

УДК 667.26+502.174.1+628.54

**В. А. Ашуйко, И. Н. Кандидатова, Л. Н. Новикова**  
Белорусский государственный технологический университет

### **ПОЛУЧЕНИЕ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ ПИГМЕНТОВ ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НИКЕЛИРОВАНИЯ**

В настоящей работе предложен способ получения соединений никеля (II) из отработанных сернокислотных электролитов никелирования. Содержание ионов  $Ni^{2+}$  в изучаемых растворах определяли методом химического анализа, а состав конденсированной фазы – методом элементного анализа.

Малорастворимые соединения никеля (II) осаждали раствором гидроксида натрия или насыщенным раствором ортофосфата натрия, а также отработанным обезжиривающим раствором, содержащим смесь гидроксида, карбоната и фосфата натрия. Степень извлечения ионов никеля (II) при использовании в качестве осадителя раствора обезжиривания составила 97%, а при использовании раствора гидроксида натрия или фосфата натрия – 99,9%. Проведены рентгенофазовый, а также элементный и комплексный термический анализы образцов осадков, получены их микрофотографии, а также сняты ИК-спектры поглощения. Выделенные из отработанных электролитов никелирования окрашенные соединения обладали зеленой цветовой гаммой и высоким содержанием хромофорных ионов, что указывает на возможность использования этих соединений для получения пигментов. Полученные осадки высушивали, прокаливали, мололи, просеивали и использовали в качестве пигментных композиций, для которых определяли маслоемкость первого и второго рода, кислотность, водорастворимость, укрывистость.

**Ключевые слова:** отработанные растворы никелирования, пигмент, оксид никеля, фосфат никеля, переработка.

**V. A. Ashuiko, I. N. Kandidatova, L. N. Novikova**  
Belorussian State Technological University

### **NICKEL PIGMENTS PREPARATION BY SPENT NICKEL-PLATING ELECTROLYTE PRECIPITATION**

A way to recycle spent waste sulfuric acid nickel electrolytes by nickel compounds extracting is offered and in this paper. The nickel (II) ions concentration was defined by chemical analysis and solid phase composition were determined by elemental analysis.

Slightly soluble nickel (II) compounds were precipitated with sodium hydroxide solution and saturated sodium orthophosphate solution during boiling. Also waste degreasing solution containing sodium hydroxide, sodium carbonate and sodium phosphate was used. Nickel (II) ions extraction degree for degreasing solution precipitation was 97%, and for sodium hydroxide solution or sodium orthophosphate solution precipitation – 99,9%. For nickel (II) compounds obtained X-ray analysis, elemental analysis and thermal analysis were carried out, their IR-absorption spectra micrographs were obtained. Colored compounds obtained from waste electrolytes had various shades of green colour scheme and high concentration of chromofore ions. That made them possible for pigments producing. The precipitates obtained were dried, calcinated, milled, sifted and then used as pigment compositions.

**Key words:** spent nickel electrolytes, pigment, nickel oxide, nickel phosphate, recycling.

**Введение.** В настоящее время в Беларуси существует более 140 промышленных предприятий, на базе которых функционирует гальваническое производство [1]. Нанесение гальванических покрытий является способом защиты металлов от коррозии, а также позволяет повысить электропроводность, износостойкость и другие свойства готового изделия. В Беларуси наиболее распространены цинковые, хромовые и никелевые покрытия.

Основная роль никелевого покрытия – защитно-декоративная. Кроме защитно-декоративного назначения никелирование широко ис-

пользуется в химической промышленности для защиты рабочих поверхностей оборудования от воздействия различных агрессивных сред. Никелевые покрытия используются как промежуточный подслои для нанесения других покрытий на сталь с целью обеспечения прочного сцепления покрытий с основой, а также для повышения износостойкости трущихся деталей.

В современные электролиты никелирования вводят специальные добавки неорганического и органического происхождения, которые повышают растворимость анодов, предупреждают образование шлама, позволяют

получить непосредственно из ванн блестящие осадки с выравниванием поверхности основного металла, а также повышают твердость покрытия и уменьшают пористость слоев [2, 3].

Гальваническое производство значительно увеличивает нагрузку на окружающую среду вследствие образования большого объема сточных вод. Хотя существующие электролиты устойчивы и в процессе эксплуатации подвергаются периодической очистке и корректировке состава, тем не менее со временем электролиты требуют замены вследствие их загрязнения. Слив отработанных электролитов осуществляется на различных предприятиях с различной периодичностью (от нескольких раз в год до одного раза в пять лет) после накопления в рабочем растворе продуктов, необратимо ухудшающих технологические параметры работы гальванической ванны.

Объем отработанных растворов электролитов обычно невелик и определяется размером гальванических ванн, который обычно варьируется от 0,5 до 1,5 м<sup>3</sup>, и их количеством на предприятии. При этом отработанные растворы электролитов являются высококонцентрированными (содержание основных компонентов до 200–250 г/л) и значительно загрязняют окружающую среду.

Отработанные растворы гальванических производств характеризуются высокой концентрацией хромофорных ионов, поэтому целесообразным является исследование возможности получения из растворов электролитов окрашенных соединений, которые затем могут быть использованы при получении пигментов, что позволит частично решить проблему импортозамещения неорганических пигментов для нужд промышленности.

В настоящей работе изучалось получение малорастворимых соединений никеля (II) из отработанных растворов никелирования. Полученные в результате работы никельсодержащие соединения использовались при получении пигментных композиций.

**Методика эксперимента.** Соединения никеля получали методом осаждения из растворов. Для получения соединений никеля (II) использовались отработанные электролиты никелирования, растворы гидроксида натрия, фосфата натрия и отработанный раствор обезжиривания следующего состава: NaOH – 6 г/л; Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 30 г/л; Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> – 30 г/л.

Предварительно в изучаемых растворах определяли содержание ионов никеля (II) методом химического анализа и состав конденсированной фазы методом элементного анализа.

Исследование однородности образцов и поэлементного распределения в них отдельных компонентов проводили на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM – 5610LV (Япония) с использованием системы электронного

зондового энергодисперсного рентгено-флуоресцентного анализатора марки JED 22-01.

Рентгенофазовый анализ (РФА) использовали для изучения фазового состава полученных образцов и проводили на установке ДРОН-3 с ионизационной регистрацией рассеянных лучей (излучение CuK<sub>α</sub>) и рентгеновском дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker (Германия).

Инфракрасные спектры поглощения образцов, использовавшиеся для идентификации соединений, а также качественной оценки содержания свободной и связанной воды в образцах, в интервале волновых чисел 350–4000 см<sup>-1</sup> записывали в таблетированных с KBr («ч. ч.») смесях на ИК-Фурье спектрометре NEXUS фирмы THERMO NICOLET. Масса навески составляла ≈1 мг. Погрешность определения частот колебаний не превышала ±2 см<sup>-1</sup>.

**Основная часть.** С целью определения качественного и количественного состава отработанного электролита никелирования раствор упарили, а затем конденсированную фазу подвергли элементному анализу, результаты которого приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Результаты элементного анализа образца, полученного упариванием отработанного электролита никелирования**

Химический элемент	Доля, мас. %
O	31,47
Si	0,42
S	11,96
Cl	8,11
Ni	48,04
<i>Итого</i>	100,00

Приведенные данные свидетельствуют о наличии в образце никеля, серы, хлора, кремния и кислорода. Согласно данным [2], основным компонентом кислых электролитов никелирования являются сульфат и хлорид никеля (II), что согласуется с полученными результатами элементного анализа.

Гидроксид никеля (II) получали из отработанного раствора никелирования, осаждавая его раствором гидроксида натрия (NaOH – 30 г/л).

Гидратированный фосфат никеля получали осаждением ионов никеля (II) насыщенным при 25°C раствором Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Осаждение проводили при кипячении.

При использовании раствора обезжиривания для получения осадка никельсодержащих соединений предварительно были определены необходимые количества раствора осадителя [4]. Наибольшая степень извлечения ионов Ni<sup>2+</sup>, а следовательно, наибольший выход конечного

продукта наблюдался при двукратном избытке осаждающего раствора обезжиривания по отношению к исходному количеству ионов  $\text{Ni}^{2+}$ .

Исходную и остаточную концентрацию ионов  $\text{Ni}^{2+}$  определяли прямым титрованием ионов  $\text{Ni}^{2+}$  раствором ЭДТА в присутствии мурексида. Для каждого раствора проводили титрование пяти проб, полученные данные усреднялись. По результатам титрования рассчитывали массу ионов никеля (II) в анализируемой пробе.

Исходная концентрация ионов никеля (II) в отработанном электролите никелирования составила 68,10 г/л. Остаточная концентрация ионов никеля (II) в фильтрате для случая осаждения ионов  $\text{Ni}^{2+}$  обезжиривающим раствором составила 1,80 г/л, а для случая осаждения раствором гидроксида натрия – 0,06 г/л.

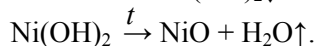
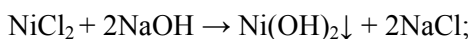
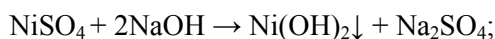
Степень извлечения ионов никеля (II) рассчитывали по формуле

$$\frac{C_{\text{нач}} - C_{\text{ост}}}{C_{\text{нач}}} \cdot 100\%,$$

где  $C_{\text{нач}}$  и  $C_{\text{ост}}$  – начальная и остаточная концентрации ионов никеля (II) в пробе.

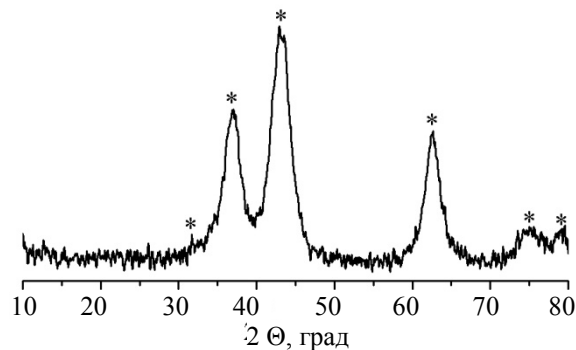
Рассчитанная степень извлечения никеля (II) при использовании обезжиривающего раствора и раствора NaOH составила 97 и 99,9% соответственно.

Оксид никеля (II) из отработанного электролита получали по следующим реакциям:



Гидроксид никеля (II) осаждали концентрированным раствором гидроксида натрия (NaOH – 30 г/л), взятым с 10%-ным избытком по отношению к содержанию ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в растворе. Осаждение проводили при комнатной температуре и постоянном перемешивании. Осадок подвергали пятикратной декантации с последующей промывкой на фильтре. Высушенный осадок был плотным, мелкодисперсным, темно-зеленого цвета. Согласно данным [5], гидроксид никеля (II) разлагается на оксид никеля (II) и воду при температуре 230°C, поэтому отфильтрованный осадок высушивали, перетирали в фарфоровой ступке, а затем дегидратировали в сушильном шкафу при температуре 240°C в течение 2 ч. При обезвоживании цвет осадка изменялся, что не противоречит литературным данным, согласно которым цвет оксида никеля (II) в зависимости от способа получения и содержания воды в образце варьирует от светло- до темно-зеленого [5]. Дегидратированный образец измельчали в агатовой ступке и просеивали на сите с размером отверстий 0,2 мм.

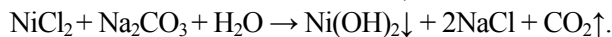
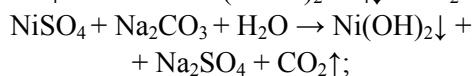
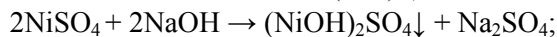
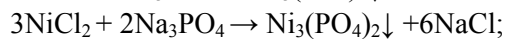
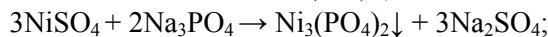
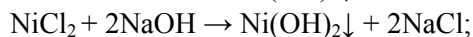
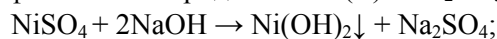
В результате был получен образец серо-зеленоватого цвета, который был однофазным по данным рентгенофазового анализа и представлял собой оксид NiO (рис. 1).



\* фаза NiO (JCPDS ICDD No. 01-089-5881)

Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма полученного образца оксида никеля

Так как раствор обезжиривания содержит гидроксид, карбонат и фосфат натрия, то при осаждении ионов  $\text{Ni}^{2+}$  осадок может представлять собой смесь фосфата  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ , гидроксида  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , основных фосфатов, сульфатов и, возможно, некоторых других соединений никеля. Образование малорастворимых соединений никеля возможно по реакциям обмена при взаимодействии сульфата или хлорида никеля (II) с гидроксидом и фосфатом натрия и по реакции совместного гидролиза при взаимодействии сульфата либо хлорида никеля (II) с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :



Процессы осаждения проводили при комнатной температуре и перемешивании. Осадок отфильтровывали, промывали и высушивали.

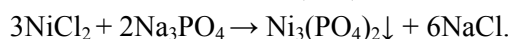
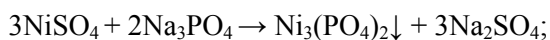
Результаты элементного анализа осадка, полученного из отработанного электролита никелирования осаждением ионов  $\text{Ni}^{2+}$  раствором обезжиривания, приведены в табл. 2, из которой видно, что исследованный образец содержит некоторое количество серы.

Наличие соединений серы в осадке может объясняться образованием малорастворимой основной соли  $(\text{NiOH})_2\text{SO}_4$ . Присутствие значительного количества натрия в соединениях осадка малопонятно и требует специальных исследований конденсированной фазы.

Таблица 2  
**Результаты элементного анализа образца осадка, полученного из электролита никелирования осаждением обезжиривающим раствором**

Химический элемент	Доля, мас. %
O	27,05
Na	6,41
Si	0,10
P	2,25
S	3,51
Ni	60,68
<i>Итого</i>	100,00

При получении фосфата никеля (II) к отработанному электролиту приливали избыточное количество насыщенного при 25°C раствора фосфата  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Получение фосфата никеля (II) идет по следующим реакциям



Процесс осаждения вели при кипячении. После охлаждения из раствора выпадает осадок кристаллогидрата  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  [5]. Осадок несколько раз промывали, отфильтровывали и сушили до твердого состояния, после чего измельчали. Фосфат никеля (II), используемый в антикоррозионных пигментах, должен отвечать определенным требованиям, в частности, массовая доля воды в нем должна быть минимальной [4, 6].

Осадок, содержащий гидратированный фосфат никеля (II), прокачивали в муфельной печи при температуре 860°C для удаления воды. Согласно полученным термогравиметрическим кривым, при нагревании навески образца от 25 до 990°C потеря массы составляет 42,9%, причем 42,5% массы теряется при температуре до 860°C. Следовательно, прокачивание при 860°C приводит к почти полному удалению воды из образца.

На рис. 2 приведены ИК-спектры образца 1, содержащего кристаллогидрат фосфата никеля (II) (кривая 1), и образца 2, прокаленного при 860°C в течение 1 ч (кривая 2). ИК-спектр образца 1 по положению и интенсивности полос соответствует соединению  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  [7]. Полосы 3441, 3148, 3010  $\text{cm}^{-1}$  отвечают валентным колебаниям молекул воды. Смещение полос в низкочастотную область свидетельствует о том, что молекулы воды участвуют в образовании достаточно прочных водородных связей. В спектре образца 2 наблюдается уменьшение интенсивности этих полос и полученный спектр отвечает спектру  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  [7]. Наличие в спектре образца 2 полосы 1595  $\text{cm}^{-1}$ , обусловленной деформаци-

онными колебаниями молекул воды, может быть объяснено поглощением небольшого количества атмосферной влаги гигроскопичным образцом фосфата никеля (II) после прокачивания.

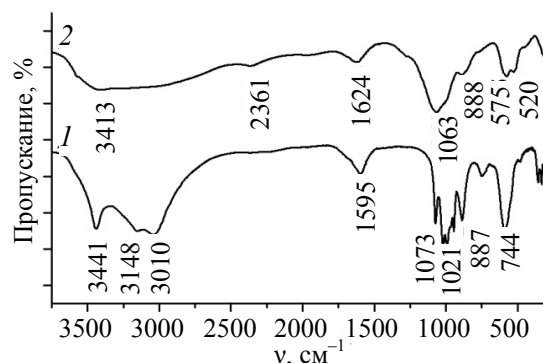


Рис. 2. ИК-спектры поглощения:  
 1 – образец 1; 2 – образец 2

После прокачивания образец растирали в агатовой ступке и просеивали. Цвет полученного образца темно-зеленый.

Полученные соединения никеля обладают равномерной окраской различных оттенков зеленого цвета, что связано с содержанием в отработанных растворах никелирования специальных добавок и с различными условиями термообработки.

Полученные из отработанных растворов никелирования оксид никеля, фосфат никеля и смесь других соединений использовали при создании пигментных композиций. Хромофорные ионы  $\text{Ni}^{2+}$  определяют зеленую окраску пигментов. Для пигментных составов определялись маслосъемность первого и второго рода, кислотность, водорастворимость, укрывистость.

**Заключение.** В работе изучена возможность получения окрашенных соединений, которые могут быть впоследствии использованы в производстве неорганических пигментов, из отходов промышленных гальванических производств. Показано, что степень извлечения ионов  $\text{Ni}^{2+}$  из отработанных растворов электролитов никелирования при использовании как осадителя раствора обезжиривания составила 97%, а при использовании раствора гидроксида натрия или фосфата натрия – 99,9%. Полученные в работе соединения никеля (II) могут быть использованы для получения антикоррозионных пигментов. Высокая степень очистки отработанных растворов от ионов  $\text{Ni}^{2+}$ , которая достигается при использовании предложенных реагентов, позволяет применить их для снижения отрицательного воздействия соединений никеля на окружающую среду.

## Литература

1. Марцуль В. Н., Залыгина О. С. Экологические вопросы организации гальванического производства // Экология на предприятии. 2014. № 8. С. 34–49.

2. Кудрявцев Н. Т. Электролитические покрытия металлами. М.: Химия, 1979. 352 с.
3. Мамаев В. И., Кудрявцев В. Н. Никелирование: учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2014. 198 с.
4. Ашуйко В. А. [и др.] Фосфатосодержащие пигменты для лакокрасочных покрытий металлов с улучшенными антикоррозионными свойствами // Энергоэффективность и ресурсосбережение: материалы белорусско-германского семинара (Минск, 3–5 июля 2013 г.). Минск: БНТУ, 2013. С. 55–58.
5. Руководство по препаративной неорганической химии / под ред. Г. Брауэра. М.: Изд-во иностран. лит-ры, 1956. 447 с.
6. Орехова С. Е., Ашуйко В. А., Салычиц О. И. Синтез и свойства пигментов, обеспечивающих антикоррозионные свойства лакокрасочных материалов // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: материалы IX Междунар. науч.-техн. конф. Минск: Беларуская навука, 2012. С. 105–110.
7. Печковский В. В., Мельникова Р. Я., Дзюба Е. Д. [и др.]. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Ортофосфаты. М.: Наука, 1981. 248 с.

### References

1. Martsul V. N., Zalygina O. S. Environment issues on electroplating organization. *Ecologiya na predpriyatii* [Ecology at the enterprise], 2014, no. 8, pp. 34–49 (in Russian).
2. Kudryavtsev N. T. *Electroliticheskie pokrytiya metallami* [Electrolytic coating of metals]. Moscow, Chimiya Publ., 1979. 352 p.
3. Mamaev V. I., Kudryavtsev N. T. *Nikelirovanie* [Nickel-plating]. Moscow, RHTU im. D. I. Mendeleeva Publ., 2014. 198 p.
4. Ashuiko V. A. [et al.] Phosphate-containing pigments for metal coatings with improved corrosion protection. *Materialy belorussko-nemetskogo seminara "Energoeffektivnost' i resursosberezhenie"* [Materials of Belarusian-German Seminar "Energy efficiency and resource saving"]. Minsk, 2013, pp. 55–58 (in Russian).
5. *Handbuch der Praeparativen Anorganischen Chemie*. Herausgegeben von Georg Brauer. Stuttgart, Ferdinand Enke Verlag, 1978. 447 p. (Russ. ed.: ed. by G. Brauer. *Rukovodstvo po preparativnoi neorganicheskoi himii*. Moscow, Izdatel'stvo inostrannoy literatury Publ., 1956. 447 p.).
6. Orekhova S. E., Ashuiko V. A., Salychits O. I. Synthesis and properties of pigments providing anti-corrosion properties of paints. *Materialy IX Mezhdunarodnoy nauchno-tehnicheskoy konferentsii "Energo-i materialosberegayushchie ekologicheski chistye tekhnologii"* [Materials of IX International Scientific and Practical Conferention "Energy- and material-saving environmentally friendly technologies"]. Minsk, 2012, pp. 105–110 (in Russian).
7. Pechkovskiy V. V., Mel'nikova R. Ya., Dzyba Ye. D. [et al.] *Atlas infrakrasnykh spektrov fosfatov. Ortofosfaty* [Phosphates IR-spectra atlas. Orthophosphates]. Moscow, Nauka Publ., 1981. 248 p.

### Информация об авторах

**Ашуйко Валерий Аркадьевич** – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры общей и неорганической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ashuiko@belstu.by

**Кандидатова Ирина Николаевна** – кандидат химических наук, научный сотрудник кафедры физической и коллоидной химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kin1988@mail.ru

**Новикова Лариса Николаевна** – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры общей и неорганической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: novikova@belstu.by

### Information about the authors

**Ashuiko Valeriy Arkad'evich** – Ph. D. Chemistry, associate professor, associate professor, Department of General and Inorganic Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ashuiko@belstu.by

**Kandidatova Irina Nikolaevna** – Ph. D. Chemistry, researcher, Department of Physical and Colloid Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kin1988@mail.ru

**Novikova Larisa Nikolaevna** – Ph. D. Chemistry, associate professor, associate professor, Department of General and Inorganic Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: novikova@belstu.by

Поступила 18.02.2015