

УДК 504.064.47:628.386

Студ. К.Ю. Шаметько

Науч. рук. доц. О.С. Залыгина, асп. В.И. Чепрасова
(кафедра промышленной экологии, БГТУ)

ПЕРЕРАБОТКА ОТРАБОТАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НИКЕЛИРОВАНИЯ С ПОЛУЧЕНИЕМ ПИГМЕНТОВ

В машиностроении широкое распространение получили процессы гальванического никелирования. Никелевые покрытия являются одними из наиболее распространенных декоративно-защитных покрытий. По площади покрываемых деталей никелирование занимает второе место, уступая только цинкованию. В бывшем СССР на никелирование приходилось, по данным на 1986 г., 29% от общей площади покрытий, а в США гальваническое никелирование является самым распространенным и используется более чем на 450 заводах [1].

Гальваническим способом никелем покрывают изделия из стали и цветных металлов (медь и ее сплавы) для защиты их от коррозии, декоративной отделки поверхности, повышения сопротивления механическому износу и для специальных целей. Никелевые покрытия имеют высокую антикоррозионную стойкость в атмосфере, в растворах щелочей и в некоторых органических кислотах [2].

Вместе с тем гальваническое производство оказывает негативное воздействие на окружающую среду, прежде всего на гидросферу вследствие образования большого количества сточных вод. Они могут быть разделены на низкоконцентрированные, содержащие менее 1 г/л Ni^{2+} (промывные сточные воды), и высококонцентрированный (отработанные технологические растворы), которые характеризуются большим содержанием загрязняющих веществ. Наиболее опасными из них являются отработанные электролиты никелирования (ОЭН) вследствие большого содержания в них Ni^{2+} (более 20 г/л) и его высокой токсичности. Никель оказывает канцерогенное и мутагенное действие на живые организмы, обладает аллергенным действием, влияет на кроветворение и углеводный обмен. Высокая токсичность соединений никеля обусловила низкие значения ПДК никеля в воде (0,1 мг/л в воде хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения и 0,01 мг/л в воде рыбохозяйственного назначения).

В настоящее время в Республике Беларусь промывные сточные воды поступают на локальные очистные сооружения, где чаще всего реализованы такие методы очистки, как реагентный, электрокоагуляция или гальванокоагуляция. В большинстве случаев отработанные электролиты, которые образуются от одного раза в квартал до одного

раза в два года и характеризуются малыми объемами, сбрасываются с промывными сточными водами, что приводит к резкому повышению концентрации ионов тяжелых металлов и нарушению работы очистных сооружений. Вместе с тем, с отработанными электролитами теряется большое количество ценных и дефицитных металлов. Так, оценочный расчет показывает, что для группы установок химического никелирования общей производительностью 10000 м²/год при средней толщине покрытия 18 мкм с ОЭН теряется 266 кг никеля. По данным кировского регионального центра по сбору и переработке гальваноотходов в принятых за 2002-2003 года отходах гальванических производств кировских предприятий содержится 1,68 т никеля, причем около половины этого количества обусловлено сбросом концентрированных ОЭН [3].

Таким образом, сбор концентрированных отработанных электролитов никелирования и извлечение из них никеля является актуальной экологической и экономической проблемой.

К настоящему времени разработаны разнообразные физико-химические методы извлечения никеля из концентрированных стоков: электролиз с объемно-пористым электродом, ионный обмен, электролиз, обратный осмос. Их общим недостатком является сложность используемого оборудования и его обслуживания. Большинство предлагаемых схем могут быть эффективны для непрерывных процессов. В случае периодического образования ОЭН более целесообразным является реагентное извлечение никеля в виде малорастворимых соединений.

В гальваническом производстве используются различные электролиты никелирования, но наибольшее распространение получил сульфатный электролит, содержащий сульфат никеля NiSO₄, хлорид натрия NaCl, борную кислоту H₃BO₃ и различные добавки (блескообразователи, смачиватели и т.д.). В процессе эксплуатации электролит теряет свои свойства вследствие загрязнения различными примесями и продуктами их разложения. В работе для исследований был отобран отработанный сульфатный электролит никелирования одного из белорусских предприятий. Концентрация никеля в нем составила 54,1 г/л (концентрацию Ni²⁺ определяли титриметрическим методом с мурексидом).

Высокая концентрация Ni²⁺ в ОЭН и его хромофорные свойства позволяют предположить возможность получения на его основе пигментов. В качестве реагента для осаждения Ni²⁺ был выбран фосфат натрия, т.к. среди никельсодержащих пигментов наибольший интерес представляет фосфат никеля, обладающий повышенными антикорро-

зионными свойствами. Полученные осадки отделяли от раствора фильтрованием, отмывали от водорастворимых солей и сушили при температуре 80°C.

Для определения расхода осадителя использовали метод потенциометрического титрования. Кривые потенциометрического титрования (КПТ) строили в координатах pH – соотношение эквивалентов осадителя PO_4^{3-} и катиона металла Ni^{2+} ($N_{\text{PO}_4^{3-}}/N_{\text{Ni}^{2+}}$).

Интегральная кривая потенциометрического титрования имела пологий характер, что может быть связано с образованием неустойчивых соединений, при которых равновесие системы (горизонтальный участок кривой, параллельный оси абсцисс) устанавливается с течением достаточно длительного времени (рис. 1). В связи с этим, определить интервал осаждения Ni^{2+} фосфатом натрия на основании интегральной КПТ не удалось.

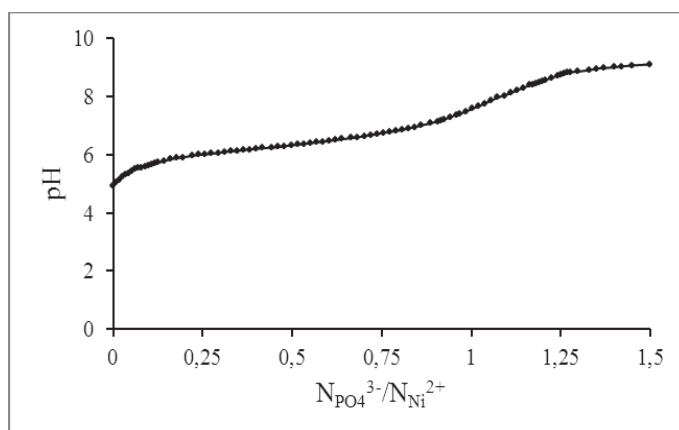


Рисунок 1 – Интегральная КПТ

Для определения интервала осаждения была построена дифференциальная КПТ (рис.2).

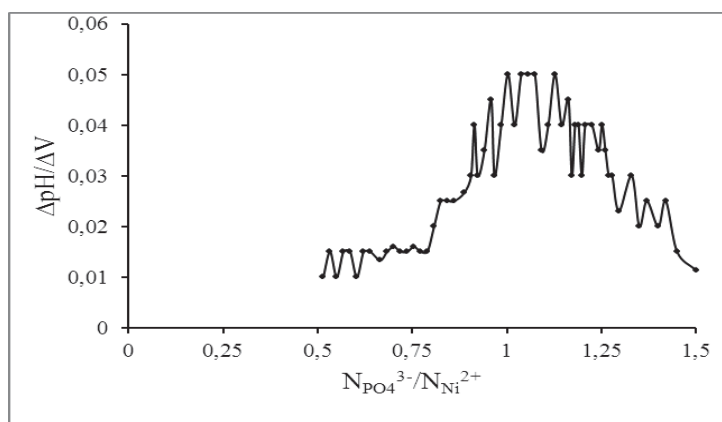


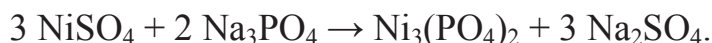
Рисунок 2 – Дифференциальная КПТ

Из дифференциальной КПТ видно, что осаждение протекает в диапазоне $N_{PO_4^{3-}}/N_{Ni^{2+}}$ от 0,9 до 1,5, что соответствует рН от 7,2 до 9,1. В этом диапазоне рН было проведено осаждение Ni^{2+} фосфатом натрия из ОЭН (таблица).

Таблица – результаты осаждения Ni^{2+} фосфатом натрия из ОЭН

рН осаждения	$N_{PO_4^{3-}}/N_{Ni^{2+}}$	Остаточная концентрация Ni^{2+} в фильтрате, г/л	Выход осадка, г на 1 л электролита
7,2	0,9	1,438	271,3
7,5	1	1,056	274,5
8,2	1,2	0,880	310,8
9,1	1,5	0,112	343,7

Все образовавшиеся осадки были рентгеноаморфны, но исходя из химического состава ОЭН и осадителя, предположительно образуется аморфный фосфат никеля по реакции:



Однако элементный состав полученных осадков, определенный на электронном сканирующем микроскопе JSM-5610 LV (JEOL, Япония), свидетельствует, что при избытке осадителя также образуется натрийникельфосфат $NaNiPO_4$, количество которого увеличивается с повышением избытка Na_3PO_4 .

Фосфат никеля и натрийникельфосфат имеют светло-зеленый цвет, нерастворимы в воде и могут использоваться в качестве пигментов. Для подтверждения этого в дальнейшем будут определены такие их свойства, как укрывистость, маслосмолемкость, рН водной суспензии и цветность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Обезвреживание ионов цинка в сточных водах гальванических производств. Аналитическая справка / Информэлектро. Аналитический центр. М., 1991.
2. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство. М.: Глобус, 2002. – 352 с.
3. Лобанова Л.Л. Технология утилизации никеля из отработанных растворов химического никелирования и ванн улавливания: дис. на соискание ученой степени кандидата технических наук : 05.17.03 : защищена 16.12.2004. – Киров, Вятский государственный университет, 2004.