

Изобретение относится к способам очистки отработанных технологических растворов от ионов никеля, а точнее, к способам извлечения и утилизации никеля из отработанных растворов химического никелирования.

Наиболее близким к заявляемому способу по технической сущности и достигаемому эффекту является способ извлечения остаточного никеля из растворов сточных вод с целью предотвращения загрязнения никелем окружающей среды и утилизации никеля для его повторного использования [1].

По известному способу извлечение никеля из сточных вод осуществляют в присутствии, избытка гипофосфита натрия путем обработки стоков раствором щелочи в присутствии катализатора (например, хлорида палладия) при температуре близкой к кипению ($90-100^{\circ}\text{C}$) и при поддержании pH реакционной смеси в пределах 9-11 на протяжении всего времени обработки.

Известный способ основан на химическом процессе восстановления металлического никеля гипофосфитом натрия в щелочной среде при повышенной температуре и позволяет осуществить извлечение никеля из стоков в форме кристаллов, впоследствии легко отделяемых фильтрацией.

Однако известный способ характеризуется повышенной сложностью исполнения, поскольку требует постоянного контроля и корректирования pH реакционной смеси на протяжении всего времени обработки, поддержания высокой температуры раствора, использования весьма дефицитных катализаторов (хлорид палладия). Способ не технологичен при очистке от никеля больших объемов промышленных стоков, поскольку для поддержания заданного pH 9-11 потребуются введение больших объемов раствора щелочи, что, во-первых, приводит к разбавлению исходного раствора и затрудняет максимальное извлечение никеля, а во-вторых, возникают проблемы с нейтрализацией избытка щелочи в конечном растворе.

Задачей настоящего изобретения является упрощение способа извлечения никеля из отработанных растворов химического никелирования без ухудшения степени извлечения никеля.

Поставленная цель решается тем, что никельсодержащий раствор в присутствии гипофосфита натрия при повышенной температуре обрабатывают сухим щелочным агентом, в качестве которого используют карбонат или (и) гидроксид щелочного металла. При этом наилучший эффект достигается при температуре процесса $70-90^{\circ}\text{C}$.

Сущность предлагаемого способа состоит в том, что при обработке никельсодержащего раствора в присутствии гипофосфита сухим щелочным агентом на границе раздела фаз возникает резкое локальное повышение щелочности, что приводит к нарушению стабильности раствора и активизации реакции восстановления никеля (основной реакции химического никелирования). Выделяющийся при этом порошкообразный никель является катализатором, и в дальнейшем реакция протекает в автокаталитическом режиме по всему объему раствора. При достаточной конечной щелочности раствора (pH не менее 6.5) и при наличии в растворе эффективного количества гипофосфита удается практически полностью выделить никель преимущественно в виде металлического порошка, который может быть легко отфильтрован.

Такое выполнение способа позволяет снять постоянный контроль за pH реакционной смеси, значительно снизить конечную щелочность обрабатываемого раствора (вплоть до нейтральной реакции, см. примеры 4 и 5), избежать необходимость дополнительного разбавления и обойтись без применения дополнительных катализаторов, а обработку проводить при более низкой температуре. Кроме того, заявляемый способ не требует значительного избытка гипофосфита в растворе и эффективен при количестве гипофосфита меньшем стехиометрического (см. примеры 3 и 5). Предложенный способ технологичен в промышленных условиях, не требует специального контрольного и дозирующего оборудования и дополнительных затрат энергии. Содержание никеля в получаемом осадке не ниже, чем в известном способе, что также позволяет использовать его для приготовления никельсодержащих ванн в гальваническом производстве.

Ниже приведены примеры конкретного выполнения способа,

Пример 1. В стакан емкостью 1 л наливают 200 мл Отработанного раствора химического никелирования с содержанием ионов никеля $0,038\text{ моль/л}$ и гипофосфита натрия (Γ $0,087\text{ моль/л}$ показатель pH раствора 3,56, температура 80°C). В раствор насыпают 9,0 г кристаллической соды и перемешивают при указанной температуре в течение 30 мин. Образовавшийся черный осадок отделяют на фильтре. Осадок и фильтрат анализируют, результаты анализа представлены в таблице.

Пример 2. 200 мл отработанного раствора химического никелирования (pH 3,56) с содержанием ионов никеля $0,043\text{ моль/л}$ и ГФ $0,087\text{ моль/л}$ обрабатывают 3,0 г кристаллического гидроксида натрия. Раствор при температуре 80°C перемешивают в течение 45 мин и фильтруют. Полученный осадок и фильтрат анализируют.

Пример 3. В емкость с 200 мл отработанного раствора химического никелирования (pH 3,56), содержащего $0,056\text{ моль/л}$ никеля и $0,087\text{ моль/л}$ ГФ, при температуре 70°C добавляют смесь 5 г соды и 1 г гидроксида калия в сухом виде. Раствор перемешивают при указанной температуре в течение 30 мин и фильтруют. Полученный осадок и фильтрат анализируют.

Пример 4. Отработанный раствор химического никелирования по примеру 1 обрабатывают 4,6 г сухого поташа. Раствор при температуре 85°C перемешивают в течение 60 мин и фильтруют.

Пример 5. 100 л отработанного раствора химического никелирования при pH 3,0 и температуре 75°C с содержанием $0,092\text{ моль/л}$ ионов никеля и $0,156\text{ моль/л}$ ГФ смешивают с 4 кг сухой соды. Через 60 мин раствор фильтруют, осадок и фильтрат анализируют.

Пример 6 (для сравнения). 200 мл подкисленного раствора Сульфата никеля (pH 3,0) с содержанием ионов никеля $0,05\text{ моль/л}$ смешивают с 9 г сухой соды. Раствор перемешивают при температуре 85°C в течение 45 мин и фильтруют. Результаты анализов фильтрата и осадка представлены в таблице.

Анализ данных, представленных в таблице, показывает, что наибольшее содержание никеля в осадке достигается при содержании ГФ в растворе равном или превышающем стехиометрическое (молярное соотношение ГФ:М1 не менее 2). При этом условии содержание никеля в осадке составляет 92-93%, а степень его извлечения -96-99%. В аналогичных условиях, но при отсутствии в растворе гипофосфита, обработка раствора сухим щелочным агентом не эффективна (пример 6). содержание никеля в осадке не превышает 50%.

Наиболее технологичным является интервал температур $70-90^{\circ}\text{C}$ (основной процесс химического никелирования протекает при температуре $80-95^{\circ}\text{C}$). При этом достигается высокая степень выделения никеля в течение 30-60 мин. осадок кристаллический, с высокой скоростью осаждения и низкой влажностью. При повышении температуры раствора время выделения осадка сокращается, однако повышение температуры выше 90°C не целесообразно, поскольку потребует дополнительных затрат энергии на подогрев. При температуре

ниже 70°C осадок более влажный, мелкодисперсный, увеличивается время его осаждения, уменьшается степень извлечения никеля.

№ примера	Исходный раствор				Условия обработки				Фильтрат		Содержание никеля в сухом осадке мас. %	Степень извлечения никеля, %
	pH	содержание ГФ моль/л	содержание никеля моль/л	молярн. соотношение ГФ:Ni	расход соды (поташа) г/л	расход NaOH (KOH) г/л	температура °C	время мин.	pH	содержание никеля г/л		
1	3,56	0,067	0,038	2,3	45	0	90	30	9,0	0,005	93,0	99,8
2	3,56	0,067	0,043	2,0	0	15	80	45	8,7	0,026	92,3	99,0
3	3,56	0,067	0,056	1,6	25	(5)	70	30	9,5	0,067	86,6	98,0
4	3,56	0,067	0,038	2,3	(23)	0	85	60	7,45	0,032	92,6	98,6
5	3,00	0,156	0,092	1,7	40	0	75	60	6,5	0,010	89,4	99,8
6	3,00	0	0,05	0	45	0	85	45	8,2	0,023	49,3	99,2