

СПОСОБЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ГИДРОКСИДОВ НИКЕЛЯ ИЗ ГАЛЬВАНОШЛАМА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ТОВАРОВ

Ю.В. Волошкина, студ. ФГБОУ ВО СГТУ им. Ю.А. Гагарина, *voloshkina01@mail.ru*

Л.Н. Ольшанская, проф. ФГБОУ ВО СГТУ им. Гагарина Ю.А. д-р хим. наук, *ecos123@mail.ru*

Е.Н. Лазарева, доцент, Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО СГТУ им. Гагарина Ю.А., канд. хим. наук, *ms.elena.lazareva@list.ru*

Рецензент: В.П. Федин, ФГБУН «Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук», д-р хим. наук, *cluster@niic.nsc.ru*

Работа посвящена проблеме образования и накопления гальваношламов. Рассмотрены влияние гальванических производств на окружающую среду, составы шламов гальванического производства, основные направления и способы их переработки и утилизации. Разработана методика и предложены способы извлечения гидроксидов никеля кислотнo-щелочным методом и с применением комплексона пирокатехина. Предложены технологические рекомендации по извлечению гидроксида никеля и его применению в качестве активной массы катода для изготовления оксидно-никелевого электрода никель-кадмиевых (железных) аккумуляторов.

Ключевые слова: гальваношлам (ГШ), тяжелые металлы (ТМ), утилизация, гидроксиды никеля $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и железа $\text{Fe}(\text{OH})_2$, кислотнo-щелочная обработка, комплексон пирокатехин, катоды никель-кадмиевых (железных) аккумуляторов.

METHODS OF EXTRACTING $\text{Ni}(\text{OH})_2$ HYDROXIDES FROM GALVANIC SLUDGE TO PRODUCE INDUSTRIAL GOODS

Yu.V. Voloshkina, Student, Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education Saratov State Technical University named after Yu.A. Gagarin, *voloshkina01@mail.ru*

L.N. Olshanskaya, Professor, Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education SSTU named after Yu.A. Gagarin, Ph. D., *ecos123@mail.ru*

E.N. Lazareva, Associate Professor Engels Technological Institute (branch) of the Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education SSTU named after Yu.A. Gagarin, Doctor of Chemistry, *ms.elena.lazareva@list.ru*

The work is devoted to the problem of formation and accumulation of galvanic sludge. The influence of galvanic production on the environment, composition of galvanic production sludge, main directions and methods of their processing and disposal are considered. The methodology and methods for extracting nickel hydroxides by the acid-base method and using pyrocatechol complexone are developed. Technological recommendations for the extraction of nickel hydroxide and its use as an active mass of the cathode for the manufacture of an oxide-nickel electrode of nickel-cadmium (iron) batteries are proposed.

Keywords: galvanic sludge (GS), heavy metals (HM), disposal, nickel hydroxides $\text{Ni}(\text{OH})_2$ and iron $\text{Fe}(\text{OH})_2$, acid-base treatment, pyrocatechol complexone, cathodes of nickel-cadmium (iron) batteries.

На сегодняшний день на территории России отсутствуют организации, занимающиеся обезвреживанием и использованием гальванических отходов. В соответствии с действующим законодательством захоронение гальванических отходов на полигонах бытовых отхо-

дов запрещается, поэтому единственным из возможных методов обращения с образующимися у предприятий гальваническими отходами остается их передача на специализированные объекты в целях длительного хранения [1].

Данный метод обращения с гальваношламами является нерациональным с экономической и экологической точек зрения, поскольку предусматривает необходимость [2]:

- отведения земельного участка предприятия для неопределенно долгого хранения отходов;
- уплаты экологического налога за хранение отходов.

Гальваноотходы содержат большое количество ионов металлов и при нахождении эффективного способа их переработки могут служить источником получения ценных черных и цветных металлов [2].

Цель работы: совершенствование методов извлечения соединений никеля из отходов гальванического производства с помощью комплексона пирокатехина и серной кислоты, а также исследование возможности использования этих компонентов в качестве вторичных материальных ресурсов при изготовлении электродов (катодов) аккумуляторных батарей.

Объектом исследования в работе являлся никельсодержащий гальванический шлам (ГШ), образовавшийся после ванн никелирования на предприятии ООО «Роберт-БОШ-Саратов».

Исходный гальваношлам имел консистенцию пластилина (рис. 1), поэтому перед обработкой его предварительно сушили и измельчали до порошкообразного состояния (рис. 2).



**Рис. 1. Гальваношлам предприятия
ОАО «Роберт-БОШ-Саратов»
после ванн никелирования**



**Рис. 2. Гальваношлам после
сушки и измельчения**

Далее гальваношлам растворяли в дистиллированной воде до сметанообразной консистенции. К полученной суспензии малыми дозами приливали при тщательном перемешивании и охлаждении концентрированную серную кислоту, доводя до величины $\text{pH} = 2$ [3].

При этом наблюдали сильное газовыделение и вскипание смеси, одновременно из объема раствора постепенно на дно колбы оседали нерастворимые вещества (песок, глинистые минералы и др.).

Далее отфильтровывали соли сульфатов железа, никеля от образовавшегося нерастворимого осадка и методом последовательной щелочной обработки 40%-ным раствором щелочи

NaOH проводили избирательное выделение гидроксидов металлов при определенных для каждого металла величинах pH.

При извлечении $\text{Fe}(\text{OH})_3$ изменяли pH раствора до $\text{pH} = 4$, образовывались желто-коричневые хлопья и оседали на дно колбы [4].

После извлечения гидроксида железа (III) фильтрат доводили до $\text{pH} = 9$ и выделяли смесь $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

Таблица 1

Ряд осаждения гидроксидов металлов из кислого раствора [4]

Ион	Fe (III)	Cr (III)	Cu (II)	Zn (II)	Fe (II)	Ni (II)	Mn (II)	Mg(II)
pH	1,58*–4,1**	4,0–6,8	5,3–6,2	5,4–8,0	6,5–9,7	7,2–9,5	7,8–10,4	9,4–12,4

* начало осаждения (первая цифра); ** полное осаждение гидроксида (вторая цифра)

Для выделения чистого $\text{Ni}(\text{OH})_2$ полученные хлопья растворяли в дистиллированной воде, доводили серной кислотой до $\text{pH} = 4$, отфильтровывали образующийся в небольших количествах нерастворимый $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Фильтрат вновь доводили до $\text{pH} = 9$, при этом наблюдали образование хлопьев ярко-зеленого с голубоватым оттенком цвета, который соответствует гидроксиду $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Установленная плотность выделенного гидроксида никеля составила $3,96\text{--}4,12 \text{ г/см}^3$, что соответствует $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ($4,09\text{--}4,10 \text{ г/см}^3$) по ТУ 48-3-63-90 «Никеля гидрат закиси. Технические условия» Л.: Гос. комитет СССР по стандартизации, 1990, 37 с. 180. Это служит подтверждением состава выделенного вещества.

Анализ выделенного гидроксида никеля показал, что в его составе содержатся сульфат-ионы в концентрациях, значительно превышающих нормативы, что негативно сказывается на электрохимических характеристиках электродов. Поэтому перед изготовлением электродов проводили дополнительную тщательную промывку полученной массы $\text{Ni}(\text{OH})_2$ дистиллированной водой методом декантации для снижения содержания сульфат-ионов. Недостатки данного способа – потеря компонента гидроксида никеля и значительное использование воды.

Качественное определение остаточного содержания сульфатов в составе $\text{Ni}(\text{OH})_2$ после промывки проводили с помощью хлористого бария BaCl_2 , который осаждает сульфаты с образованием белого кристаллического осадка BaSO_4 . Отмытую от ионов SO_4^{2-} массу $\text{Ni}(\text{OH})_2$ отправили на предприятие для определения электрохимической активности ГЗН (гидрата закиси никеля), смешали два варианта положительных активных масс типа КН, КГЛ:

– 1-й вариант – с ГЗН производства ООО «Завод автономных источников тока» (ЗАИТ) (г. Саратов) (контрольный);

– 2-й вариант – с ГЗН, полученным в Саратовском ГТУ имени Гагарина Ю.А.

Из активных масс контрольного и опытных вариантов изготовили по 3 ламели с навеской 7,5 г, залили электролитом $\text{KOH} + 10 \text{ г/л LiOH}$ плотностью $1,19\text{--}1,21 \text{ г/см}^3$ и циклировали производственным режимом: заряд 200 мА – 12 ч, разряд 140 мА – до 1,58 В (относительно цинкового электрода сравнения).

На графике видно, что электроды, изготовленные из образца, предоставленного СГТУ, по своим характеристикам практически не отличаются от заводских электродов.

Недостатки кислотно-щелочного метода – потеря компонента гидроксида никеля и значительное использование воды при промывке от анионов сульфатов [5]. Поэтому мы предлагаем заменить кислотно-щелочную технологию извлечения $\text{Ni}(\text{OH})_2$ на его выделение с помощью комплексона пирокатехина, который способен образовывать прочные комплексы с катионами никеля [6].

В работе Завальцевой О.А. [7] было показано, что для проведения селективного извлечения ионов никеля из ГШ наилучшими качествами комплексообразователя обладает именно пирокатехин.

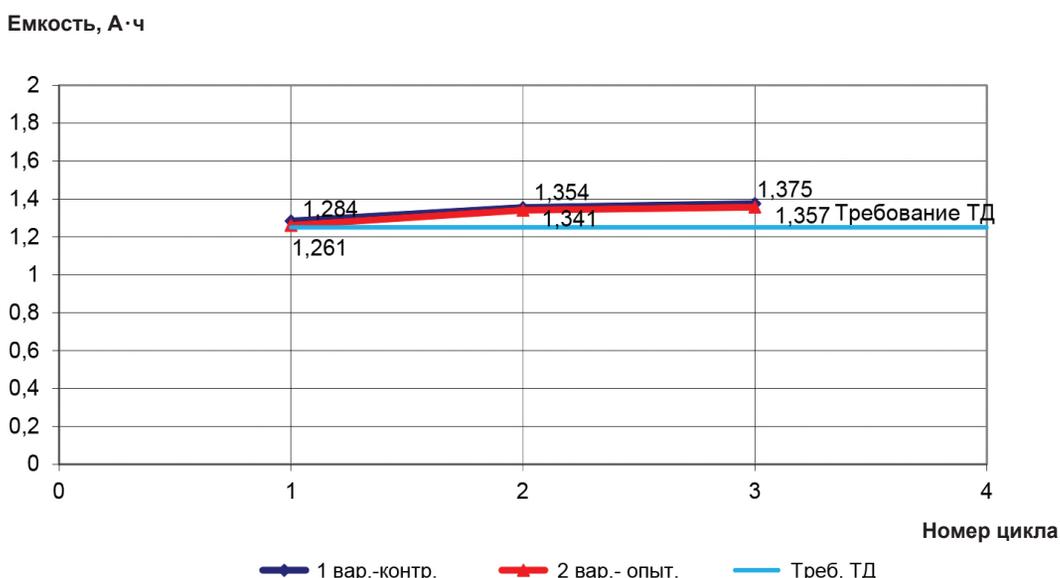


Рис. 3. Средняя емкость (А·ч) положительных активных масс типов КН, KGL (на основе Ni(OH)₂)

На основе ранее проведенного эксперимента по выбору рациональной концентрации пирокатехина в дистиллированной воде [8] брали его содержание 50 г/л для растворения и извлечения ионов никеля из ГШ. Смесь перемешивали и получили содержание ионов никеля в растворе Ni²⁺ в количестве ~12,4 г/дм³ [8].

По вышеприведенной методике извлечения гидроксида никеля (II) отфильтровывали растворенную часть от нерастворимого осадка ГШ и проводили последовательную обработку полученного раствора 40 %-ным NaOH, отделяя гидроксиды железа, и на последней стадии извлекали гидроксид никеля (II).

На основе данных анализа в составе гидроксида Ni(OH)₂, полученного из ГШ с содержанием пирокатехина 50 г/л, установили концентрацию примесных ионов металлов, что соответствует требованиям ТУ 48-3-63-90 «Никеля гидрат закиси».

По технологии ПАО (ЗАИТ) готовили состав активной массы для катодов Ni-Cd аккумуляторов, который соответствовал составу катодов промышленных аккумуляторных батарей.

По стандартной методике были изготовлены ламели с навеской 7,5 г и проведены их макетные испытания в лаборатории ПАО «ЗАИТ».

Формировку электродов с положительной активной массой, изготовленной на основе извлеченного гидроксида никеля, проводили в производственных условиях в щелочном электролите состава: гидроксид калия КОН плотностью 1,19–1,21 г/дм³ с добавкой гидроксида лития 10 г/дм³ LiOH·H₂O на стенде для испытания производственных масс «ЖУКИ 70387-0».

Для обоснования возможности использования катодов, изготовленных по технологии с пирокатехином, проводили сравнительное определение емкостных характеристик разработанных нами и промышленных (ПАО «ЗАИТ») электродов.

На основании полученных зависимостей построен сводный график зависимости емкости электродов от времени разряда. Из рис. 4 видно, что электроды, изготовленные на основе гидроксида никеля, выделенного из раствора пирокатехина с концентрацией 50 г/л, не уступают по своим емкостным характеристикам электродам, изготовленным на основе заводского материала.

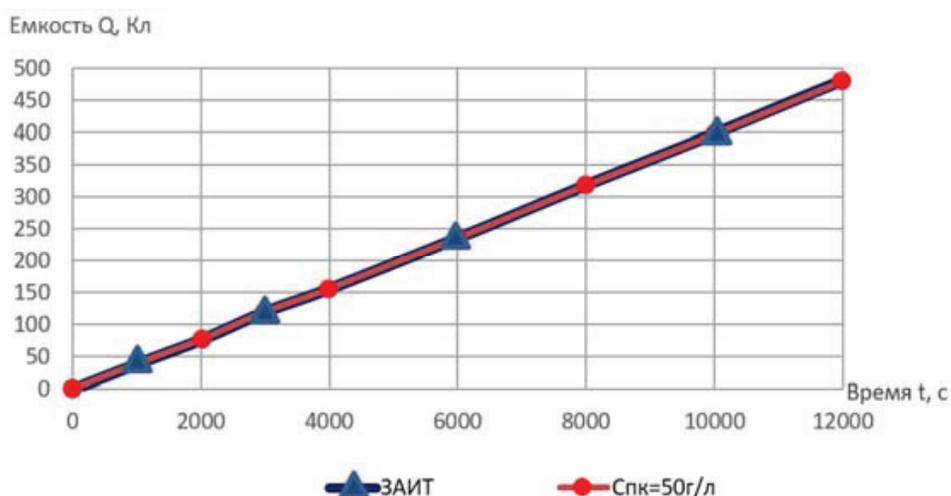


Рис. 4. Зависимости Q - t для электродов, изготовленных с использованием $\text{Ni}(\text{OH})_2$, извлеченного из ГШ при добавке $C_{\text{пк}} = 50 \text{ г/дм}^3$, и промышленных электродов ПАО «ЗАИТ» при $JP = 80 \text{ мА/см}^2$

Вывод

Полученные результаты показывают, что предлагаемая методика извлечения ионов никеля в присутствии комплексона пирокатехина и далее получения гидроксида никеля из ГШ может быть рекомендована для изготовления активной массы катодов никель-кадмиевых (железных) аккумуляторов и является перспективной.

Список литературы

1. Шибека Л.А., Лихачева А.В., Романовский В.И. Некоторые направления использования отходов гальванического производства // Химия и технология неорганических веществ. 2012. № 2. С. 70–75.
2. Монак Т.М., Кульбицкая Л.В., Романовский В.И. Анализ перспектив использования отходов гальванопроизводств // Вестник Полоцкого гос. ун-та. 2020. № 2. С. 96–102.
3. Егоров В.В., Лазарева Е.Н., Ольшанская Л.Н. Экологически безопасные технологии переработки шламов гальванических производств // Актуальные проблемы электрохимической технологии: мат-лы Междунар. Конф., г. Энгельс, 25–28 апреля 2011 г. Саратов, 2011. Т. 2. С. 245–248.
4. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. 454 с.
5. Зайнуллин Х.Н., Бабков В.В., Закиров Д.М. и др. Утилизация осадков сточных вод гальванических производств. М.: Руда и металлы, 2003. № 77. 272 с.
6. Лазарева Е.Н., Ольшанская Л.Н., Егоров В.В., Стриженко А.Л. Переработка шламов гальванических производств в пигменты-наполнители, краски и активную массу аккумуляторов // Экология: синтез естественнонаучного технического и гуманитарного знания: мат-лы Всерос. науч.-практич. конф. с междунар. участием. Саратов, 19–22 октября 2010 г. / СГТУ. Саратов, 2020. С. 215–218.
7. Ярынкина Е.А., Бузаева М.В., Гусарова В.С., Климов Е.С. Утилизация осадков сточных вод гальванических производств с применением комплексонов // Вестник ЮУрГУ. Сер.: Химия. 2019. № 4. С. 28–38.
8. Завальцева О.А. Комплексоны для извлечения ионов тяжелых металлов из гальваношламов // Экология и промышленность России. 2010. № 2. С. 36–38.
9. Лазарева Е.Н., Ольшанская Л.Н., Егоров В.В., Соболевская Н.В. Влияние добавок пирокатехина на выделение ионов никеля из шламов гальванических производств // Экологические проблемы горнопромышленных регионов: мат-лы Междунар. молодежной конф., г. Казань, 11–12 сентября 2012 г. Казань, 2012. С. 80–82.

References

1. Shibeka L.A. (2012) *Nekotorye napravleniya ispol'zovaniya otkhodov gal'vanicheskogo proizvodstva*. Ed. L.A. Shibeka, A.V. Likhacheva, V.I. Romanovsky [Some areas of use of galvanic production waste. Ed. L.A. Shibeka, A.V. Likhacheva, V.I. Romanovsky] *Khimiya i tekhnologiya neorganicheskikh veshestv* [Chemistry and technology of inorganic substances]. No. 2. P. 70–75.
2. Monyak T.M. (2020) *Analiz perspektiv ispol'zovaniya otkhodov gal'vanoproizvodstv* [Analysis of the prospects for the use of galvanic production waste] *Pod. red. T.M. Monyak, L.V. Kulbitskaya, V.I. Romanovsky* [Ed. T.M. Monyak, L.V. Kulbitskaya, V.I. Romanovsky] *Trydi Polotskogo Gosudarstvennogo Universiteta* [Bulletin of Polotsk State University]. No. 2. P. 96–102.
3. Egorov V.V. (2011) *Ekologicheski bezopasnye tekhnologii pererabotki shlamov gal'vanicheskikh proizvodstv* [Environmentally friendly technologies for processing galvanic production sludge] *Aktual'nye problemy elektrokhimicheskoy tekhnologii. Mat-ly Mezhdunar. Konf., g. Engel's, 25–28 aprelya 2011 g. Pod. red. V.V. Egorov, E.N. Lazareva, L.N. Olshanskaya* [Actual problems of electrochemical technology: Proc. conference in Engels, April 25–28, 2011. Ed. V.V. Egorov, E.N. Lazareva, L.N. Olshanskaya]. Saratov. Vol. 2. P. 245–248.
4. Lurie Yu.Yu. (1971) *Spravochnik po analiticheskoy khimii* [Handbook of analytical chemistry] *Khimiya* [Chemistry]. Moscow. 454 c.
5. Zainullin Kh.N., Babkov V.V., Zakirov D.M. [et al.] (2003) *Utilizatsiya osadkov stochnykh vod gal'vanicheskikh proizvodstv* [Utilization of wastewater sludge from galvanic industries] *Ruda i metally* [Ore and Metals]. Moscow. No. 77. 272 p.
6. Lazareva E.N., Olshanskaya L.N., Egorov V.V., Strizhenko A.L. (2020) *Pererabotka shlamov gal'vanicheskikh proizvodstv v pigmenty-napolniteli, kraski i aktivnyuyu massu akkumulyatorov* [Processing of galvanic industry sludge into pigments – fillers, paints and active mass of batteries] *Ekologiya: sintez estestvennonauchnogo tekhnicheskogo i gumanitarnogo znaniya: mat-ly Vseros. nauch.-praktich. konf. s mezhdunar. uchastiem. 19–22 oktyabrya 2010 g. SGTU* [Saratov Ecology: synthesis of natural scientific, technical and humanitarian knowledge: Proc. of the All-Russian scientific and practical conf. with international participation. October 19–22. SSTU]. Saratov. P. 215–218.
7. Yarynkina E.A., Buzaeva M.V., Gusarova V.S., Klimov E.S. (2019) *Utilizatsiya osadkov stochnykh vod gal'vanicheskikh proizvodstv s primeneniem kompleksonov* [Utilization of wastewater sludge from galvanic industries using complexones] *Vestnik YuUrGU Ser.: Khimiya* [Bulletin of SUSU. Series Chemistry]. No. 4. P. 28–38.
8. Zavaltseva O.A. (2010) *Kompleksy dlya izvlecheniya ionov tyazhelykh metallov iz gal'vanoshlamov* [Complexones for the extraction of heavy metal ions from galvanic sludge] *Ekologiya i promyshlennost' Rossii* [Ecology and Industry of Russia]. No. 2. P. 36–38.
9. Lazareva E.N., Olshanskaya L.N., Egorov V.V., Sobolskaya N.V. (2012) *Vliyanie dobavok pirokatekhina na vydelenie ionov nikelya iz shlamov gal'vanicheskikh proizvodstv* [The influence of pyrocatechol additives on the release of nickel ions from galvanic production sludge] *Ekologicheskie problemy gornopromyshlennykh regionov: mat-ly Mezhdunar. molodezhnoy konf., g. Kazan', 11–12 sentyabrya 2012 g.* [Environmental problems of mining regions: Proc. of the International Youth Conf. Kazan, September 11–12]. Kazan. P. 80–82.