

может происходить механически: заземлением между пластинчатыми, округлыми выступами на поверхности дендритов (рис. 2, 3). Поверхностная концентрация частиц алмаза в композиционном покрытии, формирующемся на вертикально расположенной поверхности катода, составляет, в зависимости от режима электролиза,  $3 - 5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Сайфулин Р.С. Комбинированные электрохимические покрытия и материалы. М. – 1983. – 264 с.
- 2 Гамбург Ю.Д. Структура и свойства электрохимически осажденных материалов. Итоги науки и техники / ВНИИТИ Сер. Химия. – 1989. – Т.30. - С. 118-169.
- 3 Хаим-Мальков В.Я. Условия роста кристаллов, соприкасающихся с макропрепятствием. / Рост кристаллов. – 1959. - №2. – С. 26-29.

УДК 621.357

В.О. Чепрасова, аспирант (БГТУ, г. Минск),  
О.С. Залыгина, канд. тех. наук (БГТУ, г. Минск),  
В.А. Ашуйко, канд. хим. наук (БГТУ, г. Минск),  
И.Н.Кандидатова, канд. хим. наук (БГТУ, г. Минск)

#### **ПОЛУЧЕНИЕ ПИГМЕНТОВ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

Отработанные растворы из гальванических ванн характеризуются высокой концентрацией содержащихся в них компонентов (до 100–200 г/л) и сравнительно небольшим объемом, определяемым размерами данного типа гальванической ванны (обычно 0,5–1,5 м<sup>3</sup>) и количеством таких ванн на предприятии. Состав и концентрация входящих в растворы компонентов, стандартизированы и поэтому практически одинаковы для всех предприятий. так как они в процессе эксплуатации подвергаются периодической очистке и корректировке состава. Слив растворов из гальванических ванн происходит не более 1–2 раза в год, после накопления в рабочем растворе продуктов, необратимо ухудшающих технологические параметры работы гальванической ванны.

Переработка отработанных растворов с целью получения необходимых промышленности веществ выгодна экономически. Например, при никелировании деталей на подвесных приспособлениях потери никеля в промывные воды составляют от 12 до 15 г/м<sup>2</sup> покрываемой поверхности. При нанесении покрытия на

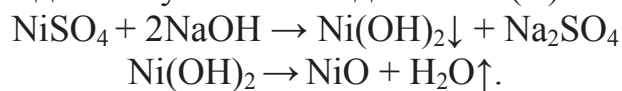
поверхность мелких деталей в барабанах потери никеля могут быть более высокими и достигать 20 г/м<sup>2</sup>. На современном рынке химикатов цены на никелевые аноды и семиводный сульфат никеля ориентировочно составляют 20 у.е./кг и 5 у.е./кг, соответственно. Несложные расчеты показывают, что даже при не очень высокой производственной программе (20000 м<sup>2</sup>/год) потери в денежном выражении составят более 6000 у.е. в год [1]. Помимо прямых потерь существуют и косвенные потери, связанные с затратами на нейтрализацию никельсодержащих сточных вод на очистных сооружениях. Таким образом, извлечение никеля из отработанных растворов вполне оправдано.

В качестве кислых растворов гальванического производства могут быть использованы отработанные растворы ванны кислого меднения, кислого никелирования, предварительного никелирования сталей, цинкования в кислом электролите, кислого кадмирования, отработанные электролиты никелирования сталей.

Объектами исследования являются отработанные растворы электролитов никелирования и хромирования, которые используются в гальваническом производстве.

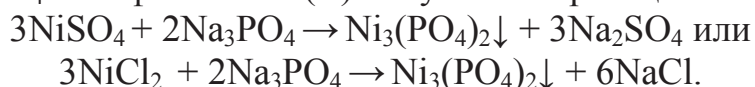
В реагентном способе получения пигментов нами использовались гидроксид натрия и отработанные растворы ванн обезжиривания, основными компонентами которых являются фосфат натрия (Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), сода кальцинированная (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), жидкое стекло (Na<sub>2</sub>O · SiO<sub>2</sub>), гидроксид натрия (NaOH), омыленные жиры и другие примеси, например алюминаты, цинкаты, титанаты натрия. Обезжиривание деталей обычно выполняют перед гальваническими, лакокрасочными и другими технологическими операциями.

Получение никельсодержащего пигмента NiO из отработавшего электролита проводили осаждая гидроксид никеля(II) концентрированным (30% масс.) раствором гидроксида натрия, который брался в полутора кратном избытке. Химические реакции, описывающие стадии получения оксида никеля(II):



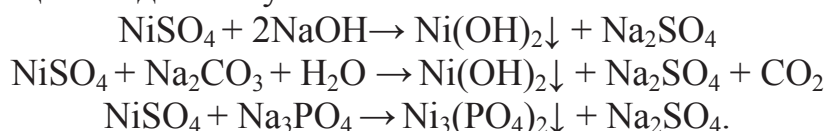
Процесс осаждения гидроксида проводился при комнатной температуре и перемешивании. Осадок подвергался декантации с последующей промывкой на фильтре. Отфильтрованный гидроксид никеля(II) высушивали и перетирали. Гидроксид никеля(II) разлагали при температуре 230-250°C, далее полученный оксид измельчали, просеивали. В результате был получен образец оксида никеля NiO серо-зеленоватого цвета. \

При получении пигмента – фосфата никеля(II) к отработанному электролиту приливали избыточное количество раствора фосфата натрия  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Фосфат никеля(II) получали по реакциям:



После охлаждения из раствора выпадает осадок кристаллогидрата  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Осадок фосфата промывали, отфильтровывали и сушили до твердого состояния, после чего измельчали и прокаливали при  $960^\circ\text{C}$ .

Никельсодержащие пигменты получали также осаждением соединений никеля отработанным обезжиривающим раствором, состав которого приведен выше. Так как в растворе обезжиривания содержатся гидроксид, карбонат и фосфат натрия, то в осадок будут выпадать гидроксид и фосфат никеля(II). Гидроксид никеля(II) образуется при взаимодействии сульфата никеля(II) с карбонатом натрия по реакции совместного гидролиза. Химические реакции, описывающие стадии получения пигмента:

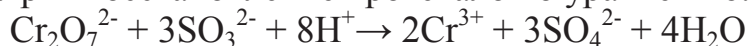


Процессы осаждения проводятся при комнатной температуре и перемешивании. Осадок промывали, высушивали, измельчали.

Получение хромсодержащих пигментов из отработавших травильных растворов связано с проведением как окислительно-восстановительных процессов, так и процессов осаждения пигментобразующих веществ. Для получения пигментов использовались отработанные сульфатные электролиты. Сульфатные электролиты, как наиболее часто используемые при хромировании, содержат два основных компонента хромовый ангидрид  $\text{CrO}_3$  и серную кислоту  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

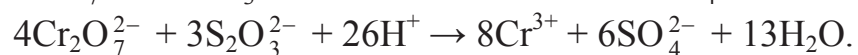
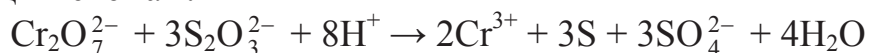
Хромсодержащими пигментами, обладающими антикоррозионными свойствами, являются оксид хрома(III) и фосфат хрома (III), для их получения использовались следующие способы.

Отработанный электролит хромирования имел низкое значение pH, которое повышалось до значений 4 – 5 нейтрализацией раствором соды. Далее в раствор вводили восстановитель. Для восстановления дихромат ионов нами использовались, взятые с избытком как тиосульфат натрия, так и сульфит натрия. При использовании сульфита натрия восстановление протекало по уравнению:



Раствор фильтровали.

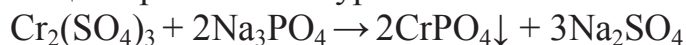
Восстановление тиосульфат ионов может протекать по следующим схемам:



Осадок, содержащий примеси и возможно серу, отфильтровывали.

Для получения гидроксида хрома(III) фильтраты в обоих случаях обрабатывали 25% раствором аммиака. Выделенный гидроксид хрома(III) высушивали и для удаления воды прокаливали при 200°C. Образцы оксида хрома (III) измельчались, просеивались и исследовались методами физико-химического анализа.

Ранее в работах [2] было показана перспективность использования пигментов содержащих фосфаты переходных металлов. Поэтому из растворов сульфата хрома(III), полученных переработкой отработанных растворов хромирования, методом осаждения был выделен кристаллогидрат фосфата хрома(III). Химическая реакция протекает по уравнению:



Из водных растворов фосфат хрома(III) кристаллизуется в виде кристаллогидрата  $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Осадок промывали несколько раз деконтацией и на фильтре при отделении. Продукт высушивали, измельчали, прокаливали при температуре 860°C, подвергали помолу и проводили отсев до остатка на сите 1 – 2%.

В результате исследований было установлено, что в состав пигмента, полученного из отработанного электролита хромирования, входит кристаллический фосфат хрома(III), а так же следовые количества примесей неизвестного состава (до 5%). Для полученного пигмента определялись физико-технические свойства (маслоемкость, pH водных вытяжек, водорастворимость).

В результате проведенной работы показана возможность использования отработанных растворов хромирования для получения никель- и хромсодержащих пигментов. Изучены и отработаны условия получения пигментов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Мамаев, В.И. Никелирование: учебное пособие / В.И. Мамаев, В.Н. Кудрявцев. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014.

2 Ашуйко, В.А. Фосфатосодержащие пигменты для лакокрасочных покрытий металлов с улучшенными антикоррозионными свойствами / В.А. Ашуйко [и др.] // Materials Belarusian-German Seminar «Energy efficiency and resource saving». – 2013, 3–5 June. Belarusian National Technical University. Minsk, Belarus.