

ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ИНСТИТУТ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ НАЦИОНАЛЬНОЙ
АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»

УДК 502.173/.174:621.357(043.3)

ЧЕПРАСОВА
Виктория Игоревна

**ПЕРЕРАБОТКА ОТРАБОТАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЦИНКОВАНИЯ
И НИКЕЛИРОВАНИЯ С ПОЛУЧЕНИЕМ ПИГМЕНТОВ**

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук
по специальности 25.03.13 – геоэкология

Минск, 2020

Научная работа выполнена в учреждении образования
«Белорусский государственный технологический университет»

Научный руководитель **Залыгина Ольга Сергеевна**, кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной экологии учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»

Официальные оппоненты: **Бровка Геннадий Петрович**, доктор технических наук, доцент, заведующий лабораторией физико-химической механики природных дисперсных систем государственного научного учреждения «Институт природопользования Национальной академии наук Беларуси»;

Гуринович Анатолий Дмитриевич, доктор технических наук, профессор кафедры экономики, организации строительства и управления недвижимостью учреждения образования «Белорусский национальный технический университет»

Оппонирующая организация: Учреждение образования «Витебский государственный технологический университет»

Защита состоится «08» декабря 2020 г. в 14.00 часов на заседании совета по защите диссертаций Д 01.23.01 при государственном научном учреждении «Институт природопользования Национальной академии наук Беларуси», 220076, г. Минск, ул. Ф. Скорины, 10, e-mail: info@nature-nas.by, тел. +375 17 215-26-32, факс +375 17 215-24-13.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке государственного научного учреждения «Институт природопользования Национальной академии наук Беларуси».

Автореферат разослан «05» ноября 2020 г.

Ученый секретарь
совета по защите диссертаций
доктор технических наук, доцент



Г. П. Бровка

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время переработка отходов производства является одной из важнейших экологических задач, так как ее решение позволит снизить воздействие на окружающую природную среду и обеспечить более эффективное использование природных ресурсов. Учитывая ограниченность сырьевой базы и необходимость решения проблемы импортозамещения, для Республики Беларусь первостепенное значение имеет поиск новых источников сырья.

Перспективным вторичным материальным ресурсом являются отработанные электролиты гальванического производства, которые характеризуются высокой концентрацией ионов наносимых металлов. Гальванические покрытия являются самыми распространенными для защиты изделий от коррозии, придания им необходимых эксплуатационных характеристик и декоративных свойств. В Республике Беларусь гальванические производства функционируют более чем на 140 предприятиях машиностроения, приборостроения, авиационной, электронной, радиотехнической и других отраслей промышленности.

Одной из проблем гальванического производства является периодический сброс концентрированных отработанных растворов электролитов совместно с промывными сточными водами. Это приводит к безвозвратной потере ценных компонентов, а также к риску попадания в окружающую среду тяжелых металлов, которые обладают токсичным, мутагенным и канцерогенным действиями. В настоящее время существуют различные способы обращения с отработанными электролитами гальванического производства, однако в большинстве случаев они являются трудоемкими, энергозатратными и не позволяют в полной мере использовать ресурсный потенциал данного отхода производства.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами и темами. Тема диссертационной работы соответствует приоритетным направлениям научно-технической деятельности в Республике Беларусь на 2016–2020 гг., которые утверждены Указом Президента Республики Беларусь № 166 от 22.04.2015 (поз. 8 «Рациональное природопользование и глубокая переработка природных ресурсов», подраздел «Устойчивое использование природных ресурсов и охрана окружающей среды»), научному направлению кафедры промышленной экологии БГТУ и является частью исследований, выполняемых по плану НИР БГТУ в рамках Государственной программы «Механика, металлургия, диагностика в машиностроении» подпрограммы «Гальванотехника» (ГБ № 16–140 «Разработка и технологии получения пигментов и пигментных паст из отработанных технологических растворов нанесения защитных гальванических покрытий»),

ГБ № 14–142 «Разработка антикоррозионных лакокрасочных составов с использованием пигментов, полученных из травильных растворов гальванических производств»).

Работа выполнена на кафедре промышленной экологии БГТУ с использованием оборудования Центра физико-химических методов исследования БГТУ.

Цель и задачи исследования. Цель работы – установление закономерностей осаждения ионов цинка и никеля из отработанных электролитов гальванического производства, условий термообработки образующихся осадков для разработки технологии переработки отработанных электролитов цинкования и никелирования с получением пигментов, а также определение состава и свойств полученных материалов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- установить условия и особенности осаждения соединений цинка и никеля из отработанных электролитов цинкования и никелирования, представляющих собой сложные многокомпонентные системы;
- исследовать влияние примесей, содержащихся в отработанных электролитах цинкования и никелирования, на состав и свойства получаемых пигментов;
- определить режим термообработки образующихся осадков;
- определить состав, структуру и свойства полученных материалов, определить область их применения и возможность использования;
- обосновать технологические параметры переработки отработанных электролитов цинкования и никелирования с получением пигментов.

Объект исследования – отработанные хлоридно-аммонийные электролиты цинкования и сульфатные электролиты никелирования гальванического производства; материалы, полученные при их переработке.

Предмет исследования – особенности осаждения соединений цинка и никеля из отработанных электролитов цинкования и никелирования; состав, структура и свойства полученных пигментов.

Научная новизна. Новизна научных результатов заключается в установлении условий наиболее полного извлечения ионов Zn (II) и Ni (II) (более 99 %) из отработанных электролитов хлоридно-аммонийного цинкования и сульфатного никелирования, которые являются многокомпонентными системами сложного состава; в установлении состава образующихся продуктов и последовательности их фазовых превращений.

Положения, выносимые на защиту:

1. Закономерности осаждения ионов Zn (II) из отработанного хлоридно-аммонийного электролита цинкования сложного состава фосфатом натрия, заключающиеся в преимущественном образовании фосфата цинка при pH = 6,7–7,1 с последующим образованием фосфата цинка-аммония преимущественно гекса-

гональной сингонии при $pH = 7,4-7,5$ и орторомбической сингонии при $pH = 8,1-8,5$.

2. Закономерности извлечения ионов $Zn(II)$ фосфатом натрия из отработанного хлоридно-аммонийного электролита цинкования и ионов $Ni(II)$ гидроксидом и фосфатом натрия из отработанного сульфатного электролита никелирования, заключающиеся в наиболее полном их осаждении и формировании мелкокристаллической структуры осадка при времени старения 30 минут и при $pH 8,5$ с последующим подкислением до $pH 6,9$ для ионов $Zn(II)$ и pH более 13 и $pH 7,2$ для ионов $Ni(II)$ при осаждении гидроксидом и фосфатом натрия соответственно.

3. Зависимости белизны и цветности получаемых пигментов от содержания ионов $Fe(III, II)$ в отработанном электролите, позволившие установить диапазон содержания ионов железа в отработанных электролитах хлоридно-аммонийного цинкования для получения пигментов необходимой белизны (до $0,17 \text{ г/дм}^3 \text{ Fe(III)}$ и до $1 \text{ г/дм}^3 \text{ Fe(II)}$) и диапазон колористических характеристик пигментов, получаемых из отработанных сульфатных электролитов никелирования (зеленой, желтой, коричневой и черной цветовой гаммы).

4. Установление снижения дисперсности полученных материалов в присутствии блескообразующих добавок, заключающееся в увеличении содержания основной фракции $10-50 \text{ мкм}$ на $24-30 \%$ для никельсодержащих осадков и до 23% для цинксодержащих, за исключением блескообразующей добавки СБЦ-2, в присутствии которой дисперсность повышается за счет кристаллизации фосфата цинка-аммония в гексагональной сингонии.

5. Технологии переработки отработанных электролитов хлоридно-аммонийного цинкования и сульфатного никелирования, которые позволяют получить пигменты различной цветовой гаммы и снизить количество образующегося при очистке сточных вод осадка на 53 кг при переработке 1 м^3 отработанного электролита цинкования и на 115 кг при переработке 1 м^3 отработанного электролита никелирования.

Личный вклад соискателя. Личный вклад соискателя заключается в непосредственном участии в постановке задач исследования, анализе патентной и научной литературы, планировании и проведении экспериментов, а также в обсуждении результатов работы на научно-технических конференциях и семинарах, в патентовании исследований и подготовке научных публикаций, в осуществлении опытно-промышленной апробации полученных материалов. Научным руководителем оказывалась консультативная помощь в выборе методологии исследования, математической обработке экспериментальных данных и их интерпретации.

Апробация результатов диссертации. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на Республиканском научно-техническом семинаре «Создание новых и совершенствование действующих тех-

нологий и оборудования нанесения гальванических и их замещающих покрытий» (2014, Минск); научно-практической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов БГТУ (2018, 2019, Минск); Международной научно-технической конференции «Прогрессивные технологии и процессы» (2015, Курск); Международной научно-технической конференции «Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления» (2016, Минск); Международной научно-технической конференции «Современные электрохимические технологии и оборудование» (2016, 2017, Минск); Международном водном форуме «Водные ресурсы и климат» (2017, Минск).

Опубликование результатов диссертации. Основные результаты диссертации изложены в 32 научных работах, в том числе: 4 – в научных журналах, утвержденных Перечнем ВАК по специальности (1,8 авторских листа); 4 статьи в профильных журналах Республики Беларусь и Российской Федерации, 20 статей в сборниках материалов международных и республиканских научных конференций; тезисы 2 докладов; 2 патента на изобретение. Общий объем публикаций составляет 7,58 авторских листа.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из перечня сокращений, введения, общей характеристики работы, пяти глав, библиографического списка и приложений. Полный объем диссертации составляет 162 страницы, работа содержит 34 иллюстрации на 29 страницах, 49 таблиц на 45 страницах, 16 приложений. Библиографический список на 17 страницах включает 149 источников, 32 публикации соискателя.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе проведен анализ источников образования отработанных электролитов гальванического производства. На основании этого сделан вывод о необходимости отдельного отведения промывных сточных вод и отработанных электролитов гальванического производства с последующей переработкой последних.

Учитывая наибольшую распространенность и экологическую опасность, в качестве объектов исследования выбраны отработанные хлоридно-аммонийные электролиты цинкования и сульфатные электролиты никелирования.

Рассмотрены возможные направления переработки отработанных электролитов цинкования и никелирования: регенерация, извлечение металлов, получение катализаторов, пигментов и других ценных продуктов (препаратов для защиты древесины от гниения, удобрений, микроэлементных добавок).

Показано, что высокая концентрация в отработанных электролитах цинкования и никелирования ионов, обладающих хромофорными свойствами, свидетельствует о возможности их использования для получения пигментов. Это поз-

волит снизить воздействие гальванического производства на окружающую среду, а также уменьшить объемы импортируемых пигментов, производство которых в Республике Беларусь отсутствует.

Исходя из составов отработанных электролитов, составов существующих в настоящее время цинк- и никельсодержащих пигментов и необходимости наиболее полного извлечения ионов Zn (II) и Ni (II) из отработанных электролитов гальванического производства, в качестве осадителей вышеназванных ионов были выбраны фосфат и гидроксид натрия.

В настоящее время осаждение ионов цинка и никеля из растворов их солей изучено достаточно хорошо. Однако не изучено их осаждение из сложных многокомпонентных систем, какими являются отработанные электролиты: не установлены условия осаждения ионов Zn (II) и Ni (II) из отработанных электролитов цинкования и никелирования, обеспечивающие их наиболее полное извлечение; не изучено влияние примесей, содержащихся в отработанных электролитах вследствие их загрязнения в процессе эксплуатации, на процесс осаждения ионов Zn (II) и Ni (II); не изучено влияние состава отработанных электролитов на цвет и свойства пигментов; не выявлены закономерности формирования их структуры; не определено влияние термообработки на свойства пигментов. Исходя из этого, в главе сформулированы и обоснованы цели и задачи исследования.

Вторая глава содержит информацию об объектах и методах исследования. Объектами исследования являлись отработанные хлоридно-аммонийные электролиты цинкования и отработанные сульфатные электролиты никелирования гальванического производства ряда белорусских предприятий (отходы третьего класса опасности), а также материалы, полученные при их переработке. Отбор проб отработанных электролитов проводили в 2014–2017 гг. на различных белорусских предприятиях, имеющих на балансе гальваническое производство.

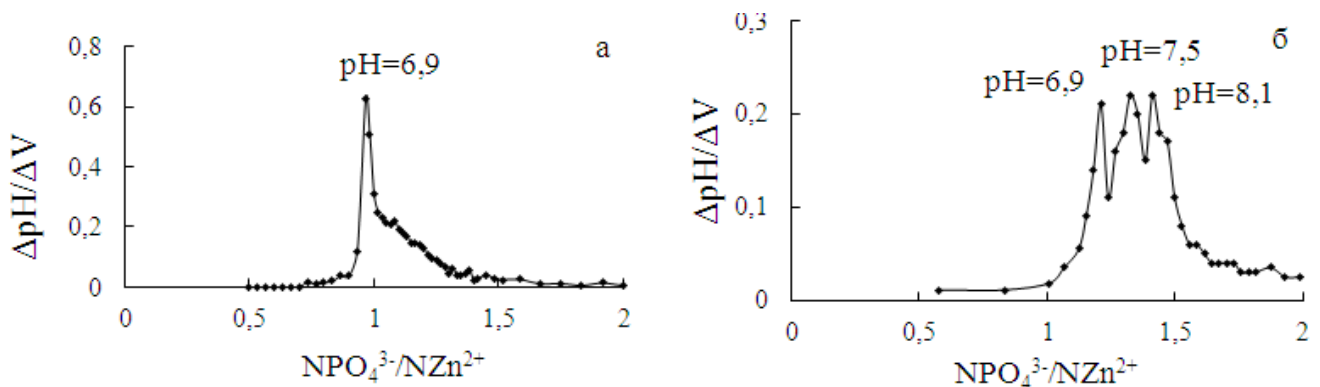
Исследование состава отработанных электролитов цинкования и никелирования, а также образующихся после осаждения фильтратов и промывных вод проводили с использованием методов химического анализа (титриметрический метод, фотоколориметрический метод, атомно-абсорбционная спектроскопия).

Идентификацию фазового и химического состава, изучение физико-химических свойств полученных материалов проводили с использованием рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, электронно-зондового энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (EDX), термогравиметрического анализа и др.

Обработку данных, полученных при использовании различных методов исследования (рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, термогравиметрия и др.), проводили с использованием программного обеспечения, соответствующего конкретному методу и оборудованию, программного обеспечения Microsoft Excel.

В третьей главе представлены результаты исследований состава отработанных хлоридно-аммонийных электролитов цинкования (ОЭЦ), основными компонентами которых являются $ZnCl_2$ и NH_4Cl . Отработанные электролиты также могут содержать различные примеси (ионы железа, блескообразователи) вследствие их загрязнения в процессе эксплуатации. Высокая концентрация ионов $Zn(II)$ (от 17,50 до 53,65 г/дм³) в ОЭЦ позволяет предположить возможность их использования для получения цинксодержащих пигментов.

На основании результатов потенциометрического титрования модельных отработанных электролитов цинкования (МОЭЦ), содержащих $ZnCl_2$ 70 г/дм³ и NH_4Cl от 0 до 100 г/дм³, фосфатом натрия (рисунок 1) установлено, что осаждение соединений цинка протекает в интервале рН = 6,7–8,5. На дифференциальных кривых потенциометрического титрования (ДКПТ) на всех рисунках для облегчения интерпретации полученных результатов для каждого скачка потенциала указаны соответствующие значения рН, которые были найдены по интегральным кривым потенциометрического титрования.



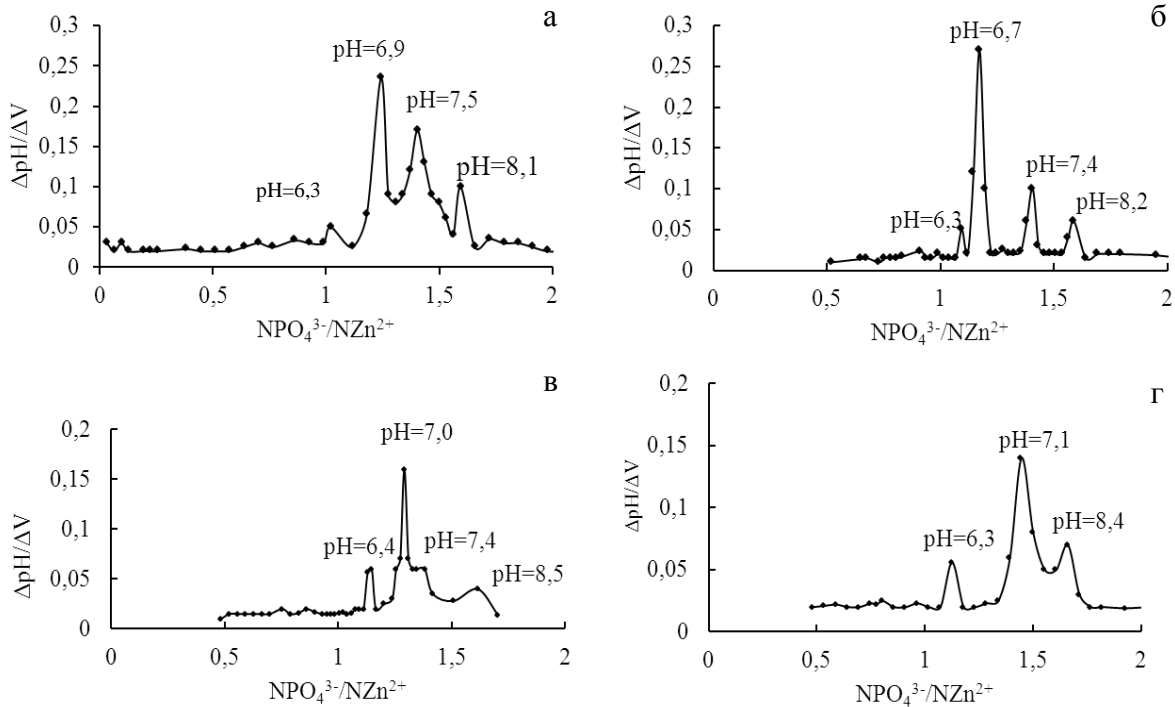
а – МОЭЦ состава $ZnCl_2$ 70 г/дм³, б – $ZnCl_2$ 70 г/дм³, NH_4Cl 100 г/дм³

Рисунок 1. – Дифференциальные кривые потенциометрического титрования МОЭЦ фосфатом натрия

При отсутствии NH_4Cl при рН = 6,9 (рисунок 1, а) происходит образование тетрагидрата фосфата цинка $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, что согласуется с литературными данными и подтверждается результатами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии. Данные об осаждении ионов $Zn(II)$ в присутствии NH_4Cl в литературе отсутствуют. Установлено, что в данном случае при рН = 6,9 также происходит образование тетрагидрата фосфата цинка $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, при рН = 7,5 и рН = 8,1 – двухстадийное осаждение фосфата цинка-аммония $ZnNH_4PO_4$ (рисунок 1, б), что обусловлено его кристаллизацией в гексагональной и орторомбической сингониях. Близкие значения рН образования $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ и

$ZnNH_4PO_4$ приводят к совместному осаждению указанных соединений в интервале $pH = 6,7-8,5$ и невозможности их разделения.

ДКПТ, полученные при осаждении ионов $Zn(II)$ фосфатом натрия из ОЭЦ различных белорусских предприятий (рисунок 2), свидетельствуют о похожем характере протекающих в них процессов.

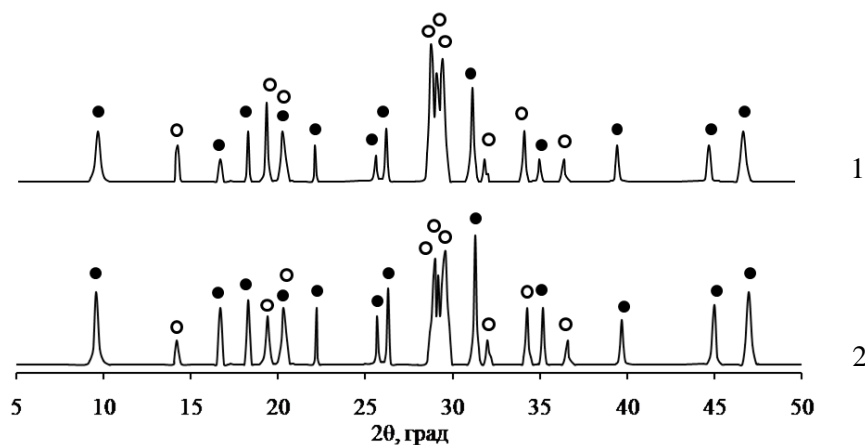


а – предприятие № 1, б – предприятие № 2, в – предприятие № 3, г – предприятие № 4

Рисунок 2. – Дифференциальные кривые потенциметрического титрования ОЭЦ фосфатом натрия

Однако интенсивность скачков потенциала на ДКПТ при $pH = 7,4-7,5$ и $pH = 8,1-8,5$ по отношению к скачку потенциала при $pH = 6,7-7,1$ по сравнению с осаждением ионов $Zn(II)$ из МОЭЦ уменьшается, что свидетельствует о подавлении образования $ZnNH_4PO_4$ и преимущественном осаждении ионов $Zn(II)$ в виде фосфата цинка. Это также подтверждается увеличением интенсивности характеристических пиков $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ на рентгенограммах (рисунок 3) и, по-видимому, связано с наличием в ОЭЦ различных микропримесей.

Можно предположить, что при $pH = 6,3-6,4$ наблюдается соосаждение ионов железа, присутствующих в ОЭЦ вследствие его загрязнения в процессе эксплуатации при нанесении покрытия на стальные детали, и аммония с образованием фосфата железа-аммония.

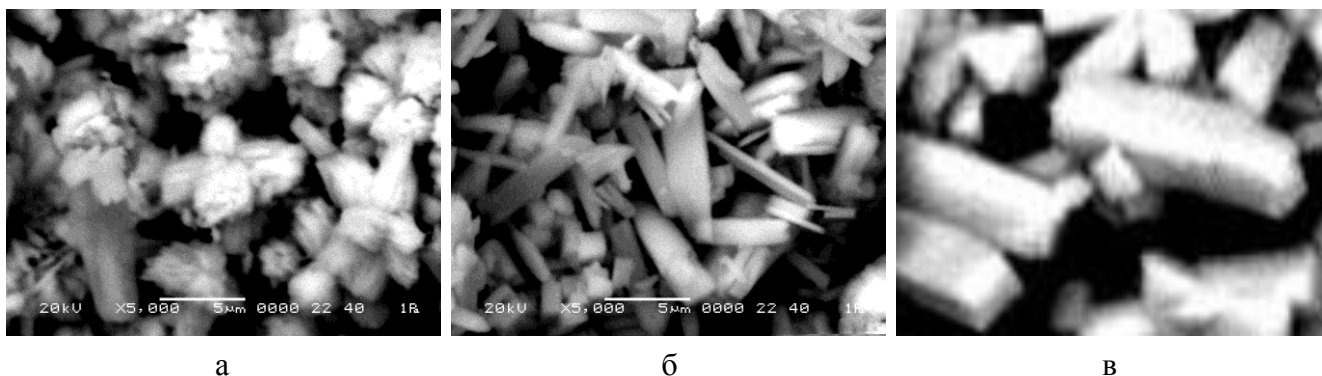


1 – МОЭЦ (ZnCl_2 70 г/дм³, NH_4Cl 100 г/дм³), 2 – ОЭЦ (проба 4ц-3)

● – характеристические пики $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ○ – характеристические пики ZnNH_4PO_4

Рисунок 3. – Результаты рентгенофазового анализа осадков, полученных из МОЭЦ и ОЭЦ

Большое значение для образования осадка и формирования его структуры имеет продолжительность взаимодействия образовавшегося осадка с маточным раствором (старение осадка). Установлено, что оптимальное время старения составляет 30 минут, так как при этом наблюдается образование мелкокристаллического осадка со средним размером кристаллов 10–20 мкм и четко выраженной структурой (рисунок 4).



а – время старения 15 минут, б – время старения 30 минут, в – время старения 1 час
Рисунок 4. – Микрофотографии образцов, полученных при осаждении ионов Zn (II) из ОЭЦ раствором фосфата натрия при различном времени старения, ——— – 5 мкм

В работе было установлено, что при повышении температуры степень извлечения ионов Zn (II) из ОЭЦ снижается до 95,54 %, поэтому целесообразно проводить процесс при температуре 20 °С.

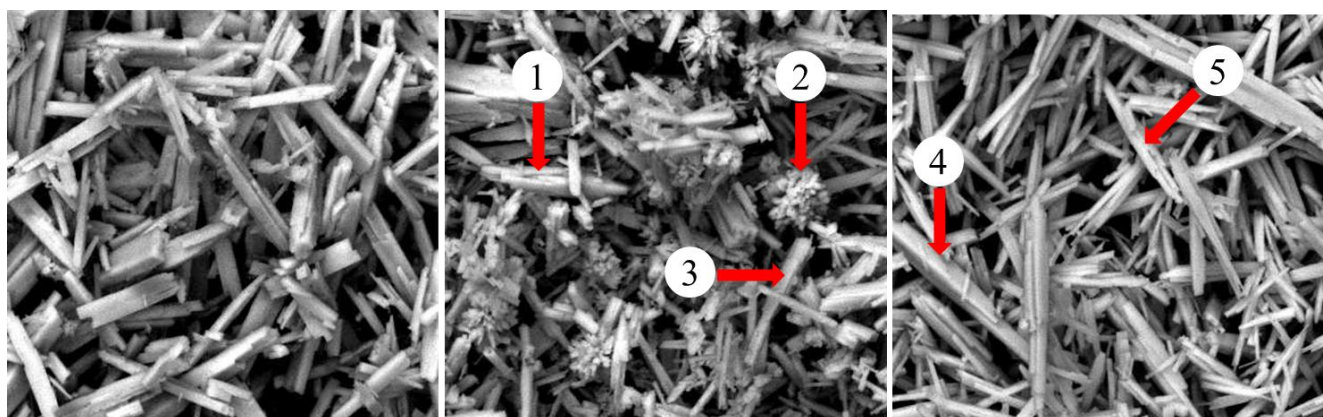
Поскольку ионы железа, содержащиеся в ОЭЦ вследствие их загрязнения в процессе эксплуатации, характеризуются хромоформными свойствами, было исследовано их влияние на белизну получаемых цинксодержащих осадков. Установлено, что получение пигментов требуемой белизны (не менее 95 % в соответ-

ствии с ТУ 20.30.21–022–88737636–2017 «Пигмент на основе фосфата цинка» на фосфат цинка марки ZP) возможно при содержании ионов Fe (III) до 0,17 г/дм³, ионов Fe (II) до 1,0 г/дм³.

Установлено, что с течением времени в ОЭЦ происходит снижение концентрации ионов железа вследствие окисления ионов Fe (II) до ионов Fe (III) с последующим гидролизом ионов Fe (III) и образованием осадка, который необходимо предварительно отделять от отработанного электролита фильтрованием. Так, в течение 1 суток концентрация ионов Fe (II) снижается более чем в 2 раза с 0,180 до 0,079 г/дм³, а в течение 22 суток – в 11 раз до 0,016 г/дм³. Это обеспечивает содержание ионов железа в ОЭЦ на уровне установленных значений (ионы Fe (III) до 0,17 г/дм³, ионы Fe (II) до 1,0 г/дм³), позволяющих получать на их основе пигмент требуемой белизны.

ОЭЦ также могут содержать блескообразователи, которые вводят в состав исходных электролитов цинкования для получения качественных блестящих цинковых покрытий. Поэтому было исследовано влияние блескообразователей на состав и структуру получаемых пигментов. Исследования проводились на МОЭЦ с различным содержанием блескообразователей СБЦ-1 и СБЦ-2.

Результаты потенциометрического титрования свидетельствуют о том, что блескообразователь СБЦ-1 практически не влияет на осаждение ионов Zn (II). При введении в МОЭЦ СБЦ-2 рН осаждения ионов Zn (II) незначительно смещается в кислую область до рН = 7,9, причем увеличивается интенсивность среднего пика на ДКПТ, который соответствует осаждению ZnNH₄PO₄ в гексагональной сингонии. Это подтверждается данными электронной микроскопии (рисунок 5).



а

б

в

а – МОЭЦ-1, содержащий СБЦ-1 5 г/дм³; б – МОЭЦ-2, содержащий СБЦ-2 3 г/дм³;

в – МОЭЦ-1-2, содержащий СБЦ-1 5 г/дм³ и СБЦ-2 3 г/дм³

Рисунок 5. – Микрофотографии образцов, полученных осаждением ионов Zn (II) из МОЭЦ-1, МОЭЦ-2, МОЭЦ-1-2 фосфатом натрия при времени старения 30 минут,

— — 10 мкм

На микрофотографии образцов, полученных осаждением ионов Zn (II) фосфатом натрия из МОЭЦ, содержащего СБЦ-2 (рисунок 5, б), хорошо видны как кристаллы призматической формы, соответствующие орторомбической сингонии, так и кристаллы сложной конфигурации, соответствующие гексагональной сингонии. Согласно данным EDX наличие азота в точках 1, 2, 4 и его отсутствие в точках 3 и 5 (рисунок 5, таблица 1) косвенно свидетельствуют об образовании фосфата цинка-аммония и фосфата цинка соответственно.

Таблица 1. – Элементный состав образцов, полученных осаждением ионов Zn (II) из МОЭЦ-1, МОЭЦ-2, МОЭЦ-1-2 фосфатом натрия

Номер точки	Элементный состав, мас. %				
	Zn	P	O	N	C
Точка 1	55,99	9,06	15,38	11,72	7,55
Точка 2	56,01	9,39	15,24	11,91	7,45
Точка 3	68,05	9,79	15,38	–	6,78
Точка 4	56,06	9,42	15,45	11,69	7,38
Точка 5	67,72	9,85	15,49	–	6,94

Фосфат цинка во всех случаях кристаллизуется в орторомбической сингонии. Поэтому призматические кристаллы на микрофотографиях соответствуют как фосфату цинка-аммония в орторомбической сингонии, так и фосфату цинка (точка 3 на рисунке 5, б).

При совместном присутствии СБЦ-1 и СБЦ-2 влияние последнего снижается – на микрофотографии (рисунок 5, в) снова наблюдаются кристаллы призматической формы, которые соответствуют фосфату цинка-аммония орторомбической сингонии и фосфату цинка (точки 4 и 5, рисунок 5, в).

Было установлено, что блескообразователи оказывают влияние на размер кристаллов. В присутствии СБЦ-1 происходит укрупнение кристаллов, в присутствии СБЦ-2 – их уменьшение. В случае совместного присутствия СБЦ-1 и СБЦ-2 их влияние нивелируется: распределение частиц по фракциям такое же, как и в образце, полученном из раствора без блескообразователей.

В образцах, полученных из ОЭЦ, отобранных на различных предприятиях, в которых присутствуют и СБЦ-1, и СБЦ-2, наблюдается уменьшение разброса частиц по фракциям – около 94,54–95,36 % приходится на фракцию 5–20 мкм. Это может быть связано с влиянием других микропримесей, присутствующих в реальном отработанном электролите цинкования.

На основании проведенных исследований для осаждения ионов Zn (II) из ОЭЦ фосфатом натрия рекомендуются следующие условия: фильтрование (в случае наличия осадка в отработанном электролите), дозирование осадителя

в отработанный электролит до $\text{pH} = 8,5 \pm 0,1$, что соответствует $\text{NPO}_4^{3-}/\text{NZn}^{2+} = 1,6$ при температуре $20\text{ }^\circ\text{C}$; перемешивание; подкисление смеси до $\text{pH} = 6,9 \pm 0,1$; перемешивание; старение в течение 30 минут; промывка осадка от водорастворимых солей; фильтрование; сушка при температуре $80\text{ }^\circ\text{C}$.

При этих условиях выход осадка составляет от 43,3 до 158,6 г из 1 дм^3 ОЭЦ (в зависимости от исходной концентрации ионов Zn (II) в ОЭЦ), остаточная концентрация ионов Zn (II) в фильтрате не превышает $0,65 \pm 0,05\text{ мг/дм}^3$, что соответствует степени извлечения ионов Zn (II) более 99,99 %.

Согласно данным рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии, фазовый состав полученных образцов представлен тетрагидратом фосфата цинка $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и фосфатом цинка-аммония ZnNH_4PO_4 . На основании результатов термогравиметрического анализа был выбран двухступенчатый режим термообработки данного материала с выдержкой в течение часа при 380 и $505\text{ }^\circ\text{C}$ с образованием фосфата $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ и дифосфата цинка $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Для подтверждения возможности использования полученных образцов в качестве пигментов были определены их свойства (таблица 2).

Таблица 2. – Свойства образцов, полученных из ОЭЦ, и пигментов, поставляемых производителями на мировом рынке

Свойства	Образец, полученный из ОЭЦ и высушенный при $80\text{ }^\circ\text{C}$	Образец, полученный из ОЭЦ и прокаленный при $505\text{ }^\circ\text{C}$	Пигмент фосфат цинка, выпускаемый на мировом рынке различными производителями		
			ОАО «Кронакрил» (Россия), марка ZP	SNCZ (Франция), марка PZ 20	DEQING TONGCHEM (Китай), марка Y 55
Массовая доля соединений цинка в пересчете на ZnO , %	46–49	52–54	18–24	59–64	45,0
Массовая доля веществ, растворимых в воде, %, не более	0,1	0,1	0,5	– ¹⁾	– ¹⁾
Белизна, %	95–98	95–98	95	– ¹⁾	97
Остаток после просеивания на сите № 0056, %, не более	0,05	0,05	0,5 ²⁾	0,05 ²⁾	0,05 ²⁾
pH водной суспензии	7,1–7,5	7,2–7,3	6,0–8,0	5,5–7,5	6,0–8,0
Маслоемкость, г/100 г	44–71	18–34	40	26–36	25–35
¹⁾ – производитель информацию не приводит; ²⁾ – указан остаток после просеивания на сите № 0045.					

Таким образом, свойства полученных образцов свидетельствуют о возможности их использования в качестве пигментов белого цвета, причем пигменты, полученные после термообработки, характеризуются более высоким качеством.

В четвертой главе представлены результаты исследования состава отработанных сульфатных электролитов никелирования (ОЭН). Основными компонентами ОЭН являются NiSO_4 , NiCl_2 , H_3BO_3 и NaCl . Установлено, что все исследованные ОЭН характеризуются высокой концентрацией ионов Ni (II) (от 49,54 до 95,45 г/дм³), что позволяет предположить возможность их использования для получения никельсодержащих пигментов.

Показано, что степень извлечения ионов Ni (II) из ОЭН не зависит от таких факторов как порядок смешения реагентов, скорость дозирования осадителя, интенсивность перемешивания и температура осаждения.

В литературе в настоящее время не имеется сведений об осаждении ионов Ni (II) в присутствии H_3BO_3 и NaCl . Было установлено, что наиболее полное осаждение ионов Ni (II) из ОЭН наблюдается при 1,35-кратном избытке осадителя ($\text{pH} > 13$). При этом происходит образование гидроксида никеля переменного состава ($3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ni}_{1,945}\text{O}_3\text{H}_{0,815}$ и $\text{Ni}_2\text{O}_2(\text{OH})_4$) зеленого цвета. Остаточная концентрация ионов Ni (II) в фильтрате составляет $0,13 \pm 0,01$ мг/дм³, что соответствует степени извлечения ионов Ni (II) 99,99 %. Термообработка полученного продукта при температуре 350 °С, установленной по результатам термogravиметрического анализа, приводит к образованию оксида никеля черного цвета.

При использовании в качестве осадителя фосфата натрия при $N_{\text{PO}_4^{3-}}/N_{\text{Ni}^{2+}} < 1$ происходит образование октагидрата фосфата никеля $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ зеленого цвета. Термообработка полученного октагидрата фосфата никеля при 880 °С приводит к образованию $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ желтого цвета с примесью дифосфата никеля $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

При $N_{\text{PO}_4^{3-}}/N_{\text{Ni}^{2+}} \geq 1$ наблюдается встраивание ионов Na^+ , входящих в состав отработанных электролитов, в кристаллическую решетку фосфата никеля, что приводит к образованию наряду с $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ фосфатов никель-натрия с различным соотношением никеля и натрия. Степень извлечения ионов Ni (II) повышается, но происходит снижение интенсивности цвета полученных образцов. Кроме этого, использование избытка фосфата натрия нецелесообразно с экономической точки зрения.

Поэтому предложено проводить осаждение ионов Ni (II) фосфатом натрия при $\text{pH} 7,2$ ($N_{\text{PO}_4^{3-}}/N_{\text{Ni}^{2+}} = 0,9$). Степень извлечения ионов Ni (II) при этом составляет от 97,8 до 98,5 %.

Установлено, что температура от 20 до 80 °С и время старения от 5 до 120 минут не оказывает влияние на степень извлечения ионов Ni (II) из ОЭН, а также на состав, структуру и свойства получаемых осадков.

Исследовано влияние ионов железа, присутствующих в ОЭН, на колористические характеристики, чистоту и яркость цвета полученных образцов (рисунок 6, 7).

При использовании в качестве осадителя гидроксида натрия увеличение содержания ионов Fe (III) от 0 до 2 г/дм³ в МОЭН приводит к смещению оттенка образцов из области зеленого цвета в сторону области желтого цвета (линия АБ на рисунке 6), что установлено на основании координат цвета в системе CIE 1976 L* a* b*. При этом происходит снижение яркости L* высушенных образцов на 24,0 % и снижение чистоты цвета C на 21,8 % (рисунок 7).

Установлено, что наличие ионов Fe (III) в ОЭН не влияет на цвет пигментов полученных осаждением ионов Ni (II) гидроксидом натрия с последующей термообработкой, так как в этом случае образуется оксид никеля черного цвета. Независимо от содержания соединений железа все образцы пигментов характеризуются идентичными хроматическими компонентами (a* = 0,11–0,13, b* = 0,88–0,98), которые соответствуют цвету, близкому к черному, и яркостью L* = 22,88–23,12.

При использовании в качестве осадителя фосфата натрия увеличение содержания ионов Fe (III) от 0 до 2,0 г/дм³ в МОЭН приводит к смещению оттенка образцов из зеленой области в желтую (рисунок 8 линия СД). При этом происходит снижение яркости L* в образцах после высушивания на 8,4 % (рисунок 9, а), чистота цвета при этом практически не меняется.

Для образцов, полученных после термообработки при 880 °С, увеличение содержания ионов Fe (III) от 0 до 2,0 г/дм³ в МОЭН приводит к смещению оттенка образцов из области желтого цвета в область коричневого цвета (рисунок 8, линия КМ). При этом происходит снижение яркости L* на 33,1 % и чистоты цвета C на 47,9 % (рисунок 9, б).

Установлено, что наличие примесей блескообразователей в составе отработанного электролита никелирования приводит к увеличению размеров образующихся кристаллов. При использовании в качестве осадителя гидроксида натрия происходит увеличение доли фракции 20–50 мкм до 64,31 %, фосфата натрия – до 51,04 %.

После термообработки при температуре 350 °С образцов, полученных осаждением гидроксидом натрия, доля фракции размером 20–50 мкм практически не изменяется, и наблюдается увеличение содержания фракции 10–20 мкм за счет уменьшения фракции 5–10 мкм.

Термообработка при 880 °С образцов, полученных осаждением фосфатом натрия, приводила к их уплотнению и частичному спеканию, поэтому обожженные образцы подвергали диспергированию в шаровой мельнице до остатка на сите № 0056 не более 0,02–0,05 %.

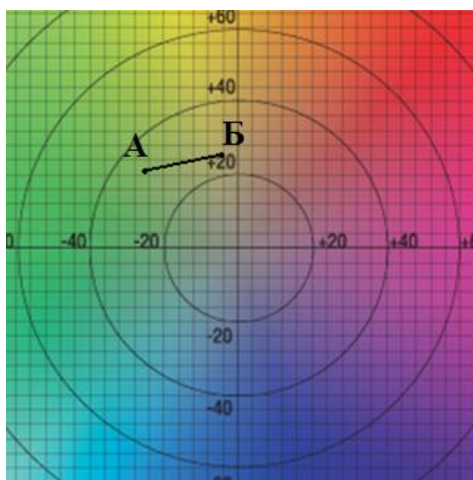


Рисунок 6. – Колористические характеристики образцов, полученных осаждением ионов Ni (II) из МОЭН с различным содержанием ионов Fe (III) раствором гидроксида натрия после высушивания при 80 °С

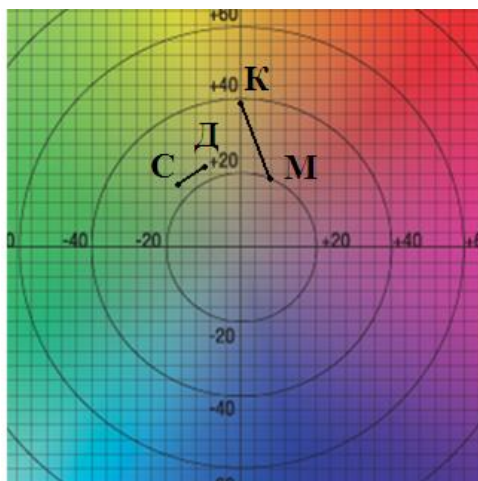


Рисунок 8. – Колористические характеристики образцов, полученных осаждением ионов Ni (II) из МОЭН с различным содержанием ионов Fe (III) раствором фосфата натрия

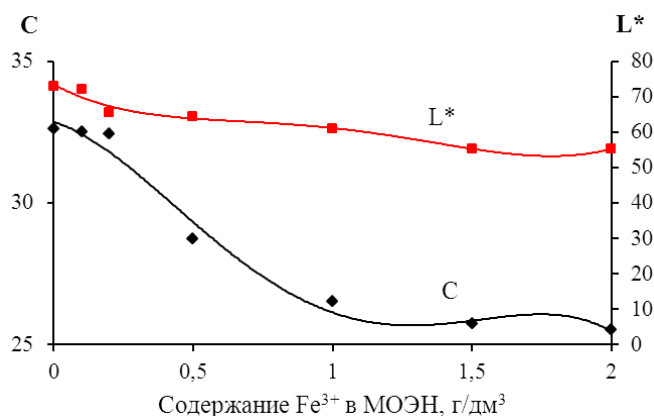
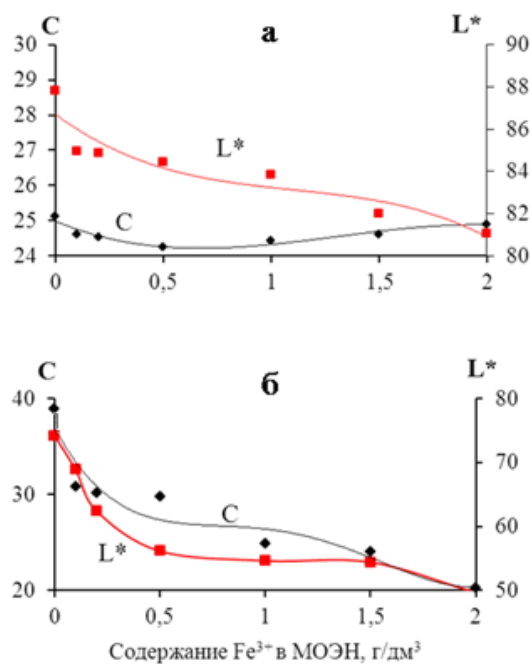


Рисунок 7. – График зависимости яркости L^* и чистоты цвета C от содержания ионов Fe (III) образцов, полученных осаждением ионов Ni (II) из МОЭН раствором гидроксида натрия после высушивания при 80 °С



а – после высушивания при 80 °С, б – после прокаливания при 880 °С

Рисунок 9. – График зависимости яркости L^* и чистоты цвета C от содержания ионов Fe (III) образцов, полученных осаждением ионов Ni (II) из МОЭН раствором фосфата натрия

Для подтверждения возможности использования полученных материалов в качестве пигментов для окрашивания глазури и мастики в керамической промышленности были определены их свойства (таблица 3).

Таблица 3. – Свойства образцов, полученных из ОЭН осаждением гидроксидом и фосфатом натрия

Свойство	Осадитель – гидроксид натрия		Осадитель – фосфат натрия		Пигмент Nickel Yellow, Emperor industry Limited, Китай	
	Образец, полученный из ОЭН и высушенный при 80 °С	Образец, полученный из ОЭН и прокаленный при 350 °С	Образец, полученный из ОЭН и высушенный при 80 °С	Образец, полученный из ОЭН и прокаленный при 880 °С		
Массовая доля соединений никеля в пересчете на NiO, %	79–81	97–98	60–61	64–66	59–65	
Массовая доля веществ, растворимых в воде, %, не более	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	
Остаток после просеивания на сите № 0056, %, не более	0,02–0,03	0,04–0,05	0,02–0,04	0,03–0,05	0,1	
Цветовые координаты	L*	65,57–72,74	22,85–23,42	84,76–87,64	64,53–74,15	– ¹⁾
	a*	–24,93–(–23,63)	0,11–0,15	–16,35–(–15,71)	0,61–1,89	
	b*	20,15–22,24	0,88–0,98	17,98–19,01	30,54–38,88	
рН водной суспензии	7,2	7,1–7,2	7,1–7,3	7,1–7,2	7,0	
Маслоемкость, г/100 г пигмента, не более	64–69	47–53	71–85	46–57	15,0	
¹⁾ – производитель информацию не предоставляет						

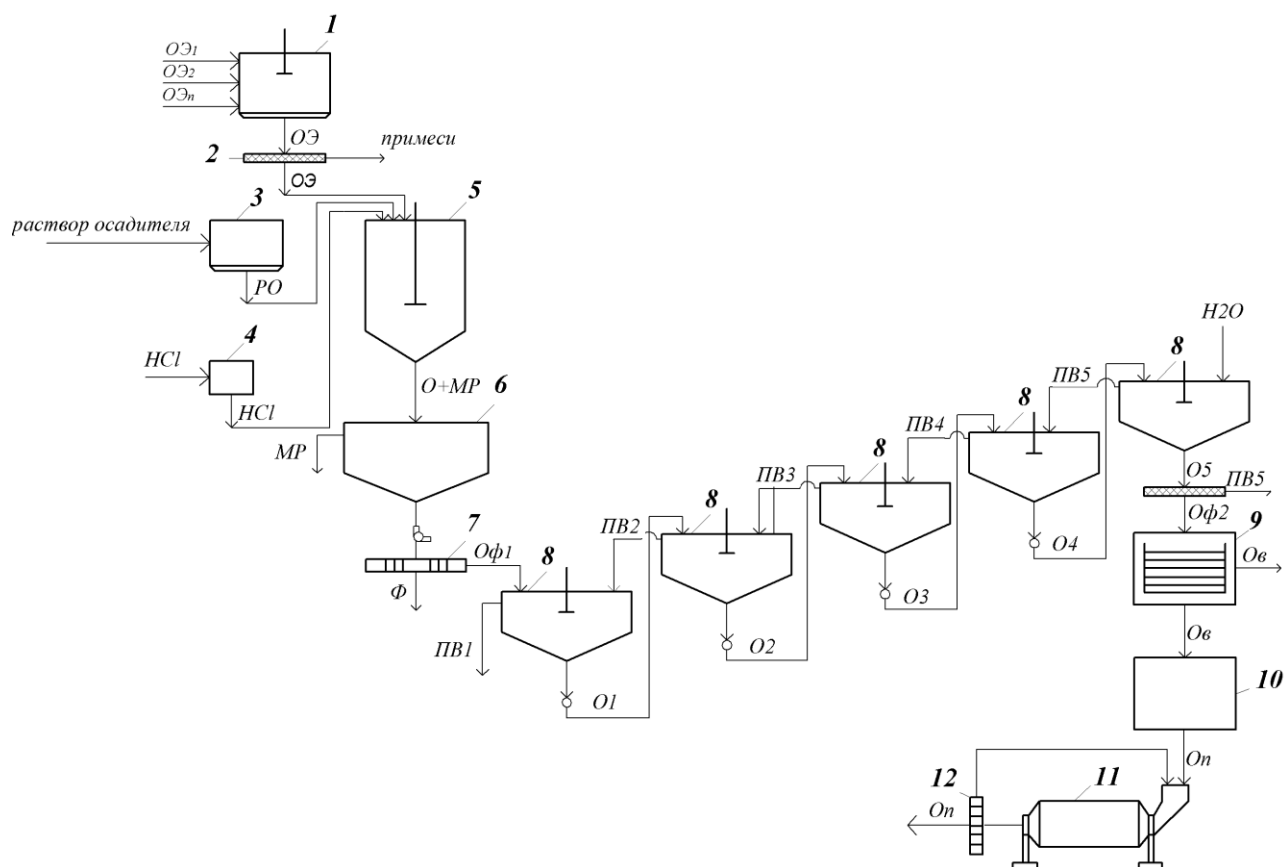
Таким образом, свойства полученных образцов свидетельствуют о возможности их использования в качестве пигментов широкой цветовой гаммы.

Пятая глава посвящена разработке технологии переработки отработанных электролитов гальванического производства с получением пигментов.

Предложены принципиальные схемы переработки ОЭЦ и ОЭН (рисунок 8), включающая сбор и усреднение состава отработанного электролита; фильтрование (в случае необходимости); осаждение ионов хромофорных элементов (цинка или никеля) из ОЭЦ и ОЭН; старение осадка под слоем маточного раствора; отделение осадка от маточного раствора; отмывку осадка от водорастворимых солей; обезвоживание осадка; сушку осадка; термообработку осадка (при необходимости) и его диспергирование.

Для отмывки полученных осадков от водорастворимых солей предложена схема противоточной пятиступенчатой промывки, позволяющая сократить расход воды на 55–60 % по сравнению с прямоточной промывкой. Расход воды при этом

составит порядка 40 дм³/кг пигмента (при переработке ОЭЦ) и порядка 34–37 дм³/кг пигмента (при переработке ОЭН в зависимости от вида осадителя). Жидкая фаза после отделения от нее осадка поступает на совместную очистку с промывными сточными водами гальванического производства на существующие очистные сооружения.



1 – усреднитель ОЭ; 2 – фильтр; 3 – расходная емкость раствора осадителя;
4 – расходная емкость соляной кислоты; 5 – реактор осаждения; 6 – сгуститель;
7 – фильтр-пресс; 8 – промыватель-сгуститель; 9 – сушильная камсера; 10 – электрическая печь; 11 – шаровая мельница; 12 – сито.

ОЭ – отработанный электролит; РО – раствор осадителя; МР – маточный раствор;
Ф – фильтрат; О₁–О₅ – осадок после промывки; ПВ₁–ПВ₅ – промывная вода; О_{ф1} – осадок после фильтрования до промывки; О_{ф2} – промытый осадок после фильтрования;
О_в – высушенный пигмент; О_п – прокаленный пигмент

Рисунок 10. – Принципиальная схема переработки ОЭЦ и ОЭН с получением пигментов

Полученные цинксодержащие пигменты прошли успешную апробацию на УП «Комбинат декоративно-прикладного искусства им. А. М. Кищенко» и могут быть использованы для получения белых глазурных покрытий для керамических изделий художественно-бытового назначения. Полученные ни-

кельсодержащие пигменты прошли успешную апробацию на ОАО «Керамин» и могут использоваться для окрашивания глазурей и мастик.

В настоящее время в Республике Беларусь образуется около 110 м³ ОЭЦ и 40 м³ ОЭН. Их переработка по предложенной технологии позволит снизить импорт пигментов на 10,8–16,5 т в год и уменьшить количество образующегося осадка сточных вод гальванического производства на 10,4 т (по сухому веществу).

Экономический эффект составит 54,4 тыс. рублей в год от переработки ОЭЦ, 48 или 10,8 тыс. рублей в год (в зависимости от вида осадителя) от переработки ОЭН.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации:

1. Установлено, что при увеличении температуры в диапазоне 20–80 °С степень извлечения ионов Zn (II) из отработанных хлоридно-аммонийных электролитов цинкования фосфатом натрия уменьшается от 99,9 до 95,5 %, а ионов Ni (II) из отработанных сульфатных электролитов никелирования практически не меняется.

Установлено, что старение осадка не влияет на степень извлечения ионов Zn (II) и Ni (II) из отработанных электролитов, однако оказывает влияние на структуру цинксодержащих осадков – при увеличении времени старения в диапазоне 5–120 минут наблюдается рост кристаллов. Минимальный размер частиц с наиболее однородной кристаллической структурой образуется при времени старения 30 минут. Структура осадков, полученных из отработанных сульфатных электролитов никелирования, в процессе старения не меняется.

Установлены оптимальные значения pH, при которых наблюдается наиболее полное извлечение ионов Zn (II) и Ni (II). Осаждение ионов Zn (II) фосфатом натрия происходит до pH = 8,5 ($NPO_4^{3-}/N_{Zn}^{2+} = 1,6$) с последующим подкислением до pH = 6,9, что обеспечивает перевод ионов Zn (II) в осадок более чем на 99,9 %. Наиболее полное осаждение ионов Ni (II) гидроксидом натрия происходит при $NOH-/NNi^{2+} = 1,35$, что соответствует pH > 13 (степень извлечения ионов Ni (II) более 99,9 %). Наиболее полное осаждение ионов Ni (II) фосфатом натрия наблюдается при pH = 10 ($NPO_4^{3-}/NNi^{2+} = 2$), однако при этом происходит встраивание Na^+ в кристаллическую решетку фосфата никеля, что приводит к снижению яркости цвета получаемого пигмента. Поэтому рекомендуется проводить осаждение при pH = 7,2 ($NPO_4^{3-}/NNi^{2+} = 0,9$), что обеспечивает степень извлечения ионов Ni (II) до 98,5 % [1–3, 5, 7, 12, 17, 18, 20–22].

2. Установлены закономерности осаждения ионов Zn (II) из отработанных электролитов хлоридно-аммонийного цинкования. Показано, что при pH = 6,7–7,1 происходит образование преимущественно фосфата цинка $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ с

последующим образованием фосфата цинка-аммония преимущественно гексагональной сингонии при $pH = 7,4-7,5$ и орторомбической сингонии при $pH = 8,1-8,5$ [2, 4, 8, 13, 14, 16].

3. Обоснованы требования к отработанным хлоридно-аммонийным электролитам цинкования по содержанию ионов Fe (III) до $0,17 \text{ г/дм}^3$ и ионов Fe (II) до $1,0 \text{ г/дм}^3$, которые обеспечат получение пигментов требуемой белизны. Установлена возможность получения из ОЭН пигментов зеленой, желтой, коричневой и черной цветовой гаммы в зависимости от используемых осадителей и условий термообработки [1–3, 5, 7, 9–11, 15, 19–21, 23, 24, 30].

4. Установлено, что наличие в ОЭЦ блескообразователей СБЦ-1 приводит к укрупнению кристаллов, СБЦ-2 – к их уменьшению за счет кристаллизации фосфата цинка-аммония в гексагональной сингонии. Наличие блескообразователя в ОЭН приводит к росту кристаллов независимо от используемого осадителя (гидроксид или фосфат натрия) [2, 3, 4, 25].

5. Впервые научно обоснованы и экспериментально апробированы технологии переработки отработанных хлоридно-аммонийных электролитов цинкования и отработанных сульфатных электролитов никелирования с получением пигментов, включающие сбор и усреднение состава отработанного электролита; фильтрование; осаждение ионов хромофорных элементов из ОЭЦ и ОЭН фосфатом или гидроксидом натрия; старение осадка под слоем маточного раствора; отделение осадка от маточного раствора; отмывку осадка от водорастворимых солей; обезвоживание, сушку, термообработку (при необходимости) и диспергирование осадка. Реализация предложенных технологий в Республике Беларусь позволит снизить импорт пигментов на $10,8-16,5 \text{ т}$ в год и уменьшить количество образующегося осадка сточных вод гальванического производства на $10,4 \text{ т}$ (по сухому веществу) [8, 26–29, 31, 32].

Рекомендации по практическому использованию результатов

1. Разработан опытно-промышленный технологический регламент переработки отработанных электролитов гальванического производства с получением пигментов, использование которых будет способствовать решению задачи импортозамещения. Способ переработки отработанных электролитов цинкования и никелирования защищен двумя патентами Республики Беларусь № 22053 от 03.11.2016, № 22529 от 26.09.2017.

2. Получен пигмент из отработанных электролитов цинкования и никелирования в соответствии с ТУ ВУ 100354659.116–2017 «Пигмент керамический для окрашивания глазури и мастики». Проведены опытно-промышленные испытания по использованию полученных материалов для окрашивания керамических глазурей и мастики на ОАО «Керамин» и УП «Комбинат декоративно-прикладного искусства им. А. М. Кищенко» (акты опытно-промышленных испытаний от 15.09.2017 и 13.11.2017).

3. Результаты диссертационных исследований внедрены в учебный процесс на кафедре промышленной экологии УО «Белорусский государственный технологический университет» (протокол заседания кафедры промышленной экологии № 3 от 15.09.2017).

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ

Статьи в научных журналах из Перечня ВАК

1. Чепрасова, В. И. Исследование возможности получения пигментов из отработанных электролитов меднения и никелирования / В. И. Чепрасова, О. С. Залыгина // Вестник Брестского государственного технического университета. – 2016. – № 2 (98). – С. 83–87.

2. Чепрасова, В. И. Отработанные электролиты цинкования как вторичное сырье для получения пигментов / В. И. Чепрасова, О. С. Залыгина // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т. 90. – № 3. – С. 318–326.

Cheprasova, V. I. Spent zinc-plating electrolytes as secondary raw material for production of pigments / V. I. Cheprasova, O. S. Zalyhina // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2017. – Vol. 90, Issue 3. – P. 380–388.

3. Чепрасова, В. И. Отработанные электролиты никелирования как вторичный сырьевой ресурс / В. И. Чепрасова, О. С. Залыгина // Природные ресурсы. – 2017. – № 2. – С. 126–134.

4. Чепрасова, В. И. Снижение воздействия гальванического производства на окружающую среду путем переработки отработанных электролитов цинкования / В. И. Чепрасова, О. С. Залыгина // Природные ресурсы. – 2018. – № 2. – С. 129–137.

Статьи в других научных журналах

5. Чепрасова, В. И. Исследование возможности получения пигментов из отработанных электролитов цинкования / В. И. Чепрасова, О. С. Залыгина, В. Н. Марцунь // Вестник Витебского государственного технологического университета. – 2016. – № 30. – С. 105–116.

6. Чепрасова, В. И. Характеристика отработанных технологических растворов гальванических производств, образующихся на предприятиях Республики Беларусь / В. И. Чепрасова, А. В. Лихачева // Национальная безопасность и стратегическое планирование. – 2017. – № 1 (17). – С. 92–98.

7. Залыгина, О. С. Проблемы отработанных электролитов при организации водоотведения гальванического производства и пути их решения / О. С. Залыгина, В. И. Чепрасова, О. Ю. Кузьменкова // Водоочистка. – 2019. – № 6. – С. 63–72.

8. Залыгина, О. С. Совершенствование системы водоотведения гальванического производства путем переработки отработанных электролитов / О. С. Залыгина, В. И. Чепрасова // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. – 2019. – № 7 (139). – С. 34–41.

Материалы конференций

9. Чепрасова, В. И. Получение пигментов из отработанных растворов электролитов / В. И. Чепрасова [и др.] // Создание новых и совершенствование действующих технологий и оборудования нанесения гальванических и их замещающих покрытий: материалы 4-го Респ. науч.-техн. семинара, Минск, 4–5 дек. 2014 г. / Белорус. гос. технол. ун-т; редкол.: И. М. Жарский, О. Б. Дормешкин, А. А. Черник. – Минск, 2014. – С. 106–109.

10. Чепрасова, В. И. Использование отработанных электролитов никелирования для получения пигментов / В. И. Чепрасова, О. С. Залыгина, В. А. Ашуйко // Проблемы рекультивации отходов быта, промышленного и сельскохозяйственного производства: сб. докл. IV Междунар. науч. эколог. конф., Краснодар, 24–25 марта 2015 г.: в 2 ч. / Кубан. гос. аграр. ун-т; редкол.: А. И. Трубилин, А. Г. Кощаев, И. С. Белюченко. – Краснодар, 2015. – Ч. 1. – С. 634–637.

11. Чепрасова, В. И. Анализ направлений обращения с отработанными растворами электролитов гальванического производства / В. И. Чепрасова, О. С. Залыгина, А. В. Лихачева // Прогрессивные технологии и процессы: материалы 2-й Междунар. науч.-техн. конф., Курск, 24–25 сент. 2015 г.: в 3 т. / Юго-Запад. гос. ун-т; редкол.: А. А. Горохов [и др.]. – Курск, 2015. – Т. 3. – С. 163–166.

12. Чепрасова, В. И. Исследование условий получения пигментов из отработанных электролитов цинкования / В. И. Чепрасова, П. С. Лиморенко, О. С. Залыгина // Технология-2016: материалы XIX Междунар. науч.-техн. конф., Северодонецк, 22–23 апреля 2016 г. : в 2 ч. / Восточноукр. нац. ун-т им. В. Даля; редкол.: М. А. Гликин, О. В. Суворин. – Северодонецк, 2016. – Ч. I. – С. 119–122.

13. Залыгина, О. С. Исследование осаждения цинка из отработанного электролита цинкования в виде фосфата / О. С. Залыгина, В. И. Чепрасова, П. С. Лиморенко // Система управления экологической безопасностью: сб. тр. X Междунар. науч.-практ. конф., Екатеринбург, 30–31 мая 2016 г. / Урал. фед. ун-т; редкол.: Е. Р. Магарил [и др.]. – Екатеринбург, 2016. – С. 185–189.

14. Чепрасова, В. И. Исследование влияния времени старения на структуру и свойства пигментов, полученных из отработанных электролитов цинкования / В. И. Чепрасова, О. С. Залыгина // Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 19–21 окт. 2016 г. / Белорус. гос. технол. ун-т; редкол.: И. В. Войтов, О. Б. Дормешкин, В. Н. Марцуль. – Минск, 2016. – С. 29–32.

15. Шаметько, К. Ю. Использование техногенных отходов для производства неорганических пигментов / К. Ю. Шаметько, В. И. Чепрасова, О. С. Залыгина // Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 19–21 окт. 2016 г. / Белорус. гос. технол. ун-т; редкол.: И. В. Войтов, О. Б. Дормешкин, В. Н. Марцуль. – 2016. – С. 253–255.

16. Залыгина, О. С. Определение технологических параметров получения пигментов из отработанных электролитов цинкования / О. С. Залыгина, В. И. Чепрасова // Современные электрохимические технологии и оборудование: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 24–25 нояб. 2016 г. / Белорус. гос. технол. ун-т; редкол.: И. В. Войтов, И. М. Жарский, А. А. Черник. – Минск, 2016. – С. 225–228.

17. Чепрасова, В. И. Характеристика отработанных технологических растворов гальванических производств, образующихся в Республике Беларусь / В. И. Чепрасова, К. Н. Гордейчик, А. В. Лихачева // Современные электрохимические технологии и оборудование: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 24–25 нояб. 2016 г. / Белорус. гос. технол. ун-т; редкол.: И. В. Войтов, И. М. Жарский, А. А. Черник. – Минск, 2016. – С. 323–326.

18. Дацкевич, Д. В. Влияние примесей соединений железа на получение пигмента из отработанного электролита цинкования / Д. В. Дацкевич, В. И. Чепрасова, О. С. Залыгина // Технология-2017: материалы XX Междунар. науч.-техн. конф., Северодонецк, 21–22 апреля 2017 г. / Восточноукр. нац. ун-т им. В. Даля; редкол.: Р. А. Галгаш, О. В. Суворин, В. И. Соколов. – Северодонецк, 2017. – С. 96–99.

19. Чепрасова, В. И. Осаждение никеля из отработанных электролитов никелирования фосфатом натрия / В. И. Чепрасова, К. Ю. Шаметько, О. С. Залыгина // Технология-2017: материалы XX Междунар. науч.-техн. конф., Северодонецк, 21–22 апреля 2017 г. / Восточноукр. нац. ун-т им. В. Даля; редкол.: Р. А. Галгаш, О. В. Суворин, В. И. Соколов. – Северодонецк, 2017. – С. 100–102.

20. Чепрасова, В. И. Переработка отработанных электролитов никелирования с получением гидроксида никеля / В. И. Чепрасова, А. В. Поспелов // Молодежь и научно-технический прогресс: материалы X Междунар. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, Губкин, 20 апр. 2017 г.: в 4 т. / Губкин. фил. Белгород. гос. технол. ун-та; сост.: В. Н. Рощупкина и [и др.]. – Губкин, 2017. – Т. 3. – С. 402–404.

21. Залыгина, О. С. Совершенствование системы обращения с отходами гальванического производства / О. С. Залыгина, В. И. Чепрасова // Биологическое разнообразие – основа устойчивого развития: материалы Междунар. науч.-практ. конф., Грозный, 22 мая 2017 г. / Чечен. гос. пед. ун-т; редкол.: З. П. Оказова. – Грозный, 2017. – С. 269–274.

22. Залыгина, О. С. Влияние концентрации NH_4Cl на состав пигментов, полученных из отработанных аммиакатных электролитов цинкования / О. С. Залыгина, В. И. Чепрасова, Д. В. Дацкевич // Система управления экологической безопасностью: сб. тр. XI Междунар. науч.-практ. конф., Екатеринбург, 30–31 мая 2017 г. / Урал. фед. ун-т; редкол.: Е. Р. Магарил [и др.]. – Екатеринбург, 2017. – С. 146–150.

23. Залыгина, О. С. О возможности получения пигментов из отработанных электролитов гальванического производства / О. С. Залыгина, В. И. Чепрасова // Водные ресурсы и климат: материалы V Междунар. водного форума, Минск, 5–6 окт. 2017 г.: в 2 ч. / Белорус. гос. технол. ун-т; редкол.: О. Б. Дормешкин [и др.]. – Минск, 2017. – Ч. 2. – С. 40–45.

24. Залыгина, О. С. Получение пигментов из отработанных электролитов никелирования / О. С. Залыгина, В. И. Чепрасова // Современные электрохимические технологии и оборудование: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 28–30 нояб. 2017 г. / Белорус. гос. технол. ун-т; редкол.: И. В. Войтов, И. М. Жарский, А. А. Черник. – Минск, 2017. – С. 145–148.

25. Шаметько, К. Ю. Влияние блескообразователей на состав и свойства пигментов, полученных из отработанных электролитов никелирования / К. Ю. Шаметько, В. И. Чепрасова, О. С. Залыгина // Технология-2018: материалы XXI Междунар. науч.-техн. конф., Северодонецк, 20–21 апр. 2017 г.: в 2 ч. / Восточноукр. нац. ун-т им. В. Даля; редкол.: М. А. Гликин, О. В. Суворин. – Северодонецк, 2018. – Ч. 1. – С. 65–69.

26. Чепрасова, В. И. Прямоточные и противоточные промывки при производстве пигментов из отработанных электролитов цинкования / В. И. Чепрасова // Технология-2018: материалы XXI Междунар. науч.-техн. конф., Северодонецк, 20–21 апр. 2017 г.: в 2 ч. / Восточноукр. нац. ун-т им. В. Даля; редкол.: М. А. Гликин, О. В. Суворин. – Северодонецк, 2018. – Ч. 1. – С. 163–166.

27. Залыгина, О. С. Прямоточные и противоточные промывки при производстве пигментов из отработанных электролитов никелирования / О. С. Залыгина, В. И. Чепрасова, К. Ю. Шаметько // Система управления экологической безопасностью: сб. тр. XII Междунар. науч.-практ. конф., Екатеринбург, 30–31 мая 2018 г. / Урал. фед. ун-т; редкол.: Е. Р. Магарил [и др.]. – Екатеринбург, 2018. – С. 165–168.

28. Чепрасова, В. И. Установление режима термообработки при получении пигментов из отработанных электролитов цинкования / В. И. Чепрасова, О. С. Залыгина // материалы Всерос. научн.-техн. конф. студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений (с междунар. участием), Ярославль, 18 апр. 2018 г.: в 3 ч. / Яросл. гос. техн. ун-т; редкол.: М. Б. Абрамова [и др.]. – Ярославль, 2018. – Ч. 1. – С. 423–426.

Тезисы докладов

29. Чепрасова, В. И. Определение условий термообработки для получения пигментов из отработанных электролитов цинкования / В. И. Чепрасова, О. С. Залыгина // Химическая технология и техника: тез. докл. 81-й науч.-техн. конф. проф.-препод. состава, науч. сотр. и аспирантов (с междунар. участием), Минск, 1–12 февр. 2017 г. / Белорус. гос. технол. ун-т; гл. ред.: И. В. Войтов. – Минск, 2017. – С. 109.

30. Чепрасова, В. И. Влияние соединений железа на белизну пигментов, полученных из отработанных электролитов цинкования / В. И. Чепрасова, Д. В. Дацкевич, О. С. Залыгина // Химические проблемы современности: тез. докл. 10-й Укр. науч. конф. студ., аспирантов и молодых ученых (с междунар. участием), Винница, 27–29 марта 2017 г. / Донец. нац. ун-т им. В. Стуса; редкол.: О. М. Шендрик [и др.]. – Винница, 2017. – С. 233.

Патенты

31. Способ переработки отработанного кислого электролита цинкования: пат. ВУ 22053 / В. Н. Марцуль, В. И. Чепрасова, О. С. Залыгина. – Опубл. 30.06.2018.

32. Способ переработки отработанного электролита никелирования: пат. ВУ 22529 / В. И. Чепрасова, О. С. Залыгина. – Опубл. 30.04.2019.

РЭЗЮМЭ

Чапрасава Вікторыя Ігараўна

Перапрацоўка адпрацаваных электралітаў цынкавання і нікеліравання

Ключавыя словы: адпрацаваны электраліт гальванічнай вытворчасці, перапрацоўка адходаў, цынк, нікель, асаджэнне, пігмент, глазура.

Мэта працы: устанаўленне заканамернасцяў асаджэння іонаў цынку і нікелю з адпрацаваных электралітаў гальванічнай вытворчасці, умоў тэрмаапрацоўкі атрыманых асадкаў для распрацоўкі тэхналогіі перапрацоўкі адпрацаваных электралітаў цынкавання і нікеліравання з атрыманнем імпартазамышчальнай прадукцыі (пігментаў), а таксама вызначэнне складу і ўласцівасцяў атрыманых пігментаў.

Метады даследвання: рэнтгенафазавы, тэрмагравіметрычны, сканавальная электронная мікраскапія, ІЧ-спектраскапія, атамна-абсарбцыйная спектраскапія і інш.

Атрыманыя вынікі і іх навізна. Устаноўлены асаблівасці асаджэння злучэнняў цынку і нікелю з адпрацаваных электралітаў хларыдна-амманійнага цынкавання і адпрацаваных электралітаў сульфатнага нікеліравання, якія ўяўляюць сабой складаныя шматкампанентныя сістэмы. Даследаваны ўплыў прымесьяў, якія змяшчаюцца ў адпрацаваных электралітах цынкавання і нікеліравання, на склад і ўласцівасці атрымліваемых пігментаў. Вызначаны склад, структура і ўласцівасці атрыманых матэрыялаў, рэжымы іх тэрмаапрацоўкі, вобласць і магчымасць прымянення. Распрацаваны прынцыповыя тэхналагічныя схемы перапрацоўкі адпрацаваных электралітаў хларыдна-амманійнага цынкавання і сульфатнага нікеліравання з атрыманнем пігментаў белай, зялёнай, жоўтай і чорнай каляровай гамы.

Рэкамендацыі па выкарыстанні: атрыманне цынк- і нікельзмяшчальных пігментаў для афарбоўвання глазуры і масцікі пры вытворчасці керамічных вырабаў на ААТ «Керамін» і УП «Камбінат дэкаратыўна-прыкладнога мастацтва ім. А. М. Кішчанкі».

Галіны прымянення: прадпрыемствы, якія маюць на балансе гальванічную вытворчасць, прадпрыемствы сілікатнай, лакафарбавай прамысловасці і іншыя прадпрыемствы, якія выкарыстоўваюць пігменты.

РЕЗЮМЕ

Чепрасова Виктория Игоревна**Переработка отработанных электролитов цинкования и никелирования с получением пигментов**

Ключевые слова: отработанный электролит гальванического производства, переработка отходов, цинк, никель, осаждение, пигмент, глазурь.

Цель работы: установление закономерностей осаждения ионов цинка и никеля из отработанных электролитов гальванического производства, условий термообработки образующихся осадков для разработки технологии переработки отработанных электролитов цинкования и никелирования с получением импортозамещающей продукции (пигментов), а также определение состава и свойств полученных пигментов.

Методы исследований: рентгенофазовый, термогравиметрический, сканирующая электронная микроскопия, ИК-спектроскопия, атомно-абсорбционная спектроскопия и др.

Полученные результаты и их новизна. Установлены особенности осаждения соединений цинка и никеля из отработанных электролитов хлоридно-аммонийного цинкования и отработанных электролитов сульфатного никелирования, которые представляют собой сложные многокомпонентные системы. Исследовано влияние примесей, содержащихся в отработанных электролитах цинкования и никелирования, на состав и свойства получаемых пигментов. Определены состав, структура и свойства полученных материалов, режимы их термообработки, область и возможность применения. Разработаны принципиальные технологические схемы переработки отработанных электролитов хлоридно-аммонийного цинкования и сульфатного никелирования с получением пигментов белой, зеленой, желтой и черной цветовой гаммы.

Рекомендации по использованию: получение цинк- и никельсодержащих пигментов для окрашивания глазури и мастики при производстве керамических изделий на ОАО «Керамин» и УП «Комбинат декоративно-прикладного искусства им. А. М. Кищенко».

Область применения: предприятия, имеющие на балансе гальваническое производство, предприятия силикатной, лакокрасочной промышленности и другие предприятия, использующие пигменты.

SUMMARY

Cheprasova Victorya I.

**Recycling of spent zinc and nickel electrolytes of galvanic production
with obtaining pigments**

Key words: spent electrolyte of galvanic production, waste processing, zinc, nickel, precipitation, pigment, glaze.

The object-matter of the research is establishing the patterns for the depositing of zinc and nickel ions from spent electrolytes of galvanic production, establishing of heat treatment conditions for the obtained precipitates for the development of electrolytes processing technology with obtaining import-substituting products (pigments), also determining the composition and properties of the obtained pigments.

Research methods: X-ray phase, thermogravimetric, scanning electron microscopy, IR-spectroscopy, atomic-absorption spectroscopy, etc.

The results and their novelty. The features of deposition of zinc and nickel compounds from chloride-ammonium spent electrolytes and spent sulphate nickel electrolytes, which are complex multicomponent systems, are established. The influence of impurities contained in the spent zinc electrolytes and spent nickel electrolytes on the composition and benefits of the pigments obtained was investigated. The composition, structure and properties of the obtained materials, the modes of their heat treatment and the scope and applicability are determined. The principal technological schemes have been developed for the processing of spent electrolytes of chloride-ammonic electrolytes and sulphate nickel electrolytes with obtaining pigments of a white, green, yellow and black color gamut.

Recommended application: obtaining zinc- and nickel-containing pigments for coloration glazes and mastics in the production of ceramic products at OJSC «Keramin» and UE «Combine of Decorative and Applied Art named after A. M. Kishchenko».

Field of application: enterprises that have on the balance galvanic production, enterprises of silicate, paint industry and other enterprises using pigments.



Научное издание

Чепрасова Виктория Игоревна

**ПЕРЕРАБОТКА ОТРАБОТАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЦИНКОВАНИЯ
И НИКЕЛИРОВАНИЯ С ПОЛУЧЕНИЕМ ПИГМЕНТОВ**

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук
по специальности 25.03.13 – геоэкология

Ответственный за выпуск В. И. Чепрасова

Подписано в печать 29.10.2020. Формат 60×84 ¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать ризографическая.
Усл. печ. 1,6 л. Уч.-изд. л. 1,2.
Тираж 60 экз. Заказ 354.

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/227 от 20.03.2014.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.