

УДК 628.3.034.2

О.С. Залыгина, доц., канд. техн. наук; В.И. Чепрасова, асп.  
(БГТУ, г. Минск)

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛУЧЕНИЯ ПИГМЕНТОВ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЦИНКОВАНИЯ**

Отработанные электролиты гальванического производства характеризуются высокими концентрациями хромофорных ионов, вследствие чего целесообразным является изучение возможности получения из них пигментов и пигментных паст.

В работе исследовались отработанные хлораммонийные электролиты цинкования, т.к. в настоящее время наибольшее распространение получили именно цинковые покрытия вследствие их небольшой стоимости и высокой коррозионной стойкости. Хлораммонийные электролиты являются менее токсичными, чем цианистые, и вместе с тем характеризуются высокой рассеивающей способностью, широким интервалом рабочих плотностей тока при катодном выходе металла по току, близком к 100% [1].

Для исследований были отобраны отработанные хлораммонийные электролиты цинкования ряда белорусских предприятий: ОАО «АМКОДОР» – управляющая компания холдинга», ОАО «Минское производственное объединение вычислительной техники», ОАО «Управляющая компания холдинга «Бобруйскагромаш», ОАО «Сморгонский завод оптического станкостроения», ОАО «Минский завод автоматических линий им. П.М. Машерова».

С целью определения качественного и количественного состава исследуемые растворы упаривали, а затем твердую фазу подвергали элементному анализу на электронном сканирующем микроскопе JSM-5610 LV с системой химического анализа EDXJED-2201 (JEOL, Япония). Массовое содержание цинка в исследуемых образцах составила от 22,09 до 58,34 мас. %, что свидетельствуют о высоком содержании хромофорного иона цинка в отработанных электролитах.

Содержание основных компонентов в отработанных электролитах цинкования также уточнялось методами химического анализа: концентрация ионов цинка определялась титриметрическим методом с эриохромом черным Т, ионов аммония и железа – фотоколориметрическим методом, хлорид-ионов методом прямой ионометрии, рН контролировали с помощью иономера лабораторного И-160.1 М. Полученные результаты подтверждают высокое содержание  $Zn^{2+}$  в отработанных электролитах (от 17,5 до 76,2 г/л) и, следовательно, свиде-

тельствуют о возможности получения на их основе цинксодержащих пигментов.

Исходя из состава наиболее распространенных цинксодержащих пигментов [2], для осаждения  $Zn^{2+}$  были выбраны гидроксид, карбонат и фосфаты натрия. Однако использование в качестве осадителей растворов щелочей нецелесообразно, т.к. при этом происходит образование амфотерного гидроксида цинка, который растворяется при pH более 10,5. При использовании дигидрофосфата натрия  $NaH_2PO_4$  происходит образование кислой соли  $Zn(H_2PO_4)_2$ , которая является хорошо растворимым соединением. Эти данные были подтверждены лабораторными исследованиями. Поэтому осаждение ионов цинка производили насыщенными растворами карбоната натрия ( $Na_2CO_3$ ), фосфата натрия ( $Na_3PO_4$ ) и гидрофосфата натрия ( $Na_2HPO_4$ ). Полученный осадок подвергался пятикратной декантации с последующей промывкой на фильтре и высушивался при температуре  $80^\circ C$ . Определялись выход осадка и остаточная концентрация  $Zn^{2+}$  в фильтрате.

Фазовый состав полученных осадков определялся с помощью рентгенофазового анализа, который проводился на рентгеновском дифрактометре D8 Advance Bruker (Германия). Установлено, что при использовании в качестве осадителя карбоната натрия образуется основной карбонат цинка  $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ . При использовании фосфатов натрия – цинк-аммоний фосфат  $(NH_4)Zn(PO_4)$ , тетрагидрат ортофосфата цинка  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  и пентагидрат пирофосфата цинка  $Zn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$  в различных соотношениях в зависимости от исходного состава отработанного электролита и применяемого осадителя ( $Na_3PO_4$  или  $Na_2HPO_4$ ). Полученные данные подтверждаются ИК-спектроскопией. Инфракрасные спектры поглощения в области  $300\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  снимали на ИК-Фурье спектрометре NEXUSE.S.P. (ThermoScientific, США).

На основе проведенных исследований и литературных данных в качестве наиболее перспективного осадителя был выбран фосфат натрия, использование которого обеспечивает высокую степень извлечения ионов цинка из отработанных электролитов цинкования и позволяет получить белые пигменты, характеризующиеся высокой коррозионной стойкостью.

В работе были определены наилучшие условия осаждения  $Zn^{2+}$  фосфатом натрия. Оптимальный расход осадителя определялся по кривым потенциометрического титрования, которые строили в координатах pH – соотношение эквивалентов осадителя  $PO_4^{3-}$  и катиона металла  $Zn^{2+}$  ( $N_{oc}/N_{кат}$ ). Для определения точек эквивалентности применялся дифференциальный метод. Наиболее полное осаждение ио-

нов цинка наблюдается при  $N_{oc}/N_{кат}=1,6$  с последующим подкислением до  $pH=6,9-8,7$ .

Исследование влияния температуры на осаждение ионов цинка проводили в диапазоне от 20 до 80 °С. Результаты эксперимента свидетельствуют о нецелесообразности ее повышения, т.к. при увеличении температуры наблюдается снижение выхода осадка и увеличение концентрации ионов цинка в фильтрате.

Большое значение для образования осадка и формирования его структуры имеет продолжительность взаимодействия образовавшегося осадка с маточным раствором (старение осадка). С целью установления влияния времени старения на структуру и свойства образующихся осадков была проведена серия экспериментов. Анализ структуры образцов, полученных из отработанных электролитов цинкования при различном времени старения, проводили с помощью электронного сканирующего микроскопа JSM-5610 LV. Было установлено, что минимальный размер зерен (5-10 мкм) с наиболее однородной кристаллической структурой образуется при времени старения 30 мин.

Таким образом, для осаждения ионов цинка из отработанных электролитов хлораммонийного цинкования фосфатом натрия предлагается следующая последовательность операций:

- дозирование осадителя в отработанный электролит до  $N_{oc}/N_{кат}=1,6$ , что соответствует  $pH = 8,1-9,3$ ;
- перемешивание;
- подкисление смеси до  $pH=6,9-8,7$ ;
- перемешивание;
- старение в течение 30 мин.;
- промывка осадка до отрицательной качественной реакции на хлорид-ионы;
- фильтрование;
- сушка при температуре 80°С.

Условия термообработки полученных осадков определяли термogravиметрическим анализом, который осуществляли с помощью термоаналитической системы TGA/DSC-1/1600 HF (METTLER TOLEDO Instruments, Швейцария). На основе полученных термограмм были выбраны следующие температуры термообработки: при осаждении карбонатом натрия 230°С, гидрофосфатом натрия – 430°С, фосфатом натрия – 480°С.

После прокаливания полученных осадков при названных температурах был определен их фазовый и элементный состав. Было установлено, что при использовании в качестве осадителя карбоната натрия образуется оксид цинка (ZnO), фосфатов натрия – фосфат и пи-

рофосфат цинка  $Zn_3(PO_4)_2$  и  $Zn_2P_2O_7$ . Эти данные также подтверждаются ИК-спектроскопией.

Для подтверждения возможности использования полученных осадков в качестве пигментов (как после сушки, так и после прокаливания) были определены такие их свойства, как маслосмолность (I и II рода) по ГОСТ 21119.8-7, укрывистость по ГОСТ 8784-75, pH водной суспензии по ГОСТ 21119.3-91, белизна по ГОСТ 16873-92.

Маслосмолность I рода составила от 32 до 58 г на 100 г пигмента, маслосмолность II рода – от 70 до 87 г на 100 г пигмента, укрывистость – от 110 до 130 г/м<sup>2</sup>, pH водной суспензии – от 6,5 до 7,5, белизна – от 94 до 97%. Полученные свойства соответствуют требованиям, предъявляемым к пигментам в лакокрасочной промышленности [3, 4].

В настоящее время исследуется влияние примесей, содержащихся в отработанных электролитах цинкования на структуру и свойства получаемых пигментов.

Таким образом, получение пигментов из отработанных электролитов цинкования позволит расширить сырьевую базу производства пигментов, решить проблему импортозамещения, а также снизить воздействие гальванического производства на окружающую среду.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Раковская, Е.Г. Исследование возможности замены токсических цианистых электролитов цинкования / Е.Г. Раковская, Н.Г. Занько, О.А. Кудряшова, Л.К. Ягунова // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. – 2016. – Вып. № 214. – С.259–270.

2 Беленький, Е.Ф. Химия и технология пигментов / Е.Ф. Беленький. Л.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1960.

3 Горловский, И.А. Оборудование заводов лакокрасочной промышленности / И.А. Горловский, Н.А. Козулин. Л.: Химия, 1980.

4 Пигмент-наполнитель «Каферин»: ТУ РБ 04778771.036-97. – Введ. 05.02.1997; № гос. регистрации 004982 от 03.02.1997.