



УКРАЇНА

(19) UA (11) 15706 (13) U
(51) МПК (2006)
C02F 1/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОЧИСТКИ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ВІД ІОНІВ НІКЕЛЮ

1

2

(21) u200600127

(22) 04.01.2006

(24) 17.07.2006

(46) 17.07.2006, Бюл. № 7, 2006 р.

(72) Басенкова Валентина Леонідівна, Шараніна Людмила Георгіївна

(73) ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

(57) 1. Спосіб очистки водних розчинів від іонів нікелю, що включає контактування з розчином лужного реагенту та виділення осаду із водного роз-

чину шляхом відстоювання, який **відрізняється** тим, що розчин, який містить солі нікелю (II), обробляють водним лужним розчином гумітів амонію, попередньо переведених підкисленням в гумінові кислоти, при об'ємному співвідношенні нікель (II): гумінові кислоти 1:(1-2) при pH 2,0-2,5.

2. Спосіб за п.°1, який **відрізняється** тим, що проводять розділення суміші солей заліза та нікелю лужним розчином гумітів амонію при pH 9,0-9,5.

Корисна модель відноситься до області утилізації цінних (та токсичних) речовин за допомогою реагентно-сорбційного способу виділення іонів важкого металу та може бути використана в процесі очистки природних та стічних вод від іонів нікелю. Забезпечить також економію цінної дефіцитної сировини (нікелю) за рахунок його витягу із стічних вод гальванічних, металургійних, металобробних виробництв. Буде сприяти ефективному вирішенню ряду проблем екологічної безпеки населення промислових регіонів.

Спектр способів очистки водних розчинів від іонів нікелю та інших важких металів достатньо різноманітний. Це фізико-хімічні та хімічні методи [1]: реагентна коагуляція [2]; гальванокоагуляція [3]; очистка на комплексоутворюючих та волокнистих сорбентах [4]; сорбційне вилучення із водних розчинів оксидами металів (MgO, MnO₂ та інші) [5]. Ці способи достатньо складні в технологічному плані, вимагають застосування реагентів, які дорого коштують, промислових сорбентів, суттєвих енергетичних та тимчасових витрат.

Найбільш ефективний та розповсюджений спосіб іонообмінної очистки стічних вод гальванічних виробництв (виносить до 44% нікелю). Спосіб містить послідовне пропускання води через три іонообмінних фільтри, які завантажені катіонітом КБ-4, сильноосновним та слабоосновним аніонітом (АВ-17, АН-37). Спосіб очистки достатньо ефективний, але громіздкий в технологічному оформленні, крім того, регенерація іонітів значно збільшує

економічні витрати гальванічних виробництв [6].

Найбільш близьким по технічній суті та результату, який досягається є спосіб очистки водних розчинів, який містить осаджування із них іонів Ni²⁺ з лужними реагентами, відділення осаду, який містить Ni, відстоювання [7]. Для цього водний розчин, який містить іони нікелю (II), поетапно оброблюють сумішшю розчинів заліза (II) та заліза (III) у відношенні: Ni²⁺:Fe²⁺:Fe³⁺=1:(3,5-4,5):(9,0-11,0), перемішують, додають лужний реагент до pH 8,5-10, витримують при температурі вище 25°C. Утворюється високодисперсний осад, який містить іони нікелю (II) в зв'язаній формі. Осаджування утвореного високодисперсного осаду - тривалий процес. Для прискорення та відділення осаду від водного розчину застосовують магнітну обробку суспензії. Отримують концентрат, який уявляє суміш сполучень (оксидів, гідрооксидів) нікелю (II) та заліза, які містять зв'язані іони в співвідношенні Ni²⁺:Fe²⁺:Fe³⁺=1:(3,5-4,0):(9,0-11,0). Залишкова концентрація нікелю (II) знаходиться в межах норм гранично допустимих концентрацій (ГДК).

Недоліки очистки по способу – найближчому аналогу [7] - наступні.

Додаткове введення в очищений розчин солей двох- та трьохвалентного заліза при концентраціях в 12-15 раз, які перевищують вміст іона нікелю (II) і, як наслідок цього, одержання в осаді суміші гідрооксидів нікелю із залізом. Переважно одержувати концентрат нікелю без сполук заліза. Так для гальванічних виробництв доцільно реалізувати

(19) UA (11) 15706 (13) U

розділення іонів нікелю та заліза у відпрацьованих розчинах, що дозволить його повторно використувати в ваннах нікелювання. (Мінімальна концентрація іонів заліза у ванні нікелювання не повинна перевищувати 0,1г/дм³).

Виділення вискодисперсних нікельзалізовмісних часток із розчину потребує магнітної обробки, що підвищує рівень виробничих витрат.

В основу корисної моделі поставлена задача створення способу очистки водних розчинів від іонів нікелю, який дозволить отримати концентрат нікелю, який не містить сполучень заліза; забезпечить розділення іонів нікелю (II) від іонів заліза, що дозволить повторно використовувати відроблені розчини ванн нікелювання, усунути додаткові витрати солі нікелю; скасувати магнітну обробку; все це в сукупності забезпечить зниження експлуатаційних та капітальних затрат, знижує собівартість продукції.

Поставлена задача вирішується за рахунок того, що в способі очистки водних розчинів від іонів нікелю (II), який містить осадження іонів нікелю лужними реагентами та виділення із водного розчину шляхом відстоювання, згідно корисної моделі водний розчин додають до лужного розчину гумітів амонію, попередньо підкисленому до pH2,0-2,5 при об'ємному співвідношенні розчин Ni: гумінові кислоти 1:(1-2). По цьому ж способу розділяють суміш іонів нікелю (II) та заліза (II, III), осаджуючи гумати заліза лужним розчином гумітів амонію при pH9,0-9,5 - іони нікелю залишаються в розчині.

Спосіб очистки здійснюють таким чином. Роз-

чин гуматів амонію (ГА), отриманий із Олександрійського землистого бурого вугілля по способу [8] підкислюють хлороводновою кислотою до pH2,0-2,5 і до нього додають водний розчин, який містить іони нікелю (II). Утворений осад гуматів нікелю (ГNi), гумінових кислот (ГК), з утриманими на них за рахунок процесів сорбції, хемосорбції, іонного, комплексоутворення іонами нікелю (II); після відстоювання відфільтровують. Вміст нікелю в осаді та фільтраті визначають фотометрично (на фотоколориметрі КФК-2) та методом атомно-абсорбційної спектроскопії (на прикладі "Сатурн-2"). В залежності від концентрації та співвідношення реагентів, pH розчину ступінь витягу нікелю (II) складає 91,00-94,60%.

Приклад 1.

В конусовидну колбу, ємністю 250см³, поміщають 100см³ розчину гумату амонію, концентрацією (С_{ГА}) 3,6%мас., підкислюють хлороводновою кислотою до pH2,0, випадає осад гумінових кислот. До суспензії додають при обережному перемішуванні 100см³ розчину солі нікелю (II), концентрацією 100мг/дм³. Осад утворюється відразу, визріває та осаджується протягом 2год. Осад має щільну консистенцію. Водний розчин декантують або відфільтровують. Ступінь очистки нікельвмісного розчину - 93,65%, С_{Ni(II)}=6,35мг/дм³. По аналогічній методиці виконані приклади №2-15, в яких варіюють концентрацію розчину гумату амонію, співвідношення об'ємів V_{ГК}:V_{Ni(II)}, pH розчинів. Результати наведені в табл. 1-3.

Таблиця 1.

Вилучення іонів нікелю (II) гуміновими кислотами при співвідношенні об'ємів розчинів V_{ГК}:V_{Ni(II)}=1:1

Початкова концентрація нікелю (II) - 100мг/дм ³				
№ з/п	Концентрація гумату амонію, мас. %	pH розчину ГК після підкислення	Залишкова концентрація іону Ni ²⁺ , мг/дм ³	Ступінь вилучення, %
1.	3,60	2,0	6,35	93,65
2.	1,84	2,5	6,84	93,16
3.	1,60	1,8	7,14	92,86
4.	1,20	2,0	7,15	92,85
5.	0,10	2,0	8,14	91,86

Таблиця 2.

Вилучення іонів нікелю (II) гуміновими кислотами при співвідношенні об'ємів розчинів V_{ГК}:V_{Ni(II)}=2:1

Початкова концентрація нікелю (II) - 100мг/дм ³				
№ з/п	Концентрація гумату амонію, мас. %	pH розчину ГК після підкислення	Залишкова концентрація іону Ni ²⁺ , мг/дм ³	Ступінь вилучення, %
6.	3,60	2,0	5,40	94,60
7.	1,84	1,8	5,40	94,60
8.	1,60	2,0	5,60	94,40
9.	1,20	2,5	6,20	93,80
10.	0,10	2,0	6,20	93,80

Таблиця 3

Вилучення іонів нікелю (II) гуміновими кислотами в залежності від їх концентрації

Початкова концентрація нікелю (II) - 200мг/дм ³				
№ з/п	Концентрація гумату амонію, мас. %	pH розчину ГК після підкислення	Залишкова концентрація іону Ni ²⁺ , мг/дм ³	Ступінь вилучення, %
11.	6,00	1,8	18,43	90,79
12.	3,00	2,0	18,43	90,79
13.	1,50	2,0	18,04	90,98
14.	0,15	2,0	17,00	91,50
15.	0,60	2,5	18,04	90,98

Приклад 16.

В конусовидну колбу, ємністю 250см³, поміщають 200см³ розчину гумату амонію, концентрацією C_{ГА}=3,6%, додають 100см розчину, який містить суміш іонів нікелю (II) та заліза (II, III) концентрацією C_{Ni(II)}=100мг/дм³; C_{Fe(II)}=50мг/дм³; C_{Fe(III)}=100мг/дм³; при співвідношенні об'ємів розчинів V_{ГА}:V_{суміші}=2:1 при pH9,5. Масу перемішують,

залишають відстоюватись протягом 2,0°год. до утворення осаду гуматів заліза. В розчині знаходяться іони нікелю (II) (C_{Ni(II)}=95,15мг/дм³). Залишкова концентрація іонів заліза (II, III) в розчині 3,0мг/дм³.

По аналогічній методиці виконані приклади №№7-20, в яких варіювали концентрацію гуматів амонію та pH розчину в межах 9,7-9,0.

Таблиця 4

Розділення водного розчину суміші іонів нікелю (II) та заліза (II, III) гуматами амонію при співвідношенні об'ємів розчинів V_{ГА}:V_{суміші}=2:1

Початкова концентрація суміші, мг/дм ³ : нікель (II) - 100, залізо (II) - 50 і залізо (III)- 100					
№ п/п	Концентрація гумату амонію, мас. %	pH розчину	Залишкова концентрація в розчині, мг/дм ³		Кількість осадженого заліза (II, III), мас. %
			нікелю (II)	заліза (II, III)	
16.	3,6	9,5	95,15	3,00	98,00
17.	1,84	9,0	90,10	10,00	93,30
18.	1,60	9,7	93,50	20,80	84,00
19.	1,20	9,3	95,10	9,00	94,00
20.	0,10	9,0	89,50	5,70	96,20

Аналіз даних прикладів №№1-15 показує, що концентрація іонів нікелю (II) гуміновими кислотами йде достатньо ефективно. Ступінь вилучення складає 90,79-94,60% та практично не залежить від концентрації гумінової кислоти (0,1-6,0%), табл. 1-3. Найкращі результати (прикладі №№6,7, табл. 2) отримані при співвідношенні V_{ГК}:V_{Ni(II)}=2:1 та концентрації гумату амонію 3,6-1,8% при pH2,0. Зниження pH розчину до 1,8 (прикладі №7, табл. 2; №11, табл. 3; №3, табл. 1) не впливає на ступінь вилучення нікелю (II), тому підкислення нижче (pH<2) недоцільно (зайві витрати кислоти). Підвищення pH розчину до pH2,5 не впливає на ступінь добування нікелю (II) (прикладі №2, табл. 1; №9, табл. 2; №15, табл. 3) в порівнянні з оптимальним pH (рівним 2), але при pH≥2,5 розчин забарвлений в коричневий колір за рахунок неповного осадження гумінових кислот. Тому треба проводити осадження іонів нікелю (II) з водних розчинів при pH≤2,5.

При наявності у водному розчині суміші іонів нікелю (II) та заліза (II, III), що має місце у відроблених розчинах ванн нікелювання, можливо, за-

стосовуючи гумати амонію та підтримуючи значення pH в межах 9,0-9,5, здійснити розподіл цих сумішей (прикладі №№16-20, табл. 4). В цих умовах іони нікелю (II) знаходяться в розчині, іони заліза (II, III) випадають в осад у випаді суміші гуматів заліза, гідрооксидів заліза. Оптимальні для розподілу суміші умови прикладу №16, табл. 4. В цьому випадку 98% іонів заліза зв'язано в осаді та максимальна концентрація іонів нікелю (II) в розчині - 95,15мг/дм³. При збільшенні pH розчину до 9,7 концентрація заліза (II, III) в розчині збільшується (приклад №18, табл. 4) та в осаді зв'язано тільки 84% від початкової кількості заліза (II, III). При зниженні pH до 9,0 зменшується концентрація нікелю (II) в розчині до 89,5-90,1мг/дм³ (прикладі №№20, 17). Очевидно, що оптимальне значення pH для розподілу суміші в межах 9,0≤pH≤9,5.

Техніко-економічна перевага заявленої корисної моделі в тому, що її застосування дозволить проводити очистку водних розчинів від іонів нікелю (II) з одночасною утилізацією цього металу. Реагент для виділення в осад нікелю (II) - гумат амонію, доступний органічний реагент. При згоранні

гуматів нікелю органічна частина фактично повністю згорає, що дає можливість отримати чистий метал, нікель, не забруднений іонами інших неорганічних сполучень. В гальваніці при нікелюванні виробів розчини ванн замінюють один раз в місяць, так як в них накопичуються різноманітні домішки, в тому числі іони заліза, оскільки покриття наносять в основному на сталіні вироби. Вміст заліза (II, III) в ванні не повинно перевищувати 0,1г/л. Збільшення вмісту заліза приводить до крихкого покриття. Змінюючи умови обробки гуміновими речовинами розчинів, які містять суміш солей нікелю та заліза, можна забезпечити їх розподіл, і регенерувати склад електроліту для нікелювання, економити реактиви для приготування свіжого електроліту, вертаючи відроблений електроліт повторно в гальванічну ванну. Утворені осади гуматів достатньо щільні, структуровані та легко виділяються від розчину, без застосування магнітної обробки. Вищевказані докази сприяють зниженню виробничих витрат та собівартості продукції.

Джерела, використані при складанні заявки

1. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод / Під ред.: Запольського А.К.. - Київ: Лібра, 2000. - 552с.

2. Гвоздев В.Д., Ксенофонов В.Г. Очистка

производственных сточных вод. - М.: Химия, 1988. - 184с.

3. Львов В.А., Ладыженский В.Н. Справочник по охране водных ресурсов. - Киев: Урожай, 1989. - 173с.

4. Афанасьев В.Н., Крестов Г.А. Применение комплексообразующих волокнистых сорбентов ТИОПАН-1 и ПАН-АГУ для разделения, концентрирования и определения Ni^{2+} и Cu^{2+} // Химия и технология воды. - 2001. - 23, №4. - С.378-385.

5. Куций В.Г. Удаление меди, кобальта, никеля, марганца, железа, хрома из водных растворов оксидами металлов // Экотехнология и ресурсосбережение. - 2004. - №2. - С.46-48.

6. Кочетов Г.М., Терновцев В.Е., Емельянов Б.М. Очистка сточных вод линии никелирования гальванических производств // Экотехнология и ресурсосбережение. - 2003. - №5. - С.37-40.

7. Радовенчик В.М., Іваненко О.І. Спосіб очистки водних розчинів від іонів нікелю. Патент України №45062, МПІ С 02 F1/64. Опубл. 15.03.2002, Бюл.°№3, 2002°р. (Прототип).

8. Бутюгин А.В., Иванов А.С., Зубкова Ю.Н. Способ получения безбалластного гумата аммония. Патент РФ №2015951. Опубл. 30.07.94. Бюл.°№13, 1994.