

В. И. Чепрасова, О. С. Залыгина

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь, e-mail: vicacheprasova10@gmail.com, zalyhina@mail.ru

СНИЖЕНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ ПУТЕМ ПЕРЕРАБОТКИ ОТРАБОТАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЦИНКОВАНИЯ

Показана возможность снижения воздействия гальванического производства на окружающую среду за счет переработки отработанных электролитов цинкования. Проведен анализ существующих способов обращения с отработанными электролитами цинкования гальванического производства, позволяющих обеспечить снижение поступления тяжелых металлов в окружающую среду. Представлены результаты, подтверждающие возможность переработки отработанных электролитов цинкования с получением пигментов. Изучено осаждение ионов цинка из отработанных электролитов цинкования фосфатом натрия в присутствии примесей блескообразователей и соединений железа, которые наиболее часто содержатся в отработанных электролитах вследствие их загрязнения в процессе эксплуатации.

Ключевые слова: окружающая среда, тяжелые металлы, отработанный электролит, осаждение, пигмент, блескообразователь, белизна

V. I. Cheprasova, V. S. Zalyhina

Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus, e-mail: vicacheprasova10@gmail.com, zalyhina@mail.ru

REDUCTION OF THE IMPACT OF GALVANIC PRODUCTION ON THE ENVIRONMENT BY PROCESSING SPENT ZINC ELECTROLYTES

Article shows the possibility of reduction the impact of galvanic production on the environment due to the processing of spent zinc electrolytes. Analyzed existing methods of treatment of spent zinc electrolytes, allow to reduce the flow of heavy metals into the environment. Presented results confirm the possibility of recycling spent zinc electrolytes to produce pigments. The precipitation of zinc ions from spent zinc electrolytes with sodium phosphate in the presence of admixtures of bright agents and iron compounds, which are most often found in spent electrolytes due to their contamination during operation, was studied.

Keywords: environment, heavy metals, spent electrolyte, precipitation, pigment, brightener, whiteness

В. І. Чапрасава, В. С. Залыгіна

Беларускі дзяржаўны тэхналагічны ўніверсітэт, Мінск, Беларусь, e-mail: vicacheprasova10@gmail.com, zalyhina@mail.ru

ЗНІЖЭННЕ ЎЗДЗЕЙННЯ ГАЛЬВАНІЧНАЙ ВЫТВОРЧАСЦІ НА НАВАКОЛЬНАЕ АСЯРОДДЗЕ ШЛЯХАМ ПЕРАПРАЦОЎКІ АДПРАЦАВАНЫХ ЭЛЕКТРАЛІТАЎ ЦЫНКАВАННЯ

Паказана магчымасць зніжэння ўздзеяння гальванічнай вытворчасці на навакольнае асяроддзе за кошт перапрацоўкі адпрацаваных электралітаў цынкавання. Праведзены аналіз існуючых спосабаў абыходжання з адпрацаванымі электралітамі цынкавання гальванічнай вытворчасці, якія дазваляюць забяспечыць зніжэнне паступлення цяжкіх металаў у навакольнае асяроддзе. Прадстаўлены вынікі, якія пацвярджаюць магчымасць перапрацоўкі адпрацаваных электралітаў цынкавання з атрыманням пігментаў. Вывучана асаджэнне іонаў цынку з адпрацаваных электралітаў цынкавання фасфатам натрыю ў прысутнасці прымешак блескаўтваральнікаў і злучэнняў жалеза, якія найбольш часта ўтрымліваюцца ў адпрацаваных электралітах з прычыны іх забруджвання ў працэсе эксплуатацыі.

Ключавыя словы: навакольнае асяроддзе, цяжкія металы, адпрацаваны электраліт, асаджэнне, пігмент, блескаўтваральнік, беласць

Введение. В настоящее время гальваническое производство является одним из наиболее опасных с экологической точки зрения. Основное воздействие гальваническое производство оказывает на гидросферу вследствие образования большого объема сточных вод. Наиболее опасными являются сточные воды, содержащие ионы тяжелых металлов, которые обладают токсическим, мутагенным и канцерогенным действиями. При этом основное количество тяжелых металлов от гальванического производства поступает в окружающую среду вследствие совместного сброса промывных сточных вод и отработанных электролитов.

Объемы сбрасываемых отработанных электролитов составляют порядка 2–3 % от общего количества сточных вод гальванического производства, однако концентрация ионов тяжелых металлов в них в 100–150 раз превышает соответствующую концентрацию в промывных водах. Периодический характер таких сбросов приводит к нарушению работы очистных сооружений, ухудшению качества очистки и ее удорожанию, риску попадания в окружающую среду тяжелых металлов. Кроме этого, тяжелые металлы являются ценным и дефицитным сырьем, в связи с чем рекомендуется производить раздельное отведение промывных сточных вод и отработанных электролитов с последующей переработкой последних [1, 2].

В настоящее время первое место по площади покрываемых деталей занимает цинкование. Вследствие ряда преимуществ наибольшее распространение получили хлоридно-аммонийные электролиты цинкования [3]. Такие электролиты характеризуются высокой катодной поляризацией и хорошей электропроводностью, что оказывает благоприятное влияние на рассеивающую способность, которая выше всех нецианидных электролитов, в том числе сульфатных. Они характеризуются широким интервалом рабочих плотностей тока при катодном выходе металла по току, близком к 100 %, и могут использоваться для покрытия деталей различной конфигурации. В связи с этим отработанные электролиты хлоридно-аммонийного цинкования были выбраны в качестве объекта исследования в данной работе.

Известны следующие направления переработки отработанных электролитов цинкования: регенерация [1], извлечение ценных металлов [4, 5], получение пигментов [6–9] и др. [10, 11]. Методы регенерации восстанавливают работоспособность растворов электролитов за счет удаления из них примесей. Регенерация электролитов является сложным многостадийным процессом и в зависимости от условий их эксплуатации может включать в себя фильтрацию, ультрафильтрацию, выпаривание, электродиализ, ионный обмен, химическую и электрохимическую обработки, корректировку состава и ряд других операций. Стоимость оборудования для регенерации отработанных электролитов составляет от нескольких сотен до десятков тысяч евро [12]. При этом электролит может выдерживать лишь определенное количество циклов регенерации вследствие накопления в нем различных примесей, удаление которых становится затруднительным.

Извлечение металлов из отработанных электролитов чаще всего предлагается осуществлять методом мембранного электролиза [4, 5]. Однако этот метод достаточно энергоемкий, требует специального оборудования и не обеспечивает достаточно полного извлечения ионов металла – остаточная концентрация цинка составляет более 1 г/л.

Высокая концентрация ионов цинка, обладающих хромофорными свойствами, в отработанных электролитах цинкования свидетельствует о возможности их использования для получения пигментов и пигментных паст. Данное направление является особо актуальным для Республики Беларусь, поскольку в стране производство пигментов отсутствует, они полностью закупаются за рубежом (Германия, Чехия, Китай, Испания и др.).

В ряде работ описываются исследования, свидетельствующие о возможности получения пигментов из отработанных электролитов цинкования гальванического производства путем осаждения ионов цинка в виде труднорастворимых соединений [6–9]. В работе [7] предлагается перерабатывать отработанный электролит цинкования с получением оксалата цинка с использованием в качестве осадителя щавелевой кислоты, оксалатов калия, натрия, аммония или их водных растворов. Авторами заявлена возможность применения полученного оксалата цинка в качестве пигмента, однако не приводятся пигментные свойства, подтверждающие это. Недостатками этого способа также являются длительность процесса (до 3 сут) и выброс ацетона на стадии промывки осадка.

В работе [9] показана возможность получения пигментных материалов, представляющих собой смешанные гексацианоферраты железа (III)-цинка (II) из отработанных электролитов цианистого цинкования. Получение пигмента включает в себя обработку раствором соли Fe(II) с последующим окислением кислородом воздуха. Однако полученный пигмент характеризуется непостоянством состава, а его использование ограничено неустойчивостью к действию щелочей.

Рядом авторов [6, 8] предлагается получать пигменты и пигментные пасты путем обработки отработанного электролита цинкования раствором обезжиривания, основными компонентами которого являются фосфат натрия (Na_3PO_4), сода кальцинированная (Na_2CO_3), жидкое стекло ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$) и гидроксид натрия (NaOH). Однако это приводит к образованию многокомпонентного осадка, что затрудняет возможность его дальнейшего использования. В [6] также предлагается в качестве осадителей ионов цинка использовать фосфат натрия, гидро- и дигидрофосфат натрия, однако не определены условия осаждения и влияние на него различных примесей, содержащихся в отработанных электролитах цинкования.

Таким образом, число работ по получению пигментов из отработанных электролитов цинкования ограничено и они зачастую носят общий характер. Это может быть связано с тем, что переработка отработанных электролитов гальванического производства затруднена вследствие их сложного химического состава, который характеризуется наличием не только основных компонентов самого электролита, но и различных примесей. В процессе эксплуатации электролитов их исходный состав меняется в связи с накоплением загрязняющих веществ, которые вносятся в ванну вместе с обрабатываемыми деталями, образуются в результате растворения анодов, при взаимодействии стальных деталей с электролитом, при разложении блескообразователей, смачивателей и других добавок [1].

Поэтому цель работы – исследование возможности использования хлоридно-аммонийных электролитов цинкования сложного состава для получения пигментов, что позволит снизить воздействие гальванического производства на окружающую среду.

Объекты и методы исследования. Объектами исследования являлись отработанные электролиты цинкования (ОЭЦ) одного из белорусских предприятий, а также модельные отработанные электролиты цинкования (МОЭЦ). Основными компонентами ОЭЦ являются ZnCl_2 и NH_4Cl , наиболее вероятные примеси – ионы железа (Fe^{2+} и Fe^{3+}) и блескообразователи (СБЦ-1 и СБЦ-2).

Для приготовления МОЭЦ использовали ZnCl_2 , NH_4Cl , FeCl_3 и FeCl_2 квалификации ч.д.а., а также блескообразующие добавки СБЦ-1 и СБЦ-2. Согласно данным производителя, химический состав блескообразователя СБЦ-1 представлен водным раствором карбоксильных соединений и поверхностно-активных веществ (ПАВ), блескообразователя СБЦ-2 – раствором ПАВ, карбонильных соединений и органического растворителя (аcetона или изопропилового спирта).

Для осаждения из МОЭЦ ионов цинка использовали фосфат натрия $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ квалификации ч.д.а. После осаждения Zn^{2+} полученный осадок отделяли от раствора декантацией, отмывали от водорастворимых соединений дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид-ионы, отфильтровывали и высушивали при температуре 80 °С. Определение диапазонов pH осаждения соединений цинка проводили на основании результатов потенциометрического титрования. Величину pH контролировали с помощью иономера лабораторного И-160.1 М (погрешность измерений 0,02).

Рентгенофазовый анализ полученных образцов проводили на рентгеновском дифрактометре D8 Advance Bruker AXS (Германия), детектор – сцинтилляционный счетчик. Запись производилась в диапазоне углов 2θ и 10–80° с шагом 0,1–0,2° и накоплением импульсов в течение 2 с. Идентификация полученных рентгенограмм проводилась с применением специализированного программного обеспечения Match1.10.1.446 и базы данных ICDDPDF-2. ИК-спектры полученных образцов получали на ИК-Фурье спектрометре NEXUSE.S.P. (Thermo Scientific, США). Спектральный диапазон 4000–400 cm^{-1} . Образцы готовили в виде таблеток, спрессованных из смеси KBr и исследуемого материала. Регистрацию ИК-спектров осуществляли при 32-кратном сканировании и разрешении 4 cm^{-1} . Определение размеров, формы частиц (структуры) и элементного состава осуществляли методом электронно-микроскопического анализа на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610 LV с системой химического анализа EDXJED-2201 (JEOL, Япония). Определение дисперсности полученных образцов проводили на лазерном анализаторе размеров частиц Analizette 22 MicroTec (FritschGmbH, Германия).

Результаты и их обсуждение. Химический анализ показал, что исследуемый отработанный хлоридно-аммонийный электролит цинкования характеризуется высокой концентрацией ионов цинка – 51,4 г/л. Это свидетельствует о перспективности использования ОЭЦ для получения цинксодержащих пигментов.

В ранее проведенных исследованиях [13, 14] нами было установлено, что использование фосфата натрия Na_3PO_4 для осаждения Zn^{2+} из модельных растворов электролитов, содержащих 70 г/л ZnCl_2 , 100 г/л NH_4Cl , обеспечивает наибольшую степень извлечения ионов цинка при наименьшем расходе по сравнению с другими осадителями. Также было установлено, что осаждение Zn^{2+} из МОЭЦ фосфатом натрия до pH 8,5 с последующим подкислением до pH 6,9 обеспечивает перевод ионов цинка в осадок более чем на 99,99 %.

В работе исследовали влияние примесей блескообразователей и соединений железа, содержащихся в отработанных электролитах цинкования, на состав, структуру и свойства получаемых пигментов. Для этого были приготовлены модельные отработанные электролиты цинкования (70 г/л ZnCl_2 , 100 г/л NH_4Cl) с различным содержанием СБЦ-1, СБЦ-2, Fe^{2+} и Fe^{3+} . Для определения pH осаждения Zn^{2+} в присутствии блескообразователей было проведено потенциометрическое титрование модельных электролитов цинкования с различным содержанием СБЦ-1 и СБЦ-2 фосфатом натрия (рис. 1).

Как было установлено ранее [14], первый пик на дифференциальных кривых потенциометрического титрования при pH 6,7–6,9 соответствует осаждению тетрагидрата фосфата цинка $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, а два последующих при pH 7,5–7,7 и pH 7,9–8,1 – двухстадийному осаждению фосфата цинка-аммония ZnNH_4PO_4 , что обусловлено его кристаллизацией в гексагональной и орторомбической сингониях.

Как видно из дифференциальных кривых потенциометрического титрования, блескообразователь СБЦ-1 практически не влияет на осаждение Zn^{2+} (рис. 1, а, б).

При введении в МЭЦ СБЦ-2 pH осаждения Zn^{2+} незначительно смещается в кислую область, причем увеличивается интенсивность среднего пика (рис. 1, в), который соответствует осаждению ZnNH_4PO_4 в гексагональной сингонии. Это подтверждается данными электронной

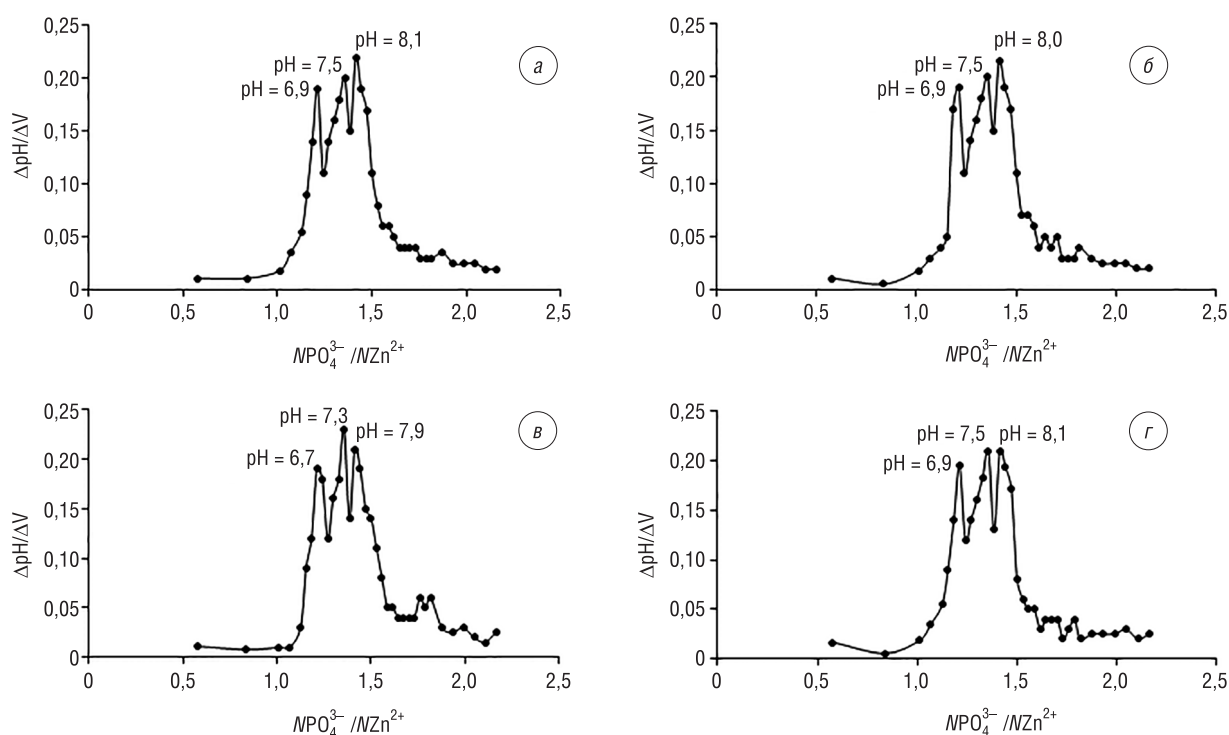


Рис. 1. Дифференциальные кривые потенциометрического титрования 1 н. раствором фосфата натрия: а – МОЭЦ-0 (без блескообразователей); б – МОЭЦ-1 (содержание СБЦ-1 – 5 г/л); в – МОЭЦ-2 (содержание СБЦ-2 – 3 г/л); г – МОЭЦ-1-2 (содержание СБЦ-1 – 5 г/л и СБЦ-2 – 3 г/л)

микроскопии (рис. 2). На микрофотографии образцов, полученных осаждением Zn^{2+} фосфатом натрия, из модельного электролита цинкования, содержащего СБЦ-2 (рис. 2, б), хорошо видны как кристаллы призматической формы, соответствующие орторомбической сингонии, так и кристаллы сложной конфигурации, соответствующие гексагональной сингонии. Элементный анализ этих кристаллов (точки 1 и 2 на рис. 2, б) подтверждает их одинаковый химический состав, соответствующий фосфату цинка-аммония (табл. 1).

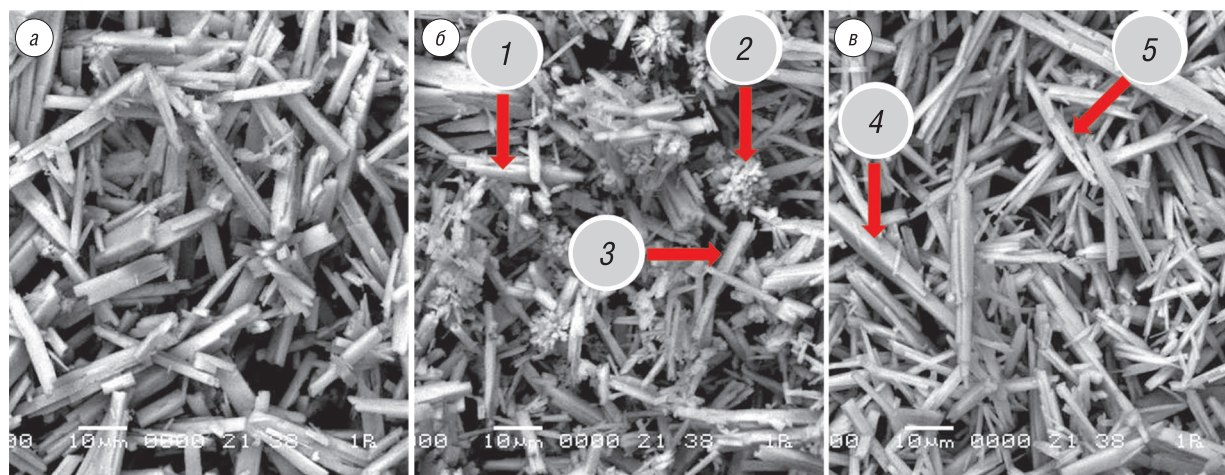


Рис. 2. Микрофотографии образцов, полученных осаждением Zn^{2+} из а – МОЭЦ-1, содержащего СБЦ-1 (5 г/л); б – МОЭЦ-2, содержащего СБЦ-2 (3 г/л); в – МОЭЦ-1-2, содержащего СБЦ-1 (5 г/л) и СБЦ-2 (3 г/л) фосфатом натрия при времени старения 30 мин, – 10 мкм

Т а б л и ц а 1. Элементный состав образцов, полученных осаждением Zn^{2+} из МОЭЦ-1, МОЭЦ-2, МОЭЦ-1-2 фосфатом натрия

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

Как было показано ранее [14], в процессе старения осадка происходит его перекристаллизация с переходом $ZnNH_4PO_4$ из гексагональной в орторомбическую сингонию. По-видимому, в присутствии СБЦ-2 этот процесс замедляется или подавляется.

Фосфат цинка во всех случаях кристаллизуется также в орторомбической сингонии. Поэтому некоторые призматические кристаллы на микрофотографиях соответствуют фосфату цинка (точка 3 на рис. 2, б, табл. 1). При совместном присутствии СБЦ-1 и СБЦ-2 влияние последнего снижается – на микрофотографии (рис. 2, в) снова наблюдаются кристаллы призматической формы, которые соответствуют фосфату цинка-аммония орторомбической сингонии и фосфату цинка (точки 4 и 5 рис. 2, в, табл. 1).

Вопрос несоответствия соотношения Zn:P ни одному из идентифицированных соединений ($ZnNH_4PO_4$ и $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$) требует дополнительных исследований. Однако наличие азота в точках 1, 2, 4 и его отсутствие в точках 3 и 5 (табл. 1) косвенно свидетельствует об образовании фосфата цинка-аммония и фосфата цинка соответственно. Результаты рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии подтверждают образование именно этих соединений.

Было установлено, что блескообразователи оказывают влияние на размер кристаллов (рис. 3). В присутствии СБЦ-1 происходит укрупнение кристаллов (увеличивается доля фракции

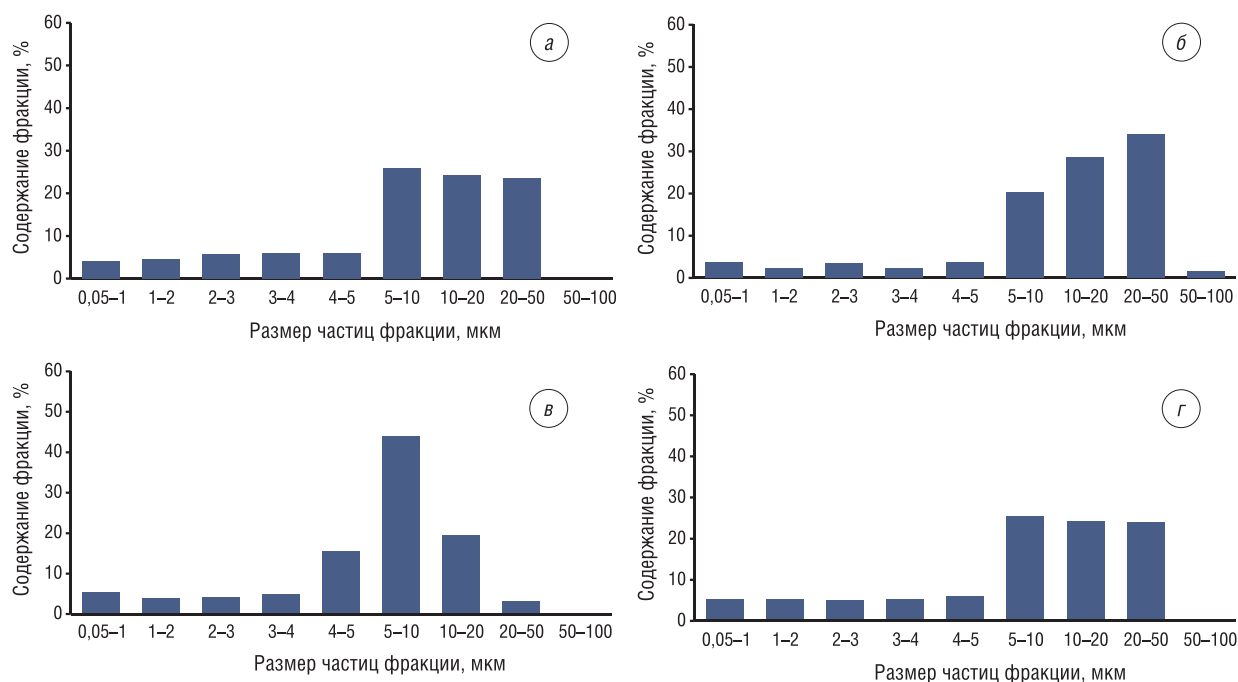


Рис. 3. Гистограммы распределения размеров частиц осадков по фракциям, полученных из: а – МЭЦ-0; б – МЭЦ-1; в – МЭЦ-2, г – МЭЦ-1-2

20–50 мкм), в присутствии СБЦ-2 – их уменьшение (увеличивается доля фракции 5–10 мкм). 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 МЭЦ-0.

Данные рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии свидетельствуют о том, что фазовый состав осадков не зависит от присутствия блескообразователей СБЦ-1 и СБЦ-2 и во всех случаях представлен фосфатом цинка-аммония и фосфатом цинка. На рентгенограммах всех образцов, полученных из исследуемых модельных отработанных электролитов цинкования, наблюдаются ярко выраженные характеристические пики фосфата цинка-аммония ZnNH_4PO_4 и тетрагидрата фосфата цинка $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

На ИК-спектрах образцов (рис. 4), полученных из МОЭЦ-0, МОЭЦ-1, МОЭЦ-2, МОЭЦ-1-2, присутствуют полосы поглощения с максимумами при 1044 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям PO_4 -группы, а также при 630 и 582 см^{-1} , соответствующие деформационным колебаниям этой группы. Наличие NH_4 -группы подтверждается присутствием полос поглощения при 1438 см^{-1} (деформационные колебания) и в диапазоне $2850\text{--}3036 \text{ см}^{-1}$ (валентные колебания) [15].

Было установлено, что примеси блескообразователей СБЦ-1 и СБЦ-2 не влияют на белизну получаемых осадков, а также на степень извлечения ионов цинка из ОЭЦ – во всех случаях она остается высокой и составляет 99,99 %. В процессе эксплуатации электролитов также происходит их загрязнение ионами железа вследствие взаимодействия стальных деталей, на которые наносится гальваническое покрытие, с раствором электролита.

Известно, что Fe^{3+} обладает гораздо большими хромофорными свойствами, чем Fe^{2+} . Однако анализ состава исследуемого ОЭЦ показал, что концентрация Fe^{3+} в нем на порядок ниже концентрации Fe^{2+} . Это связано с гидролизом Fe^{3+} , который протекает в процессе хранения отработанного электролита цинкования при pH 5,5–5,8. Это подтверждается экспериментальными исследованиями: при добавлении к МОЭЦ FeCl_3 или FeCl_2 происходит образование осадка коричневого цвета и снижение концентрации ионов железа в растворе. В случае FeCl_3 концентрация Fe^{3+} в модельном растворе электролита за 20 ч снижается со 100 до 0,12 мг/л, т.е. почти в 1000 раз. В случае FeCl_2 концентрация Fe^{2+} снижается всего на 8–10 %, причем за счет частичного окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} с гидролизом последнего.

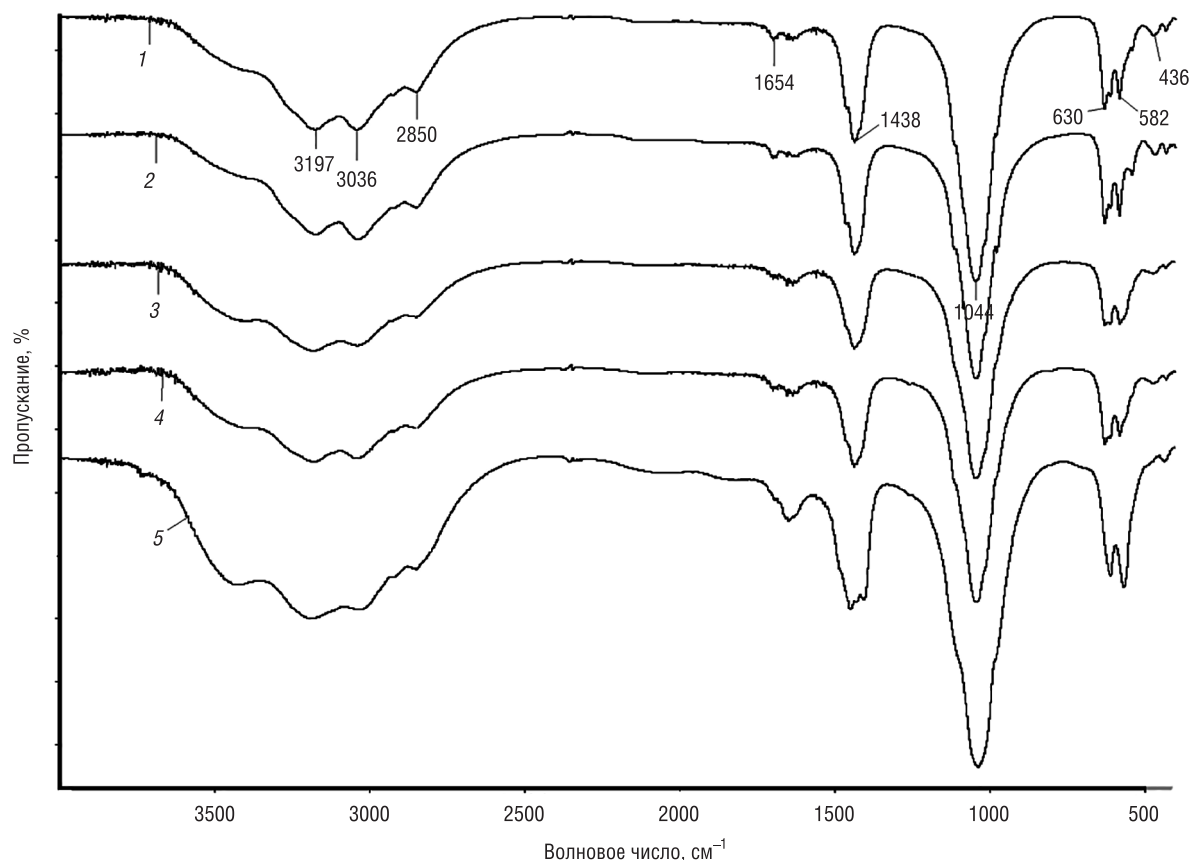


Рис. 4. ИК-спектры образцов, полученных осаждением Zn^{2+} фосфатом натрия: 1 – МОЭЦ-0; 2 – МОЭЦ-1; 3 – МОЭЦ-2; 4 – МОЭЦ-1-2; 5 – ОЭЦ

В результате гидролиза Fe^{3+} образуется аморфный осадок, в состав которого входят (мас. %): Fe – 54,51; C – 24,51; O – 14,45; Zn – 4,37; Cr – 1,04; Cl – 0,88 и Si – 0,24. Высокое содержание железа свидетельствует о возможности его использования после термообработки в качестве железосодержащего пигмента коричневой цветовой гаммы.

Исследование влияния Fe^{3+} на белизну пигмента показало, что из отработанных хлоридно-аммонийных электролитов цинкования получается пигмент требуемой белизны до концентрации Fe^{3+} 170 мг/л (согласно ТУ 2329-0-002-12588040-95 белизна должна быть не менее 92 %). Однако вследствие гидролиза достижение такой высокой концентрации Fe^{3+} маловероятно. Чтобы исключить влияние Fe^{3+} на цвет цинксодержащего пигмента, перед его получением отработанный электролит следует отфильтровывать. Было установлено, что Fe^{3+} не влияет на степень извлечения Zn^{2+} из отработанных электролитов цинкования, а также на структуру и дисперсность образующегося осадка. Поскольку в отработанных хлоридно-аммонийных электролитах железо содержится в основном в виде Fe^{2+} , также было исследовано его влияние на осаждение Zn^{2+} и белизну получаемого пигмента (табл. 2).

Из табл. 2 видно, что Fe^{2+} ухудшает осаждение Zn^{2+} , возможно, за счет замещения цинка в кристаллической решетке образующихся соединений. Установлено, что получение пигментов требуемой белизны возможно при содержании ионов Fe^{2+} в отработанных электролитах в количестве до 1000 мг/л.

Рентгенофазовый анализ не показал изменения состава получаемых пигментов в присутствии Fe^{2+} и Fe^{3+} – на рентгенограммах наблюдаются только характеристические пики тетрагидрата фосфата цинка $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ и фосфата цинка-аммония $ZnNH_4PO_4$. Однако это может быть связано с низкой чувствительностью рентгенофазового анализа либо с образованием рентгеноаморфных соединений железа, так как появление на дифференциальной кривой

Т а б л и ц а 2. Влияние Fe^{2+} на осаждение Zn^{2+} и на белизну получаемых пигментов

Концентрация Fe^{2+} в МЭЦ, мг/л	Концентрация Zn^{2+} в фильтрате, мг/л	Степень осаждения Zn^{2+} , %	Степень осаждения $\text{Fe}_{\text{общ}}^{2+}$, %	Выход осадка, г из 1 л МОЭЦ	Белизна, %
0	0,57	99,99	–	42,6	98
50	0,58	99,99	95,70	42,7	98
100	1,63	99,99	91,65	42,6	98
150	7,28	99,98	93,06	42,8	97
300	8,56	99,97	94,76	42,7	97
500	16,34	99,95	96,25	42,7	95
1000	16,34	99,95	98,14	42,8	94
1500	21,59	99,94	98,68	42,8	83
2000	32,68	99,90	99,02	42,6	81

потенциометрического титрования при осаждении цинка из модельного отработанного электролита цинкования, содержащего 170 мг/л Fe^{2+} и 1000 мг/л Fe^{3+} , пика при pH 6,3 может быть связано с образованием аморфного фосфата железа-аммония (рис. 5).

При осаждении ионов цинка из реальных отработанных электролитов цинкования, содержащих не только СБЦ-1, СБЦ-2, Fe^{2+} , Fe^{3+} , но и другие примеси в микроколичествах, также происходит образование ZnNH_4PO_4 и $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, что подтверждается данными рентгенофазового анализа (рис. 6) и ИК-спектроскопии (рис. 4, кривая 5). Также возможно образование примесных количеств фосфата железа-аммония. При этом наблюдается образование мелкодисперсного осадка с преобладанием фракции 5–20 мкм (84 %).

Повышение концентрации ионов железа (Fe^{2+} , Fe^{3+}) в ОЭЦ приводит к снижению белизны, однако пигменты необходимой белизны можно получить при содержании Fe^{3+} до 170 мг/л, Fe^{2+} – до 1000 мг/л. Поскольку в исследованном ОЭЦ эти концентрации ниже (95 мг/л и 475 мг/л соответственно), были получены образцы с белизной 98 %, удовлетворяющие требованиям ТУ 2329-0-002-12588 040-95.

Полученные образцы характеризуются следующими свойствами: массовая доля соединений цинка в пересчете на ZnO – 65 %; массовая доля соединений железа в пересчете на Fe_2O_3 – 4,5 %; массовая доля веществ, растворимых в воде – 0,1 %; белизна – 98 %; остаток после просеивания на сите №0056 – 0,04 %; pH водной суспензии – 7,0.

Таким образом, свойства полученных образцов свидетельствуют о возможности их использования в качестве пигментов белого цвета. Они прошли успешную апробацию на УП «Комбинат декоративно-прикладного искусства им. А. М. Кищенко» и могут быть использованы для окрашивания изделий художественно-бытового назначения.

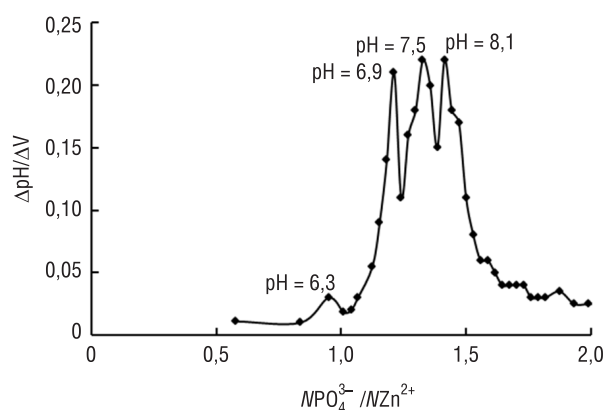


Рис. 5. Дифференциальная кривая потенциометрического титрования МОЭЦ, содержащего 1000 мг/л Fe^{2+} и 170 мг/л Fe^{3+} 1 н. раствором фосфата натрия

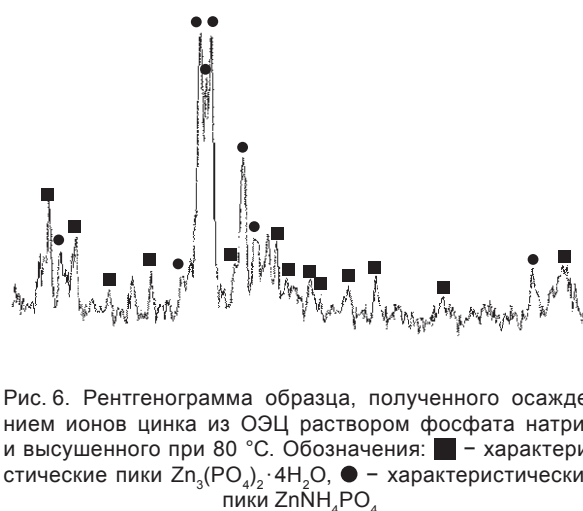


Рис. 6. Рентгенограмма образца, полученного осаждением ионов цинка из ОЭЦ раствором фосфата натрия и высушенного при 80 °С. Обозначения: ■ – характеристические пики $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ● – характеристические пики ZnNH_4PO_4

Выводы. 1. Результаты проведенных исследований подтверждают возможность получения из отработанных электролитов цинкования пигментов белого цвета, соответствующих требованиям ТУ 2329-0-002-12 588 040-95, которые могут использоваться в керамической, лакокрасочной и других отраслях промышленности.

2. Установлено, что присутствие блескообразователей в отработанных хлоридно-аммонийных электролитах цинкования практически не влияет на pH и степень осаждения ионов цинка, а также на белизну получаемых пигментов. Присутствие в ОЭЦ ионов железа приводит к снижению белизны получаемых осадков, однако пигменты требуемой белизны могут быть получены при содержании Fe^{3+} до 170 мг/л, а Fe^{2+} до 1000 мг/л. В процессе хранения отработанных хлоридно-аммонийных электролитов цинкования происходит окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} с дальнейшим гидролизом последнего, что обеспечивает снижение концентрации ионов железа до требуемой величины.

3. Показано, что переработка отработанных электролитов цинкования с получением пигментов позволит уменьшить поступление тяжелых металлов в окружающую среду, вследствие чего снизится негативное воздействие гальванического производства на окружающую среду.

Список использованных источников

1. *Виноградов, С.С.* Экологически безопасное гальваническое производство / С.С. Виноградов. – М.: Глобус, 2002. – 352 с.
2. *Марцуль, В.Н.* Очистка сточных вод гальванических цехов предприятий Республики Беларусь / В.Н. Марцуль, О.С. Залыгина, А.В. Лихачева, В.И. Романовский // Труды БГТУ. Химическая технология неорганических материалов и веществ. – 2013. – №3. – С. 61–66.
3. *Кудрявцев, Н.Т.* Электролитические покрытия металлами / Н.Т. Кудрявцев. – М.: Химия, 1979. – 352 с.
4. *Мороз, Е.М.* Извлечение ионов цинка из отработанного электролита цинкования методом мембранного электролиза / Е.М. Мороз, А.А. Черник, И.М. Жарский // Изв. Санкт-Петербург. гос. технол. ин-та. – 2013. – №19(45). – С. 19–20.
5. *Тураев, Д.Ю.* Применение метода мембранного электролиза для извлечения ионов тяжелых металлов / Д.Ю. Тураев // Журн. прикл. химии. – 2007. – Т.80. – №1. – С. 84–87.
6. *Кандидатова, И.Н.* Синтез цинксодержащих пигментов из отработанных электролитов цинкования / И.Н. Кандидатова, А.В. Степаневич, Т.А. Алексеева // Вес. Нац. акад. наук Беларуси. – 2016. – №1. – С. 100–104.
7. Патент 2259347 Российская Федерация МПК С 01 G 9/06, С 01 С 1/24 Способ получения дигидрата оксалата цинка, автор: Афонин Е.Г., патентообладатель: Калуж. науч.-исследов. ин-т телемеханич. устройств; заявл. 24.11.2003; опубл. 27.08.2005.
8. Патент 2069240 Российская Федерация МПК С 25 D 21/16 Способ утилизации кислого отработанного раствора гальванического производства; авторы: Рослякова Н.Г., Росляков Р.О.; патентообладатель: Рослякова Н.Г., Росляков Р.О.; заявл. 20.04.1992; опубл. 20.11.1996.
9. *Ходяшев, Н.Б.* Закономерности обезвреживания концентрированных циансодержащих сточных вод гальванических производств с получением пигментных материалов на основе смешанных гексацианоферратов переходных металлов // Н.Б. Ходяшев, И.С. Глушанкова, Г.А. Старкова // Фундаментальные исследования. – 2012. – №11. – С. 1254–1260.
10. Патент 2307793 Российская Федерация МПК С 01 G 9/06, С 01 С 1/24 Способ получения гексагидрата сульфата цинка-аммония, авторы: Афонин Е.Г.; патентообладатель: Калуж. науч.-исследов. ин-т телемеханич. устройств; заявл. 17.10.2005; опубл. 27.04.2007.
11. Патент 2352575 Российская Федерация МПК С 07 F 9/38, С 07 F 3/06, С 07 F 15/04, С 07 F 1/08 Способ получения бис(1-гидроксиэтан-1,1-дифосфонато(2-))купрата(2+), цинката(2+) и никелата(2+) этилендиаммония, авторы: Афонин Е.Г.; патентообладатель: Калуж. науч.-исследов. ин-т телемеханич. устройств; заявл. 17.12.2007; опубл. 20.04.2009.
12. *Integrated Pollution Prevention and Control. Reference Document on Best Available Techniques for the Surface Treatment of Metals and Plastics.* – European commission – August, 2006. – 582 p.
13. *Чепрасова, В.И.* Отработанные электролиты цинкования как вторичное сырье для получения пигментов / В.И. Чепрасова, О.С. Залыгина // Журн. прикл. химии. – 2017. – Т. 90, вып. 3. – С. 318–326.
14. *Чепрасова, В.И.* Исследование возможности получения пигментов из отработанных электролитов цинкования / В.И. Чепрасова, О.С. Залыгина, В.Н. Марцуль // Вестник Витеб. гос. технол. ун-та. – 2016. – №30. – С. 105–116.
15. *Crystallographic properties of fertilizer compounds / Chemical engineering bulletin. Tennessee valley authority.* – 1967. – №6. – 305 с.

Поступила 15.08.2018