

## ПОЛУЧЕНИЕ ПИГМЕНТОВ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НИКЕЛИРОВАНИЯ

В настоящее время по площади покрываемых деталей второе место занимает никелирование, уступая только цинкованию. Характерной особенностью процесса никелирования является большой объем потерь солей никеля с отработанными электролитами никелирования (ОЭН), которые отводятся в общую систему очистки. Согласно оценочным данным [1] для установки производительностью 1000 м<sup>2</sup>/год при средней толщине покрытия 18 мкм с отработанными растворами гальванического никелирования теряется 105 кг никеля. Кроме этого, никель характеризуется высокими канцерогенными свойствами и имеет низкие значения ПДК – 34 мкг/л в воде поверхностных водных объектов [2].

Поэтому целью работы является переработка отработанных электролитов никелирования с получением товарной продукции.

Для исследований были отобраны отработанные электролиты сернокислого никелирования ряда белорусских предприятий. Согласно заводским данным их основными компонентами являются NiSO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, NaCl и блескообразующие добавки (Macrolux, Correction solution, RADO-57M, RADO-2, RADO-11 и др.). Определить в ОЭН содержание SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Fe<sub>общ</sub>, Fe<sup>3+</sup> и Fe<sup>2+</sup> методами химического анализа не удалось вследствие мешающего влияния Ni<sup>2+</sup>. Концентрация ионов никеля в отработанных электролитах никелирования составила от 49,5 до 95,4 г/л, рН – от 3,2 до 5,3. Высокая концентрация хромофорных ионов никеля в ОЭН позволяет предположить возможность получения на их основе пигментов, что поможет не только решить задачу импортозамещения, но и снизить воздействие гальванического производства на окружающую среду.

Выбор реагентов для осаждения ионов никеля из отработанных электролитов сернокислого никелирования проводили с учетом состава используемых в настоящее время никельсодержащих пигментов, а также возможности наиболее полного извлечения Ni<sup>2+</sup> из ОЭН. Поэтому в качестве осадителей использовались гидроксид натрия NaOH и фосфат натрия Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

На основании литературных данных [3] и результатов потенциометрического титрования было установлено, что наиболее полное

осаждение  $\text{Ni}^{2+}$  гидроксидом натрия  $\text{NaOH}$  наблюдается при  $\text{pH} > 13$ . Проведенные дополнительные исследования в области высоких значений  $\text{pH}$  позволили установить оптимальное соотношение эквивалентов осадителя  $\text{OH}^-$  и катиона металла  $\text{Ni}^{2+}$  – 1,35.

Как свидетельствуют литературные данные [3] на осаждение ионов никеля гидроксидом натрия влияет не только значение  $\text{pH}$ , но и порядок смешения исходных реагентов, скорость дозирования осадителя, интенсивность перемешивания. Для исследования влияния этих факторов проводили осаждение  $\text{Ni}^{2+}$  из отработанных растворов электролитов сернокислого никелирования гидроксидом натрия при различных условиях: при прямом и обратном осаждении, различной скорости дозирования осадителя и интенсивности перемешивания. Проведенные исследования показали, что эти факторы не оказывают влияния на степень извлечения  $\text{Ni}^{2+}$  из ОЭН. Ключевую роль в данном случае играет значение  $\text{pH}$ .

Исходя из проведенных исследований, было выбрано прямое осаждение ионов никеля при мгновенном дозировании осаждающего раствора  $\text{NaOH}$  и быстром перемешивании как наиболее простой и быстрый способ. Полученные осадки отделяли от раствора фильтрованием, отмывали от водорастворимых солей дистиллированной водой, высушивали при температуре  $80^\circ\text{C}$ . В полученных фильтрах контролировали содержание ионов никеля. Во всех случаях степень извлечения  $\text{Ni}^{2+}$  из ОЭН составляла более 99,9%.

Рентгенофазовый анализ полученных осадков свидетельствует об образовании смеси гидроксидов никеля сложного состава:  $3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ni}_{1,945}\text{O}_3\text{H}_{0,815}$  и  $\text{Ni}_2\text{O}_2(\text{OH})_4$  зеленого цвета. Поскольку гидроксид никеля часто используется в силикатной промышленности (в производстве стекла и глазурей в качестве пигмента), где применяются высокотемпературные процессы, было исследовано поведение полученного материала при термообработке термогравиметрическим анализом. На термограмме полученного материала наблюдается два эндотермических эффекта при температуре  $78$  и  $351^\circ\text{C}$ . Первый связан с удалением физически связанной влаги, второй с разложением гидроксида никеля переменного состава с образованием оксида никеля  $\text{NiO}$  черного цвета, что подтверждается данными рентгенофазового анализа.

При использовании в качестве осадителя фосфата натрия интегральная кривая потенциометрического титрования имеет пологий характер, что может быть связано с образованием неустойчивых соединений, при которых равновесие системы устанавливается с течением достаточно длительного времени.

Пологий ход интегральной кривой потенциометрического титрования не позволил точно определить интервал осаждения  $\text{Ni}^{2+}$  фосфатом натрия, поэтому эксперимент проводили в предполагаемом интервале осаждения при pH от 7,0 до 10,0, который соответствует соотношению эквивалентов осадителя  $\text{PO}_4^{3-}$  и катиона металла  $\text{Ni}^{2+}$  ( $N_{\text{PO}_4^{3-}}/N_{\text{Ni}^{2+}}$ ) от 0,7 до 1,8.

С помощью сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа было установлено, что при  $\text{pH} < 7,5$  ( $N_{\text{PO}_4^{3-}}/N_{\text{Ni}^{2+}} < 1$ ) образуется октагидрат фосфата никеля  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , а при  $\text{pH} \geq 7,5$  ( $N_{\text{PO}_4^{3-}}/N_{\text{Ni}^{2+}} \geq 1$ ) наблюдается образование натрий-никель фосфатов с различным соотношением натрия и никеля:  $\text{NaNi}_4(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Na}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{NaNiPO}_4$ ,  $\text{Na}_4\text{Ni}(\text{PO}_4)_2$  и др. Это также подтверждается данными ИК-спектроскопии.

Поскольку данные материалы предполагается использовать в качестве пигмента для керамических глазурей, то проводили их термообработку при температуре  $1000^\circ\text{C}$ , которая соответствует температуре обжига глазурованных керамических изделий. Согласно рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии основной фазой прокаленного при  $1000^\circ\text{C}$  образца является безводный ортофосфат никеля  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ , сопутствующей – пирофосфат никеля.

Все образцы, полученные при осаждении  $\text{Ni}^{2+}$  фосфатом натрия, характеризуются хромофорными свойствами зеленой и желтой цветовых гамм.

Наибольшее влияние на цвет полученных образцов оказывают ионы железа, которые могут присутствовать в качестве загрязняющей примеси в отработанных электролитах никелирования и обладают хромофорными свойствами. На основании исследований, проведенных на модельных электролитах никелирования с различным содержанием  $\text{Fe}^{3+}$  (от 0 до 2 г/л) было установлено, что в необожженных образцах независимо от вида осадителя увеличение концентрации  $\text{Fe}^{3+}$  приводит к смещению цвета получаемого пигмента из области зеленого в область желтого оттенка. При использовании в качестве осадителя гидроксида натрия содержание  $\text{Fe}^{3+}$  не влияет на цвет образцов после термообработки, т.к. образуется оксид никеля черного цвета. При использовании в качестве осадителя фосфата натрия цвет образцов после термообработки при повышении концентрации  $\text{Fe}^{3+}$  смещается из желтой области в коричневую.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод о возможности получения пигментов из отработанных электролитов никелирования. В качестве осадителей предлагается использовать гидроксид или фосфат натрия. При этом в зависимости от условий могут быть получены следующие пигменты (таблица):

**Таблица 1 – Пигменты, полученные из отработанных электролитов никелирования**

Осадитель	Условия получения			Фазовый состав	Цвет
	рН осадения	$N_{\text{осадителя}} / N_{\text{Ni}^{2+}}$	Температура термообработки, °С		
Гидроксид натрия NaOH	более 13	1,35	80	$3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; $\text{Ni}_{1,945}\text{O}_3\text{H}_{0,815}$ и $\text{Ni}_2\text{O}_2(\text{OH})_4$ .	зеленый
	более 13	1,35	350	NiO	черный
Фосфат натрия $\text{Na}_3(\text{PO}_4)_2$	7,2	0,9	80	$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	зеленый
	7,6	1,1	80	$\text{Na}_n\text{Ni}_k(\text{PO}_4)_m$	зеленый
	7,2	0,9	350	$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$	желтый

Установлено, что при использовании в качестве осадителя гидроксида натрия степень извлечения  $\text{Ni}^{2+}$  составляет более 99,9%; в случае использования фосфата натрия степень извлечения  $\text{Ni}^{2+}$  не превышает 98,5%, вследствие чего остаточная концентрация ионов никеля в фильтрате составляет 0,098 – 2,128 г/л. Поэтому предпочтительно проводить осаждение ионов никеля гидроксидом натрия. В случае необходимости получения фосфата никеля после извлечения ионов никеля фосфатом натрия остаточное количество  $\text{Ni}^{2+}$  целесообразно осадить также NaOH.

Полученные пигменты могут использоваться в керамической промышленности для получения цветных глазурей и мастик.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Лобанова, Л.Л. Технология утилизации никеля из отработанных растворов химического никелирования и ванн улавливания: автореф. диссертации на соискание степени кандтехн. наук., Киров, 2004.- 22 с.
- 2 Постановление Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды от 30 марта 2015 г. №13 «Об установлении нормативов качества воды поверхностных водных объектов».
- 3 Faure C. Characterization of turbostratic  $\alpha$ -nickel hydroxide quantitatively obtained from an  $\text{NiSO}_4$  solution / C. Faure, C. Delmas // J. Power Sources. – 1991. – vol. 35. – pp. 279-290.