

УДК 628.315.12:546.742+543:424/424+543:573

DOI: 10.15372/KhUR2023476

EDN: ZMODNN

Разработка технологии рециклинга отработанного раствора химического никелирования

Н. Е. СУКСИН, М. А. ШУМИЛОВА, А. И. ЧУКАВИН

*Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН,
Ижевск (Россия)**E-mail: suxin@udman.ru*

(Поступила 24.10.22; после доработки 22.11.22)

Аннотация

В настоящее время благодаря ряду преимуществ процесс химического никелирования является одним из наиболее востребованных методов нанесения гальванических покрытий. Однако в процессе производства образуется значительный объем отработанных растворов химического никелирования, которые создают угрозу загрязнения окружающей среды. Для решения данной проблемы была изучена возможность регенерации отработанного раствора химического никелирования одного из промышленных предприятий Удмуртии реакгентным методом. В качестве осадителя ионов никеля был выбран карбонат натрия, количество которого определяли по кривым потенциометрического титрования; наиболее полное осаждение ионов никеля происходит при pH 10. Методом ИК-спектроскопии установлено, что в результате взаимодействия отработанного электролита с осадителем образуется гидроксополи никеля. Результаты термогравиметрического и дифференциально-термического анализа осадка показали три эндотермических эффекта: при температуре до 100 °С – соответствует процессу дегидратации; при 280±10 °С – обусловлен удалением части хемосорбированной воды и карбонатов; при 420 °С – вызван окончательным удалением воды. В результате термообработки осадка гидрокарбоната получен черный мелкодисперсный порошок оксида никеля(II), ИК-спектр которого обладает набором полос, характерных для этого соединения. Предложены два варианта технологической схемы регенерации отработанных электролитов для приготовления исходных рабочих растворов химического никелирования из гидрокарбоната и оксида никеля(II). Качество полученных растворов проверяли нанесением никелевого покрытия на латунные изделия, толщину которого измеряли методом сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что наиболее качественное покрытие получается при использовании электролита, приготовленного из гидрокарбоната никеля.

Ключевые слова: отработанный раствор химического никелирования, утилизация, соединения никеля, ИК-спектры, термогравиметрический анализ, дифференциально-термический анализ, толщина покрытия

ВВЕДЕНИЕ

Химическое никелирование широко применяется на машиностроительных предприятиях России, поскольку позволяет получить покрытие, которое обладает рядом ценных свойств: однородность, равномерность, твердость, износоустойчивость [1]. Одним из наиболее востребованных соединений никеля является гидроксид

никеля(II), использующийся для производства аккумуляторов, никельсодержащих катализаторов, в качестве пигмента для стекла и керамики, для получения солей никеля, в электротехнике, электрохимии и радиотехнической промышленности, как компонент шихты в производстве цветной керамики [2].

Однако химическое никелирование имеет существенный недостаток – высокую стоимость

процесса из-за короткого времени службы растворов химического никелирования. Отработанные растворы химического никелирования (ОРХН) являются жидкими отходами. В настоящее время ОРХН, как правило, хранятся на территории предприятий. Это не только создает угрозу загрязнения окружающей среды, но и приводит к потере ценных и дефицитных соединений никеля, которые можно рассматривать как вторичный материальный ресурс [3]. Для решения этой проблемы разработана концепция [4] по извлечению никеля из ОРХН с применением реагентного метода обработки с последующей нейтрализацией оставшегося раствора с малым содержанием тяжелого металла по известной реагентной технологии.

Цель настоящей работы – исследование возможности и разработка технологической схемы регенерации отработанных растворов химического никелирования реагентным методом для получения исходных рабочих растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования процесса переработки жидкого отхода гальванического производства был использован ОРХН одного из промышленных предприятий Удмуртии. Состав исходного рабочего раствора представлен в табл. 1.

Расход 10 % раствора карбоната натрия, требующегося для осаждения ионов Ni^{2+} в ОРХН, вычисляли по кривым потенциометрического титрования, которое проводили с помощью лабораторного иономера И-160МИ (Россия) со стеклянным (ЭС-10603) и хлорсеребряным (ЭСр-10103) электродами. Остаточное содержание ионов металла в растворе определяли трилонометрическим титрованием в присутствии мурексиды [5]. Степень извлечения (СИ, %) ионов никеля рассчитывали по формуле:

$$\text{СИ} = \frac{C_{\text{нач}} - C_{\text{ост}}}{C_{\text{нач}}} \cdot 100$$

ТАБЛИЦА 1

Состав рабочего раствора гальванического производства нанесения никелевых покрытий (рН 4–5)

Компонент	Содержание, г/дм ³
NiSO_4	20–30
NaH_2PO_3	25–30
CH_3COONa	10–15
CH_3COOH	5–10
$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	0.001–0.0005

где $C_{\text{нач}}$ и $C_{\text{ост}}$ – начальная и остаточная концентрации никеля(II) в пробе соответственно.

Соединения никеля, образующиеся в процессе осаждения, идентифицировали методом ИК-спектроскопии. Регистрацию спектров осуществляли с использованием ИК-спектрометра с Фурье преобразованием ФСМ 1202 (Россия) в области 400–4000 см^{-1} относительно воздуха с разрешением 1 см^{-1} и суммированием по 16 сканам. Подготовка исследуемых образцов заключалась в изготовлении таблеток путем прессования смеси 1 мг осадка и 250 мг KBr (квалификация “ос. ч.”).

Термические исследования проводили методами термогравиметрического (ТГА) и дифференциально-термического анализа (ДТА) с помощью синхронного термоанализатора Shimadzu DTG-60H (Япония). Запись термограмм выполнялась в температурном интервале 25–500 °С со скоростью нагрева 5 °С/мин.

Пробоподготовку образцов с нанесенным никелевым покрытием проводили на установке SEMPrep 2 (Technoorg LindaLtd., Венгрия), осуществляя наклонный срез под углом 30° к поверхности образца с помощью ионов Ar^+ . Энергия падающего пучка составляла 10 кэВ, ток пучка ≈ 250 мкА. Толщину никелевого покрытия в полученных поперечных срезах исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью растрового электронного микроскопа Quattro-S (Thermo Fisher Scientific, США) с разрешающей способностью до 0.8 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно литературным данным [6, 7], переработку ОРХН возможно осуществить различными методами: ионообменным, электролитическим и реагентным. Нами был выбран последний, поскольку реагентный способ утилизации ОРХН отличается от прочих простотой аппаратного исполнения и экономичностью. Карбонат натрия был использован в качестве осадителя, поскольку его применение позволяет выделить Ni^{2+} в виде гидроксида – соединения с одним из самых низких значений предела растворимости для данного иона [8], используемого в дальнейшем для регенерации исходного электролита. Известно также [9] о применении гидроксида никеля в качестве пигмента в керамической, стекольной и лакокрасочной отраслях промышленности. Следует отметить, что при взаимодействии сульфата никеля с карбонатом

натрия образуется осадок гидрокарбоната никеля переменного состава с соотношением $\text{Ni}(\text{CO}_3)/\text{Ni}(\text{OH})_2$, равным 0.05–5 в зависимости от условий [10]. Согласно [11], гидроксид никеля и основные соли образуют слоистые структуры с прочными межзатомными связями в пределах слоя и слабыми связями между слоями.

Процесс осаждения ионов никеля карбонатом натрия зависит от ряда факторов: кислотности раствора (pH), порядка смешивания реагентов, скорости подачи осадителя и интенсивности перемешивания. Было установлено [12], что значительную роль в полноте осаждения ионов никеля оказывает величина pH.

Наличие в ОРХН фосфитов и уксусной кислоты, также вступающих в реакцию с карбонатом натрия, исключает возможность теоретического расчета количества реагента, необходимого для полного осаждения ионов Ni^{2+} в виде гидрокарбоната. Для установления оптимальной величины pH и определения количества осадителя было проведено потенциометрическое титрование ОРХН 10 % раствором карбоната натрия, результаты которого представлены на рис. 1. Для получения гидросоли никеля к отработанному электролиту при постоянном перемешивании по каплям добавляли раствор Na_2CO_3 , фиксируя величину pH; полученные осадки отфильтровывали, промывали от водорастворимых примесей и сушили при температуре 80–90 °С в течение 90 мин. Высушенный осадок имел зеленый цвет и обладал рыхлой структурой. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Согласно полученным данным (см. рис. 1 и табл. 2), наиболее полное осаждение ионов Ni^{2+} происходит при pH 10, что легло в основу разработки технологической схемы переработки ОРХН.

Состав полученного осадка был изучен методом ИК-спектроскопии (рис. 2, кривая 1). При 650 см^{-1} зафиксирован пик, соответствующий деформационным колебаниям $\delta(\text{Ni}-\text{O}-\text{H})$ и характерный для α -формы гидроксида никеля(II) [13]. Широкий пик при 1116 см^{-1} обусловлен валентными антисимметричными колебаниями сульфат-ионов, входящих в состав осадка [14]. Дублет в области $1382\text{--}1474\text{ см}^{-1}$ относится к валентным колебаниям группы CO_3^{2-} , присутствие которой можно объяснить использованием карбоната натрия в качестве осадителя [14]. Широкие полосы поглощения в области волновых чисел $3400\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ относятся к валентным колебаниям ОН-групп, связанных водородными связями и характерных для α -мо-

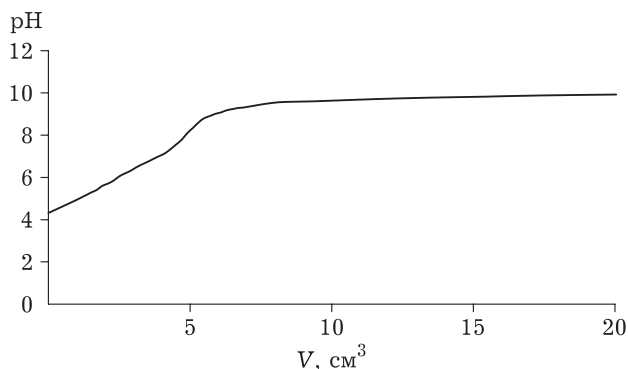


Рис. 1. Кривая потенциометрического титрования ионов никеля в отработанных растворах химического никелирования карбонатом натрия. V – объем осадителя.

дификации $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [15]. Таким образом, в результате осаждения карбонатом натрия ОРХН был получен гидрокарбонат никеля, содержащий гидроксид никеля в α -форме, для которой характерна рыхлая, неустойчивая, мелкодисперсная структура.

Характер процессов, происходящих при нагревании полученной гидросоли, был изучен методами термического анализа, графические зависимости ТГА- и ДТА-кривых представлены на рис. 3. Данные ДТА показывают, что кривая потери массы (ТГА) имеет три четко выраженных пика, соответствующих испарению адсорбированной (кристаллизационной) воды при температуре 60–100 °С, хемосорбированной воды при температуре 280 ± 10 °С и хемосорбированной воды при температуре ~ 420 °С, что согласуется с литературными данными [16]. Установлено [11], что в температурном диапазоне 250–300 °С уменьшение массы осадка вызвано не только удалением воды, но и потерей углекислого газа, составляющей 12 %. Расчеты, произведенные на основе ТГА, выявили, что в нашем осадке соотношение $\text{Ni}(\text{CO}_3)/\text{Ni}(\text{OH})_2$ составляет 0.056, т. е. большая часть осажденного вещества приходится на гидроксид никеля. В результате термообработки гидрокарбоната никеля был

ТАБЛИЦА 2

Извлечение ионов Ni^{2+} из отработанных растворов химического никелирования в зависимости от кислотности раствора (pH)

Параметр	pH		
	8	9	10
$C_{\text{ост}}^*$, г/дм³	0.1665	0.1129	0.0895
Степень извлечения, %	94.93	96.56	97.27

* Остаточная концентрация никеля(II) в пробе.

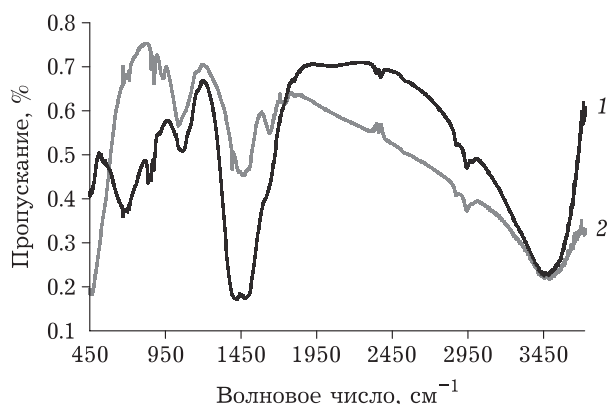


Рис. 2. ИК-спектры гидроксида (1) и оксида (2) никеля(II).

получен черный мелкодисперсный порошок его оксида, который проанализирован методом ИК-спектроскопии. Черный цвет оксида обусловлен, согласно [11], присутствием избыточного (сверхстехиометрического) кислорода в узлах решетки.

На ИК-спектре оксида никеля(II) (см. рис. 2, кривая 2) наблюдаются четко выраженные пики: при 1028 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям сульфат-ионов [14]; при 1427 см^{-1} , свидетельствующие о наличии в осадке карбонат-ионов, вносимых с осадителем [14]; при 1617 и 3447 см^{-1} , относящиеся к деформационным и валентным колебаниям молекул воды соответственно [17]. Согласно проведенным исследованиям, в составе полученных осадков гидроксида и оксида никеля(II) содержатся незначительные примеси, что позволяет использовать осажденные вещества для приготовления исходных растворов химического никелирования (РХН).

Проведенный эксперимент доказал возможность осуществления двух вариантов регенерации ОРХН. Первый – с использованием гидроксоли никеля. Осаждение никеля производили 10 % раствором карбоната натрия при pH 10 с последующей тщательной промывкой полученного осадка для удаления водорастворимых примесей и высушиванием его при 80–90 °С. Для улучшения качества регенерируемого электролита и уменьшения расхода серной кислоты гидроксид никеля первоначально растворяли в ацетате натрия [18], количество которого соответствовало его содержанию в РХН; окончательное растворение осадка производили в 5 % серной кислоте. В полученный раствор вводили остальные компоненты РХН при контроле pH 4.1–4.7.

В основе второго варианта приготовления РХН – использование оксида никеля, получен-

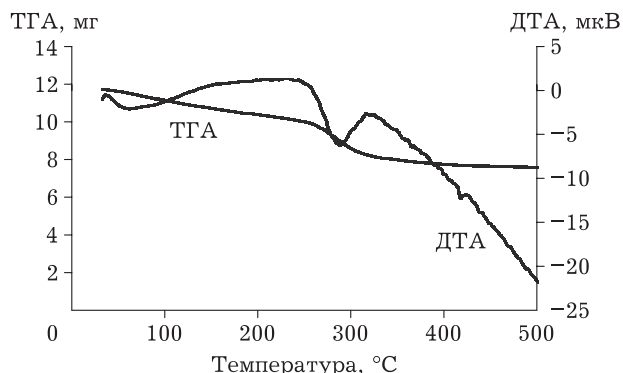


Рис. 3. Кривые термического анализа гидроксида никеля(II).

ного из осажденного гидроксокарбоната никеля, промытого и предварительно подсушенного, с окончательной сушкой в муфельной печи при 500 °С в течение 90 мин до постоянной массы, после чего приготовление рабочего электролита проводили по схеме, описанной выше.

Растворы химического никелирования, приготовленные по обоим вариантам, были применены для нанесения никелевого покрытия на латунные изделия. В полученные растворы помещались металлические образцы на 2 ч при постоянном перемешивании и нагреве при 90 °С.

Толщину никелевого покрытия, которое составило 12.54 мкм, удалось измерить только в случае раствора, приготовленного из гидроксида никеля. Во втором варианте никелевое покрытие характеризуется неравномерной, рыхлой структурой, что делает невозможным точное измерение его толщины, ее приблизительная величина составляет порядка нескольких сотых мкм. Таким образом, качественное никелевое покрытие латунного изделия можно осуществлять с использованием РХН, полученного из гидроксида никеля. Следовательно, более оптимальным и экономически выгодным является вариант утилизации ОРХН до гидроксокарбоната никеля для получения исходного РХН.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом потенциометрического титрования установлено, что наиболее полное осаждение ионов никеля из ОРХН карбонатом натрия происходит при pH 10. Методами ИК-спектроскопии и термического анализа изучен состав образующегося осадка гидроксокарбоната никеля. Установлено, что соотношение $\text{Ni}(\text{CO}_3)/\text{Ni}(\text{OH})_2$ составляет 0.056, при этом осаждаемый гидроксид никеля находится преимущественно в α -форме.

Предложены два варианта технологической схемы регенерации ОРХН для получения РХН, приготовленных из гидроксокарбоната и оксида никеля(II). Методом СЭМ определено, что качественное никелевое покрытие получается при использовании электролита, созданного на основе гидроксокарбоната никеля. Предложенный вариант рециклинга ОРХН позволяет создать рабочий электролит без привлечения дополнительно дорогостоящей соли никеля и одновременно снизить негативное воздействие на окружающую среду.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Рогова И. А. Изучение физико-химических свойств никелевых покрытий, полученных путем совместного химического и электрохимического никелирования // Материалы Междунар. науч. конф. "Полифункциональные химические материалы и технологии", Томск, 22–25 мая 2019. С. 61–62.
- 2 Чепрасова В. И., Поспелов А. В. Переработка отработанных электролитов никелирования с получением гидроксида никеля // Сб. докладов X Междунар. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых "Молодежь и научно-технический прогресс", Т. 3., Губкин, 20 апреля 2017. С. 402–404.
- 3 Залыгина О. С., Ковалева А. А. Исследование возможности получения пигментов из отработанных растворов химического никелирования // Материалы XVI Междунар. науч.-техн. конф. "Наука, образование, производство в решении экологических проблем", Уфа, 22 апреля 2020. С. 226–230.
- 4 Чернышева Н. А. Обезвреживание осадков сточных вод гальванических производств // Изв. Юго-Западного гос. ун-та. Серия: Техника и технологии. 2015. Т. 17, № 4. С. 119–124.
- 5 ОСТ 107.460092.001-86. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Типовые технологические процессы. Часть вторая. М.: ИПК Изд-во стандартов, 1986. 242 с.
- 6 Лобанова Л. Л., Баталова Е. В., Хранилов Ю. П. Реагентные технологии утилизации никеля из отработанных растворов химического никелирования // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81, № 2. С. 213–217.
- 7 Лобанова Л. Л., Хранилов Ю. П. Технологии переработки отработанных растворов химического никелирования // Водочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2008. Т. 2, № 2. С. 30–32.
- 8 Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. 480 с.
- 9 Залыгина О. С., Чепрасова В. И. О возможности получения пигментов из отработанных электролитов гальванического производства // Материалы докладов V Международного водного форума, Минск, 05–06 октября 2017. С. 40–45.
- 10 Химический энциклопедический словарь: справочник. М.: Советская энциклопедия, 1983. 788 с.
- 11 Греченко А. Н. Физико-химические основы повышения активности и прочности никель-алюмокалиевых катализаторов: Дис. ... канд. хим. наук. Москва, 1984. 230 с.
- 12 Чепрасова В. И., Залыгина О. С. Отработанные электролиты никелирования как вторичный сырьевой ресурс // Природные ресурсы. 2017. № 2. С. 126–133.
- 13 Зайцева А. А., Горичев И. Г., Кузнецов С. В. Методы синтеза α -, β -Ni(OH)₂ и выявление различий их физико-химических параметров // Вестн. Брянского гос. ун-та. 2013. № 4. С. 96–99.
- 14 Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
- 15 Changjiu L., Yanwei L. Synthesis and characterization of amorphous α -nickel hydroxide // J. Alloys Compd. 2009. Vol. 478, No. 1–2. P. 416–417.
- 16 Сулегин Д. А., Юрасова И. И. Получение гидроксосолей никеля // Инженерный журнал: Наука и инновации, 2014. № 8 (32). Ст. 11.
- 17 Yang L.-X., Zhu Y.-J., Tong H., Liang Z.-H., Li L., Zhang L. Hydrothermal synthesis of nickel hydroxide nanostructures in mixed solvents of water and alcohol // J. Solid State Chem. 2007. Vol. 180, No. 7. P. 2095–2101.
- 18 Пат. RU 2066707 C1, 1996.

