

УДК 504.064.47:628.386

В. И. Чепрасова, О. С. Залыгина

**ОТРАБОТАННЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НИКЕЛИРОВАНИЯ
КАК ВТОРИЧНЫЙ СЫРЬЕВОЙ РЕСУРС**

Отработанные электролиты никелирования характеризуются высокой концентрацией хромофорных ионов (никеля), поэтому разработка методов их переработки является актуальной задачей. В работе проведен анализ существующих способов обращения с отработанными электролитами никелирования гальванического производства (регенерация, извлечение металлического никеля, получение растворимых и малорастворимых соединений). Целью данной работы являлось извлечение никеля из отработанных электролитов сернокислого никелирования в виде соединений, которые могут быть использованы в качестве пигментов, поскольку в настоящее время Республика Беларусь полностью закупает их за рубежом.

Объектом исследования являлся отработанный электролит сернокислого никелирования, который находит наиболее широкое применение на белорусских предприятиях. В качестве осадителей были выбраны гидроксид и фосфат натрия, расход которых определяли методом потенциометрического титрования. Определены условия осаждения ионов никеля из отработанных электролитов гальванического никелирования. Методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и электронной сканирующей микроскопии определены фазовый и элементный состав полученных образцов. В зависимости от вида осадителя и режима термообработки получены оксид, гидроксид и фосфат никеля, а также определены их колористические характеристики.

Результаты полученных исследований позволили сделать вывод о возможности переработки отработанных электролитов гальванического никелирования с получением окрашенных соединений. Это позволит снизить воздействие гальванического производства на окружающую среду с получением импортозамещающей продукции (пигментов).

Введение

В настоящее время по площади покрываемых деталей никелирование занимает второе место, уступая только цинкованию. Характерной особенностью процесса никелирования является большой объем потерь солей никеля с отработанными электролитами никелирования (ОЭН), которые отводятся в общую систему очистки. Согласно оценочным данным [14] для установки производительностью 1000 м²/год при средней толщине покрытия 18 мкм с отработанными растворами гальванического никелирования (ОРГН) теряется 105 кг никеля. Кроме этого, никель характеризуется высокими канцерогенными свойствами и имеет низкие значения ПДК – 34 мкг/л в воде поверхностных водных объектов [19].

В процессе эксплуатации электролит никелирования теряет свои рабочие свойства вследствие накопления ионов металлов-примесей (железа, меди, алюминия и др.), органических загрязнений, продуктов разложения блескообразователей, выравнивающих добавок, смачивателей [9]. Для восстановления работоспособности ОЭН разработано большое число методов регенерации, выбор которых обуславливается физико-химическими свойствами веществ, загрязняющих электролит. Для очистки ОЭН от ионов металлов-примесей применяют электрохимическую и реагентную обработку, реже метод ионного обмена. Удаление органических загрязнителей, как правило, проводят методами сорбции и реагентной обработки (сульфирование, окисление перманганатом калия) [3, 9, 16].

Вследствие многокомпонентного состава ОЭН во многих случаях требуется сочетание нескольких методов, что приводит к усложнению и удорожанию процесса регенерации. Кроме этого, отработанный электролит может выдерживать лишь определенное количество циклов регенерации, поскольку происходит накопление в нем продуктов разложения блескообразователей, выравнивающих добавок, смачивателей и др., полное удаление которых становится достаточно трудоемким процессом.

Высокое содержание ионов никеля в ОЭН позволяет предположить возможность его извлечения в виде металлического никеля [10, 11, 13, 23, 28], растворимых солей [14, 24], а также малорастворимых соединений [1, 2, 20, 21, 22, 25].

Большинство исследований по получению металлического никеля посвящено отработанным электролитам химического никелирования (ОЭХН) [10, 11, 13, 28]. В данном случае получение чистого никеля как товарного продукта не представляется возможным из-за соосаждения с никелем фосфора.

Извлечение никеля из ОЭГН характеризуется высокими остаточными концентрациями ионов никеля, длительностью процесса электролиза и высокими энергозатратами.

Извлечение никеля из ОЭН в виде растворимых солей принципиально можно осуществлять методами ионного обмена, электродиализа, обратного осмоса и др. Однако, в большинстве случаев эти методы применяются для извлечения никеля из промывных сточных вод и растворов ванн улавливания [5, 18]. Использование указанных методов применительно к концентрированным ОЭН связано с рядом трудностей. Так, метод ионного обмена применим для сточных вод с содержанием Ni²⁺ до 3 г/л [4], что потребует предварительного разбавления отработанного электролита, а также очистки от взвешенных веществ и ПАВ, которые уменьшают рабочую емкость ионитов. Возможность использования электродиализа для извлечения никеля из ОЭН ограничена чувствительностью мембран к изменению pH, концентрации, наличию ПАВ и растворимых солей. Недостатками обратного осмоса являются необходимость предварительной фильтрации электролита, дефицитность и высокая стоимость мембран, высокие требования к герметичности установок. Следует также отметить, что все перечисленные методы требуют применения дорогостоящего и сложного оборудования, нуждаются в квалифицированном обслуживании и дорогих материалах (смолы и мембраны), которые необходимо периодически менять или регенерировать.

Для получения малорастворимых соединений никеля из ОЭН могут быть использованы различные осадители: оксид кальция, гидроксиды и карбонаты натрия и кальция, фосфаты натрия. Кальцийсодержащие осадители являются достаточно дешевыми реагентами, однако их применение приводит к образованию осадков, в состав которых кроме гидроксида или гидрокарбоната никеля входит сульфат кальция. Вследствие этого, использование таких осадков не представляется возможным. Применение в качестве осадителей гидроксидов, карбонатов, фосфатов натрия позволяет выделять никель в виде малорастворимых соединений. В настоящее время предложено их использование для производства никельсодержащих катализаторов [20, 21, 25], в качестве пигментов [1, 22, 25], для получения солей никеля, которые используются в электротехнике, электрохимии, в радиотехнической промышленности и др.

Большинство существующих работ по извлечению никеля в виде малорастворимых соединений посвящены осаждению Ni²⁺ из ОЭХН, хотя зачастую их состав сложнее, чем ОЭГН. Этому вопросу посвящено лишь ограниченное количество работ, причем данные в них зачастую противоречивы и не проработаны до конца [1, 22]. Поэтому целью данной работы являлось изучение извлечения никеля из ОЭГН в виде малорастворимых соединений.

Объекты и методы исследования

Объектом исследования являлся отработанный электролит гальванического никелирования одного из белорусских предприятий, на котором используется сернокислотное никелирование. Оно получило наибольшее распространение вследствие устойчивой работы электролита и высокого качества покрытия. Основными компонентами сернокислого электролита являются NiSO₄, H₃BO₃, NaCl и блескообразующие добавки (RADO-57M, RADO-2, RADO-11 и др.). Концентрация Ni²⁺ в ОЭГН определялась титриметрическим методом с муравьиной кислотой и составила 95,4 г/л.

Расход осадителя определяли методом потенциометрического титрования. Кривые потенциометрического титрования (КПТ) строили в координатах pH – соотношение эквивалентов осадителя и катиона металла Ni²⁺, pH контролировали с помощью иономера лабораторного И-160.1 М.

Элементный состав полученных осадков и исследование их микроструктуры проводили на электронном сканирующем микроскопе JSM-5610 LV с системой химического анализа EDXJED-2201 (JEOL, Япония).

Для идентификации фазового состава использовали рентгенофазовый анализ, который проводился на рентгеновском дифрактометре D8 Advance Bruker (Германия) с пошаговым методом съемки в диапазоне углов и 2θ от 20 до 80°. Расшифровку дифрактограмм проводили с помощью программы Match и программного комплекса EVA (Bruker) с использованием базы данных ICDDPDF-2.

Инфракрасные спектры поглощения в области 300–4000 см⁻¹ снимали на ИК-Фурье спектрометре NEXUSE.S.P. (ThermoScientific, США).

Термогравиметрический анализ и дифференциальную сканирующую калориметрию осуществляли с помощью термоаналитической системы TGA/DSC-1/1600 HF (METTLER TOLEDO Instruments, Швейцария) до максимальной температуры 500 °С с использованием в качестве эталона Al₂O₃ (платиновые тигли; скорость нагревания – 10 °С/мин; масса навески образцов 30,1–30,2 мг). Относительная погрешность определения массы ±0,1 мг, относительная погрешность измерения температуры 0,15 %.

Колористические характеристики полученных образцов определяли на автономном универсальном спектрофотометре ColorEye XTH (Gretag Macbeth). Измерения включали в себя измерение яркости L (Lightness) и двух хроматических компонентов: канала a (цвета от темно-зеленого через серый до пурпурного) и канала b (цвета от синего через серый до желтого).

Результаты и их обсуждение

В качестве осадителей ионов никеля были выбраны гидроксид и фосфат натрия, т. к. $Ni(OH)_2$ и $Ni_3(PO_4)_2$ являются наиболее востребованными продуктами и могут использоваться в различных отраслях промышленности, в частности, учитывая их хромофорные свойства, в качестве пигментов. Получение пигментов из отходов производства является весьма актуальной задачей, т. к. в Беларуси отсутствует сырьевая база для производства пигментов, и в настоящее время потребность в них удовлетворяется за счет импорта.

Как свидетельствуют литературные данные [30, 31], на осаждение ионов никеля гидроксидом натрия влияет не только значение pH, но и порядок смешения исходных реагентов, скорость дозирования осадителя, интенсивность перемешивания. Однако, проведенные ранее исследования показали [27], что основную роль в извлечении ионов никеля из ОЭГН играет величина pH, остальные факторы заметного влияния на осаждение никеля в данном случае не оказывают.

На основании литературных данных [15, 30, 31] и потенциометрического титрования (рисунок 1, кривая 1) было установлено, что наиболее полное осаждение Ni^{2+} гидроксидом натрия наблюдается

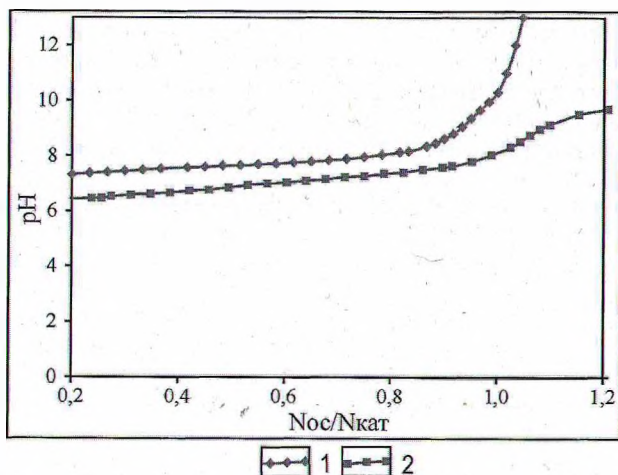


Рисунок 1 – Кривые потенциометрического титрования ионов никеля в ОЭГН. 1 – гидроксидом натрия; 2 – фосфатом натрия.

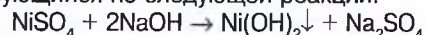
при $pH > 13$. Это подтверждается проведенными исследованиями – после осаждения никеля при данном pH из ОЭГН остаточная концентрация Ni^{2+} в фильтрате была ниже предела обнаружения, т. е. менее 0,03 мг/л.

В литературе указывается [26], что pH среды оказывает значительное влияние на состав образующихся при осаждении соединений никеля. Так, при различных значениях pH отмечено образование метастабильных солей никеля состава $Ni(OH)_{2-x}(A^m)_{x/n} \cdot mH_2O$, где $x = 0,05-0,40$, $m = 0,6-1,0$, A – сульфат- или хлорид-анион. При определенных условиях возможно образование осадка состава $Ni(OH)_{1,82}(SO_4^{2-})_{0,09} \cdot 0,44H_2O$, а также осадка с гидроксильным числом 1–1,5. Также установлено [26], что при избытке NaOH уменьшается содержание сульфат-аниона в образующемся гидроксокомплексе.

Кроме этого, pH среды оказывает существенное влияние на структуру $Ni(OH)_2$. До $pH = 10$ твердая фаза осаждается в виде более рыхлой, неустойчивой, мелкодисперсной структуры – α -фазы $Ni(OH)_2$ [30]. При $pH > 13$ образуется бруситоподобная β -фаза $Ni(OH)_2$ – плотная слоистая структура с параметрами гексагональной ячейки [31], что облегчает последующую отмывку осадка от водорастворимых солей и его фильтрование. Это также подтверждает целесообразность осаждения Ni^{2+} в избытке NaOH.

На основании вышеизложенного осаждение ионов никеля из ОЭГН осуществляли 1 н. раствором гидроксида натрия при $pH > 13$, что соответствует 10 %-ному избытку OH^- по отношению к Ni^{2+} . Осаждение проводили при комнатной температуре и постоянном перемешивании, время старения осадка – 30 минут. Полученные осадки отделяли от раствора фильтрованием, отмывали от водорастворимых солей дистиллированной водой и сушили при температуре 80 °С. Высушенный осадок характеризуется плотной структурой и имеет зеленый цвет.

Исходя из химического состава ОЭГН, можно предположить, что полученный осадок представляет собой гидроксид никеля, образующийся по следующей реакции:



Однако, рентгенофазовый анализ (рисунок 2, кривая 1) свидетельствует об образовании $3Ni(OH)_2 \cdot 2H_2O$; $Ni_{1,945}O_{3,0815}$ и $Ni_2O_2(OH)_4$. Судя по характеру рентгенограммы, на которой наблюдаются не отдельные, ярко выраженные характеристические пики, а ряд смещенных 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 распадающейся на отдельные компоненты, пока в ее составе присутствуют хотя бы небольшие количества воды.

Поскольку гидроксид никеля часто используется в силикатной промышленности (в производстве стекла и глазури в качестве пигмента), где применяются высокотемпературные процессы, было исследовано поведение полученного материала при термообработке термогравиметрическим анализом. На термограмме полученного материала наблюдается два эндотермических эффекта при

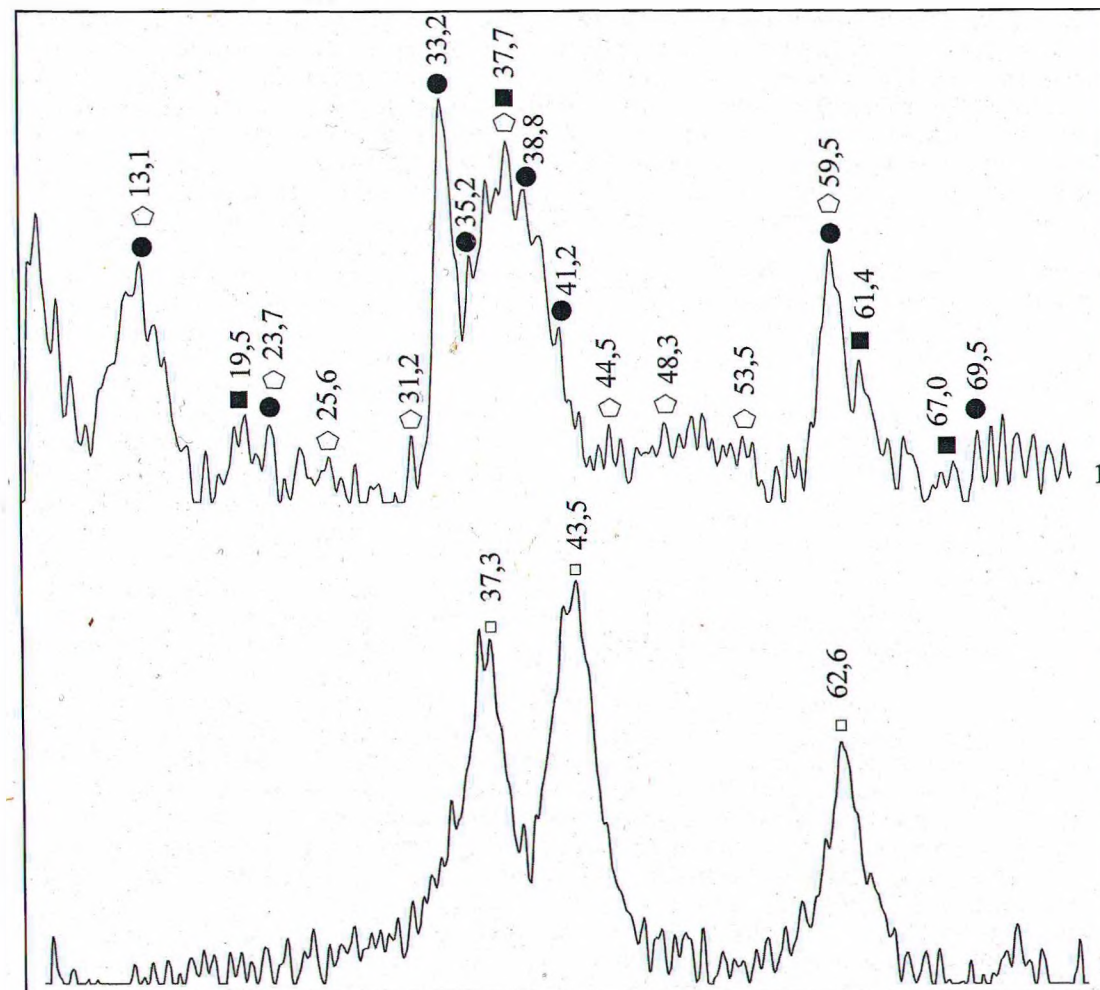


Рисунок 2 – Рентгенограммы образцов осадков, полученных осаждением ионов никеля из ОЭГН раствором гидроксида натрия: 1 – после высушивания при 80 °С: ● – $3Ni(OH)_2 \cdot 2H_2O$, ■ – $Ni_{1,945}O_{3,0815}$, ◊ – $Ni_2O_2(OH)_4$, 2 – после прокаливании при 350 °С, □ – NiO.

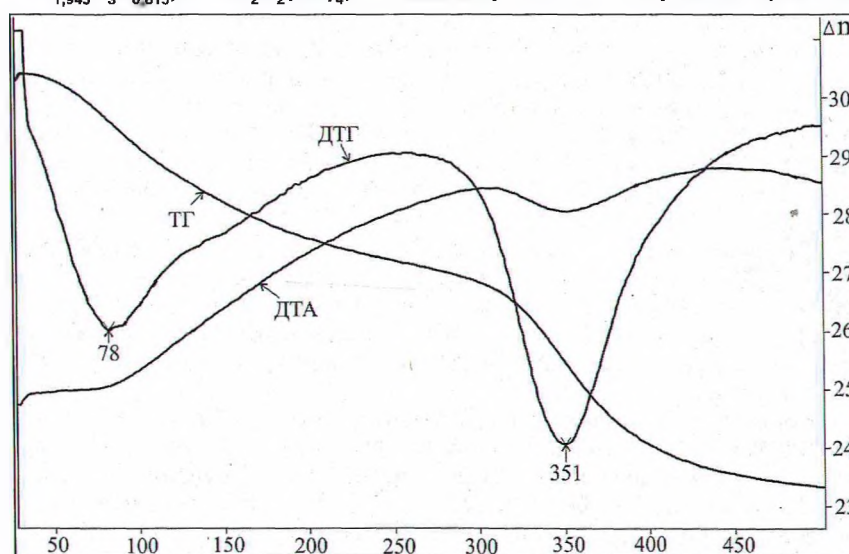


Рисунок 3 – Результаты термогравиметрического анализа осадка, полученного осаждением Ni^{2+} из ОЭГН гидроксидом натрия. ДТА – дифференциально-термический анализ; ДТГ – дифференциальная термогравиметрия; ТГ – термогравиметрия.

температуре 78 и 351 °С (рисунок 3). Первый связан с удалением физически связанной влаги, второй с разложением гидроксида никеля переменного состава с образованием оксида никеля NiO, что подтверждается данными рентгенофазового анализа (рисунок 2, кривая 2).

Цвет оксида никеля может варьироваться от серо-зеленого до черного в зависимости от условий получения. В данном случае образовался NiO черного цвета.

В. И. Чапрасова, О. С. Залыгина – Отработанные электролиты никелирования как вторичный сырьевой ресурс

В. И. Чапрасова, О. С. Залыгина – Отработанные электролиты никелирования как вторичный сырьевой ресурс

При использовании в качестве осадителя фосфата натрия интегральная кривая потенциометрического титрования имеет пологий характер (рисунок 1, кривая 2), что может быть связано с образованием неустойчивых соединений, при которых равновесие системы (горизонтальный участок кривой, параллельный оси абсцисс) устанавливается с течением достаточно длительного времени. В связи с этим, точно определить интервал осаждения Ni^{2+} фосфатом натрия на основании интегральных кривых потенциометрического титрования не удалось. Поэтому эксперимент проводили в предполагаемом интервале осаждения при pH от 7,0 до 9,5, который соответствует соотношению эквивалентов осадителя PO_4^{3-} и катиона металла Ni^{2+} ($N_{PO_4^{3-}}/N_{Ni^{2+}}$) от 0,7 до 1,8 (таблица 1). Согласно [1] осаждение Ni^{2+} фосфатом натрия проводят при кипячении. Однако, проведенные исследования показали, что температура не влияет на степень извлечения Ni^{2+} из ОЭГН, поэтому осаждение проводили при комнатной температуре и постоянном перемешивании, время старения осадка – 30 минут. Полученные осадки отделяли от раствора фильтрованием, отмывали от водорастворимых солей дистиллированной водой и сушили при температуре 80 °С. Высушенный осадок при всех соотношениях $N_{PO_4^{3-}}/N_{Ni^{2+}}$ имеет зеленый цвет.

Таблица 1 – Элементный состав осадков, полученных из ОЭГН при различных соотношениях $N_{PO_4^{3-}}/N_{Ni^{2+}}$

pH осаднения	$N_{PO_4^{3-}}/N_{Ni^{2+}}$	Остаточная концентрация Ni^{2+} в фильтрате, г/л	Элементный состав осадка, мас. %			
			Ni	P	O	Na
7,0	0,7	2,128	73,11	8,94	17,95	–
7,2	0,9	1,438	72,03	9,52	18,45	–
7,5	1,0	1,056	60,45	10,75	27,19	1,61
8,2	1,2	0,880	60,79	10,82	22,10	6,29
9,1	1,5	0,112	61,07	10,79	21,97	6,17
9,5	1,8	0,098	60,21	10,73	22,72	6,34

Из таблицы видно, что при увеличении соотношения $N_{PO_4^{3-}}/N_{Ni^{2+}}$ повышается степень извлечения никеля из ОЭГН, однако остаточная концентрация Ni^{2+} в фильтрате остается достаточно высокой. Кроме этого, использование избытка фосфата натрия нецелесообразно с экономической точки зрения. Также при соотношении $N_{PO_4^{3-}}/N_{Ni^{2+}} \geq 1$ наблюдается образование не только фосфата никеля $Ni_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, 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.

Как видно из таблицы 1, в образцах, полученных при осаждении Ni^{2+} при $N_{PO_4^{3-}}/N_{Ni^{2+}} < 1$ (pH < 7,5) натрий отсутствует. Можно предположить, что в этих условиях образуется гидрат фосфата никеля, однако установить состав полученных образцов с помощью рентгенофазового анализа не удалось, т. к. они оказались рентгеноаморфными. Это хорошо согласуется с литературными данными, в соответствии с которыми процесс кристаллизации безводного фосфата никеля происходит только после удаления из твердой фазы последних количеств воды при 780 °С [29]. Идентификацию состава данного образца проводили методом ИК-спектроскопии.

На ИК-спектре образца, полученного осаждением ионов никеля из ОЭГН насыщенным раствором фосфата натрия при $N_{PO_4^{3-}}/N_{Ni^{2+}} = 0,9$ и высушенного после отмывки от водорастворимых соединений при 80 °С наблюдаются полосы поглощения с максимумами при 1054 cm^{-1} и 580 cm^{-1} (рисунок 4, кривая 1). Они соответствуют деформационным и валентным колебаниям PO_4 -группы соответственно. Полосы поглощения с максимумами при 1636 cm^{-1} и 3400 cm^{-1} свидетельствуют о наличии в образце кристаллогидратной воды. ИК-спектр данного образца соответствует ИК-спектру аморфного октагидрата фосфата никеля $Ni_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$. [17].

Поскольку данные материалы предполагается использовать в качестве пигмента для керамических глазурей, то проводили их термообработку при температуре 1000 °С, которая соответствует температуре обжига глазурованных керамических изделий. Согласно литературным данным [29] в интервале температур 215–400 °С происходит удаление 7 моль воды из исходного $Ni_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, оставшаяся вода (1 моль) удаляется равномерно в интервале температур 400–780 °С без заметного эндотермического эффекта на кривой ДТА [29].

Рентгенофазовый анализ показал, что основной фазой прокаленного при 1000 °С образца является безводный ортофосфат никеля $Ni_3(PO_4)_2$. Это также подтверждается данными ИК-спектроскопии (рисунок 4, кривая 2). На ИК-спектре данного образца произошло расщепление трижды вырожденных полос поглощения при 1054 cm^{-1} (на полосы поглощения 1085, 979 и 889 cm^{-1} , соответствующие деформационным колебаниям PO_4 -группы) и 580 cm^{-1} (на полосы поглощения 636, 590, 532 cm^{-1} , соответствующие валентным колебаниям PO_4 -группы). Полосы поглощения при 727, 693, 452 cm^{-1} соответствуют колебаниям пиррофосфатной группы [17]. Таким образом, фазовый состав прокаленного образца представлен безводным ортофосфатом никеля $Ni_3(PO_4)_2$ с примесью пиррофосфата никеля $Ni_2P_2O_7$.

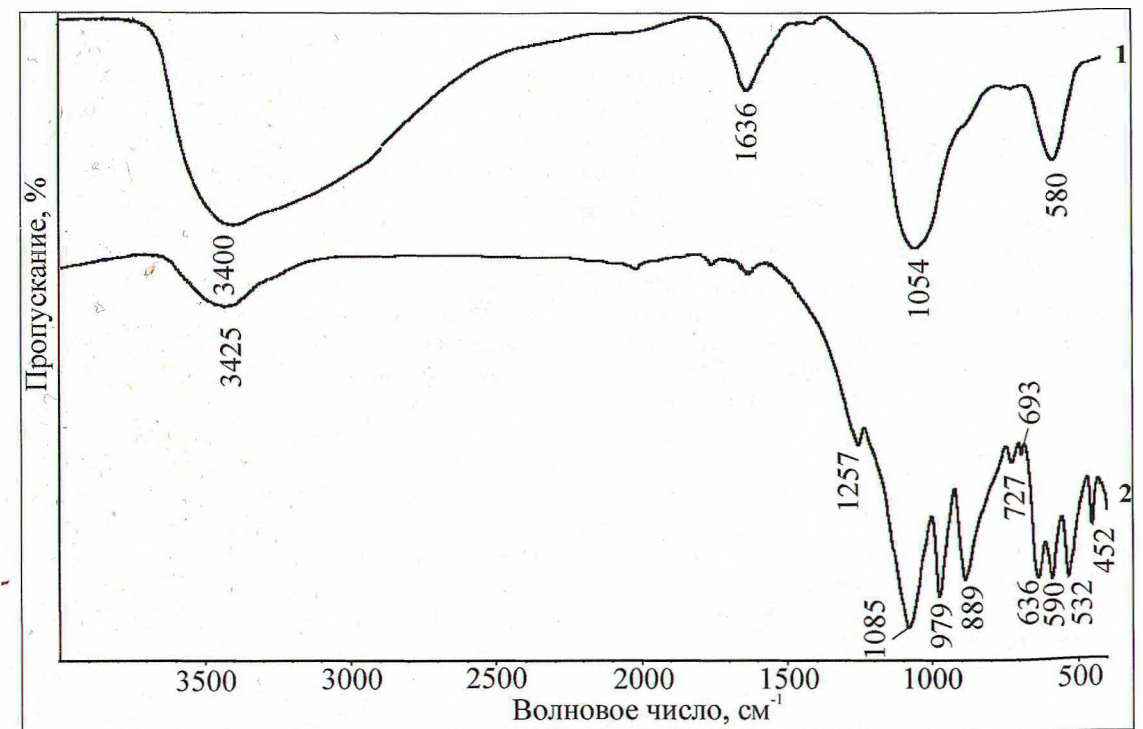


Рисунок 4 – ИК-спектры образцов, полученных осаждением ионов никеля из ОЭГН фосфатом натрия при $N_{PO_4^{3-}}/N_{Ni^{2+}} = 0,9$: 1 – высушенного при 80 °С; 2 – прокаленного при 1000 °С.

Для определения колористических характеристик образцов были установлены координаты цвета (таблица 2, рисунок 5). Образцы 1 и 3 обладают зеленым цветом, характерным для гидроксида и октагидрата фосфата никеля. Изменение цвета образца 3 после прокалывания (образец 4) обусловлено образованием безводного фосфата никеля.

Таблица 2 – Колористические характеристики полученных образцов

Номер образца	Цветовые координаты			Цвет
	L	a	b	
1	62,14	-23,32	18,14	Зеленый
2	23,88	0,13	0,98	Черный
3	77,52	-19,12	23,25	Зеленый
4	69,94	9,37	48,09	Желтый

Примечание: 1 – образец, полученный осаждением Ni^{2+} из ОЭГН гидроксидом натрия при pH > 13 и высушенный при 80 °С; 2 – образец 1, прокаленный при 350 °С; 3 – образец осажденный Ni^{2+} из ОЭГН фосфатом натрия при $N_{PO_4^{3-}}/N_{Ni^{2+}} = 0,9$ и высушенный при 80 °С; 4 – образец 3, прокаленный при 1000 °С.

Цвет образца 2 близок к черному, что обусловлено образованием оксида никеля из гидроксида никеля.

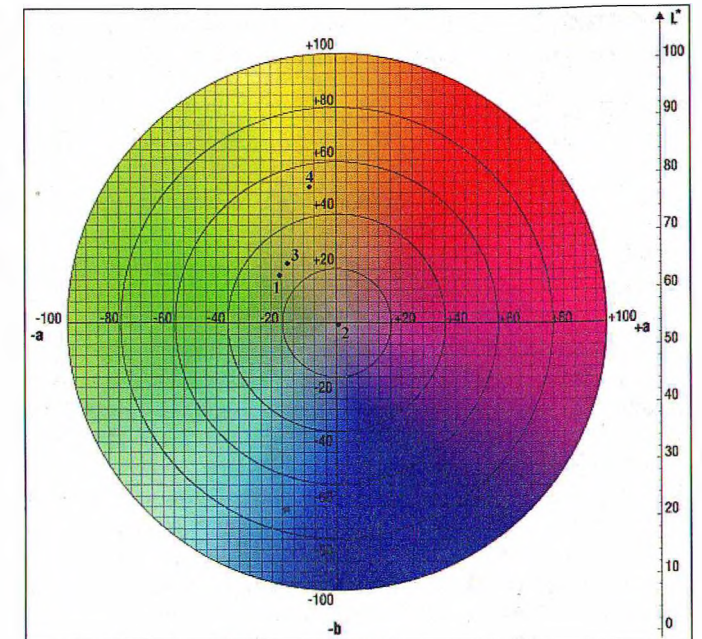


Рисунок 5 – Колористические характеристики полученных образцов. 1 – образец осажденного Ni^{2+} из ОЭГН гидроксидом натрия при pH > 13 и высушенный при 80 °С; 2 – образец 1, прокаленный при 350 °С; 3 – образец осажденного Ni^{2+} из ОЭГН фосфатом натрия при $N_{PO_4^{3-}}/N_{Ni^{2+}} = 0,9$ и высушенный при 80 °С; 4 – образец 3, прокаленный при 1000 °С.

В. И. Чепрасова, О. С. Залыгина – Отработанные электролиты никелирования как вторичный сырьевой ресурс

В. И. Чепрасова, О. С. Залыгина – Отработанные электролиты никелирования как вторичный сырьевой ресурс

Заключение

- ♦ Наиболее полное осаждение ионов никеля из ОЭГН наблюдается при использовании гидроксида натрия при $\text{pH} > 13$, что соответствует 10 %-ному избытку OH^- по отношению к Ni^{2+} . При этом происходит образование гидроксида никеля переменного состава ($3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ni}_{1,945}\text{O}_{3,0815}$ и $\text{Ni}_2\text{O}_2(\text{OH})_4$) зеленого цвета при степени извлечения ионов никеля 99,9 %. Термообработка полученного вещества при температуре 350 °С приводит к образованию оксида никеля черного цвета.
- ♦ Осаждение ионов никеля из ОЭГН фосфатом натрия при $N_{\text{PO}_4^{3-}}/N_{\text{Ni}^{2+}} \geq 1$ приводит к образованию наряду с октагидратом фосфата никеля никель-натрий фосфатов с различным соотношением никеля и натрия, что, скорее всего, связано со встраиванием ионов Na^+ в кристаллическую решетку фосфата никеля при избытке осадителя. Проведение процесса осаждения при $N_{\text{PO}_4^{3-}}/N_{\text{Ni}^{2+}} < 1$ обеспечивает получение однофазного продукта – $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Степень извлечения ионов никеля составляет 98,9 %.
- ♦ Термообработка полученного октагидрата фосфата никеля зеленого цвета при 1000 °С приводит к образованию $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ желтого цвета с примесью $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Таким образом, в работе показана возможность использования ОЭГН в качестве сырьевого ресурса для получения ценных соединений, который обладают колористическими свойствами. Результаты проведенных исследований позволяют решить проблему обращения с отработанными электролитами никелирования, снизив, таким образом, воздействие гальванического производства на окружающую среду, а также получить востребованные товарные продукты – гидроксид, оксид и фосфат никеля, которые могут использоваться в качестве пигментов.

• Список литературы

- [1] АШУЙКО В. А. Получение никельсодержащих пигментов осаждением из отработанных электролитов никелирования / В. А. Ашуйко, И. Н. Кандидатова, Л. Н. Новикова // Тр. БГТУ. Химия и технология неорганических веществ. – 2015. – № 3. – С. 127–131.
- [2] АФОНИН Е. Г. Извлечение никеля из отработанных растворов гальванического и химического никелирования в форме фосфатов никеля (2+)-аммония / Е. Г. Афонин // Научно-технические технологии. – 2014. – № 15. – С. 34–40.
- [3] ВАРЕНЦОВ В. К. Извлечение меди из электролитов никелирования на углеродные волокнистые электроды / В. К. Варенцов, А. А. Юдкина // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1993. – Т. 2, № 1. – С. 31–33.
- [4] ВИНОГРАДОВ С. С. Экологически безопасное гальваническое производство / С. С. Виноградов. – М.: Глобус, 2002. – 352 с.
- [5] ГРЕБЕНЮК В. Д. Сорбционная технология регенерации тяжелых металлов из промывных вод гальванических цехов / В. Д. Гребенюк, Г. В. Сорокин, С. В. Вербич, Л. Х. Жигинас // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1996. – № 2. – С. 35–37.
- [6] ДАСОЯН М. А. Производство электрических аккумуляторов / М. А. Дасоян, В. В. Новодержкин, Ф. Ф. Томашевский. – М.: Высшая школа, 1977. – 178 с.
- [7] ДИН С. В. Технология извлечения никеля из отработанных электролитов никелирования: автореф. ... дис. канд. техн. наук: 05.17.03 / С. В. Дин. Рос. хим.-технол. ун-в. им. Д. И. Менделеева – М., 1994.
- [8] ДИН С. В. Удаление никеля из отработанных концентрированных электролитов никелирования / С. В. Дин, Т. Е. Цупак, В. А. Колесников // «Совершенствование технологии гальванических покрытий»: тез. докл. VIII Всесоюзного совещ. – Киров, 1991. – С. 9–10.
- [9] ЗУБЧЕНКО В. Л. Гибкие автоматизированные гальванические линии / В. И. Зубченко, В. И. Захаров, В. М. Рогов [и др.]. – М.: Машиностроение, 1989. – 672 с.
- [10] КРУГЛИКОВ С. С. Утилизация отработанных растворов химического никелирования электрохимическим методом / С. С. Кругликова, К. В. Казакова, А. М. Плешивцева // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2008. – № 3. – С. 35–40.
- [11] КРУГЛИКОВ С. С. Опыт применения погружных электрохимических модулей для утилизации отработанных растворов химического никелирования / С. С. Кругликов, А. А. Черник // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2010. – № 1. – С. 35–36.
- [12] КУРНОСКИН Г. А. Электрохимическая утилизация никеля из отработанных растворов и промывных вод / Г. А. Курносин, В. И. Шумилов, В. И. Кучеренко // Пути и средства повышения экологической безопасности гальванических производств. – М.: 1993. – С. 37.
- [13] ЛАТУЕВ В. И. Регенерация растворов химического никелирования / В. И. Латуев, Э. Ф. Кузьмина // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1992. – №1–2. – С. 102.

- [14] ЛОБАНОВА Л. Л. Технология утилизации никеля из отработанных растворов химического никелирования и ванн улавливания: автореф. ... дис. канд. техн. наук: 05.17.03 / Л. Л. Лобанова. Вятский гос. ун-в. – Киров, 2004.
- [15] ЛУРЬЕ Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1979. – 480 с.
- [16] МАСЛИЙ А. И. Автономный комплекс для переработки технологических растворов / А. И. Маслий, А. А. Вайс // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1999. – № 1. – С. 47–50.
- [17] МЕЛЬНИКОВА Р. Я. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Конденсированные фосфаты / Р. Я. Мельникова, Е. Д. Дзюба, Е. И. Малашонок. – М.: Наука, 1985. – 240 с.
- [18] НЕРОЗИН Н. А. Локальная ионообменная очистка промывных сточных вод гальванических производств / Н. А. Нерозин, А. Н. Мамонов, В. В. Сельванов // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1996. – № 2. – С. 35–37.
- [19] ОБ УСТАНОВЛЕНИИ нормативов качества воды поверхностных водных объектов: постановление Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Респ. Беларусь от 30 марта 2015 г. № 13 // Нац. реестр правовых актов Респ. Беларусь. – 2015. – № 8/29808.
- [20] ОЖЕРЕДОВА М. А. Кинетика осаждения катионов никеля (II) из отработанных растворов / М. А. Ожередова // Вестник Восточноукраинского национального университета им. В. Даля. – 2011. – № 15 (169). – Ч. 2. – С. 23–27.
- [21] ОЖЕРЕДОВА М. А. Исследование кинетики осаждения катионов никеля (II) из отработанных растворов / М. А. Ожередова, А. В. Суворин, А. Д. Доценко // Интегрированные технологии и энергосбережение. – 2008. – № 3. – С. 88–94.
- [22] СПОСОБ утилизации кислого отработанного раствора гальванического производства: пат. РФ 2069240 МПК С 25 D 21/16 / Н. Г. Рослякова, Р. О. Росляков, заявл. 20.04.1992, опубл. 20.11.1996.
- [23] СПОСОБ комплексной переработки отработанных растворов гальванического производства: пат. РФ 2179534, МПК С 02 F 1/62, С 02 F 1/66 / Т. В. Родникова, А. А. Попов, патентообладатель Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики, заявл. 23.09.1999, опубл. 20.02.2002.
- [24] СПОСОБ получения бис(1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоната(1-)) никеля (II): пат. РФ 2271362, МПК С 07 F 9/38 / Е. Г. Афонин, патентообладатель Федеральное государственное унитарное предприятие «Калужский научно-исследовательский институт тепломеханических устройств», заявл. 01.06.2004, опубл. 10.03.2006.
- [25] СПОСОБ получения фосфатов никеля (II)-аммония: пат. РФ 2535834, МПК С 01 В 25/45, С 01 В 25/28, С 01 В 25/37, С 01 G 53/00 / Е. Г. Афонин, патентообладатель Федеральное государственное унитарное предприятие «Калужский научно-исследовательский институт тепломеханических устройств», заявл. 26.03.2013, опубл. 20.12.2014.
- [26] СУЛЕГИН Д. А. Получение гидроксосолей никеля / Д. А. Сулегин, И. И. Юрасова // Инженерный журнал: наука и инновации. – 2014. – № 8. – С. 1–16.
- [27] 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.-практич. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, г. Губкин, 20 апреля 2017 г. – С. 402–404.
- [28] ШАЛКАУСКАС М. И. Регенерация растворов химического никелирования / М. И. Шалкаускас, Э. Ф. Кузьмина // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1993. – № 5. – С. 59–64.
- [29] ЩЕГРОВ Л. Н. Фосфаты двухвалентных металлов / Л. Н. Щегров. – Киев: Наукова думка, 1987. – 216 с.
- [30] FAURE C. Characterization of turbostratic α -nickel hydroxide quantitatively obtained from an NiSO_4 solution / C. Faure, C. Delmas // J. Power Sources. – 1991. – Vol. 35. – Pp. 279–290.
- [31] OLIVA P. Review of the structure and the electrochemistry of nickel hydroxides and oxy-hydroxides / 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.

Белорусский государственный технологический университет
(E-mail: vicacheprasova10@gmail.com; zolha@tut.by)

Рецензент А. Д. Гуринович

Поступила 10.07.2017