

УДК 628.337+621.355.8+661.873.23+66.087.7

**ПРИМЕНЕНИЕ ЦЕЛЕВОГО ДИАФРАГМЕННОГО ЭЛЕКТРОЛИЗЁРА  
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОКСИДА НИКЕЛЯ ИЗ ОТХОДОВ  
ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ**

**А.А. Гречанюк;**

**В.В. Малышев, канд. техн. наук;**

**В.Л. Коваленко;**

**В.А. Коток**

*ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск*

На данный момент промывные воды гальванических производств из-за высокой токсичности и большого объёма являются сильнейшими загрязнителями водных ресурсов. Поэтому утилизация и захоронение отходов гальваники, содержащих ценные компоненты, в частности дорогостоящие металлы, являются экономически нецелесообразными. Учитывая вышеперечисленное, предлагается метод обработки никельсодержащих стоков для получения гидроксида никеля, который может быть использован при изготовлении щелочных аккумуляторов с оксидно-никелевым электродом в качестве компонента активной массы.

На кафедре ТЭХ ГВУЗ «УГХТУ» разработан локальный метод обработки промывных вод после никелирования в целевом диафрагменном электролизёре, позволяющий извлекать никель в виде гидроксида. Модель целевого диафрагменного электролизера с нерастворимым анодом состоит из двух полуэлементов. Полуэлемент состоит из оргстеклянной основы и электрода, который прижимается к основе через резиновую прокладку. Над электродом в основе вырезана газотделительная камера, позволяющая снизить напряжение на аппарате. Зазор электрод-диафрагма (3 мм) создается с помощью резиновых прокладок. Электродные пространства разделяются диафрагмой типа МИПОР с малой протеканием. Электроды: катод – Ti; анод – платинированный Ti.

Реакции, протекающие в аппарате:

- в катодной камере:
  - на электроде:  $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ ;
  - в объеме:  $\text{Ni}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 \downarrow$ ;
- в анодной камере:  $2\text{OH}^- - 2\bar{e} \rightarrow 1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

Методика получения гидроксида никеля описана в [2]. Обработка никельсодержащих промывных вод с получением гидроксида никеля в целевом диафрагменном электролизере состояла из следующих этапов: сборка электролизера, заполнение его растворами и включение тока, выход на стационарный режим, проведение электролиза с непрерывной фильтрацией получаемого гидроксида никеля. После получения, гидроксид никеля проходил следующую обработку: высушивался при температуре 90°C, затем растирался в ступке, рассеивался на сите с размером ячейки 71 мкм, замачивался на сутки в дистиллированной воде, отфильтровывался и высушивался.

Обрабатываемые промывные воды подавались в катодную камеру, где на электроде под действием электрического тока протекала реакция выделения водорода и образования анионов  $\text{OH}^-$ . В результате локального подщелачивания раствора происходило образование гидроксида никеля. Известно, что гидроксид никеля образуется в виде первичной аморфной частицы, которая в дальнейшем кристаллизуется. Поэтому структура получаемого гидроксида никеля зависит не только от условий образования, но и от условий старения. Находясь в катодной камере, частицы гидроксида никеля проходят частичную кристаллизацию при повышенной температуре, что обеспечивает уникальную структуру и электрохимические свойства получаемого вещества [3]. Однако эти данные относятся к гидроксиду никеля, получаемого из раствора, содержащего только сульфат никеля.

Основной целью данной работы было определение метода и условий получения гидроксида никеля из реальных промывных вод, которые содержат различного рода примеси для последующего использования полученного гидроксида никеля в активной массе щелочных аккумуляторов. Обработке в аппарате подвергались реальные промывные воды после никелирования. Состав исходного электролита приведен в таблице 1. Для очистки от ПАВ и других примесей промывные воды подвергались различной обработке (пузырьково-пленочной экстракции, добавлению  $\text{H}_2\text{O}_2$  и сорбции на активном угле). Предварительная очистка проводилась для того, чтобы определить влияние различных примесей, содержащихся в промывных водах, на электрохимические характеристики полученных образцов. Свойства полученного гидроксида никеля определялись методами снятия рентгеновских дифрактограмм, проведения гальваностатического зарядно-разрядного циклирования, снятием циклических вольтамперограмм.

Таблица 1 - Состав электролита никелирования

Компонент	Содержание компонента, г/л
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	250-280
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	70-80
$\text{H}_3\text{BO}_3$	40-50
Нигал 1*	0,6-0,8
Нигал 2*	15-20
Нигал 3*	0,1-0,25
* -- Блескообразующие добавки	

Рентгеновские дифрактограммы позволяют сделать вывод, что синтезированные вещества представляют собой смесь  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз гидроксида никеля. На рис. 1 (образец А) чётко выделяются два характерных для  $\beta$ -модификации кристаллической решетки пика при  $38\epsilon$  и  $41\epsilon$ , а их высота и малая ширина свидетельствуют о высокой кристалличности присутствующей  $\beta$ -модификации. Кроме того, на всех образцах отмечается смещение пиков, свидетельствующих о наличии  $\alpha$ - ( $13\epsilon$ ) и  $\beta$ - ( $21\epsilon$ ) фаз в области меньших углов на диаграммах, что является результатом включения в кристаллическую решетку посторонних ионов, которые увеличивают межплоскостное расстояние.

Исходя из этого, можно говорить о наличии  $\alpha$ -подобных модификаций кристаллических решеток во всех полученных образцах. На дифрактограмме образца В отмечается наличие пика, свидетельствующего о присутствии  $\alpha$ -подобной модификации, который расположен при  $41\epsilon$ . Существует мнение, что наличие множества резких пиков на рентгеновской дифрактограмме образца В объясняется присутствием воды

в межслоевом пространстве кристаллической решетки. На дифрактограмме образца С (рис. 3) отмечается наличие пиков  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций невысокой кристалличности, при этом можно указать на существенное количество  $\alpha$ -подобной структуры. Такое строение близко к описанным в [3] оптимальным структурам гидроксида никеля с высокими электрохимическими свойствами.

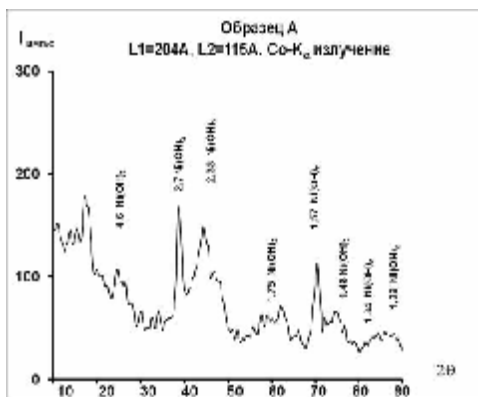


Рисунок 1 - Рентгеновская дифрактограмма образца А

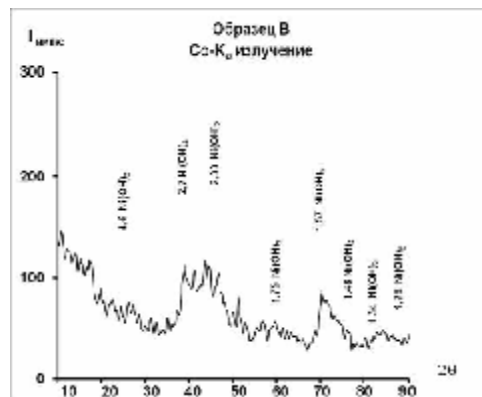


Рисунок 2 - Рентгеновская дифрактограмма образца В

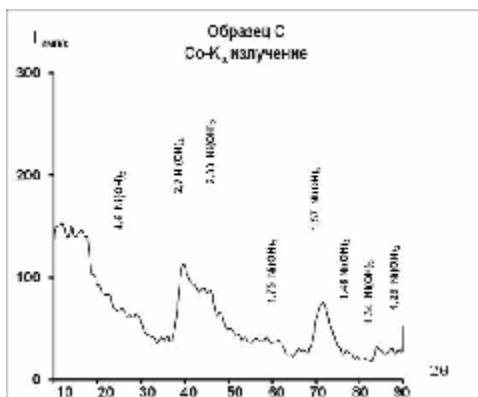


Рисунок 3 - Рентгеновская дифрактограмма образца С

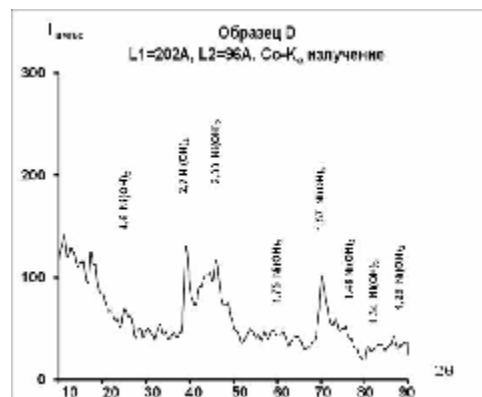


Рисунок 4 - Рентгеновская дифрактограмма образца D

Для сравнения на рис. 5 и 6 приведены циклические вольтамперограммы наиболее характерных образцов: исходного (А) и давшего наибольший коэффициент использования (С).

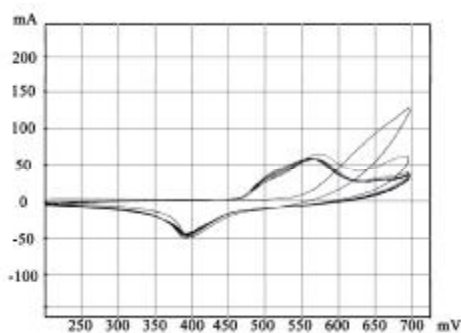


Рисунок 5 - Циклическая вольтамперограмма образца А

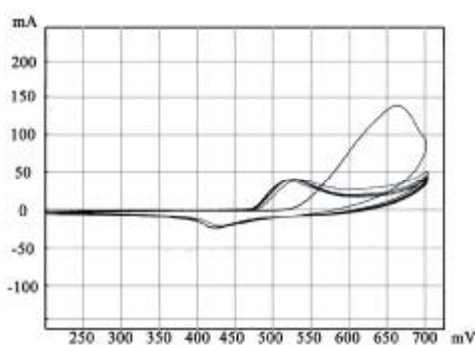


Рисунок 6 - Циклическая вольтамперограмма образца С

По циклической вольтамперограмме образца А видно, что на первом цикле нет чёткого зарядного пика, при этом присутствует разрядный пик. По мнению авторов, заряд в данном случае не является результатом электрохимической реакции, а протекает в ходе химического окисления активных веществ различными соединениями (активным кислородом). Дальнейшее циклирование показало смещение катодных пиков в область более низких потенциалов. При циклировании образца С как катодный, так и анодный пики практически не смещались в процессе заряда-разряда. Разница между анодным и катодными пиками составили 187,5 мВ и 97,5 мВ, образцов А и С соответственно. Исходя из анализа зарядно-разрядного циклирования более высокими электрохимическими свойствами обладает образец С (обратимость, стабильность потенциала при заряде-разряде).

Полученные коэффициенты использования образцов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Способ обработки промывных вод	Маркировка	$K_{исп}$ , % (№ цикла)
Без обработки	А	42 (4)
Обработка $H_2O_2$	В	52 (4)
Очистка от ПАВ пузырьково-пленочной экстракцией	С	67 (3)
Доочистка от ПАВ активированным углем	Д	58 (3)

### ВЫВОДЫ

1 В данной работе описан метод получения гидроксида никеля из отходов гальванических производств.

2 Показано, что полученные образцы обладают электрохимической активностью и могут быть использованы для производства аккумуляторов в смеси с гидроксидами, полученными промышленными методами.

3 Приведены свойства полученных гидроксидов никеля, наивысший коэффициент использования показал гидроксид никеля, полученный из раствора, обработанного методом пузырьково-плёночной экстракции.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коваленко В. Л., Коток В.А., Пинизлле И.Д., Кошель Н.Д., Приймак В.В. Получение гидроксида никеля как активного вещества щелочных аккумуляторов в щелевом диафрагменном электролизёре // Вестник национального технического университета «ХПИ». - 2005. - №16. - С. 76-79.
2. Гречанюк А. А., Коваленко В. Л., Малышев В. В., Коток В. А. Использование щелевого диафрагменного электролизёра для локальной обработки гальванических промывных вод и регенерации электролитов // Научно-техническая конференция преподавателей, сотрудников, аспирантов и студентов инженерного факультета: Материалы конференции. – Сумы: СумДУ, 2008. – С. 159-160.
3. Коваленко В.Л., Малышев В.В., Коток В.А. Влияние структуры на электрохимические свойства гидроксида никеля // VII Международная конференция «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики»: Материалы конференции. – Саратов, Издательство Саратовского университета, 2008. – С. 124-127.

Поступила в редакцию 14 мая 2009 г.