

ПОЛУЧЕНИЕ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ ПИГМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ОТРАБОТАННЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Чепрасова В.И. магистрант

Научный руководитель доц. Залыгина О.С.

УО «Белорусский государственный технологический университет» (г. Минск)

Целью работы является получение никельсодержащих пигментов на основе отработанных технологических растворов гальванического производства.

Пигментами называются высокодисперсные порошкообразные красящие вещества, практически нерастворимые в воде, органических растворителях и других средах. Пигменты применяют для изготовления лакокрасочных материалов (эмалей, красок, в том числе полиграфических и художественных), а также для крашения в массе пластмасс, резины, резинотехнических изделий, синтетических волокон, бумаги, строительных материалов, глазурей и т.д. [1].

В настоящее время общепринятой системы классификации пигментов не существует из-за трудности выбора признака классификации. По цвету пигменты можно разделить на две основные группы: ахроматические и хроматические. К ахроматическим пигментам относят белые (цинковые, свинцовые и титановые белила, белые пигменты для водных связующих), черные (сажи и черни), серые (цинковая пыль и алюминиевая пудра). К хроматическим пигментам относят желтые, оранжевые, красные, зеленые, синие, фиолетовые (крона, кадмиевые, железоксидные пигменты, ультрамарин, железная лазурь и т.д.). В отдельные группы выделены органические красители и пигменты целевого назначения. По химическому составу пигменты можно разделить на органические и неорганические. Наиболее широко применяемыми органическими пигментами являются фталоцианиновые пигменты и азопигменты. Органические пигменты создают широкую чистую цветовую гамму, однако имеют меньшую кроющую способность и не обладают защитными свойствами в отличие от неорганических пигментов, к которым относятся оксиды, гидроксиды, карбонаты, фосфаты, хроматы, хлориды и нитраты различных тяжелых металлов, таких как железа, никеля, кобальта, хрома, цинка, меди. Эти соединения используют в виде природных минералов или получают искусственным путем [2].

Необходимо отметить, что производство пигментов требует значительных затрат, поскольку связано с высокотемпературным синтезом и использованием химически чистых веществ. Вместе с тем, пигменты могут быть получены на основе различных отходов и сточных вод, содержащих хромофорные соединения, например на основе отработанных растворов электролитов гальванических производств, которые характеризуются высокой концентрацией ионов железа, никеля, кобальта, хрома, цинка, меди в зависимости от вида наносимого покрытия. Отработанные растворы электролитов в отличие от промывных сточных вод содержат значительное количество ионов тяжелых металлов (до 200 г/л), однако на большинстве белорусских предприятий они сбрасываются совместно на общие очистные сооружения. Это приводит к залповым повышениям концентрации загрязняющих веществ в сточных водах и затрудняет работу очистных сооружений. Поэтому целесообразно отводить отработанные растворы электролитов отдельным потоком с последующим использованием их для получения пигментов, т.к. высокое содержание хромофорных элементов в их составе свидетельствует о такой возможности.

Для исследования были отобраны отработанные растворы электролитов никелирования и обезжиривания ПО «Минский тракторный завод» и ОАО «Экран» (г. Борисов). Состав данных растворов приведен в таблице 1.

Таблиця 1 – Характеристика исследуемых отработанных технологических растворов

ПО «МТЗ» (г. Минск)			ОАО «Экран» (г. Борисов)		
Отработанный технологический раствор	Состав		Отработанный технологический раствор	Состав	
	Вещество	Концентрация, г/л		Вещество	Концентрация, г/л
Электролит никелирования	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	280-320	Электролит никелирования	NiSO_4	120-140
	H_3BO_3	35-40		H_3BO_3	20-30
	NaCl	8-15		NaCl	5-10
	RADO-57M	3-6		MgSO_4	10-30
	RADO-2	2-3		Na_2SO_4	50-100
Раствор обезжиривания	RADO-11	0,5-1,0	Раствор обезжиривания	NaOH	20-40
	NaOH	5-15		Na_2CO_3	20-40
	Na_2CO_3	15-35		Na_3PO_4	20-40
	Na_3PO_4	15-35			
	ДХТИ-МТ	5-10			

В обоих случаях к отработанному электролиту никелирования добавлялся отработанный раствор обезжиривания до окончания образования осадка (до pH 8 для МТЗ и pH 10 для ОАО «Экран»). После разделения суспензий осадки высушивали и прокаливали при различных температурах.

Выход пигментов составил 90,4 и 138,5 г сухого вещества на 1 л отработанного электролита никелирования для ПО «МТЗ» (г. Минск) и ОАО «Экран» (г. Борисов) соответственно. Цвет полученных пигментных материалов соответствует зеленой палитре.

Для характеристики цвета пигментов используются цветовые палитры, наиболее известными из которых являются RAL, NCS и Pantone.

Палитра RAL (*Reichsausschuß für Lieferbedingungen und Gütesicherung*) является немецким стандартом, который разработан в 1927 году Государственным комитетом по условиям поставок по просьбе производителей лакокрасочной продукции.

Палитра Pantone разработана американской фирмой «Pantone Inc» в середине XX века, используется в основном в полиграфии. Эталонные пронумерованные цвета напечатаны в специальной книге, страницы которой веерообразно раскладываются.

Цветовая модель NCS (*NaturalColorSystem – естественная система цвета*) была предложена Скандинавским институтом цвета в 1979 году. Она основана на системе противоположных цветов и нашла широкое применение в промышленности для описания цвета продукции.

При описании цвета по палитре NCS используются шесть простых цветов: белый, чёрный, красный, жёлтый, зелёный и голубой. Все остальные цвета представлены сочетанием основных. В описании цвета учитывается близость к чёрному (темнота цвета), чистота цвета (насыщенность) и процентное соотношение между двумя основными цветами. Полная запись цвета может также включать кодовую букву, обозначающую версию стандарта NCS. Так, например, цвет S 7020-G10Y описывает оттенок цвета следующим образом: количество черного составляет 70%, хроматичность (насыщенность) 20%. Количество белого не указывается в обозначении, но его легко вычислить: $100 - 70 - 20 = 10\%$. Обозначение G10Y означает, что данный цвет зеленый с 10% желтого. Буква S в начале обозначения означает, что данный образец является стандартным образцом цвета NCS.

Экспериментальные данные представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Характеристика цвета полученных пигментов

Обозначение	Условия термообработки	Цифровое обозначение согласно NCS	Описание цвета согласно NCS
ПО «Минский тракторный завод»			
Пигментная паста	-	S 0540-G10Y	зеленый с 10 % желтого, черного 5 %
NiFe-M100	T = 100°C	S 1020-G30Y	зеленый с 30 % желтого, черного 10 %
NiFe-M230	T = 230°C	S 3010-G30Y	зеленый с 30 % желтого, черного 30 %
NiFe-M350	T = 350°C	S 8010-G90Y	зеленый с 90 % желтого, черного 80 %
ОАО «Экран» (г. Борисов)			
Пигментная паста	-	S 0540-G30Y	зеленый с 30 % желтого, черного 5 %
NiFe-Э100	T = 100°C	S 0520-G20Y	зеленый с 20 % желтого, черного 5 %
NiFe-Э230	T = 230°C	S 0520-G40Y	зеленый с 40 % желтого, черный 5 %
NiFe-Э350	T = 350°C	S 4010-G90Y	зеленый с 90 % желтого, черного 40 %

Элементный состав полученных пигментов определялся с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM 5610 LV с системой химического анализа EDX JED 2201 JEOL (Япония). Согласно этим данным основным элементом является никель (от 56 до 65 масс.%), который обуславливает зеленую цветовую гамму полученных пигментов. Количество железа менее 0,5%, и, скорее всего, оно не влияет на цвет. Однако цвет пигментов также зависит от формы соединения металла. Так, соединения никеля дают окраску в зависимости от соединений, представленных в таблице 3.

Таблица 3 – Зависимость цвета от формы нахождения металла

Название	Формула	Цвет
Никель (II)-оксид	NiO	Серо-зеленый
Никель (III)-оксид	Ni ₂ O ₃	Черный
Никель-карбонат	NiCO ₃	Светло-зеленый
Никель-хлорид	NiCl ₂ ·6H ₂ O	Зеленый
Никель-нитрат	NiNO ₃	Зеленый
Никель-гидроксид	Ni(OH) ₂	Светло-зеленый

Изменение цвета при термообработке связано с разложением гидроксида никеля с образованием оксида при температуре около 230°C. Дальнейшее изменение цвета при повышении температуры прокаливания до 350°C может быть связано с переходом оксида никеля из α-формы (которая устойчива только до 252°C), в β-форму, которая имеет более темный цвет. Таким образом, цвет пигмента на основе оксида никеля будет зависеть от условий его термообработки.

Получение пигментов из отработанных технологических растворов гальванического производства позволит расширить сырьевую базу производства пигментов, снизить их стоимость за счет замены чистых химических веществ на отходы, решить проблему обезвреживания высококонцентрированных растворов, а также снизить воздействие на окружающую среду.

Литература

1. Беленький, Е.Ф. Химия и технология пигментов / Беленький Е.Ф., Рискин Н. В. – Л.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1960. – 756 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ПИГМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ОТРАБОТАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ХРОМИРОВАНИЯ

Гайдук Т. Н. гр. 13

Научный руководитель доц. Залыгина О. С.

УО «Белорусский государственный технологический университет» (г. Минск)

Целью работы является исследование возможности переработки отработанных электролитов хромирования с получением Cr-содержащих пигментов.

Пигменты – тонкие порошки разных цветов, применяемые для окрашивания пластических масс, резины, бумаги, при изготовлении полиграфических, малярных и других красок. Пигменты не только придают окраску, но в некоторых случаях улучшают свойства красочных плёнок, защищающих материал от коррозии. Различают следующие технологические способы производства пигментов: осаждения, термический, комбинированный, механический, электрохимический. Все эти способы представляют собой дорогостоящие процессы и требуют использования чистых химических веществ.

Вместе с тем, как показывает анализ научно-технической литературы, пигменты можно получать из отработанных технологических растворов гальванического производства. Большинство тяжелых металлов, входящих в состав отработанных растворов электролитов, обладают хромоформными свойствами и являются составляющими промышленных пигментов различного назначения.

Одним из наиболее распространенных видов гальванических покрытий является хромовое, которое применяется для декоративных целей, для защиты от коррозии, для увеличения износостойкости поверхности. Несмотря на то, что хром относится к электроотрицательным металлам, он может сильно пассивироваться, благодаря чему приобретает свойства благородных металлов, и органические кислоты, сера, сероводород, серная и азотная кислоты, растворы щелочей на него не действуют. Пассивная пленка оксидов предохраняет хромовое покрытие от потускнения.

Электроосаждение хрома производится из электролита, содержащего в качестве основного компонента не соль, как в большинстве гальванических процессов, а хромовый ангидрид. Водный раствор хромового ангидрида представляет собой сильную кислоту – хромовую, которая диссоциирует с образованием шестивалентного хрома. Периодически электролиты хромирования, как и другие электролиты (цинкования, никелирования, меднения и т.д.), требуют замены вследствие их загрязнения. Замена электролитов осуществляется на различных предприятиях с различной периодичностью – от нескольких раз в год до 1 раза в 5 лет. Объемы отработанных растворов электролитов невелики, однако они характеризуются высоким содержанием ионов тяжелых металлов (до 250 г/л). Их сброс с промывными низкоконцентрированными сточными водами приводит к залповому повышению концентрации тяжелых металлов в них и затрудняет работу очистных сооружений. Высокая концентрация ионов хрома в отработанном хромовом электролите свидетельствует о возможности его использования для получения хромосодержащих пигментов.

В гальваническом производстве кроме отработанных растворов электролитов также образуются другие отработанные технологические растворы – обезжиривания и активация. При этом для обезжиривания чаще всего используются растворы щелочей и фосфатов, что позволяет предположить возможность взаимной нейтрализации отработанных растворов электролитов хромирования и обезжиривания с осаждением хрома.