

Отработанный раствор химического никелирования – ресурс для получения новых продуктов

© 2022. М. А. Шумилова, к. х. н., в. н. с., Н. Е. Суксин, м. н. с.,
Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН,
426067, Россия, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, д. 34,
e-mail: shumilovama@udman.ru

Проведено исследование и моделирование технологического процесса утилизации отработанного раствора химического никелирования на примере одного из промышленных предприятий г. Ижевска. В качестве осадителя ионов никеля был выбран гидроксид натрия, количество которого определяли методом потенциометрического титрования. Методом ИК-спектроскопии установлено, что в осадке гидроксида никеля присутствуют карбонат- и сульфат-ионы. При проведении термогравиметрического и дифференциально-термического анализа осадка зафиксирован значительный эндотермический эффект, соответствующий дегидратации гидроксида. ИК-спектр оксида никеля обладает набором полос, характерных для этого соединения и для присутствующих в небольших количествах примесей.

Проведено моделирование двух технологических схем утилизации отработанных растворов с приготовлением новых рабочих растворов химического никелирования. Полученные растворы испытаны на качество никелевого покрытия, нанесённого химическим методом. Установлено небольшое преимущество раствора, приготовленного из оксида никеля, по сравнению с раствором из гидроксида никеля.

Ключевые слова: отработанный раствор химического никелирования, утилизация, гидроксид никеля, оксид никеля, инфракрасные спектры, термогравиметрический и дифференциально-термический анализ.

The spent solution of chemical nickel plating is a resource for obtaining new products

© 2022. M. A. Shumilova ORCID: 0000-0001-5582-0258
N. E. Suksin ORCID: 0000-0003-1516-545X
Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch
of the Russian Academy of Sciences,
34, T. Baramzinoy St., Izhevsk, Russia, 426067,
e-mail: shumilovama@udman.ru

The purpose of this work is to find solutions for the use of a reagent method for the disposal of nickel-containing waste, carried out at minimal cost and allowing for effective cleaning of spent solutions of nickel ions with the extraction of valuable metal.

To select the optimal pH value and determine the amount of precipitator that allows the most complete deposition of nickel ions, potentiometric titration of the spent chemical nickel plating solution (SCNPS) with a 10% sodium hydroxide solution was performed. It was found that almost complete deposition of nickel ions occurs at pH 12, therefore, this value was used as the basis for the development of technological methods for the utilization of SCNPS.

The IR spectra of the nickel hydroxide precipitate show bending vibrations $\delta(\text{Ni-O-H})$ at 515 cm^{-1} , which are characteristic of $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$. The presence of sulfate and carbonate ions was detected in the sediment.

A significant endothermic effect at a temperature of $\approx 230 \text{ }^\circ\text{C}$ corresponding to hydroxide dehydration was recorded on the derivatogram of the obtained sediment studied by differential thermal analysis.

The IR spectrum of the resulting nickel oxide contains characteristic peaks corresponding to Ni-O bond vibrations, as well as sulfate and carbonate ions and water molecules, but their intensity has significantly decreased after heat treatment.

On the basis of an exploratory experiment, two options for the technological sequence of SCNPS processing were proposed: precipitation of nickel hydroxide at pH 12 with a sodium hydroxide solution. In the first case, the precipitate washed in the presence of sodium acetate was converted into sulfate with the help of sulfuric acid by adding the necessary components of the chemical nickel plating solution. In the second variant, the nickel hydroxide precipitate was converted into oxide upon heating, and then dissolved according to the same scheme described above.

Keywords: spent chemical nickel plating solution, disposal, nickel hydroxide, nickel oxide, infrared spectra, thermogravimetric and differential thermal analysis.

В настоящее время в машино- и приборостроении, судо- и самолётостроении высокотемпературные (90–95 °С) процессы химического никелирования в слабокислых растворах получили широкое распространение, поскольку позволяют получать качественные (технические и декоративные) покрытия на разных типах материалов [1]. Однако процессы никелирования сопровождаются большими потерями солей никеля в виде достаточно концентрированных жидких отходов, содержащих от 3 до 20 г/дм³ ионов металла. По данным автора [2], установка производительностью 1000 м²/год при средней толщине покрытия 18 мкм с отработанными растворами гальванического никелирования теряет 105 кг никеля. Никель и его соединения характеризуются высокими канцерогенными, аллергенными, мутагенными и тератогенными свойствами, поэтому никель обладает низким значением ПДК – 0,25 мг/дм³ [3]. Извлечение ионов металла из отработанных технологических растворов промышленных предприятий диктуется не только защитой окружающей среды, но и ценностью самого металла. Как известно, никель – стратегический металл, цена на который на торгах Лондонской биржи металлов постоянно растёт [4]. Существенное истощение природных источников сырья цветных металлов диктует необходимость максимально полного использования всех видов промышленных отходов в качестве вторичного материального ресурса, создавая востребованный ценный продукт [5]. В связи с этим исследования по совершенствованию технологий и методов извлечения никеля из отходов гальванических производств является актуальной научной и практической задачей.

Известно, что утилизацию никельсодержащих отходов осуществляют различными методами: осаждение в виде малорастворимых соединений [2, 6, 7], выделение в ходе ионного обмена [8, 9], сорбцией [10, 11], цементацией [12], совместными электрохимическим и экстракционным методами [13], автокатализом [4]. Однако для выполнения большинства методик требуется дорогостоящее оборудование и проведение сложных технологических процессов.

Целью данной работы является поиск доступных решений по применению простого и экономичного реагентного метода утилизации никельсодержащих отходов, осуществляемых при минимальных затратах и позволяющих провести эффективную очистку отработанных растворов, содержащих ионы никеля, с извлечением ценного металла.

Объекты и методы исследования

Изучение процесса утилизации проводилось на основе отработанного раствора химического никелирования (ОРХН) одного из промышленных предприятий г. Ижевска, применяющего сернокислотное никелирование. Рабочий раствор никелирования содержит 20–30 г/дм³ NiSO₄, 25–30 г/дм³ NaH₂PO₃, 10–15 г/дм³ CH₃COONa, 5–10 г/дм³ CH₃COOH, 0,001–0,0005 г/дм³ CS(NH₂)₂, pH ≈ 4–5.

Для определения расхода осадителя – 10%-ного раствора гидроксида натрия для утилизации ОРХН были сняты кривые потенциометрического титрования, выполненные на лабораторном иономере И-160МИ со стеклянным (ЭС-10603) и хлорсеребряным (ЭСр-10103) электродами.

Концентрацию ионов металла в растворе определяли трилометрическим титрованием в присутствии мурексида [14]. Идентификацию полученных осадков производили по их инфракрасным спектрам, снятым на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием ФСМ 1202 (Санкт-Петербург, Россия) в виде кривых пропускания $T, \% - \nu$ в области 400–4000 см⁻¹ относительно воздуха. Разрешение спектров составляло 1 см⁻¹, суммирование осуществлялось по 16 сканам. Подготовка исследуемых образцов осадков для спектроскопических исследований осуществлялась прессованием таблеток, содержащих по 1 мг осадка и 250 мг КВг квалификации «ос. ч.».

Термогравиметрический и дифференциально-термический анализ проводили на приборе «Shimadzu-DTG-60Н» в температурном интервале 25–500 °С со скоростью нагрева 5 °С/мин.

Результаты и обсуждение

При разработке технологии утилизации ОРХН был выбран реагентный метод как наиболее экономичный и простой в аппаратном исполнении по сравнению с ионообменными, сорбционными и электрохимическими методами. В качестве реагента-осадителя применяли гидроксид натрия, поскольку гидроксид никеля обладает одним из самых низких значений произведения растворимости среди соединений никеля [15]. Кроме того, и гидроксид, и оксид никеля являются наиболее востребованными продуктами и широко используются в различных отраслях промышленности.

На полноту осаждения ионов никеля гидроксидом натрия может оказывать су-

щественное влияние не только величина рН раствора, но и порядок смешивания реагентов, скорость подачи осадителя, интенсивность перемешивания [16]. Впоследствии было установлено, что решающую роль в полноте извлечения ионов никеля из ОРХН принадлежит величине рН, а остальные факторы не оказывают существенного влияния [7]. Произвести теоретический расчёт необходимого количества щёлочи для полного осаждения ионов металла из ОРХН не представляется возможным из-за присутствия в растворе уксусной кислоты и фосфитов, которые также вступают в реакцию со щёлочью. Для выбора оптимальной величины рН и определения количества осадителя, позволяющего осуществить наиболее полное осаждение ионов никеля, было произведено потенциометрическое титрование ОРХН 10%-ным раствором гидроксида натрия. По данным эксперимента установлено, что практически полное осаждение ионов никеля происходит при рН > 9. Для определения оптимальной величины рН в диапазоне от 9 до 12 с шагом в 1 единицу рН производилось осаждение ионов никеля при постоянном перемешивании при комнатной температуре. Полученные осадки отделяли от раствора фильтрованием на фильтре «синяя лента», отмывали от водорастворимых солей дистиллированной водой и сушили при температуре 80–90 °С. Высушенный осадок характеризуется плотной структурой и имеет зелёный цвет. Фильтрат анализировали на остаточное содержание металла; степень извлечения (СИ) ионов никеля рассчитывали по формуле:

$$СИ = \frac{C_{нач.} - C_{кон.}}{C_{нач.}} \cdot 100\%,$$

где $C_{нач.}$ и $C_{ост.}$ – начальная и остаточная концентрации никеля(II) в пробе. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Как следует из экспериментальных данных (табл. 1), практически полное осаждение ионов никеля происходит при рН 12, поэтому данная величина была положена в основу разработки технологических приёмов утилизации ОРХН. Таким образом, определённый опытным путём расход щёлочи для доведения

1 м³ ОРХН до величины рН 12 составляет 19 кг NaOH.

Известно [6, 17], что состав гидроксидов никеля, образующихся при осаждении щёлочью, находится в зависимости от величины рН, вследствие чего нами были сняты ИК-спектры данных соединений (рис. 1). Наличие широких полос поглощения в области волновых чисел 3400 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям ОН-групп молекул воды, связанных водородными связями, и характерно для α-модификации Ni(OH)₂, содержащей в межслоевом пространстве молекулы воды [18]. Большая интенсивность полосы в области 1576 см⁻¹ свидетельствует о значительном количестве неструктурной воды в полученных осадках [10], при этом зафиксирован острый узкий максимум при 3640 см⁻¹, относящийся к колебаниям ОН-ионов, не связанных водородной связью, и характерный для β-Ni(OH)₂ [18]. Широкий пик при 1116 см⁻¹ соответствует валентным антисимметричным колебаниям сульфат-ионов, входящих в состав осадка, а также установлено присутствие валентных колебаний карбонат-ионов (1430 и 1576 см⁻¹) [19], обусловленных карбонизацией осадков гидроксида никеля при контакте с атмосферным воздухом, а также наличием карбоната натрия в качестве примеси в составе осадителя – гидроксида натрия. На спектрах зафиксированы деформационные колебания δ(Ni-O-H) при 515 см⁻¹, характерные для α-Ni(OH)₂ [19].

Методом дифференциального термического анализа (ДТА) были исследованы процессы, происходящие при термической обработке полученных осадков: при температуре ≈ 230 °С зафиксирован значительный эндотермический эффект, соответствующий дегидратации гидроксида никеля, потеря массы образца составляет 20,1% (рис. 2). Образовавшийся чёрный дисперсный порошок оксида никеля был изучен методом ИК-спектроскопии. ИК-спектр образца (рис. 1) содержит в своём составе характерные пики при 457 см⁻¹, 1042 см⁻¹, 1446 см⁻¹, 1633 см⁻¹ и 3447 см⁻¹. Полоса при 457 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям связи Ni-O [19]. Наличие полосы поглощения при 1042 см⁻¹ в образце согласуется с

Извлечение ионов Ni²⁺ из ОРХН в зависимости от рН
Extraction of Ni²⁺ ions from SSCNP depending on рН

Таблица 1 / Table 1

Параметры извлечения ионов Ni ²⁺ Ni ²⁺ extraction parameters	рН			
	9	10	11	12
$C_{ост.}, \text{ г/дм}^3 / C_{residual}, \text{ g/dm}^3$	0,2252	0,2236	0,0895	0,0324
Степень извлечения, % / Extent of extraction, %	93,13	93,18	97,27	99,01

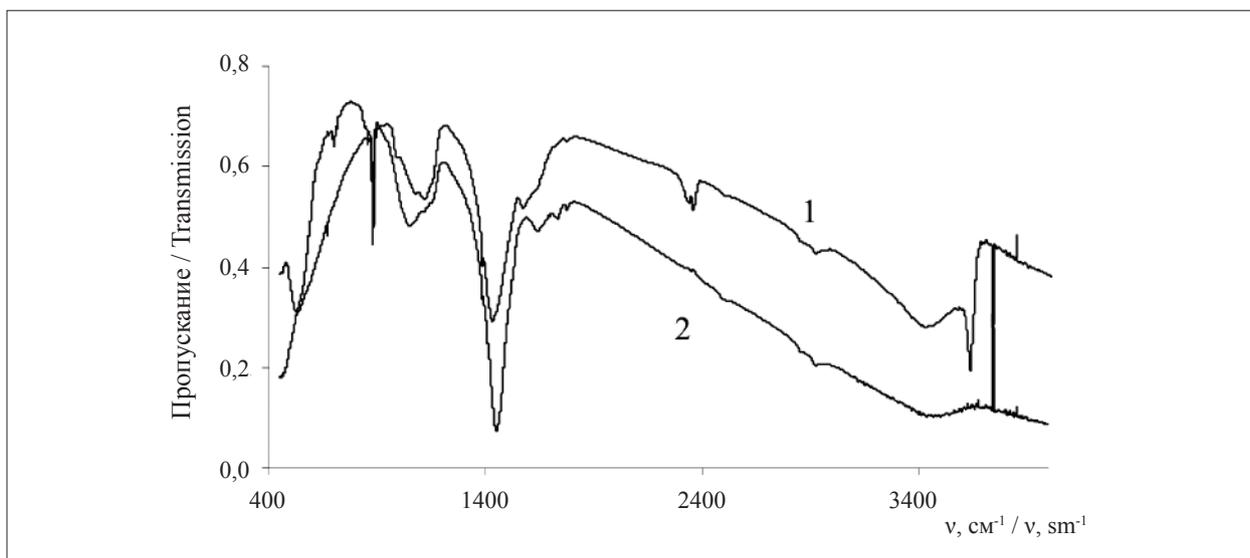


Рис. 1. ИК-спектры гидроксида (1) и оксида (2) никеля
Fig. 1. IR spectra of nickel hydroxide (1) and oxide (2)

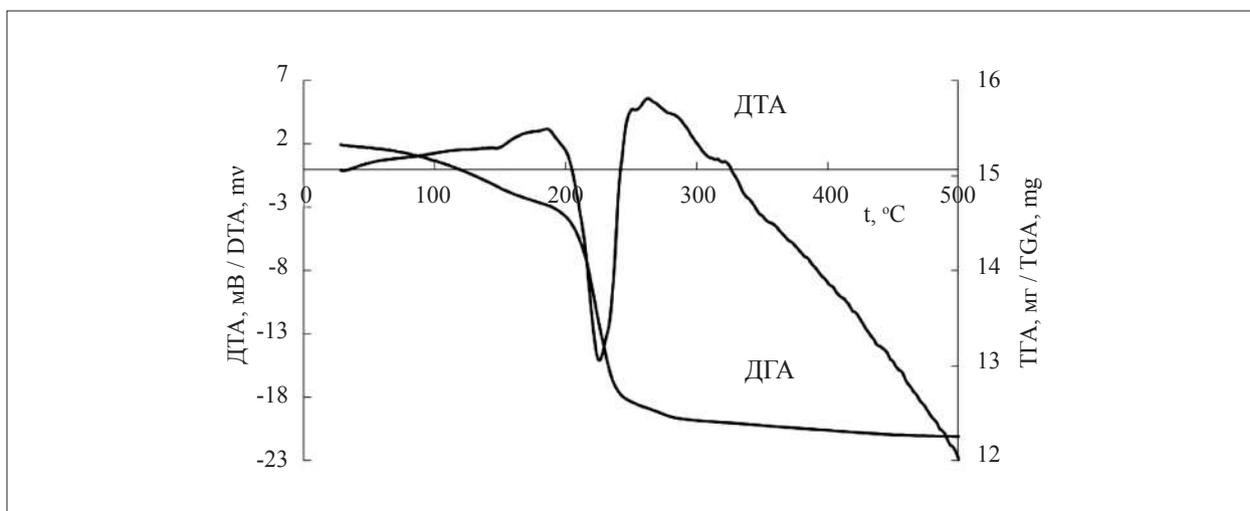


Рис. 2. Кривые ТГА/ДТА-анализа гидроксида никеля
Fig. 2. Curves of thermogravimetric analysis/differential thermal analysis of nickel hydroxide

имеющимися литературными данными [16], что сульфат-ионы удаляются из осадка при температуре свыше 750 °С. Полоса поглощения 1446 см⁻¹ свидетельствует о присутствии в составе осадка карбонат-ионов, обусловленном внесением данных ионов в качестве примесей с раствором гидроксида натрия. Несмотря на термообработку образца в его спектре наблюдаются полосы воды 1633 см⁻¹ и 3447 см⁻¹, принадлежащие её деформационным и валентным колебаниям соответственно, однако их интенсивность значительно уменьшилась. Таким образом, проведённые исследования показали, что полученные соединения никеля обладают достаточной чистотой для приготовления исходных растворов химического никелирования.

С учётом осуществлённого поискового эксперимента предложен следующий вариант технологической последовательности переработки ОРХН: осаждение в виде гидроксида никеля при pH 12 ОРХН небольшими порциями 10%-ного раствора гидроксида натрия при комнатной температуре и постоянном перемешивании. Пятикратная декантация осадка, а затем его тщательная промывка на фильтре «синяя лента». Для улучшения качества регенерируемого раствора химического никелирования и уменьшения расхода реагента серной кислоты [20] в осадок предварительно вводили раствор комплексообразователя – ацетата натрия в количестве, соответствующем его концентрации в исходном растворе химического

никелирования (РХН), приготавливаемого по ОСТ 107.460092.001-86. В нашем случае при утилизации 1 дм³ ОРХН к осадку добавляли раствор, содержащий 4,32 г ацетата натрия, а далее осадок растворяли в 5%-ном растворе серной кислоты и вводили остальные компоненты, контролируя величину рН 4,1–4,7.

В рамках совершенствования технологической схемы утилизации ОРХН промытый и подсушенный осадок гидроксида никеля переводили в оксид, нагревая в муфельной печи LOIP LF (Россия) при температуре 500 °С до постоянной массы. К полученному оксиду также сначала добавляли расчётное количество комплексообразователя, а затем – все остальные компоненты РХН.

Для проведения объективной оценки приготовленных двумя способами РХН в них были помещены латунные изделия на 2 ч при постоянном перемешивании и нагреве 90 °С. Толщина никелевого покрытия, измеренная на металлографическом микроскопе МЕТАМ Р-1 (Россия), в растворе, приготовленном из гидроксида, равнялась 12,8 мкм, а из оксида – 16,0 мкм. Таким образом, более эффективной является утилизация ОРХН до оксида никеля с последующим получением из него востребованных продуктов с добавленной стоимостью, в частности РХН.

Заключение

В работе изучена возможность повторного использования в гальваническом процессе ОРХН после его переработки. Установлено, что наиболее полное осаждение ионов никеля гидроксидом натрия происходит при рН > 12 с образованием α-Ni(OH)₂. Термообработка полученного вещества приводит к образованию оксида никеля чёрного цвета.

Предложена технология утилизации ионов никеля из отработанного раствора химического никелирования с использованием в качестве осадителя раствора щёлочи. Из двух типов соединений никеля, полученных в результате переработки данного раствора при соблюдении очередности добавления реактивов, были приготовлены новые растворы химического никелирования, в которых получены никелевые покрытия, нанесённые химическим методом. Проведённые исследования позволят решить проблему обращения с ОРХН, снижая негативное воздействие на окружающую среду, получая при этом востребованные товарные продукты – гидроксид и оксид никеля, широко применяемые в различных производствах.

References

1. Vyshenkov S.A. Chemical and electrochemical methods of deposition of metal coatings. Moskva: Mashinostroyeniye, 2005. 273 p. (in Russian).
2. Lobanova L.L., Batalova E.V., Khranilov Yu.P. Reagent technologies for the utilization of nickel from waste solutions of chemical nickel plating // Journal of Applied Chemistry. 2008. V. 81. No. 2. P. 213–217 (in Russian).
3. The list of maximum permissible values of normative indicators of the general properties of wastewater and concentrations of pollutants in wastewater, established in order to prevent a negative impact on the operation of centralized wastewater disposal systems. Resolution of the Government of the Russian Federation of 29.07.2013 No. 644 (ed. of 30.11.2021) "On approval of the Rules of cold water supply and sanitation and on Amendments to Certain Acts of the Government of the Russian Federation [Internet resource] <http://www.consultant.ru> (Accessed: 28.06.2022) (in Russian).
4. Shmel I.G., Ostanin A.N. Physical and chemical bases of autocatalytic deposition of nickel from spent solutions of chemical nickel plating // International Scientific Research Journal. 2017. No. 11 (65). Part 4. P. 87–91 (in Russian).
5. Kovalenko V.L., Kotok V.A., Malyshev V.V. Electrochemical obtaining of nickel hydroxide from nickel plating waste water for application in the alkali secondary cells // Theoretical and Applied Ecology. 2019. No. 2. P. 108–112. doi: 10.25750/1995-4301-2019-2-108-112
6. Ashuiko V.A., Candidates I.N., Novikova L.N. Obtaining nickel-containing pigments by precipitation from spent nickel electrolytes // Chemistry and technology of inorganic materials and substances: Proceedings of the Belarusian State Technical University. 2015. No. 3. P. 127–131 (in Russian).
7. Cheprasova V.I., Zalygina O.S. Spent nickel plating electrolytes as a secondary raw material resource // Natural Resources. 2017. No. 2. P. 126–133 (in Russian).
8. Hazel M.Yu., Lyut P., Zabrodin G.S. A method for extracting nickel from spent solutions of electroplating productions // Patent RU 2125105C1. Application: 96123204/02, 12.06.1996. Date of publication: 20.01.1999 (in Russian).
9. Hazel M.Yu. Processes of complex formation in the phase of polyampholytes during the sorption of nickel ions from complex multicomponent solutions // Bulletin of the Voronezh State University. Series Chemistry. Biology. Pharmacy. 2008. No. 1. P. 55–63 (in Russian).
10. Vinogradov S. S. Environmentally safe electroplating production. Moskva: Globus, 2002. 352 p. (in Russian).
11. Kuzmin D.V., Kuzmin V.I. Sorption of non-ferrous metals from pulps by chelators // Journal Siberian Federal University. Chemistry. 2013. V. 6. No. 2. P. 151–157 (in Russian).
12. Kovchur A.S., Moskalets R.A. Application of a metal shavings for cementation extraction of nickel from waste of electroplating productions // Bulletin of the

Vitebsk State Technological University. 2012. No. 22. P. 124–129 (in Russian).

13. Gubin A.F., Gusev V. Yu., Kolesnikov V.A., Ilyin V.V. Development of the process of regeneration and utilization of spent solutions of chemical nickel plating // Chemistry and Chemical Production. 2010. No. 2. P. 74–77 (in Russian).

14. All-Union standard 107.460092.001-86. Metallic and non-metallic inorganic coatings. Typical technological processes. Moskva: Izdatel'stvo standartov, 1986. 242 p. (in Russian).

15. Lurie Yu. Yu. Handbook of analytical chemistry. Moskva: Khimiya, 1979. 480 p. (in Russian).

16. Matveychuk Yu.V., Vizgunov K.A. The effect of the sequence of mixing reagents on the thermal decomposition of basic sulfates and carbonates of nickel(II) // Chemistry and Chemical Technology. 2015. V. 58. No. 8. P. 48–53 (in Russian).

17. Sulegin D.A., Yurasova I.I. Preparation of nickel hydroxosols // Engineering Journal: Science and Innovation. 2014. No. 8. P. 1–16 (in Russian). doi: 10.18698/2308-6033-2014-8-1336

18. Pikurova E.V., Saikova S.V., Chistyakov D.I., Korolkova I.V., Samoilo A.S. Synthesis of hybrid organo-inorganic materials based on α -Ni(OH)₂ // Journal of the Siberian Federal University. Series: Chemistry. 2019. V. 12. No. 1. P. 31–41 (in Russian). doi: 10.17516/1998-2836-0106

19. Nakamoto K. IR spectra and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Moskva: Mir, 1991. 536 p. (in Russian).

20. A method for recycling nickel from spent solutions of chemical nickel plating // Patent RU 2066707C1. Application: 93006708/02, 02.08.1993. Date of publication: 09.20.1996 (in Russian).