



УДК 628. 16. 087

**Захватов Г.И.** – доктор технических наук, профессор

E-mail: [avtel@kgasu.ru](mailto:avtel@kgasu.ru)

**Казанский государственный архитектурно-строительный университет**

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зеленая, д. 1

## **Электрохимическая регенерация растворов химического никелирования**

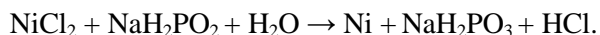
### **Аннотация**

Существующие методы продления срока службы растворов химического никелирования обладают существенными недостатками, что сдерживает их применение на практике. Различные варианты химической корректировки растворов с удалением продуктов реакции малоэффективны и весьма трудоемки. Исследованный метод электрохимической регенерации отработанных растворов в этом отношении значительно проще и обеспечивает многократную регенерацию отработанных растворов. Описаны условия проведения процесса и анализ полученных результатов. Количество регенерационных циклов может достигать 11-12.

**Ключевые слова:** растворы химического никелирования, регенерация растворов, электрохимические процессы.

Процессы химического никелирования довольно широко используются в машиностроительных производствах, несмотря на ряд отрицательных моментов, сдерживающих их более широкое применение. Это, прежде всего, связано с высокой стоимостью процесса, что, в свою очередь, объясняется фактически однократным использованием растворов. Между тем, в отработанных растворах содержится 50-90% неиспользованных компонентов. Тем не менее, использование химического никелирования имеет существенные преимущества перед обычным гальваническим никелированием. Именно только химическое никелирование обеспечивает равномерность покрытия для деталей наиболее сложной формы и конфигурации. Кроме того, такое покрытие обладает повышенной коррозионной стойкостью и твердостью. Все это делает процесс химического никелирования перспективным для более широкого применения, при условии существенного увеличения срока службы раствора, что, в свою очередь, возможно при использовании эффективных методов регенерации.

Процессы регенерации гальванических растворов исследованы довольно широко [1-8]. Однако, регенерация растворов химического никелирования исследована в значительно меньшей степени. Это может быть объяснено целым рядом причин, но в значительной степени объясняется сложностью процесса. Попытки чисто химической регенерации отработанных растворов оказались малоэффективными. Для восстановления технологических свойств раствора необходимо удаление продуктов реакции процесса никелирования с последующей корректировкой основных компонентов раствора. Для этой цели, прежде всего, необходимо удалить фосфат-ионы, образующиеся в процессе химического никелирования из гипофосфат-ионов, используемых в качестве восстановителя ионов никеля до металла:



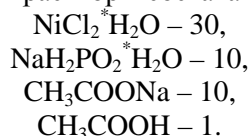
Гипофосфат-ионы осаждают различными осадителями с последующей фильтрацией. При этом теряется значительное количество остающихся в растворе ионов никеля за счет соосаждения.

Недостающий никель в виде ионов может вводиться путем добавления соответствующего количества хлорида или сульфата никеля, либо растворением никелевых анодов электрохимическим путем. Последний вариант [3] более целесообразен, поскольку при этом в раствор дополнительно не вводятся анионы.

При разработке процесса регенерации растворов химического никелирования было выбрано направление не связанное с использованием химических реагентов. Это было мотивировано тем обстоятельством, что при химической регенерации образуется много дополнительных побочных отходов, в связи с чем, с экономической и технологической

точек зрения такая регенерация нецелесообразна с практической точки зрения. В этом отношении электрохимические методы часто оказываются более эффективными, например, при регенерации растворов травления меди [3]. В данном исследовании была поставлена задача чисто электрохимической регенерации растворов химического никелирования с использованием растворимых никелевых анодов. При этом ставилась также задача многократной регенерации с максимальным сохранением основных компонентов раствора.

Для исследования были взяты растворы состава ( $2 \cdot \text{л}^{-1}$ ):



Растворы вырабатывались как искусственно в процессе химического никелирования, так и использовались отработанные промышленные растворы. Анализ состава отработанных растворов показал, что они содержат 60-80 % неиспользованных ионов никеля, 90 % и выше ацетон ионов и лишь гипофосфат натрия остается на уровне ниже 20 %.

При использовании корректировки добавлением гипофосфата натрия и хлористого никеля восстанавливает травящую способность раствора до ~80 % от исходной (для свежеприготовленного раствора). Однако, скорость осаждения никеля быстро падает и процесс сопровождается значительным осадкообразованием.

Учитывая уже имеющийся опыт введения в раствор ионов никеля путем электрохимического растворения никелевых анодов, этот процесс также был применен в работе. Однако непосредственное растворение никелевых анодов в отработанном растворе дало отрицательный результат, так как происходило интенсивное осадкообразование, сопровождающееся ростом pH до 6-7. Это очевидно связано с гидратацией соединений ионов никеля (фосфитов, фосфатов, комплексных соединений) с образованием нерастворимых солей никеля. Обычно для устранения этого эффекта вводят специальные добавки, дающие положительный результат с точки зрения предотвращения осадкообразования. Следует, однако, учесть, что при этом меняется состав раствора, что может отрицательно сказаться на качестве покрытия.

В связи с этим обстоятельством было решено проводить предварительное подкисление раствора концентрированной соляной или серной кислотой, в зависимости от того какая соль никеля использовалась для приготовления раствора. При этом проводилось более глубокое подкисление до величины pH в пределах  $2 \div 2,5$ , тогда как в свежеприготовленных растворах pH находился в диапазоне  $4,1 \div 4,5$ . Это обстоятельство связано с тем фактом, что если исходное значение pH установить на уровне  $4,1 \div 4,5$ , то в процессе электролиза pH возрастет до  $6,0 \div 7,0$  и сопровождается осадкообразованием. К тому же, отпадает необходимость дополнительного подкисления раствора. В процессе эксперимента было установлено, что правильный выбор значения pH при подкислении, позволяет при достижении значения pH в пределах  $4,1 \div 4,5$  добиться содержания в растворе ионов никеля на уровне свежеприготовленного раствора. Таким образом, это может служить критерием окончания процесса! Предварительное подкисление раствора способствует также сохранению в растворе гипофосфит – ионов, более устойчивых в кислой сфере.

Важным обстоятельством был выбор материала катода, а также соотношение катодной и анодной плотности тока. На основании опытных данных было установлено, что соотношение площадей анода и катода 1:1 является оптимальным, а в качестве катода целесообразно применение никель. Использование никелевого катода позволяет использовать впоследствии осаждающийся на катоде никель путем смены полярности электродов.

Как было установлено, выход току электрохимической реакции растворения никелевых анодов достаточно стабилен (~60 %) в диапазоне плотностей тока от 2 до  $5 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$ . Однако, при плотности тока около  $1 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$  ( $1,0 \div 1,5 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$ ) он достигает свыше 90 %.

Падение выхода по току реакции растворения никеля при плотностях тока  $2 \div 5 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$  объясняется усилением реакции разряда ионов никеля на катоде, что снижает содержание вводимых ионов никеля за счет растворения анодов. В связи с этим обстоятельством, а также снижением содержания гипофосфат – ионов целесообразнее использовать плотности тока около  $1 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$ . Корректировка недостающего количества

гипофосфит – ионов осуществлялась двумя путями: с предварительным введением в подкисленный раствор до электролиза и после электролиза. Введение гипофосфита после электролиза приводило к интенсивному осадкообразованию с образованием различных труднорастворимых солей никеля.

В связи с этим, было принято решение о предварительном введении гипофосфита в подкисленный раствор. Это позволило достичь 5-6 циклов регенерации при скорости химического никелирования в регенерированном растворе на уровне около 80 % от свежеприготовленного раствора. После 5-6 регенерационных циклов скорость процесса химического никелирования резко падала. Несмотря на то, что использованный вариант регенерации достаточно удовлетворительный, был предпринят поиск увеличения числа регенерационных циклов.

Как уже отмечалось, введение гипофосфита натрия после электролиза дало отрицательный результат из-за интенсивного осадкообразования. Анализ причин этого явления привел к заключению, что образование осадка связано с повышением pH в зоне контакта гипофосфита натрия с раствором. Поскольку гипофосфит натрия обладает слабощелочными свойствами, то в зоне контакта за счет гидролиза pH существенно растет, что приводит к последующей гидратации и выпадению в осадок фосфитов и фосфатов никеля в гидратированном виде. Исходя из этого, был использован вариант, при котором раствор гипофосфита натрия готовился отдельно в небольшом объеме воды, подкисленной до pH около 2,0. Корректировка по гипофосфиту осуществлялась после введения ионов никеля электролизом. В этом случае никакого осадкообразования не наблюдалось, а pH раствор, ввиду малости вводимого объема корректирующего раствора (около 1 % от общего объема) практически не изменялся. Данный вариант регенерации позволил достичь 11-12 циклов регенерации при скорости никелирования в регенерированном растворе на уровне около 90 % от никелирования в свежеприготовленном растворе.

Были предприняты попытки выяснить причины падения кроющей способности раствора после 11-12 регенерационных циклов. Изменение потенциала никелевого анода и величины pH в процессе химического никелирования на разных циклах регенерации не дает никакого соответствия со скоростью протекания процесса. Эти изменения носят хаотический и незначительный характер.

Исходя из предположения, что ограничение циклов регенерационного процесса связано с накоплением в растворе фосфит и фосфат – ионов. Однако анализ этих компонентов в свежеприготовленном растворе и в растворах, прошедших многократную регенерацию показал, что содержание этих компонентов во всех растворах отличается незначительно.

Было предположено, что падение кроющей способности раствора связано с накоплением в растворе металлического никеля, находящегося в коллоидном состоянии и поэтому не определяемом анализом. Данное предположение требует экспериментальной проверки, которая не была сделана. Однако достижение 11-12 регенерационных циклов можно считать хорошим результатом для внедрения данного процесса в практику.

Гораздо более важным, с практической точки зрения, является определение качества покрытий в регенерированных растворах. В литературе такие данные фактически отсутствуют. В связи с этим были проведены испытания образцов на коррозионную стойкость и сцепление покрытия с металлом. Для химического никелирования использовались образцы из титана ОТЧ и нержавеющей стали Я1Т, обычно используемых при химникелировании. Коррозионные испытания образцов с покрытием из свежеприготовленного раствора и раствора, прошедшим 10-кратную регенерацию не показали какой-либо разницы. Все образцы выдержали коррозионные испытания.

Качество сцепления покрытия с металлом определялось по стандартной методике при помощи термоудара. С этой целью образцы нагревались до температуры 250 °С и выдерживались при этой температуре в течение 2,5 часов. Отслаивание покрытия не наблюдалось во всех случаях. Таким образом, это подтверждает возможность использования данного регенерационного процесса в производственной практике. Процесс регенерации достаточно прост в технологическом отношении. В качестве регенератора может быть использована емкость соответствующего объема, выполняемая из

неметаллических материалов, например винипласта или пропилена. Использование металлического корпуса недопустимо по ряду причин. Одной из наиболее важных является возможность осаждения металлического никеля или перевод его в коллоидное состояние. Регенератор, играющий роль электролизера снабжается никелевыми электродами, являющимися и анодами и катодами, устанавливаемыми как в обычной гальванической ванне. В качестве источника тока используется обычный выпрямитель. Желательно со стабилизацией по току. Гипофосфит натрия растворяется в отдельном объеме (около 1 % от общего объема раствора), подкисленного предварительно концентрированной соляной или серной кислотой (в зависимости от исходной соли никеля) до  $\text{pH}=2,0$ .

Применение данного метода регенерации обеспечивает хороший экономический и экологический эффект. При этом уменьшается количество стоков гальванохимического производства и связанного с этим расходов на их нейтрализацию.

### Список библиографических ссылок

1. Захватов Г.И. Регенерация растворов как метод создания замкнутых технологических циклов // Известия КГАСУ, 2011, № 2 (16). – С. 262-265.
2. Калинин Н.Н. Регенерация хромосодержащих травильных растворов // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии, 2010, № 191. – С. 207-212.
3. Захватов Г.И., Никитин Н.В. Регенерация растворов гальванического производства. XI Международная научная конференция «Экономика природопользования и природоохраны». Сб. статей – Пенза. 2010. – С. 42-44.
4. Чистякова Н.В. Технология регенерации и утилизации растворов химического никелирования, содержащих аминокислоту. Автореферат диссертации канд. техн. наук, 1996.
5. Шанина О.Г., Рябикина Т.В. Исследование влияния состава электролита с целью регенерации его свойств / Технические науки – от теории к практике, вып. 27-1. – М.: Изд-во «Машиностроение», 2013. – С. 8-12.
6. Зуева Т.В. Разработка технологии утилизации отработанных медно-аммиачных растворов травления. Автореферат дисс., 2014.
7. Кругликов С.С., Тураев Д.Ю., Гулина В.В. Изучение катодного и анодного процессов при электрохимической переработке медно-хлоридного травильного раствора // Гальванотехника и обработка поверхности, 2003, Т. 1, № 4.– С. 24-34.
8. Тураев Д.Ю., Кругликов С.С., Парфенов А.В. Изучение процесса регенерации травильного раствора на основе хлорида меди с помощью мембранного электролиза // Журнал прикладной химии, 2005, Т. 78, В. 5. – С. 1469-1474.

**Zakhvatov G.I.** – doctor of technical science, professor

E-mail: avtel@kgasu.r

**Kazan State University of Architecture and Engineering**

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

### The electrochemical regeneration of nikel – plated solutons

#### Resumne

The results of the investigation of electrochemical regeneration of chemical-plated solutions are described. It is noted, that methods of simple chemical regeneration of such solutions are not effective. In this case intensive sedimentation is used. The introduction of nickel ions by electrolysis with the help of nickel anodes disrobe form scolimentation too. To prevent it the addition of acid for value 4,1-4,4 pH was made. With the next introduction in the solution  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  5-6 regeneration cycles were reached.

Most advanced variant is to connect with dissociation  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  in the small quantity of water with a pH value about 2.0

That primary solution is entering in the base solution. Such method provides 11-12 regeneration cycles.

The nickel corer from regeneration solutions have such any corrosion properties as corer forming from new solutions and it have such adhesion too.

**Keywords:** the solutions of chemical – plated nickel, regeneration, electrochemical processes.

### Reference list

1. Zakhvatov G.I. The regeneration of solutions as method for creation exclusive technologic cycles // *Izvestia KGASU*, 2011, № 2 (16). – P. 262-265.
2. Kalinin H.H. The regeneration of chrome content poison solutions // *News of Saint Petersburg forest technical academy*, 2010, № 191. – P. 207-212.
3. Zakhvatov G.I. Nikitin N.V. Regeneration of solutions for Galvan chemistry using. XI international scientific conference «Economic of nature using and natured fence». Digest of articles. – Penza, 2010. – P. 42-44.
4. Chistiukova N.V. The regeneration and utilization technology of chemical – plated nickel solutions with content amin-acetic acid. Atoner of diss., 1996.
5. Shanina O.G., Riybikina T.V. The investigation of electrolyte influence with purpose of his properties regeneration // *Technical sciences – from theory to practice*, iss. 27-1. – M.: «Maschinostroenie», 2013. – P. 8-12.
6. Zueva T.V. The preparation of utilization technology for used copper-ammonium poison solutions. Autoref of diss., 2014.
7. Kruglikov S.S., Turaev D.Y., Gulina V.V. The studying of cathode and anode processes for attached to electrochemical utilization of copper chloride poison solution // *Galvanotekhnika i obrabotka poverhnosii*, 2003, V. 11, № 4. – P. 24-34.
8. Turaev D.Y., Kruglikov S.S., Parfenova A.V. The processes studying of the poison solution regeneration on tht base of copper chloride solution with a help membrane electrolysis // *Journal of Applied Chemistry*, 2005, V. 78, Ess. 9. – P. 1469-1474.