

ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ НИКЕЛЯ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ РАСТВОРОВ ХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ

Останин А.Н., Шемель И.Г.

Калужский филиал ФГБОУ ВПО "Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана" (248000 г. Калуга, ул. Баженова, д. 2), e-mail: fn2kf@mail.ru

В статье рассматривается технология утилизации отработанных растворов химического никелирования. Процесс является малоизученным, но перспективным для обеспечения защиты окружающей среды. Необходимость природоохранных технологий обусловлена высоким содержанием ионов никеля в отработанном растворе, оказывающим вредное воздействие на окружающую среду и организм человека. Описывается возможность извлечения металлического никеля и повторное использование его в технологическом процессе. Указаны экономические параметры процесса извлечения никеля, пути минимизации затрат и перспективы экономического роста.

Ключевые слова: химическое никелирование, очистка сточных вод, вторичное использование отходов, экономическая целесообразность

ENVIRONMENTAL AND ECONOMIC ASPECTS OF NICKEL EXTRACTION FROM SPENT ELECTROLESS NICKEL PLATING SOLUTIONS TECHNOLOGY

Ostanin A.N., Shemel I.G.

Kaluga Branch of Moscow State Technical University named after N.E. Bauman (248000 Kaluga, ul. Bazhenov, d. 2), e-mail: fn2kf@mail.ru

The article describes the technology of recycling of waste solutions of chemical Nickel-plating. The process is poorly known, but promising to protect the environment. The necessity of environmental technology due to the high content of Nickel ions in the waste solution, with harmful effects on the environment and the human body. Describes the possibility of extraction of metallic Nickel and reuse it in the process. Specified economic parameters of the process of extraction of Nickel, ways to minimize costs and prospects for economic growth.

Keywords: chemical plating, wastewater treatment, waste recycling, economic viability

Химическое никелирование – процесс химического нанесения слоя никеля. Выполняется как из кислых, так и щелочных растворов. Предназначен как для нанесения защитных, так и декоративных покрытий. Процесс химического никелирования вследствие своих отличительных особенностей - возможности нанесения равномерного покрытия на глубоко профилированные изделия и некоторых ценных свойств осадков никеля, получаемых в этих условиях, - находит широкое распространение в различных отраслях промышленности.

По мере накопления данных исследований в области химического восстановления металлов, выявления новых факторов, определяющих скорость течения реакции и так же развития методов корректирования и очистки раствора, технология ведения процесса никелирования непрерывно совершенствуется. В промышленной практике находят применение различные методы ведения процесса с использованием как различных по составу растворов, так и различных режимов работы. Варьирование методов работы является естественным следствием того, что процесс введен в практику недавно и по существу мало исследован. Возникающие при освоении процесса трудности преодолеваются предприятиями различными путями.

Разнообразие в технологии ведения процесса вызывается так же и различием предъявляемых к покрытию требований, общим масштабом производства, габаритами покрываемых изделий и теми возможностями, какими располагает то или иное предприятие в отношении химикатов для составления раствора, способа обогрева ванны, оборудования для циркуляции и очистки растворов, наличия квалифицированных кадров для обслуживания процесса и т.д.

Учитывая специфические особенности процесса химического никелирования и своеобразие свойств восстановленного никеля, можно назвать некоторые области техники, в которых использование этого вида покрытий оказывается целесообразным [1] :

- процесс химического никелирования целесообразно использовать в тех производствах, где имеется необходимость покрывать равномерным слоем никеля детали ложного рельефа.

- Учитывая высокую твердость покрытия, особенно после применения термической обработки, химическое никелирование может быть рекомендовано для покрытия поверхностей, подвергающихся износу. Сопротивление износу повышается, если применяется смазка трущихся поверхностей. В условиях сухого трения возможно выкрашивание покрытия.

- Химическое никелирование может быть использовано как средство для получения равномерного слоя в тех случаях, где требуется большая точность в отношении воспроизведения контура.

- Ввиду повышенной коррозионной стойкости, определяемой равномерностью толщины слоя химически восстановленного никеля, оказывается возможным заменить в некоторых случаях дорогостоящую нержавеющую сталь на более дешевую, подвергая ее никелированию этим способом.

- При нанесении покрытия химическим способом на ранее никелированную поверхность сцепление осадка оказывается очень хорошим. Учитывая эту особенность,

химическое никелирование можно использовать для исправления дефектов в никелевых покрытиях, которые могут проявиться при хранении или эксплуатации изделия. Этот метод является весьма ценным для доращивания излишне обточенных или равномерно изношенных деталей.

– Процесс химического никелирования может быть использован в случае необходимости покрытия больших поверхностей.

– Процесс химического никелирования может оказаться незаменимым при отсутствии электрооборудования, например в полевых условиях, или небольших мастерских

– Химически получаемый никель является хорошим подслоем для последующего нанесения эмалей.

Чаще всего процесс химического никелирования используется с целью повышения коррозионной стойкости покрытия, повышения поверхностной твердости изделия и износостойкости.

Среди деталей, покрываемых с антикоррозионными целями: внутренние поверхности компрессоров, насосов, а так же деталей различных очистительно-осушительных систем, трубчатую арматуру различных агрегатов, сосуды для бензина, цистерны для перевозки и баки для хранения различных химических веществ, сосуды реакционных смесей, внутренние поверхности трубопроводов, различного рода клапаны, винты, гайки и др.

Для деталей, никелируемых химическим путем с целью повышения износостойкости, изготавливаемых на предприятиях машиностроительной, приборостроительной и других отраслей промышленности - цилиндры гидравлических и другого вида насосов, поршневые кольца, шатуны, кривошипы, подпятник и подшипники, вращающиеся валы и др.

По мере накопления данных исследований в области химического восстановления металлов, выявления новых факторов, определяющих скорость течения реакции и так же развития методов корректирования и очистки раствора, технология ведения процесса никелирования непрерывно совершенствуется. В промышленной практике находят применение различные методы ведения процесса с использованием как различных по составу растворов, так и различных режимов работы. Варьирование методов работы является естественным следствием того, что процесс введен в практику недавно и по существу мало исследован. Возникающие при освоении процесса трудности преодолеваются предприятиями различными путями [2,3]. Разнообразие в технологии ведения процесса вызывается так же и различием предъявляемых к покрытию требований, общим масштабом производства, габаритами покрываемых изделий и теми возможностями, какими располагает то или иное предприятие в отношении химикатов для составления раствора, способа обогрева ванны, оборудования для циркуляции и очистки растворов, наличия

квалифицированных кадров для обслуживания процесса и т.д. [4-6] Учитывая специфические особенности процесса химического никелирования и своеобразие свойств восстановленного никеля, можно назвать некоторые области техники, в которых использование этого вида покрытий оказывается целесообразным: сложный рельеф, равномерность покрытия, требования высокой твердости покрытия, повторное покрытие и т.д. Среди деталей, покрываемых с антикоррозионными целями: внутренние поверхности компрессоров, насосов, а так же деталей различных очистительно-осушительных систем, трубчатую арматуру различных агрегатов, сосуды для бензина, цистерны для перевозки и баки для хранения различных химических веществ, сосуды реакционных смесей, внутренние поверхности трубопроводов,

В последнее время значение технологии химического никелирования сильно возросло из-за 3 факторов:

- 1) в силу высокой стойкости, твердости и беспористости его значение для нанесения покрытий на детали военного назначения, поскольку в условиях санкций поставлена задача перехода на производство собственных российских комплектующих;
- 2) может успешно применяться в качестве замены хромированию – процессу вредному, от которого стараются избавиться;
- 3) имеется возможность создания многослойных композитных материалов, с нанесением на пластмассы, а это в условиях развития современных технологий прорыв в будущее, этому вопросу уделяет огромное внимание губернатор Калужской области А.Д. Артамонов.

В процессе переработки большинства металлов огромные их количества поступают в окружающую среду в виде поллютантов и отходов производства. Тяжелые металлы относятся к стойким химическим загрязнителям кумулятивного действия со специфическими токсическими свойствами. Поступая в водную среду, они вступают во взаимодействие с другими компонентами среды, образуя сложные соединения (гидратированные ионы, оксигидраты, ионные пары, комплексные и хелатные неорганические и органические соединения). Поведение тяжелых металлов в реальных средах сложно и мало исследовано. При этом образуются такие системы, эффект воздействия которых носит синергетический характер, т.е. степень токсического воздействия на живые организмы значительно превышает сумму действий отдельных компонентов. Увеличение содержания загрязнителей вызывает озабоченность в научном мире и беспокойство жителей промышленных регионов во всем мире. Поступление тяжелых металлов в атмосферу, наземные и подземные источники, в почву должно быть минимизировано. Решение проблемы очистки сточных вод приобретает за последние годы первостепенное значение в

связи с ужесточением требований природоохранного законодательства и осознанием насущности данной проблемы.

При использовании технологии химического никелирования образуются отходы рабочего раствора с высоким содержанием ионов никеля. Никель концентрируется в тех органах и тканях, где происходят интенсивные обменные процессы, биосинтез гормонов, витаминов и других биологически активных соединений. Депонируется никель в поджелудочной и околощитовидной железах, гипофизе. Токсичность никеля зависит от пути поступления в организм и растворимости его соединений. Более растворимые в воде (сульфат и хлорид никеля) в 30 раз токсичнее, плохо растворимых (оксида и сульфита). Избыточное поступление в организм никеля может вызвать изменения в кроветворении, дистрофические изменения в печени и почках, нарушения со стороны сердечно-сосудистой, нервной и пищеварительной систем, углеводном и азотистом обменах, нарушения функции щитовидной железы и детородной функции, изъязвления роговицы кератиты, витилиго, онко- и мутагенез. При длительном воздействии хлоридом никеля наблюдаются атаксия (расстройство координации движений), нарушение дыхания, баланса кальция, магния, фосфора и йода. Высокий уровень никель в крови может быть также связан с артритом и контактными дерматозами.

Кроме того, никель является стратегическим полезным ископаемым. полноценное извлечение ионов тяжелых металлов из сточных вод, шламов и отработанных технологических растворов промышленных предприятий объясняется не только необходимостью защиты окружающей среды, но и ценностью самих металлов. Значительное истощение природных источников сырья, в частности черных и цветных металлов, для многих отраслей промышленности диктует необходимость полного использования всех видов промышленных отходов. При 4% увеличении уровня мирового потребления его запасы значительно истощаются, поэтому цена на никель на торгах Лондонской биржи металлов неуклонно растет. Использование отходов производства в качестве вторичного материального ресурса является первостепенной задачей.

Исходя из вышеперечисленного, повышение эффективности извлечения металлов из различных сред и соединений является одной из наиболее актуальных экологических проблем. Решение проблемы очистки сточных вод приобретает за последние годы первостепенное значение в связи с ужесточением требований природоохранного законодательства и осознанием насущности данной проблемы [7].

Источником загрязнения такого рода являются электролиты химического никелирования, переработка которых традиционными способами оказалась проблематичной. Присутствие в растворах прочных комплексных соединений никеля при избытке

комплексообразующих реагентов не допустимо для сброса на очистные сооружения предприятия и требует локальной переработки.

Кроме того, полноценное извлечение ионов тяжелых металлов из сточных вод, шламов и отработанных технологических растворов промышленных предприятий объясняется не только необходимостью защиты окружающей среды, но и ценностью самих металлов. Значительное истощение природных источников сырья, в частности черных и цветных металлов, для многих отраслей промышленности диктует необходимость полного использования всех видов промышленных отходов. Термин «наилучшие доступные технологии» (Best Available Techniques, BAT) появился в странах ЕС с принятием Директивы Совета Европы 96/61/ЕС о комплексном контроле и предотвращении загрязнений (IPPC). В соответствии с Директивой, наилучшие доступные технологии (НДТ) – самые эффективные на сегодняшний день производственные процессы и методы, позволяющие предотвратить или уменьшить негативное влияние человека на окружающую среду до допустимого уровня. Опыт европейских и других зарубежных стран показывает, что применение НДТ позволяет перейти на более экологически и экономически эффективные методы технического регулирования и нормирования загрязнения окружающей среды. Предлагаемая технология обеспечивает :

- высокую эффективность очистки сточных вод (99%);
- отсутствие вторичного загрязнения воды;
- возможность создания системы оборотного водоснабжения - до 90 % оборотной воды;
- возможность использования металлического никеля как вторичного материального

ресурса.

Металлический никель может быть использован для вторичной переработки в технологическом процессе химического никелирования. Перечисленные параметры определяют в целом эффективность предлагаемой технологии. Технология обладает совокупностью технологически доступных и выгодных в экономическом отношении особенностей, обеспечивающих элементы экологической безопасности и ресурсосбережения:

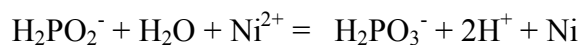
- простота технологического осуществления процесса;
- быстрота автокаталитического осаждения;
- отсутствие дорогостоящего оборудования и дополнительных затрат на

электроэнергию.

Одним из источников загрязнения такого рода являются электролиты химического никелирования, переработка которых традиционными способами оказалась проблематичной. Присутствие в растворах прочных комплексных соединений никеля при избытке

комплексообразующих реагентов недопустимо для сброса на очистные сооружения предприятия и требует локальной переработки.

При осаждения никеля восстановление его может происходить не только на поверхности металла, но и в объеме раствора в виде порошка:



Таким образом, одна и та же реакция служит как для выполнения технологического процесса, так и для технологии очистки СВ. Концентрации основного процесса составляют 30-50 г/л, в отработанных растворах она снижается до 8-10г/л. Схематичное описание процесса очистки СВ можно представить в виде следующих положений:

- в качестве затравки предполагается использовать отходы процесса хим. никелирования, которые находятся в следовых количествах в системе изначально либо вносить в отработанный раствор металлический никель (отходы);
- процесс протекает на границе раздела фаз, развивается с нарастающей скоростью;
- по механизму это автокаталитическая реакция;
- процесс протекает при температуре основного техпроцесса (85-90⁰С) при естественном охлаждении и выдержке раствора в течение примерно 10-11 часов;
- образующийся материал имеет одинаковый состав и обладает равномерной зернистой структурой.

Процесс химического никелирования приходится разрабатывать под конкретного заказчика. Процесс гибкий, а материалы (стали) для нанесения химического никелирования различаются по качеству и поверхностной обработке. Потому для заказчика подбираются как условия нанесения химического покрытия никеля, так и потом вносятся корректировки в технологию очистки стоков. Этим достигается минимизация затрат.

Для деталей, никелируемых химическим путем с целью повышения износостойкости, изготавливаемых на предприятиях машиностроительной, приборостроительной и других отраслей промышленности - цилиндры гидравлических и другого вида насосов, поршневые кольца, шатуны, кривошипы, подпятник и подшипники, вращающиеся валы и др. Большая часть перечисленных изделий является продукцией заводов г.Калуги и перспективы развития химического никелирования и наращивания мощностей практически не ограничены. Следовательно, предлагаемая технология востребована уже сегодня и имеет хорошие заделы на будущее. Аналогов используемой технологии (по оценкам научно-технических источников) нет. Исходя из расчетов экономической целесообразности можно приблизительно оценить эффективность предлагаемой технологии в расчете на 1 год при загрузке оборудования в 1 т 187000 рублей.

Экономическая эффективность также будет определяться разницей в экологических платежах за загрязнение окружающей среды по исходному варианту и по предлагаемой технологии (порядка 280 тыс руб / год). С учетом возрастающих потребностей на услуги химического никелирования объемы продукции будут возрастать, возможно прогнозировать 20% повышение объема основной продукции в год, следовательно, пропорционально будут возрастать и экономия на экологических платежах. Кроме того, использование металлического никеля как ресурсного потенциала позволит сэкономить на реагентах технологического никелирования (до 2000 руб на недельную загрузку). Таким образом, описанная технология экономически целесообразна и привлекательна, имеет реальные перспективы использования как для предприятий малого бизнеса, так и для крупных государственных компаний.

1. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство/Под редакцией В.Н.Кудрявцева.–М., «Глобус». – 2002.–343с.
2. Губин А.Ф., Гусев В.Ю., Чистякова Н.В. Регенерация, утилизация и обезвреживание технологических растворов // Материалы XV Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Минск, май 1993.– с.196-197.
3. Губин А.Ф., Гусев В.Ю., Чистякова Н.В. Экологические аспекты решения проблем утилизации электролитов химического никелирования // Науч.-техн.семинар, "Пути и средства повышения безопасности гальванических производств". Тез.докл. – Ярославль, 1994.– с. 43.
4. РФ Патент 2010012 Способ очистки сточных вод от никеля/ Бушковский А.Л.; Кармадонов Л.Н.;Бордунов В.В/Режим доступа:http://www.ntpo.com/patents_water/water_1/water_778.shtml (дата обращения 18.05.14)
5. РФ Патент 2066707 Способ утилизации никеля из отработанных растворов химического никелирования / Научно-исследовательский технологический институт автоматизации производства //Режим доступа: <http://www.freepatent.ru/patents/2066707> (дата обращения 03.09.14)
6. РФ Патент 2125105 Способ извлечения никеля из отработанных растворов гальванических производств/ Хазель М.Ю.; Лют Петер; Зародин Г.С. //Режим доступа: <http://waste.ua/eco/2009/wastewater/nickel.pdf> (дата обращения 08.07.14).
7. Федеральный закон от 24 июня 1998 г. N 89-ФЗ"Об отходах производства и потребления" URL: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_166431 (дата обращения 18.05.14)