

Р. Ф. Абзалов, А. Ф. Гафурова, Р. А. Юсупов,
В. Ф. Сопин

ОЦЕНКА ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА ОТРАБОТАННЫХ РАСТВОРОВ ТРАВЛЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЯ НИКЕЛЯ, С ЦЕЛЬЮ ИХ ПОСЛЕДУЮЩЕЙ УТИЛИЗАЦИИ

Ключевые слова: гидроксокомплексы никеля, аммиакатные комплексы никеля, отработанные растворы травления, управление качеством.

Методами РФА, ААС, гравиметрии, термо-гравиметрии, дифференциально-сканирующей калориметрии, масс-спектропии, титриметрии, спектрофотометрии, фотоколориметрии, рентгеноструктурного анализа изучена растворимость $Ni(II)$ в системах $Ni(II)-NaOH-H_2O$, $Ni(II)-NH_3-H_2O$ и $Ni(II)-NaOH-NH_3-H_2O$. Определены остаточные концентрации $Ni(II)$ в модельных растворах, создана симуляционная модель систем $Ni(II)-NaOH-H_2O$, $Ni(II)-NH_3-H_2O$ и $Ni(II)-NaOH-NH_3-H_2O$, и оценены условные показатели качества отработанных растворов травления. Выявлен состав осадков, теоретически оценена возможность существования отдельных форм комплексов никеля в растворе в зависимости от pH раствора. Проведена корреляция между концентрациями различных форм комплексов никеля и концентрациями гидроксид-ионов и аммиака при комнатных температурах. Рассчитаны константы равновесий координационных соединений никеля.

Keywords: hydroxide complexes of nickel, ammoniac complexes of nickel, spent solutions of the etching, quality management.

Methods X-ray-fluorescence analysis, AAS, gravimetries, the thermo-gravimetry which are differential-scanning calorimetries, titrimetries, spectrophotometries, photocolorimetries, X-ray crystal analysis study solubility $Ni(II)$ in systems $Ni(II)-NaOH-H_2O$, $Ni(II)-NH_3-H_2O$ and $Ni(II)-NaOH-NH_3-H_2O$. Residual concentration $Ni(II)$ in modelling solutions are defined, is created simulation model of systems $Ni(II)-NaOH-H_2O$, $Ni(II)-NH_3-H_2O$ and $Ni(II)-NaOH-NH_3-H_2O$ and conditional quality performance of the spent solutions of the etching are valuing. The composition of sediments is exploring, possibility of existence of separate forms of complexes of nickel in a solution depending on pH a solution is theoretically estimated. Correlation between concentration of various forms of nickel complexes and concentration of hydroxide ions and ammonia is carried out at room temperatures. Constants of equilibrium of nickel coordination compound are calculated.

Состояние окружающей среды, наряду с развитием социальной инфраструктуры, жилищными условиями, условиями труда являются основными составляющими понятия «условия жизни», и переоценить их влияние на интегральную характеристику качества жизни практически невозможно. Сохранение природы и улучшение состояния окружающей среды определяются в качестве приоритетных направлений деятельности государства и общества.

Так в металлургической промышленности широко используются процессы обработки поверхностей изделий из металлов и их сплавов. К ним относятся обезжиривание, полирование, травление. В результате образуется большое количество отработанных растворов и промывных вод. Их состав разнообразен. После травления металлов кислотными растворами образуются растворы, содержащие кислоты, металлы и их соединения [1]. Зачастую эти сточные воды попадают в природные водоемы без предварительной обработки, оказывая губительное влияние на биоту и нанося большой ущерб окружающей среде, включая человека. Более того, в сбрасываемых сточных водах, как правило, смешанных, содержится большое количество ценных металлов в виде оксидов, гидроксидов, солей и других соединений. Их утилизация на очистных реagentных сооружениях предприятий с учетом современных требований не всегда представляется возможной и требует больших экономических затрат [2]. Наиболее эффективным подходом к решению данной проблемы является внедрение локальных малоотходных химических технологий, предусматривающих поэтапное извлечение ценных металлокомпонентов,

их возврат в технологический цикл, вторичное использование очищенной промывной воды, а также получение товарных форм утилизируемых материалов [3-5]. Эффективное внедрение и дальнейшее использование таких технологий требуют знания о сложных химических равновесных процессах, механизмах их протекания и участвующих в них координационных соединениях, получении новых сведений о значениях констант равновесий.

В работе была исследована растворимость гидроксокомплексов никеля (II). В качестве реактивов использовались растворимая соль никеля $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ «х.ч.», гидроксид натрия «х.ч.», аммиак «ос.ч.», вода – бидистиллят. Равновесные системы готовили путём медленного (по каплям) введения растворов $NaOH$ или аммиака, или их совместных комбинаций в исходный, предварительно разбавленный раствор соли никеля. Полученные смеси перемешивали и термостатировали в течение 4 часов в циркуляционном термостате U-15C для установления равновесия. Температура растворов поддерживалась с точностью $\pm 0.1^\circ C$. Образовавшиеся в процессе установления равновесия осадки отделялись на центрифуге K23 (Janetszki) в течение 5 минут при частоте вращения 5000 об./сек., тщательно промывались бидистиллатом и высушивались до постоянства значения массы при комнатной температуре. Для полной коагуляции золя сильнощелочные и вязкие растворы дополнительно выдерживались не менее 1 суток при комнатной температуре. Наличие золя в растворах определяли по проявлению эффекта Тиндаля. Концентрация никеля (II) в растворах и в осадках анализировалась методами

рентгеновской флуоресценции, фотоколориметрии и комплексонометрии. Концентрация натрия в осадках определялась методом пламенной фотометрии. Содержание хлора в осадках регистрировали методом рентгеновской флуоресценции и масс-спектро스코пии. Термохимический анализ осадков осуществлялся посредством термоанализатора STA 449 C Jupiter (Netzsch, Германия), сопряженным с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 C Aeolos (Netzsch, Германия) Приволжского федерального университета кафедры физической химии. Измерения значений pH растворов при pH = 0 ÷ 14 проводили на приборе pH-410 с комбинированным электродом (ЭСК-10601/7).

Для описания и моделирования равновесных систем $\text{Ni(II)}-\text{NaOH}-\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni(II)}-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni(II)}-\text{NaOH}-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ предполагалось использовать сведения о составе координационных соединений взятые из литературных источников, а также константы равновесий координационных соединений никеля. Несмотря на то, что гидроксо- и аммиакатные комплексы Ni(II) детально изучены еще во второй половине 20 столетия в таких работах как [7,8], информация по ряду констант равновесий, которые учитываются при составлении уравнений материального баланса, отсутствует. В этой связи, в настоящей работе были исследованы вышеуказанные равновесия методом остаточных концентраций [85] для последующего расчета констант равновесий гидроксо- и аммиакатных комплексов никеля. На рис.1 представлены кривые остаточных концентраций и растворимости гидроксо- и аммиакатных комплексов Ni(II) в системах $\text{Ni(II)}-\text{NaOH}-\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni(II)}-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni(II)}-\text{NaOH}-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ в широкой области pH.

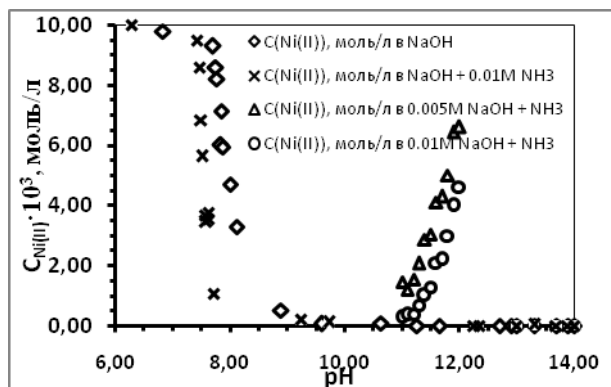


Рис. 1 - Кривые остаточных концентраций и растворимости гидроксо- и аммиакатных комплексов Ni(II) в системах $\text{Ni(II)}-\text{NaOH}-\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni(II)}-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni(II)}-\text{NaOH}-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ в широкой области pH

В интервале pH = 5.00 ÷ 8.00 доминирующей полимерной формой в растворе является $[\text{Ni}_2(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]^+$. Полученные результаты термогравиметрического анализа осадков (рис.2) позволяют судить о том, что выделяющийся в области pH = 7.76 осадок гидроксида никеля(II) по составу соответствует формуле $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, а предшествующие ему в растворе формы соединений

$[\text{Ni}_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^+$ и $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В температурном интервале от 31.3 до 211.0°C потеря массы H_2O составляет 10.38%, а при температурах от 211.0 до 1000.0°C – 16.45% и 3.65%. Форма пиков ДСК в температурном диапазоне от 31.3 до 153.6°C свидетельствует о наличии в осадке гигроскопичной воды – $0.5\text{H}_2\text{O}$; в диапазоне до 300.1°C – одной кристаллогидратной молекулы воды. Потеря массы до 1000°C соответствует удалению гидроксида иона в виде H_2O .

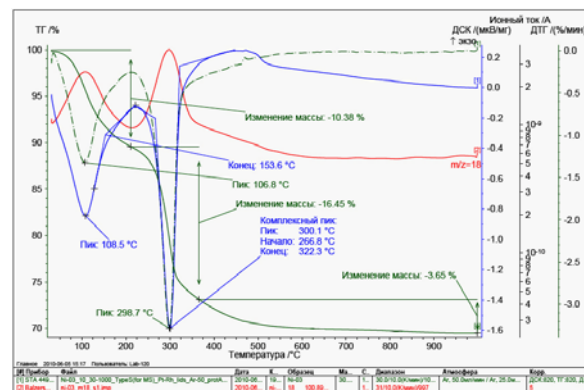


Рис. 2 – Дериватограмма осадка Ni(II) , выделенного при pH=7.76

Для $\text{Ni}(\text{OH})_2$ величина pH начала осаждения (~7.5) возрастает с уменьшением концентрации раствора соли металла [8], при этом выпадает $\text{Ni}(\text{OH})_2$ без примеси основных солей. Это утверждение подтверждается и результатами анализа состава осадков. Осадок, выделенный при pH = 8.13 по своему химическому составу идентичен осадку $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, полученному при pH = 7.76. В крайне щелочной области наблюдается незначительное растворение $\text{Ni}(\text{OH})_2$ с образованием гидроксокомплексов базисного ряда $[\text{Ni}(\text{OH})_3]^-$ и $[\text{Ni}(\text{OH})_4]^{2-}$. Так осадки, выделенные при pH = 1.65 и 13.70, в своих сферах имеют по две с половиной молекулы воды – $2.5\text{H}_2\text{O}$.

Показано [8], что недостаток и избыток осадителя (по 14.4% против стехиометрического количества) влияют на растворимость в аммиаке гидроксида никеля, полученной из 1н. NiSO_4 и NaOH . Растворимость падает в ряду недостаток → норма → избыток NH_4OH и закономерно растет во всех случаях с повышением концентрации аммиака (применяли 0.6-3н. растворы). Нами было установлено, что при исходной концентрации Ni(II) в растворе 0.01M и 0.005M аммиака в области pH от 7 до 8 доминирующими формами в растворе являются $\text{Ni}(\text{NH}_3)\text{OH}^+$ и $\text{Ni}(\text{OH})^+$. Последующее увеличение концентрации аммиака в равновесном растворе приводит к полному растворению $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и образованию аммиакатных комплексов Ni(II) .

С учетом вышеизложенного, на основе уравнений материального баланса, представленных в настоящей работе равновесий, была создана симуляционная модель и оценены условные показатели качества растворов, к которым можно отнести химический состав координационных соединений и их константы равновесий. Фрагмент симуляционной

модели с доминирующими в растворе координационными соединениями никеля представлен на рис.3. Результаты расчетов констант равновесий приведены табл. 1.

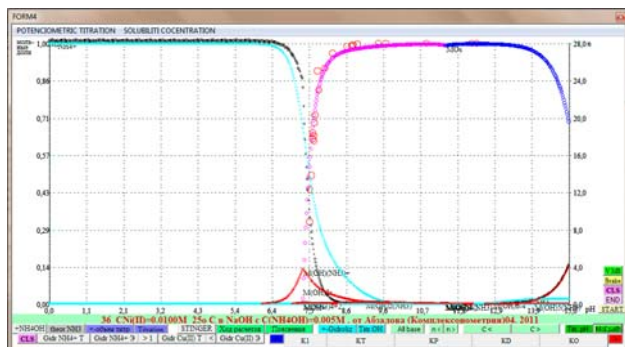


Рис. 3 – Фрагмент симуляционной модели с доминирующими в растворе координационными соединениями никеля

Таблица 1 – Координационные соединения и соответствующие им константы в системах $\text{Ni(II)}-\text{NaOH}-\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni(II)}-\text{NaOH}-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni(II)}-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$

Соединения	Обозначение константы	Выражение константы	$\lg K$
Ni_2L	K_{PB0XB1}	$[\text{Ni}_2\text{L}]/[\text{NiL}]\cdot[\text{Ni}]$	0.6
	K_{PB0XB1S}	$[\text{Ni}_2\text{LAN}_2]\cdot[\text{An}]$	-9.6
NiL	K_1	$[\text{NiL}]/([\text{Ni}]\cdot[\text{L}])$	4.14
Ni_2L_2	K_{P2B0XB1}	$[\text{Ni}_2\text{L}_2]/([\text{Ni}_2\text{L}]\cdot[\text{L}])$	0.5
	K_{P2B0XB1S}	$[\text{Ni}_2\text{L}_2\text{An}]\cdot[\text{An}]$	-7.5
Ni_2L_3	K_{PB1X3B2}	$[\text{Ni}_2\text{L}_3]/([\text{Ni}_2\text{L}_2]\cdot[\text{L}])$	6.1
	K_{PB1XB1S}	$[\text{Ni}_2\text{L}_3]\cdot[\text{An}]$	-8
NiL_2	K_2	$[\text{NiL}_2]/([\text{NiL}]\cdot[\text{L}])$	5.3
	$K_{2\text{S}}$	$[\text{NiL}_2]$	-6.0
	K_{S}	$[\text{Ni}]\cdot[\text{L}]^2$	-14.8
NiL_3	K_3	$[\text{NiL}_3]/([\text{NiL}_2]\cdot[\text{L}])$	3.1
NiL_4	K_4	$[\text{NiL}_4]/([\text{NiL}_3]\cdot[\text{L}])$	2.9
NiT_3	K_{TB0X3T}	$[\text{NiT}_3]/([\text{NiT}_2]\cdot[\text{T}])$	6.5
NiT_4	K_{TB0X4T}	$[\text{NiT}_4]/([\text{NiT}_3]\cdot[\text{T}])$	7.8
NiL_2T_2	K_{TB2X2T}	$[\text{NiL}_2\text{T}_2]/([\text{NiL}_2\text{T}]\cdot[\text{T}])$	-6
NiL_2T_4	K_{TB2X4T}	$[\text{NiL}_2\text{T}_4]/([\text{NiL}_2\text{T}_3]\cdot[\text{T}])$	-3
NiL_2T	K_{TB3XT}	$[\text{NiL}_2\text{T}]/([\text{NiL}_2]\cdot[\text{T}])$	6.9
NiL_4T	K_{TB4XT}	$[\text{NiL}_4\text{T}]/([\text{NiL}_4]\cdot[\text{T}])$	5.8
NiL_5T	K_{TB5XT}	$[\text{NiL}_5\text{T}]/([\text{NiL}_5]\cdot[\text{T}])$	4.5

Литература

- Добровольский, И.П. Перспективные направления переработки солянокислых отработанных травильных растворов с получением бишофита, пигментов и коагулянтов / И.П. Добровольский, А.Б. Селихов / Вестник Челябинского государственного университета. – 2008. – № 17. – С. 28-31.
- Зорькина, О.В. Утилизация отработанного раствора травления печатных плат электрохимическим методом / О.В. Зорькина / Известия ПГПУ им. В.Г. Белинского. – 2011. – № 25. – С. 697-699
- Кругликов, С.С. Регенерация раствора травления меди в производстве печатных плат методом мембранного электролиза / С.С. Кругликов, Д.Ю. Тураев, А.М. Бузикова // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2009. – Т. XVII, – № 1, – С. 59-65.
- Пашаян, А.А. Новые решения и эколого-экономические подходы при утилизации растворов медного травления / А.А. Пашаян, О.С. Щетинская, Н.Н. Роева // Экология и промышленность России. – 2007. – № 10. – С. 36-38
- Пестриков, С.В. Щелочной метод утилизации отработанных медно-аммиачных растворов травления печатных плат / С. В. Пестриков, А. И. Зельдова, И. С. Хамидулина, Н. Н. Красногорская // Безопасность жизнедеятельности. – 2007. – № 9. – С. 28-32
- Ларин, В.И. Истощение травильных растворов хлорида железа(III) при растворении альфа-латуни. / В.И. Ларин, Л.М. Егорова, В.В. Даценко, Э.Б. Хоботова, О.И. Юрченко / Гальванотехника и обработка поверхности. – 2010. – Т. XVIII. – № 4. – С. 44-48
- Пешкова, В.М. Аналитическая химия никеля. Справочник. / В.М. Пешкова, В.М. Савостина. – М.: Наука, 1966, с. 115
- Чалый, В.П. Гидроокиси металлов: Закономерности образования, состав, структура и свойства. / В.П. Чалый – «Науковадумка»: Киев. – 1972. – 152с.
- Береснев, Э.Н. Метод остаточных концентраций / Э.Н. Береснев. – М.: Наука, 1992. – 340 с.

© Р. Ф. Абзалов – канд. хим. наук, доц. каф. аналитической химии, сертификации и менеджмента качества КНИТУ, redelis@yandex.ru; А. Ф. Гафурова – магистрант КНИТУ; Р. А. Юсупов – д-р хим. наук, проф. каф. аналитической химии, сертификации и менеджмента качества КНИТУ; В. Ф. Сопинд – р хим. наук, проф., зав. каф. аналитической химии, сертификации и менеджмента качества КГТУ.