

Высокое содержание железа в отработанном растворе травления черных металлов свидетельствует о том, что данный отход может быть использован при получении железосодержащего пигмента.

Исследуемые отработанные растворы травления черных металлов использовали для получения железосодержащего пигмента методом осаждения с последующей термической обработкой в автоклаве. В результате осаждения был получен пигмент коричневого цвета, содержащий магемит ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).

Для увеличения выхода пигмента и создания наиболее благоприятных условий получения продукта отработанный травильный раствор предварительно корректировали с использованием железных стружек. В результате, увеличилась концентрация железа в растворе и значение pH увеличилось от 1 до 4,5 единиц. Такая предварительная операция позволила снизить расход щелочи, необходимой для осаждения соединений железа, и объемов реагентов в смеси. Кроме того, при корректировке в осадок выпал железный купорос, из которого был получен пигмент красного цвета, содержащий гематит ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод, что отработанные растворы травления черных металлов могут рассматриваться как сырьевой ресурс для получения железосодержащих пигментов. Но, при разработке технологии переработки рассматриваемого отхода необходимо учитывать, что данные отходы во времени имеют переменный состав, а также тот факт, что на разных предприятиях их состав различен из-за используемых добавок. Необходимо также дополнительно исследовать влияние добавок на качество получаемых пигментов. Предварительные исследования показали, что это влияние значимое.

УДК 504.064.47:628.386

## УТИЛИЗАЦИЯ НИКЕЛЯ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ

**Шаметько К.Ю., Чепрасова В.И.**

Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет», г. Минск, Республика Беларусь, zolha@tut.by  
Научный руководитель – Залыгина О.С., к.т.н., доцент.

*The article shows a possibility of nickel recovery from spent nickel electrolytes by precipitation with sodium hydroxide. The obtained hydroxide and nickel oxide can be used in various industries.*

Никелевые покрытия являются одними из наиболее распространенных декоративно-защитных покрытий. По площади покрываемых деталей никелирование занимает второе место, уступая только цинкованию. В бывшем СССР на никелирование приходилось, по данным на 1986 г., 29% от

общей площади покрытий [1], а в США гальваническое никелирование является самым распространенным и используется на 466 заводах [2].

Никель оказывает токсическое, канцерогенное и мутагенное действие на живые организмы. Кроме этого, никель обладает аллергенным действием, влияет на кроветворение и углеводный обмен. Высокая токсичность соединений никеля обусловила низкие значения ПДК никеля в воде (0,1 мг/л в воде хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения и 0,01 мг/л в воде рыбохозяйственного назначения).

Отличительной особенностью гальванического никелирования является большой объем потерь солей никеля с относительно концентрированными, содержащими до 100 г/л ионов никеля, жидкими отходами, которые обычно сбрасываются на очистные сооружения без предварительной очистки. В результате этого никель смешивается с другими токсичными металлами и безвозвратно теряется. К таким отходам в частности относятся отработанные электролиты электрохимического никелирования (ОЭН).

Таким образом, учитывая большие масштабы процессов никелирования, высокую стоимость никеля и его соединений, экологическую опасность никеля, проблема сбора концентрированных никельсодержащих отходов и утилизации никеля из них является актуальной как с экологической, так и с экономической точек зрения.

К настоящему времени разработаны разнообразные физико-химические методы утилизации никеля из жидких отходов: электролиз с объемно-пористым электродом, ионный обмен и др. Их общим недостатком является сложность используемого оборудования и его обслуживания. Также эти методы чувствительны к составу очищаемых растворов, который может колебаться в широких пределах. В то же время не использованы полностью возможности простого и экономичного реагентного метода с последующей утилизацией никеля [3].

Поэтому целью работы является реагентное извлечение никеля из отработанных электролитов электрохимического никелирования с получением товарного продукта или техногенного сырья.

В качестве объектов исследования были отобраны ОЭН ряда белорусских предприятий, содержащие сульфат никеля  $\text{NiSO}_4$ , хлорид натрия  $\text{NaCl}$ , борную кислоту  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и различные добавки (блескообразователи, смачиватели и т.д.). В процессе эксплуатации электролит теряет свои свойства вследствие загрязнения различными примесями и продуктами их разложения. Как показали лабораторные исследования, концентрация  $\text{Ni}^{2+}$  в ОЭН колеблется от 51,4 до 95,4 г/л (концентрацию  $\text{Ni}^{2+}$  определяли титриметрическим методом с мурексидом). В качестве реагента для осаждения никеля был выбран гидроксид натрия, т.к.  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  является наиболее востребованным продуктом и может использоваться в различных отраслях промышленности.

На основании литературных данных и потенциометрического титрования было установлено, что наиболее полное осаждение  $\text{Ni}^{2+}$  гидроксидом натрия наблюдается при  $\text{pH} > 13$ . Это подтверждается проведенными исследованиями – во всех отобранных ОЭН после осаждения никеля при данном  $\text{pH}$  остаточная концентрация  $\text{Ni}^{2+}$  была ниже предела обнаружения, т.е. менее

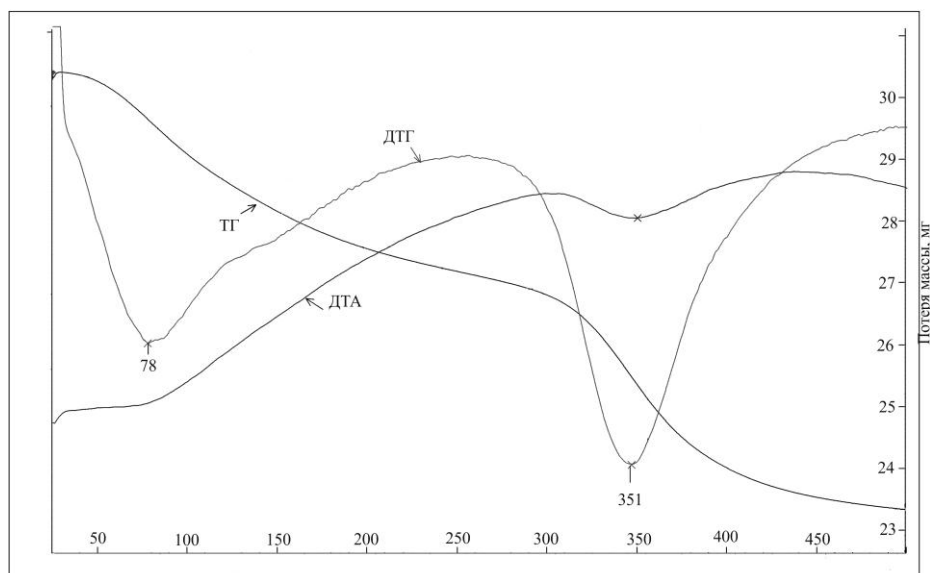
0,03 мг/л. В литературе указывается [4], что pH среды оказывает значительное влияние на состав образующихся при осаждении соединений никеля. Например, при различных значениях pH отмечено образование метастабильных солей никеля состава  $Ni(OH)_{2-x}(An^-)_x/n \cdot mH_2O$ , где  $x=0,05-0,4$ ,  $m=0,6-1,0$ , А – 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 [4], что при избытке NaOH уменьшается содержание сульфат-аниона в образующемся гидроксокомплексе. В связи с этим осаждение  $Ni^{2+}$  из ОЭН проводили в избытке гидроксида натрия при  $pH > 13$  с последующей отмывкой образовавшегося осадка от водорастворимых солей путем декантации до отрицательной качественной реакции на сульфат-ионы. Далее осадок отфильтровывали и высушивали при температуре 60 °С.

Данные электронной микроскопии, которую проводили на электронном сканирующем микроскопе JSM-5610 LV с системой химического анализа EDXJED-2201 (JEOL, Япония), подтверждают минимальное содержание в полученном осадке сульфат-анионов (элементный состав осадка, мас. %: Ni – 87,37, O – 11,48, S – 1,16).

Рентгенофазовый анализ, который проводили на рентгеновском дифрактометре D8 Advance Bruker (Германия), свидетельствует об образовании  $3Ni(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ;  $Ni_{1,945}O_{3}H_{0,815}$  и  $Ni_2O_2(OH)_4$ . Скорее всего, это не механическая смесь продуктов реакции, а твердая фаза переменного состава, не распадающаяся на отдельные компоненты, пока в ее составе присутствуют даже небольшие количества воды, т.е. образуется гидроксид никеля с различным содержанием гидроксогрупп на один атом никеля, но не более 2.

Поскольку гидроксид никеля нашел широкое применение в силикатной промышленности, где используются высокотемпературные процессы, было исследовано поведение полученного материала при термообработке термогравиметрическим анализом, который осуществляли с помощью термоаналитической системы TGA/DSC-1/1600 HF (METTLER TOLEDO Instruments, Швейцария).

На термограмме полученного материала (рисунок) наблюдается два эндотермических эффекта при температуре 78 и 351 °С. Первый связан с удалением физически связанной влаги, а второй с разложением гидроксида никеля переменного состава с образованием оксида никеля NiO черного цвета, что подтверждается данными рентгенофазового анализа.



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

Таким образом, путем реагентного осаждения  $Ni^{2+}$  из ОЭН гидроксидом натрия при  $pH > 13$  степень извлечения никеля из жидкого отхода гальванического производства составляет более 99%, а полученные гидроксид и оксид никеля могут найти широкое применение в различных отраслях промышленности.

#### Список использованных источников

1. Обезвреживание ионов цинка в сточных водах гальванических производств. Аналитическая справка / Информэлектро. Анал.-издат. центр. М., 1991.
2. Кудрявцев, В.Н. Некоторые сведения о гальваническом производстве в США // Гальванотехника и обработка поверхности. М.: 2003, Т. 10, № 4. С. 21-23.
3. Лобанова, Л.Л. Технология утилизации никеля из отработанных растворов химического никелирования и ванн улавливания: дис. на соискание ученой степени кандидата технических наук : 05.17.03 : защищена 16.12.2004. – Киров, Вятский государственный университет, 2004.
4. Сулегин, Д.А., Юрасова, И.И. Получение гидроксосолей никеля. Инженерный журнал: наука и инновации, 2014, вып. 8. – С. 1-16.