



УКРАЇНА

(19) UA (11) 66945 (13) U

(51) МПК (2011.01)

B09B 3/00

C02F 1/62 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ПЕРЕРОБКИ ВИСОКОТОКСИЧНИХ РЕЧОВИН ТА ВИЛУЧЕННЯ ІОНІВ НІКЕЛЮ(II) З ПРОМИВНИХ ВОД ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО НІКЕЛЮВАННЯ

1

2

(21) u201108119

(22) 29.06.2011

(24) 25.01.2012

(46) 25.01.2012, Бюл.№ 2, 2012 р.

(72) РАНСЬКИЙ АНАТОЛІЙ ПЕТРОВИЧ, ТКАЧЕНКО СТАНІСЛАВ ІОСИПОВИЧ, ПАНЧЕНКО ТЕТЯНА ІВАНІВНА, ГОРДІЄНКО ОЛЬГА АНАТОЛІВНА, ПОЛОНЕЦЬ ОЛЬГА ВІТАЛІЇВНА

(73) ВІННИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

(57) Спосіб вилучення іонів нікелю(II) із промивних вод електрохімічного нікелювання та переробки відпрацьованих сульфідно-лужних розчинів, що включає перемішування реакційної маси до утво-

рення 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 нікелю(II) у вигляді складової промивних вод процесу електрохімічного нікелювання до утворення осаду сульфідів нікелю(II), причому стехіометричну кількість іонів нікелю(II) забезпечують попереднім кількісним їх визначенням у промивних водах і проведенням процесу осадження сульфідів нікелю(II) при температурі 25-30 °С не більше 60-75 хвилин.

Корисна модель належить до утилізації високотоксичних речовин, а саме відпрацьованих сульфідно-лужних розчинів очищення сирової нафти нафтопереробних заводів, а також галузі гальванохімії, зокрема виділення іонів нікелю(II) із промислових промивних вод (ППВ) процесу електрохімічного нікелювання.

Відомий спосіб очистки води від іонів важких металів, що містять катіони Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} і Co^{2+} шляхом їх хімічного комплексоутворення з використанням симетричних 1,2-діацилгідразинів загальної формули $\text{R}_1\text{C}(=\text{O})\text{NHNHC}(=\text{O})\text{R}_2$, де R_1 і R_2 - ацильні радикали з довжиною ланцюга C_2 - C_5 , або їх технічних сумішей у вигляді розчинів в спирті або лузі в мольному співвідношенні [ДАГ]: $[\text{Me}^{n+}]=(0,2-0,5):1,0$ з наступним виведенням іонів перелічених металів у вигляді нерозчинних комплексних сполук [Патент 2135418 РФ, МПК⁶ C02F1/62, C02F1/58. Оубл. 27.08.1999].

Недоліком способу є використання дорогих та дефіцитних 1,2-діацилгідразинів загальної формули $\text{R}_1\text{C}(=\text{O})\text{NHNHC}(=\text{O})\text{R}_2$, де R_1 і R_2 - ацильні радикали, що робить цей спосіб очистки води від іонів важких металів значно дорожчим у порівнянні із іншими способами очищення промивних вод гальванічних виробництв.

Відомий спосіб очистки стічних вод від Ni^{2+} шляхом їх обробки диметилглюксимом з наступним виділенням нерозчинного диметилглюксимату $\text{Ni}(\text{II})$. Диметилглюксимат $\text{Ni}(\text{II})$ відділяють додаванням до реакційної маси перфторованого спирту з подальшим розділенням спиртової та водної фаз [Патент 2010012 РФ МПК⁶ C02F1/62. Оубл. 30.03.1994].

Недоліком даного способу є необхідність використання дорогого чистого реактиву диметилглюксиму, а також водного розчину луку для забезпечення необхідного рН середовища. Крім того для виділення диметилглюксимату $\text{Ni}(\text{II})$ необхідно додавати перфторований спирт.

Найбільш близьким за технічною суттю до корисної моделі, 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 °С 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, МПК⁶ B09B3/00. Оубл. 15.03.2001, Бюл. № 2].

Недоліком цього способу є обмеженість заявленого способу, тобто отримання лише полісуль-

(19) UA (11) 66945 (13) U

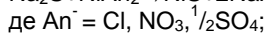
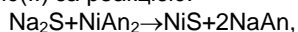
фіду міді загальної формули CuS_x ($x=2-5$), а також необхідність додаткового введення до сульфідно-лужного розчину нових, хімічно чистих сполук та реагентів, що значно здорожує процес переробки таких високотоксичних промислових відходів. Крім того, недоліком є те, що заявлений спосіб переробки високотоксичних речовин не передбачає сумісну переробку промислових промивних вод процесу електрохімічного нікелювання (вилучення іонів нікелю), 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 нікелю з промивних вод електрохімічного нікелювання, в якому за рахунок введення нових операцій та їх послідовності досягається утворення сульфідів нікелю(II) як складової компонента можливих високотемпературних консистентних мастил у важконавантажених вузлах тертя.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі вилучення іонів нікелю(II) із промивних вод електрохімічного нікелювання та переробки відпрацьованих сульфідно-лужних розчинів, що включає перемішування реакційної маси до утворення осаду, його промивання, фільтрування та висушування, згідно з корисною моделлю, спочатку визначають кількість сульфід- та гідросульфід-іонів у відпрацьованих сульфідно-лужних розчинах, далі додають стехіометричну кількість іонів нікелю(II) у вигляді складової промивних вод процесу електрохімічного нікелювання до утворення осаду сульфідів нікелю(II), причому стехіометричну кількість іонів нікелю(II) забезпечують попереднім кількісним їх визначенням у промивних водах і проведенням процесу осадження сульфідів нікелю(II), при температурі 25-30 °С не більше 60-75 хвилин.

Суттєвою відмінністю способу у порівнянні з найближчим аналогом є:

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



- можливість отримання чистого сульфідів нікелю(II);

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

- можливість використання більш простої технологічної схеми (менша металоємність) 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, обладнаний 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 (≈20 мл) промивних вод процесу електрохімічного нікелювання. Реакційну масу перемішують механічною мішалкою при кімнатній температурі протягом 5 хвилин, після чого відбирають пробу та проводять якісний аналіз реакційної маси на наявність в ній незв'язаних іонів нікелю(II) [Крешков А.П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Качественный анализ / Крешков А.П. - М.: Химия, 1970. - 472 с.]. Після цього додають чергову порцію промивних вод з аналогічною послідовністю проведення технологічних операцій. Реакцію повного зв'язування сульфід- та гідросульфід-іонів в сульфід нікелю(II) вважають завершеною при наявності позитивного результату на наявність в реакційній масі іонів нікелю(II).

При проведенні реакції виділяється незначна кількість сірководню та меркаптанів, які за допомогою інертного газоподібного азоту подаються в поглинач, заповнений 10 %-ним розчином NaOH , який після кількох дослідів об'єднують з відпрацьованими сульфідно-лужними розчинами та подають в реактор. Утворений чорний осад сульфідів нікелю(II) відфільтровують, ретельно промивають водою та висушують. Вихід - 22,4 г (96 %).

Приклад 2. У чотиригорлий реактор, обладнаний магнітною мішалкою, крапельною лійкою та трубками для вводу і відводу газів, поміщають 250 мл відпрацьованого сульфідно-лужного розчину з концентрацією Na_2S 110,5 г/л, а потім із крапельної лійкою додають першу порцію (≈30 мл) промивних вод процесу електрохімічного нікелювання. Реакційну масу перемішують механічною мішалкою при кімнатній температурі протягом 5 хвилин, після чого відбирають пробу і проводять якісний аналіз реакційної маси на наявність в ній незв'язаних іонів нікелю(II) [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 в сульфід нікелю(II) вважають завершеною при наявності позитивного результату на наявність в реакційній масі іонів нікелю(II).

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 відпрацьованими сульфідно-лужними розчинами та подають в реактор). Чорний осад сульфідів нікелю(II), що утворився, відфільтровують, ретельно промивають водою та висушують. Вихід - 30,7 г (98 %).

Запропонована технологія проста за апаратним та технологічним оформленням, що дає можливість синтезувати цінні хімічні продукти та використовувати їх як технічні хімічні реагенти або як компоненти високотемпературних мастильних композицій.

