

ЗНИЖЕННЯ ВІНОСУ ІОНІВ ЦИНКУ І НІКЕЛЮ ПРОМИВНИМИ ВОДАМИ ГАЛЬВАНІЧНИХ ЛІНІЙ З УТИЛІЗАЦІЄЮ У ВИГЛЯДІ ДОДАТКОВИХ ШАРІВ ПОКРИТТІВ

Майзеліс А.О.

Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»
вул. Кирпичова, 2, 61002, м. Харків
a.maizelis@gmail.com

Представлено результати дослідження умов зниження вносу іонів цинку і нікелю промивними водами гальванічних ліній цинкування і електроосадження мультишарових $(\text{Zn-Ni})_1/(\text{Zn-Ni})_2$ покриттів з утилізацією металів у тих же лініях. Показано, що використання додаткової гальванічної ванни з розведеним за іонами металів електролітом дає змогу залежно від складу електроліту цинкування у 3–10 разів знизити внос іонів металів у систему промивних вод лінії. Завдяки використанню комплексного гліцинатно-аміакатного розчину в цій ванні на оцинкованій поверхні осаджується якісний додатковий шар сплаву, який захищає її від корозії. Це дає змогу не використовувати для такого захисту хроматну пасивацію цинкових покриттів у розчині, що містить токсичні сполуки Cr(VI) . В гальванічній лінії електроосадження мультишарового покриття, у якому періодично чергуються тонкі шари сплавів Zn-Ni різного складу, запропоновано утилізувати метали у вигляді підшару сплаву Zn-Ni , що збагачений за цинком для розширення сфери використання покриттів. Такий підшар осаджують у додатковій ванні з розведеним пірофосфатно-цитратним розчином, завдяки чому на порядок зменшується внос іонів металів у промивні води лінії. У схемі запропоновано також повернення основного ліганду (пірофосфату) електроліту, який виноситься деталями під час промивання в робочу ванну. Результати дослідження можуть бути використані в гальванічних ділянках і цехах, в яких здійснюється електроосадження цинку з будь-яких електролітів, для позбавлення операції хроматної пасивації у розчинах, що містять сполуки Cr(VI) , а також на тих підприємствах, де є потреба в захисті сталевих поверхні на рівні кадмієвих покриттів без використання токсичних іонів кадмію, завдяки високій корозійній стійкості мультишарових $(\text{Zn-Ni})_1/(\text{Zn-Ni})_2$ покриттів. *Ключові слова:* сплав цинк-нікель, промивні води, комплексні електроліти, утилізація металів, внос електроліту.

Reduction of zinc and nickel ion loss by rinsing waters of galvanic lines with their utilization in the form of additional coating layers. Maizelis A.

The results of the study of the conditions for reducing the loss of zinc and nickel ions by the rinsing waters of galvanic lines of zinc coating deposition and electrodeposition of $(\text{Zn-Ni})_1/(\text{Zn-Ni})_2$ multilayer coatings with metal utilization in the same lines are presented. It is shown that the use of an additional galvanic bath with low-concentrated electrolyte, depending on the composition of the electrolyte for zinc electrodeposition, can reduce the loss of metal ions into the rinsing water system of the line by 3-10 times. Due to the use of a complex glycinate-ammonia solution in this bath, a high-quality additional alloy layer is deposited on the surface of zinc coating, which protects it from corrosion. This avoids the use of chromatic passivation of zinc coatings in solution that produces toxic Cr(VI) compounds for such protection. In the galvanic line of the electrodeposition of multilayer coating consisting of periodically alternate thin layers of Zn-Ni alloys of different composition, it is proposed to utilize metals in the form of a Zn-Ni alloy sublayer enriched with zinc to expand the scope of the coatings. This sublayer is deposited in an additional low-concentrated bath with pyrophosphate-citrate solution, leading to the reduce in metal ions loss into the rinsing waters of line by an order. The scheme also proposes the return of the main ligand (pyrophosphate) of the electrolyte, which is carried out by washing the parts, into the working bath. The results of the study can be used in galvanic lines and workshops in which zinc is deposited from any electrolyte to get rid of the operation of chromatic passivation in solutions containing Cr(VI) compounds, as well as in those enterprises where steel protection is required at the level of cadmium coatings without the use of toxic cadmium ions due to the high corrosion resistance of $(\text{Zn-Ni})_1/(\text{Zn-Ni})_2$ multilayer coatings. *Key words:* zinc-nickel alloy, rinsing water, complex electrolytes, metal utilization, electrolyte loss.

Постановка проблеми. Гальванічні покриття – один із найдешевших і найпростіших способів модифікації поверхні з метою надання їй покращених фізико-хімічних і механічних властивостей. Водночас у лініях гальванічного нанесення покриттів генерується досить велика кількість стоків, що містить іони металів, оскільки в системи промивання з деталями виноситься концентрований електроліт.

Цинкові покриття захищають сталеві вироби від корозії завдяки своєму більш негативному потенціалу

в багатьох середовищах. Тому покриття є анодним щодо сталевих деталей і захищає їх завдяки своєму розчиненню. Для зниження швидкості корозії цинкових покриттів їх пасивують. Найбільш широко поширене в промисловості хроматування, в процесі якого використовуються токсичні сполуки Cr(VI) , від яких необхідно знешкоджувати не тільки промивні води, але й концентровані відпрацьовані розчини.

Покриття сплавом Zn-Ni мають антикорозійні властивості, що відрізняються як від цинкових

покриттів, які захищають сталеві деталі анодно, так і від нікелевих, які є більш корозійно стійкими, ніж цинкові [1; 2]. Корозійна стійкість покриттів сплавом цинк-нікель близька до кадмієвих, що дає змогу під час заміни ними кадмієвих покриттів прибрати зі стоків гальванічних цехів токсичні іони Cd^{2+} . У свою чергу, корозійна стійкість покриттів сплавом Zn-Ni залежить від елементного та фазового їхнього складу, а також від структури. Склад і структура покриття визначаються умовами їх електроосадження, передусім типом електроліту та параметрами електролізу під час його використання. Найбільш високу корозійну стійкість мають мультишарові покриття, що складаються з тонких шарів сплавів Zn-Ni, що чергуються.

Однак і після заміни операцій із використанням токсичних сполук Cr (VI) і Cd (II) залишається необхідність у знешкодженні стічних вод гальванічних ліній як цинкування, так і електроосадження сплаву цинк-нікель. Наприклад, підвищення концентрації іонів нікелю у водоймах спочатку призводить до загибелі водоростей, а за подальшого підвищення концентрації – навіть до загибелі риб. Підвищення концентрації іонів нікелю у ґрунті призводить до затримки росту культурних рослин. Вплив на людину у малих концентраціях полягає в прояві алергічних реакцій, дерматиту, у великих концентраціях – у порушенні обміну речовин, порушенні функції нирок. Є дані про онкологічну небезпеку іонів нікелю.

Тому підприємства мають станції нейтралізації сумарних стічних вод цеху, вартість обслуговування яких є суттєвим складником у сумарній вартості нанесення покриття. Отже, зниження навантаження на ці системи очищення є достатнім економічним стимулом для впровадження нових технологій.

Частково окупити витрати на знешкодження дають змогу локальні схеми вилучення іонів металів із промивних вод окремих гальванічних ліній. Електролітично вилучають метали, зокрема цинк, як за допомогою виносних електролізерів, так і за допомогою електродних блоків, що завантажують у першу непроточну ванну промивання [3]. Недоліком цих способів є те, що осад цинку не є готовою продукцією через його грубу структуру і забрудненість домішками, що співосаджуються (темне покриття), наслідком чого є необхідність турбот щодо утилізації цинку, який вилучається. Окупити витрати на вилучення металів можливо тільки за їх утилізації безпосередньо в гальванічній лінії у вигляді додаткових шарів металів, які осаджують у додатковій ванні з розведених (для зниження виносу металів) електролітів. Приклад такого нового підходу до вилучення металів у гальванічних лініях запропоновано, наприклад, в [4]. Утилізація металів, що вилучаються, можлива під час виконання як мінімум двох основних умов – стабілізації матеріальних потоків системи промивних ванн і отримання якіс-

них шарів металів із розведених електролітів. Перша умова забезпечується електролізом у розведеному електроліті з підтриманням постійної концентрації іонів металів і дозованою подачею води в протитічну схему промивання. Друга умова, що не виконана в розведених електролітах на основі простих солей металів, забезпечується використанням комплексних сполук металів, з яких вони розряджаються з більш високими утрудненнями у вигляді компактних дрібнокристалічних опадів.

Мета дослідження – розроблення технологічних схем зниження виносу іонів цинку і нікелю з промивними водами гальванічних ліній шляхом електроосадження додаткових шарів металів із розведених комплексних електролітів.

Виклад основного матеріалу. *Методика досліджень.* Кінетику контактного обміну в системі «цинкове покриття – додатковий шар сплаву» досліджували за допомогою методу Донченко-Антропова [5], що вдосконалений у [6; 7]. Хронопотенціограми і поляризаційні залежності для цього отримували за допомогою потенціостата-гальваностата MTech PGP-550M (<http://chem.lnu.edu.ua/mtech/mtech.htm>) у триелектродній комірці. Робочі електроди – сталь Ст. 3, цинк, платина з покриттям сплавом цинк-нікель, сталь із двошаровими покриттями «цинк – сплав Zn-Ni»; допоміжний електрод – платиновий; електрод порівняння – хлорид-срібний, з'єднаний із робочим електролітом за допомогою сольового містка. Значення pH електролітів контролювали pH-метром СТ-6020А.

Корозійну стійкість покриттів визначали поляризаційним методом у 3 %-му розчині хлориду натрію.

Зменшення виносу іонів цинку і нікелю шляхом утилізації у вигляді додаткового шару сплаву Zn-Ni поверх цинкового покриття. Схему гальванічної лінії цинкування з локальним вилученням іонів металів у вигляді додаткового шару покриття представлено на рис. 1. Лінія включає ванну ВЦ для електроосадження основного шару цинкового покриття та систему промивних ванн. Першу, непроточну, ванну ВДШ цієї системи використовують у процесі промивання для електроосадження додаткового шару цинк-нікелевого покриття, яке є більш корозійно стійким, ніж цинкове покриття. В системі промивних ванн протиточної промивки фінішне промивання проводять в останній ванні промивання ВП з дозованим підживленням чистою водою, а стік забрудненої води – у проточній ванні промивки ВП-С.

З метою з'ясування можливості осадження плівок сплавом Zn-Ni на поверхню більш негативного цинку оцінювали наявність контактної витіснення в системі «цинк – електроліт ванни для електроосадження додаткового шару покриття», що містить іони більш позитивного нікелю. Швидкість контактної обміну в ділянці потенціалів реального контактної обміну в цій системі (від $-1,04$ В до $-1,15$ В) не перевищує величину $0,2$ мА/см². При цьому на поверхні

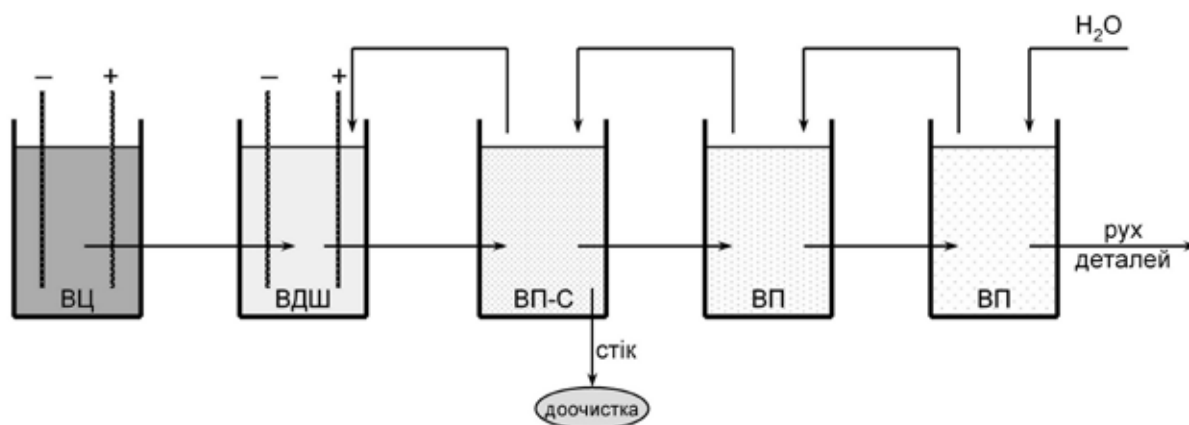


Рис. 1. Схема гальванічної лінії цинкування з вилученням металів, які виносяться у ванни промивання, у вигляді додаткового шару покриття: ВЦ – ванна цинкування; ВДШ – ванна для електроосадження додаткового шару покриття; ВП-С – проточна ванна промивання; ВП – ванна промивання

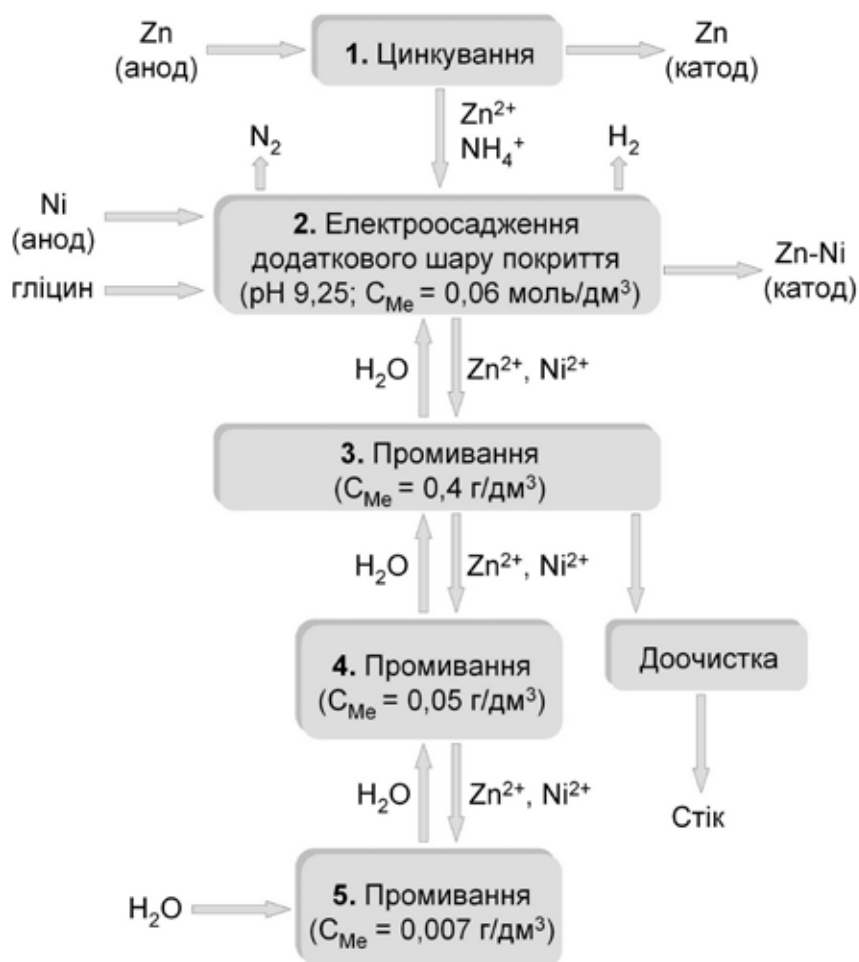


Рис. 2. Технологічні операції в гальванічній лінії цинкування з вилученням металів, які виносяться у ванни промивання, у вигляді додаткового шару покриття

цинку осаджується компактна, добре зчеплена з оцинкованою поверхнею плівка сплаву.

Матеріальний баланс електроліту у ванни цинкування складається з надходження іонів цинку в процесі розчинення цинкового аноду, їх вида-

лення в процесі відновлення на катоді та виносу кожним квадратним метром поверхні деталей 0,2–0,4 дм³ концентрованого електроліту, що містить, наприклад, іони цинку і амонію, в систему промивних ванн (рис. 2, операція 1).

Для електроосадження додаткового шару покриття на поверхні (операція 2) оцинкованих деталей використовують першу, непроточну, ванну ВДШ (рис. 1) в системі промивних ванн гальванічної лінії, у якій накопичилося 1–1,5 г/дм³ іонів цинку, що винесений деталями в процесі промивання з хлораміакатної ванни цинкування ВЦ. У разі кислого електроліту цинкування в цю ванну додатково вводять 3 г/дм³ аміаку, у разі лужного електроліту вводять солі амонію в кількості, що містить 3 г/дм³ аміаку. Додають 2–2,5 г/дм³ іонів нікелю і 28–32 г/дм³ гліцину. Доводять рН розчину до величини 9–9,5. З такого розведеного за іонами металів електроліту, що містить їхні комплексні сполуки з аміаком і гліцином, на деталі, які промивають, осаджують дрібнокристалічні блискучі плівки сплаву. Для постійного поповнення електроліту іонами нікелю використовують нікелеві аноди в напівпасивному стані, в якому вони розчиняються з обмеженою парціальною швидкістю, за відношення площі поверхні до площі поверхні деталей 1:(3–7). Можливий і більш дешевий варіант поповнення вмісту іонів нікелю – шляхом осаду гідроксиду нікелю, що утворюється під час локальної нейтралізації промивних вод лінії нікелювання. У пасивному стані нікелевий анод використовують як нерозчинний – для окислення надлишку аміаку в електроліті до газоподібного азоту і водню. Час осадження додаткового шару покриття – цинк-нікелевої плівки – залежно від складу електроліту і питомого виносу його деталями за катодної густини струму 20–40 А/м² і накладення перемішування становить 15–40 хвилин.

Після електроосадження плівки сплаву деталі промивають послідовно в останніх ваннах системи промивних ванн (операції 3–5), в яких сумарна концентрація іонів металів поступово зменшується з 0,4 г/дм³ до 0,007 г/дм³. Стічну воду, яка утворилася у ванні ВП-С, в якій здійснюється операція 3, залежно від умов на підприємстві, можливо оброблювати локально до досягнення граничнодопустимих концентрацій усіх компонентів електроліту, а можливо направляти на станцію очистки сумарного стоку гальванічного цеху.

Потенціали корозії сталевих зразків із покриттями цинком і додатковим сплавом цинк-нікель свідчать про наявність процесу розчинення цинкового покриття крізь пори покриття сплавом. Проте вже за досить тонких шарів сплаву (0,2–0,6 мкм) спостерігається істотне гальмування цього процесу.

Корозійні діаграми ілюструють істотне зниження струму корозії зразків, цинковий шар яких захищений більш товстим покриттям.

Отже, запропонована технологічна схема [8] дає змогу зменшити винос іонів металів у стік промивних вод гальванічної лінії залежно від складу електроліту цинкування у 3–10 разів (шляхом зменшення концентрації іонів металів у ванні електроосадження додаткового шару, з якої в цій схемі виносяться спо-

луки в промивні води порівняно з ванною цинкування) та утилізувати метали у вигляді додаткового шару цинк-нікелевого сплаву на цинковому покритті, що значно підвищує корозійну стійкість поверхні (потенціал корозії є більш позитивним, швидкість корозії зменшується у 1,8–2,2 рази) і, відповідно, збільшує термін експлуатації виробів із таким двошаровим покриттям.

Зменшення виносу іонів цинку і нікелю шляхом утилізації у вигляді підшару сплаву Zn-Ni до мультишарового (Zn-Ni)₁/(Zn-Ni)₂ покриття. На рис. 3 представлено схему гальванічної лінії для електроосадження мультишарового покриття (Zn-Ni)₁/(Zn-Ni)₂. Мультишарове покриття осаджують із пірофосфатно-цитратного електроліту у ванні ВЦН. Покриття послідовно, як і у схемі рис. 1, промивають у системі промивних ванн ВДШ, ВП-С і ВП. Однак, на відміну від схеми рис. 1, на деталі осаджують у ванні ВДШ додатковий шар сплаву Zn-Ni не після, а до основного покриття. Для регенерації сполук пірофосфату в схемі додатково передбачено періодичне (у ванні ВДШ) і постійне (у ванні ВП-С) фільтрування розчинів.

Завдяки періодичному вилученню з розчину ванни ВДШ іонів пірофосфату його склад значно відрізняється від складу основного електроліту відношенням концентрації лігандів, пірофосфату і цитрату до концентрації іонів металів, тому для електроосадження додаткового шару сплаву він має й інше значення рН (рН 10,0 – див. операцію 1 на рис. 4). Для вилучення в цій схемі, крім іонів металів, ще й іншого цінного компоненту електроліту для осадження мультишарового покриття – іонів пірофосфату – розчин ванни ВДШ періодично підкислюють до рН 5,5 та отриманий після фільтрування осад, що містить сполуки Zn₂P₂O₇ та Ni₂P₂O₇, повертають у ванну для електроосадження мультишарового покриття. Таку ж саму операцію виконують і з розчином проточної ванни промивки ВП-С (операція 4). За дозованого поповнення системи промивних ванн водою у ваннах промивки (операції 4–6) встановлюються ті ж самі концентрації іонів металів, як і у лінії цинкування (рис. 2).

Компактний підшар сплаву, що осаджують у процесі операції 1 на рис. 4, більшою мірою збагачений цинком, ніж мультишарове покриття, а тому має більш негативний потенціал, що розширює асортимент матеріалу деталей для анодного захисту і осадження першого шару без контактного обміну.

Отже, в гальванічній лінії електроосадження мультишарового покриття (Zn-Ni)₁/(Zn-Ni)₂ завдяки наявності додаткової ванни з розведеним пірофосфатно-цитратним електролітом на порядок (з 0,5 моль/дм³ до 0,06 моль/дм³) зменшується винос у систему промивних ванн іонів металів, які утилізуються у вигляді підшару сплаву цинк-нікель.

Головні висновки. Запропоновано технологічні схеми цинкування і електроосадження мультишарових покриттів, що складаються з тонких шарів сплавів

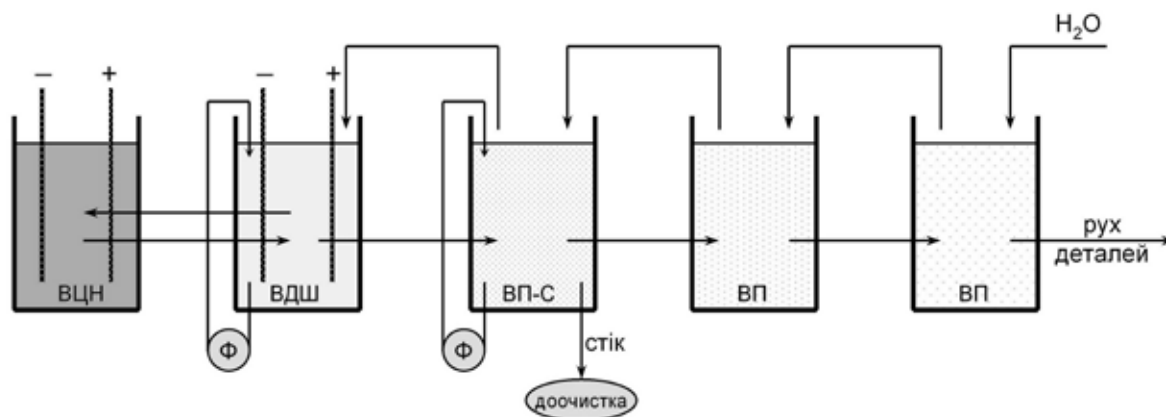


Рис. 3. Схема гальванічної лінії електроосадження мультишарових покриттів (Zn-Ni)₁/(Zn-Ni)₂ з вилученням металів, які виносяться у ванни промивання, у вигляді підшару: ВЦН – ванна для електроосадження (Zn-Ni)₁/(Zn-Ni)₂ покриттів; ВДШ – ванна для електроосадження додаткового шару покриття; ВП-С – проточна ванна промивки; ВП – ванна промивки

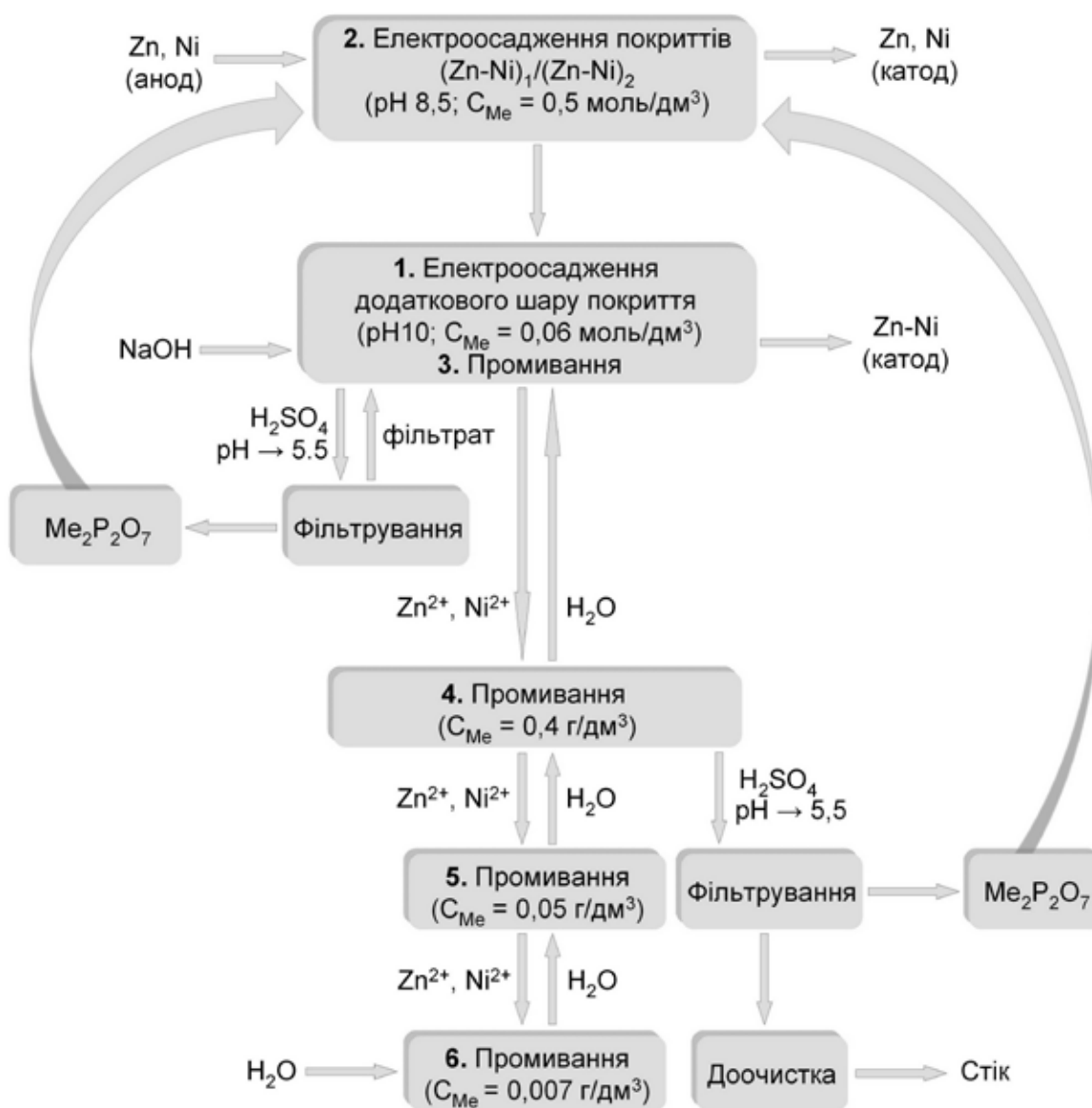


Рис. 4. Технологічні операції в гальванічній лінії електроосадження мультишарових покриттів (Zn-Ni)₁/(Zn-Ni)₂ з вилученням металів, які виносяться у ванни промивання, у вигляді підшару

Zn-Ni, які містять стадію електроосадження додаткових шарів сплавів із розведених за металами розчинів, завдяки чому на порядок зменшується винос іонів металів у системи промивних ванн. Використання для нанесення додаткових шарів сплаву комплексних гліцинатно-аміакатного і пірофосфатно-цитратного електролітів дає змогу утилізувати іони металів у вигляді компактних якісних шарів сплавів.

Результати дослідження можуть бути використані в гальванічних ділянках і цехах, в яких здійснюється електроосадження цинку з будь-яких електролітів, для позбавлення від операції хроматної пасивації у розчинах, що містять сполуки Cr (VI), а також на тих підприємствах, де є потреба в захисті сталевих поверхні на рівні кадмієвих покриттів без використання токсичних іонів кадмію.

Література

1. Гальванотехника : справочное издание / Ф.Ф. Ажогин, М.А. Беленький, И.Е. Галь и др. ; под ред. А.М. Гимберга. Москва : Металлургия, 1987. 736 с.
2. Лошкарев Ю.М., Коваленко В.С. Электролитическое цинкование : монография. Днепропетровск : ДДУ, 1994. 224 с.
3. Гибкие автоматизированные гальванические линии : справочник / В.Л. Зубченко и др. ; под общ. ред. В.Л. Зубченко. Москва : Машиностроение, 1989. 672 с.
4. Трубникова Л.В., Байрачный Б.И., Майзелис А.А. Использование первой степени очистки промывных вод гальванической линии никелирования для нанесения подслоя на обрабатываемые детали. *Вода и экология. Проблемы и решения*. 2010. № 1, 2. С. 3–11.
5. Донченко М.И., Антропов Л.И. О контактном выделении металлов. *Журнал прикладной химии*. 1972. Т. 45. Вып. 2. С. 291.
6. Maizelis A.A., Tul'skii G.G., Bairachnyi V.B., Trubnikova L.V. The effect of ligands on contact exchange in the NdFeB–Cu²⁺–P₂O₇⁴⁻–NH₄⁺ System. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2017. Vol. 53 (4). P. 417–423.
7. Maizelis A.A., Bairachnyi B.I., Tul'skii G.G., A.A. Maizelis. Contact Displacement of Copper at Copper Plating of Carbon Steel Parts. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2018. Vol. 54. No. 1. P. 12–19.
8. Майзеліс А.О., Артеменко В.М. Спосіб електролітичного вилучення іонів цинку: пат. 123738 Україна: МПК C25D3/22, C25D3/56, C02F1/46. № u20170833; заявл. 11.08.2017; опубл. 12.03.2018, Бюл. № 5. /; заявник та патентовласник НТУ «ХП». № 4. 4 с.