv) перемешивание смеси и реакцию растворенного железа с добавленной щавелевой кислотой;
- v) удаление образовавшегося твердого оксалата железа из смеси, промывку упомянутого твердого оксалата железа, его сушку, осуществляя тем самым утилизацию растворенного железа и регенерацию кислот; и
- vi) обжиг высушенного оксалата железа при температуре до 500°C, с получением оксидов железа чистотой более 99,2 мас.% в виде наноразмерных частиц сферической формы.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что включает промывку твердого оксалата железа водой до pH 4,5-7 в промывочной воде, сушку промытого оксалата железа при 90-105°C для получения порошка дигидрата оксалата железа и обжиг высушенного дигидрата оксалата железа для получения порошка оксида железа со сферической формой частиц.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что включает промывку и сушку твердого оксалата железа и обжиг высушенного оксалата железа при 200-300°C в атмосфере сухого воздуха для получения красного порошка α -гематита наноразмера со сферической формой частиц.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что включает промывку и сушку твердого оксалата железа и обжиг высушенного оксалата железа при 290-350°C в атмосфере конверсионных газов или при 450-500°C в атмосфере азота для получения черного порошка магнетита со сферической формой частиц.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что травильный раствор содержит 10-15 г/л соляной или серной кислоты, 3-5 г/л ингибиторной добавки и 130-150 г/л Fe^{2+} в форме дихлорида железа или гептагидрата сульфата железа.

6. Способ по п.3, отличающийся тем, что включает абсорбцию диоксида углерода, высвобождающегося при обжиге, в NaOH, в результате чего получают карбонат натрия.

7. Способ по п.4, отличающийся тем, что включает сжигание монооксида углерода, высвобождающегося при обжиге, для получения диоксида углерода и абсорбцию диоксида углерода в NaOH, в результате чего получают карбонат натрия.

8. Способ по п.3, отличающийся тем, что α -гематит имеет насыпную плотность 0,35-0,40 кг/л и размер частиц 35-50 нм.

9. Способ по п.4, отличающийся тем, что магнетит имеет насыпную плотность 0,45-0,50 кг/л и размер частиц 30-60 нм.

10. Способ по п.8 или 9, отличающийся тем, что α -гематит или магнетит характеризуются сферической формой частиц.

