



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **234 412 A1**

4(51) C 02 F 1/42

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 02 F / 273 012 1	(22)	04.02.85	(44)	02.04.86
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Carl Zeiss JENA, 6900 Jena, Carl-Zeiss-Straße 1, DD
(72)	Kotschy, Helga; Schilling, Hans-Joachim, Dipl.-Ing., DD

(54) Verfahren zur Entfernung von Nickelionen aus chemischen Vernicklungslösungen

(57) Ziel der Erfindung ist eine umweltfreundliche Nickelrückgewinnung unter Senkung des Chemikalienaufwandes. Die Aufgabe, ein Ionenaustauschverfahren zu schaffen, das die Entfernung der Nickelionen aus komplexmittelhaltigen Lösungen ohne zusätzlichen Chemikalieneinsatz erlaubt, gelingt erfindungsgemäß dadurch, daß die chemische Vernicklungslösung vor dem In-Kontakt-Bringen mit dem schwach sauren Kationenaustauscher in einem Verhältnis von 1:5 bis 1:10 mit H₂O verdünnt wird. Die durch Regeneration des Ionenaustausches mit H₂SO₄ gewonnene Nickelsalzlösung ist zur Einstellung der Ni²⁺-Konzentration einer chemischen Vernicklungslösung unmittelbar wiederverwendbar.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Entfernung von Nickelionen aus chemischen Vernickelungslösungen, bei welchem Nickelionen selektiv durch Anlagerung an ein schwach saures Kationenaustauscherharz infolge Veränderung einer Komplexbildungskonstante eines Nickel- Milchsäure-Komplexes abgetrennt und lokal konzentriert werden, **gekennzeichnet dadurch**, daß die chemische Vernickelungslösung zur Herabsetzung der Komplexbildungskonstante in einem Verhältnis im Bereich von 1:5 bis 1:10 mit H₂O verdünnt wird, bevor sie dem schwach sauren Kationenaustauscherharz zugeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die chemische Vernickelungslösung mit prozeßtypischen Spülwasser verdünnt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß der schwach saure Kationenaustauscher zur Erhöhung der Nutzvolumenkapazität zuvor mit Natronlauge konditioniert wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß der mit den Nickelionen beladene Kationenaustauscher anschließend zur Freisetzung der Ni²⁺-Ionen mit Schwefelsäure regeneriert und das abfließende Regenerat im chemischen Vernickelungsprozeß zur Einstellung der Nickelionenkonzentration des Arbeitsbades wiederverwendet wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Nickelionen aus chemischen Vernickelungslösungen, bei welchem Nickelionen selektiv durch Anlagerung an ein Kationenaustauscherharz infolge Veränderung der Komplexbildungskonstante des Nickel-Komplexes abgetrennt und lokal konzentriert werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren dient der umweltfreundlichen Entsorgung von Vernickelungslösungen mit anderen Ni²⁺ enthaltenden, komplexmittelhaltigen Lösungen, wobei das Metall in einer verwendungsfähigen Form erhalten bleibt.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Nickelbäder zur stromlosen Metallabscheidung werden durch eingebrachte Störstoffe nach einer bestimmten Zeit unbrauchbar und müssen verworfen werden. Die Rückgewinnung der noch enthaltenen Ni²⁺-Ionen aus solchen chemischen Vernickelungsbädern ist schwierig, da sie hierin in Form von sehr stabilen, wasserlöslichen Nickel-Milchsäurekomplexen vorliegen.

Ausgehend davon, daß in den verbrauchten Bädern nur 2 bis 4 g Ni²⁺/l enthalten sind und eine Metallrückgewinnung daher uneffektiv erscheint, erfolgt noch häufig die Vernichtung solcher Lösungen. Dazu wird das verbrauchte und verworfene chemische Nickelbad einer Neutralisations- und Entgiftungsanlage zugeführt. Durch pH-Erhöhung werden die Nickelionen als Hydroxid gefällt. Der Schlamm gelangt auf Sonderdeponien.

In den letzten Jahren hat das chemische Vernickeln gegenüber der galvanischen Vernickelung aufgrund der höheren Effektivität dieser Beschichtungstechnologie einerseits und der durch den technischen Fortschritt, z. B. in der Mikroelektronik, bedingten Notwendigkeit andererseits immer mehr an Bedeutung gewonnen. Die Nickelrückgewinnung aus den auf dieser Basis anfallenden großen Mengen an verbrauchten chemischen Vernickelungslösungen ist daher zu einem volkswirtschaftlichen Erfordernis geworden.

Es ist bereits ein Verfahren zur Rückgewinnung von Nickel aus verbrauchten Lösungen der chemischen Abscheidung von Ni-P-Legierungen durch chemische Fällung des Nickels und nachfolgende Sedimentation und Filtration bekannt. (Powłoki achronne, Warschau 9 (1981) 4/3; S. 53–56)

Nachteilig hierbei ist der hohe Chemikalienaufwand, da mit Fällungsüberschuß gearbeitet werden muß.

Dieser Überschuß ist auch noch im Filtrat enthalten und wirkt sich störend bei einem Wiedereinsatz aus. Der Hauptnachteil liegt jedoch im großen Platzbedarf der zur Realisierung erforderlichen technischen Anlage. Der Fällungsbehälter muß neben der verbrauchten Lösung auch das Fällungsmittel fassen. Außer dem Fällungsbehälter bedarf es noch einer Filtriereinrichtung.

K. Parker beschreibt in der Zeitschrift „Plating and Surface Finishing“ 67 (1980) 3, S. 48–52 ein Verfahren zur Regeneration von verbrauchten Nickellösungen durch Entfernen der störenden Phosphite. Die Phosphitentfernung erfolgt dabei durch Ausfällung oder Ionenaustausch mit schwach basischem anionischen Harz. Bei der Ausfällung besteht der Nachteil, daß die Fällungssubstanz stören kann. In jedem Fall ist eine Nachbehandlung der Lösung erforderlich. Auch die Behandlung der Lösung mit schwach basischem Ionenaustauscher besitzt Nachteile, dem entsprechend der Charakteristik des Ionenaustauscherharzes werden starke Anionen gebunden. Das bedeutet, daß neben den Phosphiten auch die konzentriert auftretenden Sulfate gebunden werden. Dadurch ist die für die Phosphite wirksame Ionenaustauscherkapazität stark eingeschränkt. Es müssen zusätzlich Chemikalien zur Eliminierung der Sulfate vom Ionenaustauscher eingesetzt werden.

Weiterhin ist ein Verfahren zur Behandlung verbrauchter chemischer Nickellösungen durch autokatalytische Reduktion bekannt (K. Parker in „Plating and Surface Finishing“ 70 [1983] 3, S. 60–62).

Durch Zusatz eines Reduktionsmittels, wie Natriumborhydrid, wird Nickel gefällt und dann bei erhöhter Temperatur in Schwefelsäure aufgelöst. Das entstehende Nickelsulfat kann erneut der Prozeßlösung zugeführt werden.

Von Nachteil ist, daß das im Überschuß anzuwendende Reduktionsmittel anschließend durch eine zusätzliche Behandlung aus der Lösung wieder entfernt werden muß, bevor diese in's Abwasser geleitet werden kann. Reduktionsmittel sind außerdem teure Chemikalien. Nachteilig ist auch der hohe Energieaufwand zur Nachbehandlung des ausgefällten Nickels bei erhöhter Temperatur. Nichtzuletzt muß die im Überschuß in der Lösung enthaltene Schwefelsäure neutralisiert werden, wobei erneut Chemikalien unnötig verbraucht werden.

In der DE-OS 26 10 281 ist ein Verfahren zur Entfernung von Metallen aus Lösungen durch schwach saure Kationenaustauscher auf der Basis von synthetischen oder natürlichen Silikaten in Anwesenheit von Polyaminen beschrieben.

Aus der GB-PS 1533219 ist ein Verfahren zur Entfernung von komplexgebundenen Metallen aus Lösungen bekannt, bei dem durch NaOH-Zusatz der pH-Wert der Lösung korrigiert und die Lösung anschließend mit Ionenaustauschern in Kontakt gebracht wird.

Auch bei den beiden letztgenannten Verfahren entstehen durch den Einsatz von Zusatzchemikalien weitere Kosten.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist eine umweltfreundliche Nickelrückgewinnung unter Senkung des Chemikalienaufwandes.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Ionenaustauschverfahren zu schaffen, das die Entfernung der Nickelionen aus komplexmittelhaltigen Lösungen ohne zusätzlichen Chemikalieneinsatz ermöglicht.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Entfernung von Nickelionen aus chemischen Vernickelungslösungen, bei welchem Nickelionen selektiv durch Anlagerung an ein schwach saures Kationenaustauscherharz infolge Veränderung einer Komplexbildungskonstante eines Nickel-Milchsäurekomplexes abgetrennt und lokal konzentriert werden, erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die chemische Vernickelungslösung zur Herabsetzung der Komplexbildungskonstante in einem Verhältnis im Bereich 1:5 bis 1:10 mit H₂O verdünnt wird, bevor sie den schwach sauren Kationenaustauscherharz zugeführt wird.

Es ist vorteilhaft, wenn die chemische Vernickelungslösung mit prozeßtypischem Spülwasser verdünnt wird.

Zur Erhöhung der Nutzvolumenkapazität ist es vorteilhaft, den schwach sauren Kationenaustauscher zuvor mit Natronlauge zu konditionieren.

Von Vorteil ist weiterhin, wenn der mit den Nickelionen beladene Kationenaustauscher anschließend zur Freisetzung der Ni²⁺-Ionen mit Schwefelsäure regeneriert und das abfließende Regenerat im chemischen Vernickelungsprozeß zur Einstellung der Nickelionenkonzentration des Arbeitsbades wiederverwendet wird.

Erfindungsgemäß gelingt es, die Komplexstabilität des Nickel-Milchsäure-Komplexes in der chemischen Vernickelungslösung sowie den auftretenden Schwermetallschlupf im Ionenaustauscher ohne den Einsatz zusätzlicher Chemikalien, lediglich durch Ausnutzung eines Verdünnungseffektes zu verringern. Dadurch wird eine umweltfreundliche und kostengünstige Rückgewinnung mittels Ionenaustausch möglich, wobei der Wertstoff Nickel im Regenerat in gelöster Form und in hoher Reinheit anfällt, so daß ohne eine Nachbehandlung eine unmittelbare Wiederverwendung im chemischen Vernickelungsprozeß erfolgen kann.

Ausführungsbeispiel

Nachfolgend soll die Erfindung anhand von 3 Beispielen näher erläutert werden.

Beispiel 1

Eine verbrauchte chemische Vernickelungslösung mit einer Ni²⁺-Konzentration von 2,5g/l wird mit Wasser im Verhältnis 1:5 verdünnt. Diese Lösung wird auf einen schwach sauren Kationenaustauscher, z. B. Wofatit CA 20 vom VEB Chemisches Kombinat Bitterfeld, welcher in einer senkrecht stehenden Glassäule angeordnet ist, mit einer Durchflußgeschwindigkeit von 5 bis 15 m/h aufgegeben. Zur Erhöhung der Nutzvolumenkapazität wurde der Kationenaustauscher zuvor mit 2 bis 4%iger NaOH 45 bis 60 min lang gemäß Gebrauchsanweisung des Harzherstellers konditioniert.

Durch das Kationenaustauscherharz Wofatit CA 20 werden 80 bis 90% Ni²⁺ aus der aufgegebenen Vernickelungslösung gebunden, was einer errechneten Nutzvolumenkapazität von 0,4val Ni²⁺/l Wofatit CA 20 entspricht.

In der ablaufenden Lösung befinden sich noch 50 bis 100 mg Ni²⁺/l, die in bekannter Weise über die Neutralisationsanlage ausgefällt werden können. Nach Erschöpfung des Kationenaustauschers wird mit Wasser gespült und nochmals rückgespült. Anschließend wird der Ionenaustauscher mit 10 bis 20%iger Schwefelsäure bei Raumtemperatur 45 bis 60 min lang zur Freisetzung der Nickelionen regeneriert. Da die rückgewonnenen Ni²⁺-Ionen im Regenerat in gelöster Form und hoher Reinheit vorliegen, kann dieses unmittelbar dem chemischen Vernickelungsprozeß wieder zugeführt werden, indem es zur Einstellung der Ni²⁺-Konzentration des Nickelbades verwendet wird.

Zum Verdünnen der Vernickelungslösung, wie auch zum Spülen des Kationenaustausches, kann das beim chemischen Vernickeln anfallende, prozeßtypische Spülwasser benutzt werden, so daß ein Kreislaufwasserverbrauch vermieden wird. In den nachfolgenden Beispielen wird bei der Durchführung der Ni²⁺-Rückgewinnung, wie in Beispiel 1 beschrieben, verfahren.

Beispiel 2

Die verbrauchte chemische Vernickelungslösung wird 1:10 verdünnt. Ihr Nickelgehalt beträgt somit 0,3g/l. Nach Beschickung des konditionierten Kationenaustauschers mit dieser verdünnten Vernickelungslösung bleiben noch ca. 10 mg Ni²⁺/l in der ablaufenden Lösung. Die Ni²⁺-Rückgewinnung gelingt zu 95 bis 97% bei einer Nutzvolumenkapazität des Harzes von 0,4val/l.

Beispiel 3

Die 1:7 verdünnte Vernickelungslösung mit einer Ni²⁺-Konzentration von 0,4g/l wird dem Kationenaustauscher in Natriumform aufgegeben. Nach Durchlauf durch den Kationenaustauscher sind noch 15 bis 20 mg Nickel/l in der Lösung enthalten. Bei einer Nutzvolumenkapazität des Austauscherharzes von 0,4val/l wird eine 94–96%ige Ni²⁺-Rückgewinnung erreicht.