

2. Пат. 2 423 177 РФ, В01J 21/06(2006.01), В01J 23/10(2006.01), В01J 35/00(2006.01), В01J 37/00(2006.01), В01D 53/94(2006.01) Структура ядро-оболочка, способ ее получения и катализатор очистки выхлопных газов, содержащий структуру ядро-оболочка / Миура Ма-сахиде (Россия)

3. Левченко А. А. Разработка магнетитового ядра для получения магнитных сорбентов // Сборник материалов X Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых «Россия молодая». – Кемерово, 2018. – 3 с.

УДК 502.173/174:621.357(043.3)

Залыгина О.С., Чепрасова В.И., Беляева О.Д.
(Белорусский государственный технологический университет)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПИГМЕНТОВ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ХРОМИРОВАНИЯ

В настоящее время электрохимическое хромирование получило широкое распространение в различных отраслях промышленности. Хромирование применяется в декоративных целях, для снижения трения, повышения износостойкости изделий и их коррозионной стойкости.

Электроосаждение хрома производится из электролита, содержащего в качестве основного компонента не соль, как в большинстве гальванических процессов, а хромовый ангидрид [1]. Водный раствор хромового ангидрида представляет собой смесь хромовой, дихромовой и, возможно, других поликислот, которые диссоциируют с образованием ионов CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, содержащих хром в шестивалентном состоянии. В дальнейшем концентрация этих ионов в работе обозначается как концентрация ионов шестивалентного хрома Cr^{6+} . 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 (0,5-1,5 м³), однако они характеризуются высоким содержанием ионов тяжелых металлов (до 250 г/л). Их сброс с промывными разбавленными сточными водами приводит к периодическому повышению концентрации ионов тяжелых металлов в них, что затрудняет работу очистных сооружений.

Вместе с тем, высокая концентрация ионов хрома, обладающих хромофорными свойствами, в отработанном электролите хромирования свидетельствует о возможности его использования для получения хромосодержащих пигментов.

Цвет соединения зависит не только от самого хромофорного элемента, но и от того, в каком валентном состоянии он находится. В состав крон, цвет которых меняется от лимонно-желтого до красного, хром входит в виде хромат-иона CrO_4^{2-} . На цвет хроматов оказывает влияние кристаллическая структура и катион, входящий в их состав. Это дает возможность получать крона с разнообразными оттенками, однако многие из них являются токсичными, что ограничивает их производство и потребление. Все соединения трехвалентного хрома окрашены в зеленый или черный цвет [2,3] (таблица 1).

Таблица 1 – Цветовые характеристики некоторых соединений хрома

Название	Формула	Цвет
Хром (III) оксид	Cr_2O_3	Оливково-зеленый
Гидроксид хрома	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n=1,5-3$	Изумрудно-зеленый
Хром (III) фосфат	$\text{CrPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ где $n=2,3,4$ и 6	Зеленый, черный

Исходя из составов существующих хромосодержащих пигментов, в качестве осаждающего раствора был выбран отработанный раствор обезжиривания, который также образуется в процессе нанесения гальванических покрытий. В состав этого раствора входят гидроксид-, фосфат- и карбонат-ионы, которые непосредственно участвуют в осаждении хрома.

В работе исследовались отработанные растворы электролитов хромирования ряда белорусских предприятий. Состав и концентрация компонентов, входящих в растворы электролитов хромирования, стандартизированы и согласно заводским данным одинаковы для всех предприятий: CrO_3 125-250 г/л, H_2SO_4 1,5-4,5 г/л. Концентрация ионов шестивалентного хрома в отработанных электролитах хромирования определялась фотоколориметрическим методом (таблица 2).

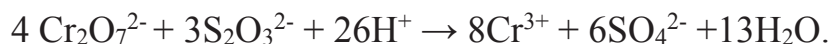
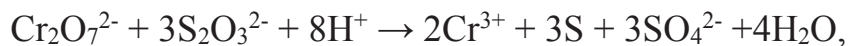
Для получения пигментов из отработанных электролитов хромирования сначала проводилось восстановление в них ионов шестивалентного хрома до трехвалентного, а затем осаждение ионов Cr^{3+} отработанным раствором обезжиривания.

Наиболее распространенными восстановителями шестивалентного хрома являются сульфит натрия (Na_2SO_3), тиосульфат натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), сульфат двухвалентного железа (FeSO_4) [4].

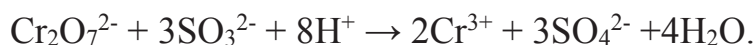
Восстановление ионов шестивалентного хрома сульфатом железа протекает с достаточно высокой скоростью в широком диапазоне

значений pH. Однако при последующем добавлении раствора обезжиривания происходит осаждение не только ионов Cr^{3+} , но и образовавшихся ионов Fe^{3+} , причем осаждение последних становится преобладающим процессом.

При восстановлении Cr^{6+} до Cr^{3+} тиосульфатом натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ могут протекать следующие реакции:



В этом случае после осаждения ионов Cr^{3+} образующиеся осадки могут содержать серу, удаление которой представляет собой достаточно трудоемкий процесс. Поэтому в качестве восстановителя целесообразно использовать сульфит натрия Na_2SO_3 . Восстановление протекает по уравнению:

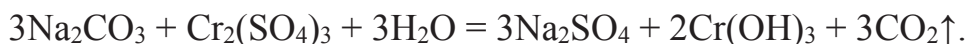


Процесс восстановления зависит от различных условий, прежде всего от pH реакционной смеси. Поэтому исследования проводились при разных значениях pH. В качестве восстановителя использовался 10%-ный раствор Na_2SO_3 с 10%-ным избытком по сравнению со стехиометрическим. После восстановления Cr^{6+} к раствору добавлялся отработанный раствор обезжиривания с различными объемными соотношениями отработанного раствора электролита и осаждающего раствора, полученный осадок подвергался пятикратной декантации с последующей промывкой на фильтре и сушкой при 100°C . Определялся выход осадка, а также остаточная концентрация ионов шестивалентного хрома в фильтрате. Было установлено, что наибольший выход осадка наблюдается при двукратном избытке отработанного раствора обезжиривания и значении pH 1,5. Результаты осаждения соединений хрома из отработанных электролитов хромирования различных белорусских предприятий в данных условиях представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты осаждения соединений хрома из отработанных электролитов хромирования

Номер предприятия	Концентрация Cr^{6+} в отработанном электролите, г/л	Концентрация Cr^{6+} в фильтрате, г/л	Выход осадка, г из 1 л отработанного электролита
№1	127,1	10,1	262,5
№2	186	13,8	342
№3	244	10	425
№4	114,4	11,2	240

Все полученные осадки характеризуются темно-зеленым цветом, в некоторых случаях с серым оттенком. Зеленый цвет может быть обусловлен как образованием гидроксидов, так и фосфатов хрома. Поскольку осаждающий отработанный раствор обезжиривания содержит гидроксид-, фосфат- и карбонат-ионы, то возможно образование гидроксидов и фосфатов хрома. Осаждение карбоната хрома(III) невозможно из-за протекания реакции совместного гидролиза:



Сравнение растворимости гидроксида и фосфата хрома свидетельствует о большей вероятности образования последнего. Также возможно образование малорастворимых соединений железа, т.к. катионы железа всегда присутствуют в отработанных растворах электролитов хромирования вследствие нанесения гальванических покрытий на стальные детали.

Данные рентгенофазового анализа подтверждают образование ортофосфата хрома CrPO_4 с незначительными примесями фосфата железа FePO_4 и, возможно, тринатрийхромфосфата $\text{Na}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ при осаждении хрома из отработанных электролитов хромирования отработанным раствором обезжиривания.

Учитывая хромофорные свойства полученных осадков, можно рекомендовать их использование в качестве пигментов.

Таким образом, выделение осадков из отработанных электролитов хромирования с помощью отработанных растворов обезжиривания приведет к уменьшению концентрации хромсодержащих ионов в сбрасываемых растворах, что позволит стабилизировать работу очистных сооружений и превратить отходы гальванического производства в ценное вторичное сырье для получения пигментов.

Литература

1. Гинберг А. М. Гальванотехника / А. М. Гинберг, А. Ф. Иванова, Л. Л. Кравченко. – Москва: Металлургия, 1987. – 737 с.
2. Беленький Е. Ф. Химия и технология пигментов / Е. Ф. Беленький, И В. Рискин. – 4-е изд., перераб. и доп. – Ленинград: Химия, 1974. – 656 с.
3. Пищ И. В. Керамические пигменты / И. В. Пищ, Г. Н. Масленникова. – Минск: БГТУ, 2005. – 236 с.
4. Виноградов С. С. Экологически безопасное гальваническое производство – Москва: Глобус, 2002. – 352 с.