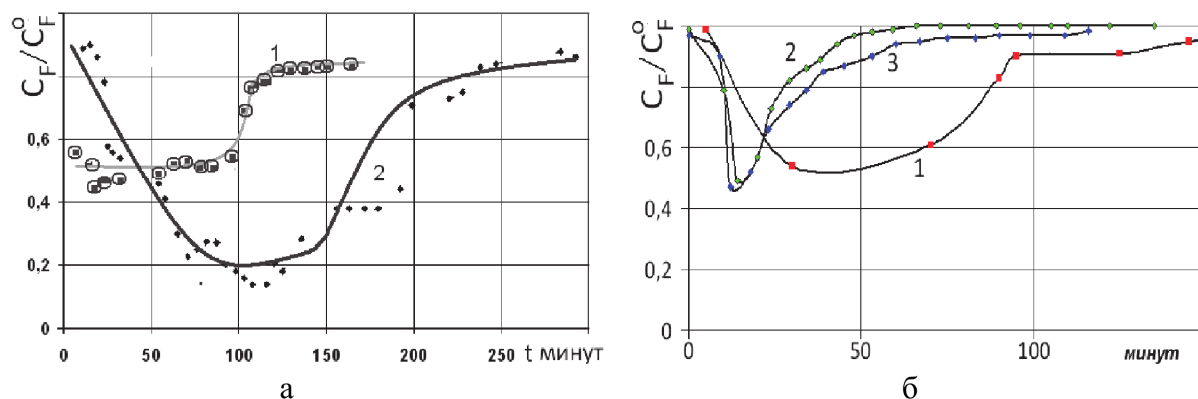


концентрации в обеих фазах равны. (время полупоглощения $t_{1/2} = t^*$). Для смолы АН-2ФН характерные времена t^* и t^{**} равны соответственно ≈ 7 минут и ≈ 35 минут.

Динамика изменения концентраций в процессе извлечения хлор-ионов. Динамическая кривая процесса ионного обмена на анионите АН-2ФН, полученная в опыте на проточной колонке «а», показана на рисунке 4. Вначале на кривой 1 фиксируется основной участок кривой с приблизительно постоянной степенью извлечения хлор-ионов $(1-\alpha_S) = (1-C_S/C_{SA})$. В конце этого участка наблюдается скачок до уровня $\alpha_S \sim 0.8$. Момент возникновения скачка – аналог понятия «время до проскока». Сравнивая две приведенные на рис.4-а динамические характеристики процесса, можно видеть, что на основном участке на кривой 2 средняя глубина извлечения хлор-ионов $(1-\alpha_S)$ при наложении электрического поля увеличилась почти в два раза, и также в 2 раза увеличилось время до проскока.



Поглощение ионов Cl^- из раствора 0.02M NaCl ионитом АН-2ФН (а) и Purolite А- 400 (б); 1 – без тока; 2 – ток 20 мА; 3 – 10 мА

Рисунок 4 – Динамика изменения доли NaCl в растворе на выходе колонки. Проток 19 см³/с

Для смолы Purolite А-400 наблюдался негативный эффект (рисунок 4-б) – существенное сокращение обменной емкости и времени до проскока.

Список использованных источников

1 Кошель Н.Д., Магдыч Е.А., Акимов А.М. Вопросы химии и химической технологии. -2007. -№5. – С. 180-182.

2 Кошель Н.Д., Магдыч Е.А., Акимов А.М. Вопросы химии и химической технологии. ВХХТ. -2008 №5 -С. 147-149.

3 N. D. Koshel , O. V. Smyrnova , M. V. Kostyrya. 8th Conference on Materials Science & Condensed Matter Physics. September 12 - 16, 2016 - Chisinau, Moldova. P. 332

4 Н.Д.Кошель, М.В.Костыря. Электронная обработка материалов. – 2017, 53(2) С 103-109.

УДК 504.064.47:628.386

О.С. Залыгина, доц., канд. техн. наук; В.И. Чепрасова, асп.

Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Беларусь

О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПИГМЕНТОВ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

В настоящее время в Республике Беларусь гальваническое производство функционирует более чем на 140 предприятиях. Наиболее распространенными по объему производства являются: цинковые (4,2 млн. м²), никелевые (1,19 млн. м²), фосфатные (1,37 млн. м²),

химически оксидированные (0,442 млн. м²) и хромовые (0,12 млн. м²) покрытия (без учета ОАО «Белорусский металлургический завод») [1].

Гальваническое производство является одним из наиболее опасных с экологической точки зрения, прежде всего, за счет образования большого количества сточных вод, что обусловлено высокой водоемкостью производства.

Основное количество сточных вод в гальваническом производстве образуется при многочисленных операциях промывки деталей между стадиями технологического процесса. В состав промывных сточных вод входят свободные минеральные кислоты, щелочи, цианидные соединения, соединения шестивалентного хрома, соли цинка, никеля, меди, кадмия и других металлов в зависимости от вида наносимого покрытия. Концентрация ионов тяжелых металлов в промывных сточных водах колеблется от нескольких мг/л до 1 г/л. Очистка сточных вод гальванических производств Республики Беларусь в большинстве случаев осуществляется реагентным методом, гальванокоагуляцией или электрокоагуляцией, что позволяет снизить содержание ионов тяжелых металлов до установленных норм допустимых концентраций.

Однако, в настоящее время остается нерешенной проблема образования отработанных технологических растворов, прежде всего, отработанных электролитов, которые характеризуются высокой концентрацией ионов тяжелых металлов (до 250 г/л), обладающих токсичным, канцерогенным и мутагенным действием. Отработанные электролиты гальванического производства образуются периодически (от 1 до 4 раз в год) в зависимости от режима слива гальванических ванн и характеризуются небольшим расходом, который определяется объемом гальванических ванн и количеством таких ванн на предприятии.

Анализ работы очистных сооружений гальванических производств Республики Беларусь показывает [2], что на большинстве предприятий осуществляется совместный сброс и очистка отработанных растворов электролитов и промывных сточных вод. Объемы сбрасываемых отработанных растворов электролитов составляют порядка 2-3 % от общего количества сточных вод гальванического производства, однако концентрация ионов тяжелых металлов в них в 100-150 раз превышает соответствующую концентрацию в промывных водах. Содержание загрязняющих веществ в отработанных электролитах составляет от 40 до 70 % от общего объема загрязнений.

Периодический характер таких сбросов приводит к нарушению работы очистных сооружений, ухудшению качества очистки и ее удорожанию, а также к безвозвратным потерям тяжелых металлов. Действующие системы очистки позволяют в таком случае извлечь только 30 % тяжелых металлов. Наличие в составе сточных вод растворимых солей с концентрацией свыше 100 г/л, являющихся компонентами исходных электролитов, существенно осложняет их очистку от ионов тяжелых металлов.

Совместная очистка отработанных растворов электролитов и промывных сточных вод также приводит к образованию больших объемов осадков, которые в большинстве случаев хранятся на территории предприятий. Их хранение занимает полезные площади и вызывает риск попадания тяжелых металлов и других загрязняющих веществ в водоносные горизонты земной поверхности.

В связи с этим, целесообразно производить раздельное отведение промывных сточных вод и отработанных растворов электролитов с последующей переработкой последних.

Существуют различные методы переработки отработанных электролитов: регенерация, извлечение ценных металлов, получение пигментов.

Регенерация по сравнению с другими направлениями обращения с отработанными растворами электролитов является более предпочтительной, поскольку позволяет вновь использовать регенерированный раствор. Однако электролит может выдерживать лишь определенное количество циклов регенерации, поскольку происходит накопление в нем продуктов разложения блескообразователей, выравнивающих добавок, смачивателей и др., полное удаление которых является достаточно трудоемким процессом. Кроме этого, согласно данным [3] стоимость оборудования для регенерации отработанных растворов электролитов составляет десятки тысяч евро.

Извлечение металлов из отработанных электролитов также требует сложного дорогостоящего оборудования и реагентов, зачастую является весьма энергоемким процессом; кроме этого, как правило, не обеспечивает достаточно полного извлечения ионов металлов.

Относительно новым и перспективным направлением является получение из отработанных электролитов пигментов, т.к. ионы металлов, входящих в их состав (хрома, никеля, цинка, меди и т.д.), обладают хромофорными свойствами. В настоящее время в Республике Беларусь отсутствует производство пигментов, они полностью закупаются за рубежом, в основном в Германии, Чехии, Китае, Испании и т.д. Кроме этого, в Беларуси отсутствует сырьевая база для их производства. Например, сырьем для получения цинксодержащих пигментов служат полиметаллические руды, содержащие 1-4 % цинка в виде сульфида. При получении цинковых белил по способу Ветерилля в качестве сырья можно использовать концентрат ZnS, получаемый путем обогащения полиметаллических руд селективной флотацией, или смитсонит ($ZnCO_3$), месторождения которого имеются в Италии, Греции, Намибии, США, России (Восточное Забайкалье).

Таким образом, для решения задачи импортозамещения актуальной является организация в Беларуси производства пигментов из отходов, в частности, из отработанных электролитов. Поэтому целью работы является исследование возможности получения пигментов из отработанных электролитов гальванического производства, что позволит как решить проблему импортозамещения, так и снизить негативное воздействие гальванического производства на окружающую среду.

Для исследований были отобраны отработанные электролиты цинкования, никелирования, меднения, хромирования и кадмирования ряда белорусских предприятий.

Концентрацию ионов цинка в отработанных электролитах и фильтрах определяли титриметрическим методом с эриохромом черным Т, ионов никеля – с мурексидом, меди – с йодидом калия.

Для идентификации фазового состава полученных осадков использовали метод рентгенофазового анализа, который проводили на рентгеновском дифрактометре D8 Advance Bruker (Германия) с пошаговым методом съемки (с шагом по углу $2\theta - 0,03^\circ$ и выдержкой в каждой точке 3 секунды) в диапазоне углов θ от 20 до 80° . Расшифровку дифрактограмм проводили с помощью программы Match и программного комплекса EVA (Bruker) с использованием базы данных ICDDPDF-2.

Элементный состав образцов и исследование их микроструктуры проводили методом электронной сканирующей микроскопии на электронном сканирующем микроскопе JSM-5610 LV с системой химического анализа EDXJED-2201 (JEOL, Япония).

Термогравиметрический анализ и дифференциальную сканирующую калориметрию осуществляли с помощью термоаналитической системы TGA/DSC-1/1600 HF (METTLER TOLEDO Instruments, Швейцария).

Для установления возможности использования отработанных электролитов в качестве сырья для производства пигментов было определено содержание в них хромофорных ионов: концентрация Zn^{2+} составила от 17,5 до 52,3 г/л, Ni^{2+} от 51,4 до 95,4 г/л, Cu^{2+} от 30,8 до 41,5 г/л, Cr^{6+} от 114,4 до 244,5 г/л, Cd^{2+} от 18,5 до 30,1 г/л. Высокие концентрации хромофорных ионов свидетельствуют о возможности получения пигментов на основе отработанных электролитов гальванического производства.

Выбор реагентов для осаждения хромофорных ионов осуществлялся, исходя из составов существующих пигментов и возможности наиболее полного извлечения ионов тяжелых металлов из отработанных электролитов. Осаждение проводилось следующим образом: в отработанный электролит дозировали раствор осадителя, образовавшийся осадок выдерживали под слоем маточного раствора в течение определенного времени, промывали водой и высушивали при температуре 80-100 °С. Для отработанного электролита хромирования перед стадией осаждения осуществляли восстановление Cr(VI) до Cr(III) раствором сульфита натрия Na_2SO_3 . В качестве осадителей использовались карбонат натрия, фосфат натрия и гидроксид натрия.

При осаждении Cr^{3+} во всех случаях наблюдалось образование осадка зеленого цвета, однако высокое содержание Cr^{6+} в фильтрате (до 50 г/л) и сложность восстановления Cr(VI) до Cr(III) делает получение такого пигмента нецелесообразным.

При осаждении Cd^{2+} наиболее дешевым и доступным реагентом (карбонатом натрия) наблюдается высокая степень извлечения кадмия из отработанного электролита (более 99 %) и образуется осадок белого цвета CdCO_3 , что подтверждается данными рентгенофазового анализа. На основании термогравиметрического анализа была выбрана температура термообработки карбоната кадмия 370°C , при которой происходит разложение CdCO_3 с образованием CdO , что также подтверждается данными рентгенофазового анализа. Существуют две формы оксида кадмия: альфа-форма (бесцветное вещество) и бета-форма (кристаллы красно-бурого цвета). В нашем случае образовался CdO бета-формы насыщенного цвета, который по своим цветовым характеристикам может использоваться в качестве пигмента. Кроме этого, CdO – важный полупроводниковый материал, который широко использовался в фотоэлементах, фототранзисторах и тому подобном оборудовании. Однако, соединения кадмия характеризуются высокой токсичностью, вследствие чего в последнее время их использование запрещается. Поэтому получение кадмийсодержащих пигментов нецелесообразно.

Для осаждения меди из отработанных электролитов меднения использовали фосфат натрия, т.к. при применении других осадителей наблюдалась высокая остаточная концентрация Cu^{2+} в фильтрате. При этом по данным рентгенофазового анализа образуется тригидрат ортофосфата меди $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ голубого цвета. Для выбора режима термообработки был проведен термогравиметрический анализ. Как свидетельствуют его данные, дегидратация $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ протекает довольно сложно и в широком интервале температур до 600°C . Это подтверждается данными рентгенофазового анализа – на рентгенограмме образца, прокаленного при температуре 600°C наблюдаются характеристические пики безводного ортофосфата меди бирюзового цвета.

В качестве осадителей ионов никеля из отработанных электролитов никелирования были выбраны гидроксид и фосфат натрия, т.к. их использование позволяет выделить Ni^{2+} в виде гидроксида и фосфата никеля, которые широко применяются в качестве пигмента в керамической, стекольной и лакокрасочной промышленности.

При осаждении Ni^{2+} гидроксидом натрия в избытке щелочи ($\text{pH} > 13$) остаточная концентрация Ni^{2+} в фильтрате составила менее 0,03 мг/л. Согласно литературным данным такое высокое значение pH также обеспечивает образование бруситоподобной β -фазы $\text{Ni}(\text{OH})_2$ зеленого цвета, которая характеризуется плотной слоистой структурой с параметрами гексагональной ячейки [4], что облегчает последующую отмывку осадка от водорастворимых солей и его фильтрование. Данные рентгенофазового анализа свидетельствуют об образовании $3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ni}_{1,945}\text{O}_3\text{H}_{0,815}$ и $\text{Ni}_2\text{O}_2(\text{OH})_4$. Судя по характеру рентгенограммы, на которой наблюдаются не отдельные, ярко выраженные характеристические пики, а ряд совмещенных пиков, это не механическая смесь продуктов реакции, а твердая фаза переменного состава. Таким образом, можно предположить образование гидроксида никеля с различным содержанием гидроксогрупп на один атом никеля (не более двух), не распадающийся на отдельные компоненты, пока в его составе присутствуют хотя бы небольшие количества воды. По данным термогравиметрического анализа была выбрана температура термообработки 350°C , при которой происходит образование оксида никеля NiO черного цвета.

При использовании в качестве осадителя фосфата натрия при его избытке наблюдалось образование не только фосфата никеля $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, но и никель-натрий фосфатов с различным соотношением никеля и натрия, что подтверждается как данными электронной сканирующей микроскопии, так и рентгенофазового анализа. Это может быть связано со встраиванием ионов натрия Na^+ в кристаллическую решетку фосфата никеля при избытке осадителя. При недостатке фосфата натрия образуется только $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ зеленого цвета, при термообработке которого происходит дегидратация с образованием безводного фосфата никеля желтого цвета.

Осаждение Zn^{2+} из отработанных электролитов цинкования производили карбонатом натрия и фосфатами натрия (Na_2HPO_4 , Na_3PO_4), т.к. при использовании в качестве осадителя

теля растворов щелочей происходит образование амфотерного гидроксида цинка, который растворяется при pH более 10,5 [5].

Использование дигидрофосфата натрия NaH_2PO_4 нецелесообразно, поскольку в результате его взаимодействия с хлоридом цинка ZnCl_2 , содержащимся в отработанном электролите цинкования, происходит образование кислой соли – дигидрофосфата цинка $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Точных данных о растворимости $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ нет, но она сопоставима с растворимостью сульфата цинка, который является хорошо растворимым соединением.

При использовании в качестве осадителя раствора карбоната натрия на рентгенограмме наблюдаются характеристические пики основного карбоната цинка $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ белого цвета, который при температуре 230 °C разлагается с образованием оксида цинка также белого цвета. Однако при осаждение Zn^{2+} из отработанных растворов электролитов с низкой концентрацией ионов цинка образование осадка при использовании карбоната натрия не наблюдается.

Согласно данным рентгенофазового анализа при осаждении Zn^{2+} фосфатом натрия из отработанного электролита цинкования образуется тетрагидрат ортофосфата цинка $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и цинк-аммоний фосфат ZnNH_4PO_4 вследствие высокого содержания в отработанном электролите хлорида аммония NH_4Cl . При использовании в качестве осаждающего раствора гидрофосфата натрия образуется только цинк-аммоний фосфат, что обусловлено более высоким значением pH по сравнению с осаждением фосфатом натрия. Данные термогравиметрического анализа свидетельствуют о сложных превращениях полученных осадков при термообработке. В обоих случаях при температуре около 380 °C происходит разложение цинк-аммоний фосфата ZnNH_4PO_4 , которое сопровождается выделением аммиака и образованием аморфного пирофосфата цинка $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ через стадию образования гидрофосфата цинка ZnHPO_4 . При дальнейшем повышении температуры до 450-500 °C происходит переход аморфного $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ в кристаллическое состояние, что подтверждается данными рентгенофазового анализа. Все полученные соединения имеют белый цвет.

Таким образом, можно рекомендовать получение пигментов различной цветовой гаммы из отработанных электролитов цинкования, меднения и никелирования путем осаждения хромофорных ионов гидроксидом или фосфатом натрия с последующей термообработкой либо без нее (таблица).

Таблица – Состав и цвет пигментов в зависимости от условий получения

| Вид электролита | Осаждающий раствор | Температура термообработки | Химический состав | Цвет |
|---------------------------------------|--------------------------------------------|----------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Хлораммонийный электролит цинкования | Na_3PO_4 | без термообработки | $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и ZnNH_4PO_4 | белый |
| | | 380 и 500 °C | $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ и $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ | белый |
| | Na_2HPO_4 | без термообработки | ZnNH_4PO_4 | белый |
| | | 380 и 500 °C | $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ | белый |
| Серноокислый электролит никелирования | $\text{Na}(\text{OH})_2$ | без термообработки | $3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ni}_{1,945}\text{O}_3\text{H}_{0,815}$ и $\text{Ni}_2\text{O}_2(\text{OH})_4$ | зеленый |
| | | 350 °C | NiO | Черный |
| | Na_3PO_4 (в недостатке) | без термообработки | $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | зеленый |
| | | 800 °C | $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ | желтый |
| Серноокислый электролит меднения | Na_3PO_4 | без термообработки | $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | голубой |
| | | 600 °C | $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ | бирюзовый |

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о возможности получения пигментов широкой цветовой гаммы из отработанных электролитов цинкования, никелирования и меднения гальванического производства. Это позволит решить проблему импортозамещения пигментов и снизить воздействие гальванического производства на окружающую среду.

Список использованных источников

- 1 Жарский И.М. Анализ состояния и перспективы развития гальванического производства в Республике Беларусь / И.М. Жарский, А.А. Черник. // Создание новых и совершенствование действующих технологий и оборудования нанесения гальванических и их замещающих покрытий: мат. республиканского науч. семинара, Минск, 2011. – С. 154-155.
- 2 Марцуль В.Н. Очистка сточных вод гальванических цехов предприятий Республики Беларусь / В.Н. Марцуль, О.С. Залыгина, А.В. Лихачева, В.И. Романовский // Труды БГТУ. Химическая технология неорганических материалов и веществ. – 2013. – №3. – С. 61-66.
- 3 Integrated pollution prevention and control. Reference Document on Best Available Techniques for Surface Treatment of Metals and Plastics. – European commission – August, 2006. – 582 p.
- 4 Oliva P. Review of the structure and the electrochemistry of nickel hydroxides and oxyhydroxides / P. Oliva, J. Leonardi, J.F. Laurent, C. Delmas, J.S. Braconnier, M. Figlarz, A. Guibert // J. Power Sources. – 1982. – vol.8. – pp. 229-255.
- 5 Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – Изд.5-е, перераб. и доп.; М.: Химия. – 1979. – 480 с.

УДК 621.926

Д.Н. Боровский, канд. техн. наук

Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Беларусь

ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫХ ИОНИТОВ В ВЕРТИКАЛЬНОЙ ЦЕНТРОБЕЖНО-ШАРОВОЙ МЕЛЬНИЦЕ

Иониты используются в водоподготовке и по происхождению они делятся на природные (пески, глинистые минералы) и синтетические, например синтетические смолы. Ионитовые фильтры и электродиализные установки с ионитовыми мембранами применяются для опреснения морской или грунтовой воды с высоким содержанием солей. В гидрометаллургии иониты используют в процессах обогащения сырья, разделения и очистки редких элементов. Переработка радиоактивных отходов, удаление многих вредных примесей из сточных вод также успешно осуществляются с использованием ионитов [1]. По методу получения синтетические иониты подразделяют на полимеризационные и поликонденсационные. Синтетические иониты полимеризационного типа производятся в виде шарообразных частиц с размером в диапазоне от 0,3 до 2,0 мм [1, 2].

Несмотря на своевременную регенерацию ионитов, они приходят в негодность и представляют собой промышленные отходы. Средний срок службы ионитов зависит от условий эксплуатации, но не превышает шести лет. Эти отходы можно использовать вторично в качестве коагулянтов или флокулянтов, но для этого необходимо получить тонкодисперсный порошок. Все полимеризационные иониты имеют достаточно высокую прочность, но у поликонденсационных она существенно ниже, поэтому для дальнейших исследований по их измельчению были выбраны полимеризационные иониты.

В работах [3 – 5] показано, что наименее энергоемким способом воздействия на материал при тонком измельчении можно считать раздавливание и удар. Для сверхтонкого измельчения не обойтись без использования более энергос затратного способа – истирания. Этот способ в комбинации с ударом реализуется в тихоходных барабанных мельницах, недостатком которых является высокая металлоемкость и энергоемкость проведения процесса. Повысить эффективность процесса измельчения можно за счет интенсификации движения измельчающих тел в рабочей камере, что может быть реализовано в быстроходных шаровых мельницах: планетарных, центробежно-шаровых, вибрационных. Простота конструкции и организации замкнутого цикла работы определяют преимущественную возможность использования центробежно-шаровых мельниц для тонкого и сверхтонкого помола.