

ПОДПИСНОЙ ИНДЕКС

74940 – индивидуальная подписка

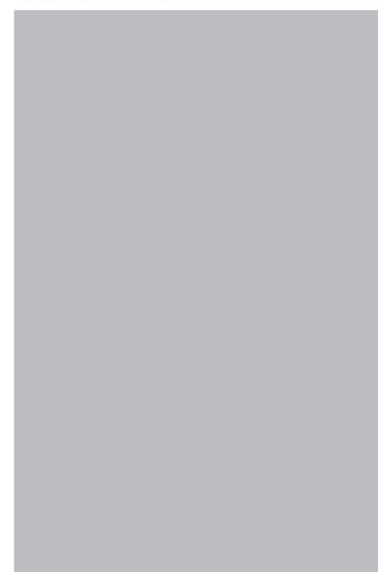
749402 – ведомственная подписка

*выпуск 30*

# ВЕСТНИК



**ВИТЕБСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА**



2016

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ  
«ВИТЕБСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

# **ВЕСТНИК**

## **ВИТЕБСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА**

№ 1 (30)

ВИТЕБСК 2016

**Редакционная коллегия:**

Главный редактор – профессор Башметов В.С.

Зам. главного редактора – профессор Ванкевич Е.В.

Ответственный секретарь – профессор Рыклин Д.Б.

**Члены редакционной коллегии**

**Технология и оборудование легкой промышленности и машиностроения**

- Редактор – проф., член-кор. НАН РБ  
Рубаник В.В. (ВГТУ, Республика Беларусь)
- вед. научн. сотрудник Беляев С.П. (СПбГУ, Российская Федерация)
  - проф. Буркин А.Н. (ВГТУ, Республика Беларусь)
  - проф. Вертешев С.М. (ПсковГУ, Российская Федерация)
  - проф. Горбачик В.Е. (ВГТУ, Республика Беларусь)
  - доц. Казарновская Г.В. (ВГТУ, Республика Беларусь)
  - проф. Киосев Й. (Высшая школа Нидеррейна, Германия)
  - проф. Коган А.Г. (ВГТУ, Республика Беларусь)
  - проф. Корниенко А.А. (ВГТУ, Республика Беларусь)
  - проф. Кузнецов А.А. (ВГТУ, Республика Беларусь)
  - проф. Мерсон Д.Л. (НИИТП ФГБОУ ВПО «Тольяттинский государственный университет», Российская Федерация)
  - проф. Милашиус Р. (Каунасский технологический университет, Литва)
  - проф. Николаев С.Д. (МГУДТ, Российская Федерация)
  - проф. Ольшанский В.И. (ВГТУ, Республика Беларусь)
  - проф. Пятов В.В. (ВГТУ, Республика Беларусь)
  - проф. Садовский В.В. (БГЭУ, Республика Беларусь)
  - проф. Сакевич В.Н. (ВГТУ, Республика Беларусь)
  - научн. сотрудник Салак А.Н. (Университет Авейро, Португалия)
  - проф. Сторожев В.В. (МГУДТ, Российская Федерация)
  - проф. Сункуев Б.С. (ВГТУ, Республика Беларусь)

**Химическая технология и экология**

- Редактор – проф. Ковчур С.Г.  
(ВГТУ, Республика Беларусь)
- член-кор. Академии инженерных наук Украины  
Власенко В.И. (Киевский национальный университет технологий и дизайна, Украина)
  - научн. сотрудник Дутчик В. (Институт по исследованию полимеров, г. Дрезден, Германия)
  - академик НАН РБ Лиштван И.И. (Республика Беларусь)
  - проф., член-кор. НАН РБ Пантелеенко Ф.И. (БНТУ, Республика Беларусь)
  - доц. Платонов А.П. (ВГТУ, Республика Беларусь)
  - доц. Стёпин С.Г. (ВГМУ, Республика Беларусь)
  - доц. Ясинская Н.Н. (ВГТУ, Республика Беларусь)

**Экономика**

- Редактор – проф. Яшева Г.А.  
(ВГТУ, Республика Беларусь)
- проф. Богдан Н.И. (БГЭУ, Республика Беларусь)
  - проф. Быков А.А. (БГЭУ, Республика Беларусь)
  - проф. Варшавская Е.Я. (НИУ «Высшая школа экономики», Российская Федерация)
  - доц. Касаева Т.В. (ВГТУ, Республика Беларусь)
  - проф. Коседовский В. (Университет им. Н. Коперника, Республика Польша)
  - проф. Махотаева М.Ю. (ПсковГУ, Российская Федерация)
  - проф. Меньшиков В.В. (Даугавпилсский университет, Латвия)
  - проф. Нехорошева Л.Н. (БГЭУ, Республика Беларусь)
  - доц. Прокофьева Н.Л. (ВГТУ, Республика Беларусь)

Журнал включен в перечень научных изданий Высшей аттестационной комиссии Республики Беларусь для опубликования результатов диссертационных исследований, в информационно-аналитическую систему «Российский индекс научного цитирования» и базу Index Copernicus International.

Республика Беларусь, г. Витебск, Московский пр-т, 72,  
тел.: 8-0212-47-90-40

Свидетельство о государственной регистрации  
издателя, изготовителя, распространителя печатных  
изданий № 1/172 от 12 февраля 2014 г.

Web-сайт университета: <http://vstu.by/>  
Тексты набраны с авторских оригиналов

© УО «Витебский государственный  
технологический университет», 2016

# СОДЕРЖАНИЕ

## Технология и оборудование легкой промышленности и машиностроения

<b>Башметов В.С.</b> Определение натяжения основных нитей на ткацких станках .....	7
<b>Дягилев А.С., Бизюк А.Н., Коган А.Г.</b> Сравнительный анализ физико-механических свойств длинного трёпаного льноволокна.....	12
<b>Матвеев А.К., Петюль И.А., Медведская Е.В.</b> Разработка конструкции прибора и методики неразрушающего контроля устойчивости окраски кож и готовых изделий к трению .....	21
<b>Милюшкова Ю.В., Горбачик В.Е.</b> Анализ поперечных сечений стопы и колодки.....	27
<b>Наumenko А.А., Шеремет Е.А., Козловская Л.Г.</b> Моделирование изменения остаточной циклической деформации ниток в режиме периодического растяжения.....	34
<b>Панкевич Д.К.</b> Методика оценки качества водонепроницаемых композиционных слоистых материалов для одежды.....	40
<b>Попок Н.Н., Махаринский Ю.Е., Латушкин Д.Г.</b> Определение параметров граничного алгоритма управления рабочим циклом плоского врезного шлифования.....	49
<b>Севостьянов П.А., Самойлова Т.А., Монахов В.В., Ордов К.В.</b> Имитационная статистическая модель рыхления и очистки волокнистого материала.....	54

## Химическая технология и экология

<b>Витязь П.А., Сенють В.Т., Жорник В.И., Парницкий А.М., Гамзелева Т.В.</b> Структурные особенности алмазных порошков после поверхностного модифицирования активаторами спекания .....	62
<b>Матвейко Н.П., Брайкова А.М., Садовский В.В.</b> Вольтамперометрическое определение тяжелых металлов в жидком туалетном мыле .....	74
<b>Матвейко Н.П., Брайкова А.М., Бушило К.А., Садовский В.В.</b> Инверсионно-вольтамперометрический контроль содержания тяжелых металлов в лекарственном растительном сырье и препаратах на его основе .....	82

<b>Рыклин Д.Б., Ясинская Н.Н., Евтушенко А.В., Джумагулыев Д.Д.</b> Исследование раствора полиамида-6 для получения нановолокнистых покрытий методом электроформования.....	90
<b>Сакевич В.Н., Посканная Е.С.</b> Влияние замасливания волокон безжировым эмульсолем на показатели качества искусственного меха .....	99
<b>Чепрасова В.И., Залыгина О.С., Марцунь В.Н.</b> Исследование возможности получения пигментов из отработанных электролитов цинкования .....	105

## **Экономика**

<b>Вайлунова Ю.Г.</b> Институциональные методы стимулирования сетевого взаимодействия субъектов холдинга.....	117
<b>Вардомацкая Е.Ю., Шарстнев В.Л., Алексеева Я.А.</b> Оптимизация маршрута с использованием теории графов в пакетах прикладных программ.....	130
<b>Квасникова В.В., Ермоленко В.А.</b> Оценка эффективности экспортной деятельности организаций по производству кабельно-проводниковой продукции: методика и апробация.....	140
<b>Мартусевич А. А., Бугаев А. В.</b> Методика оценки эффективности денежных потоков в товариществах собственников .....	152
<b>Минюкович Е.А., Железко Б.А., Синявская О.А.</b> Экономическая информатика: история становления и перспективы развития .....	165
<b>Прудникова Л.В., Жиганова Т. В.</b> Комплексная методика анализа и оценки инновационно-технологического уровня развития коммерческой организации .....	173
<b>Яшева Г.А., Костюченко Е.А.</b> Методологические аспекты кластерного подхода к инновационному развитию и повышению конкурентоспособности национальной экономики.....	188

<b>Сведения об авторах.....</b>	209
---------------------------------	-----

<b>Памятка авторам научно-технического журнала «Вестник Витебского государственного технологического университета».....</b>	214
---	-----

# CONTENT

## Technology and machinery of light industry and machine building

### **Bashmetau Valery**

Determination of the warp threads tension on the weaving loom ..... 7

### **Dyagilev Andrey, Biziuk Andrei, Kogan Alexander**

Comparative analysis of physical and mechanical properties of long scutched flax fiber ..... 12

### **Matveev Anton, Petjul' Irina, Medvedskaja Ekaterina**

Development of the device design and technique of color fastness testing of leather and finished goods to friction ..... 21

### **Miliushkova Yuliya, Gorbachik Vladimir**

Analysis of foot and shoes cross section ..... 27

### **Naumenko Alexander, Sheremet Elena, Kozlovskaja Lyudmila**

Modelling of changes of residual cyclic deformation of threads during periodical tension ..... 34

### **Pankevich Darya**

Methodology of assessing the quality of composite materials containing a membrane layer for waterproof clothing ..... 40

### **Popok Nikolai, Maharinsky Yury, Latushkin Dmitry**

Determination of parameters of boundary algorithm for working cycle control of flat plunge grinding ..... 49

### **Sevostyanov Petr, Samoylova Tatyana, Monakhov Vladislav, Ordov Konstantin**

Simulation statistical model of breaking and cleaning of fibrous material ..... 54

## Chemical technology and ecology

### **Vitiaz Petr, Senjut' Vladimir, Zhornik Viktor, Parnickij Aleksandr, Gamzeleva Tat'jana**

Structural features of diamond powder after surface modification by sintering activators ..... 62

### **Matveiko Nikolay, Braikova Alla, Sadovski Viktor**

Voltammetric determination of heavy metals in the liquid toilet soap ..... 74

### **Matveiko Nikolay, Braikova Alla, Busilo Ksenia, Sadovski Viktor**

Stripping voltammetric monitoring of the content of heavy small metals in medical plant raw material and preparations on its basis ..... 82

### **Ryklin Dzmitry, Yasinskaya Natallia, Yeutushenka Aliaksandr, Dzhumagulyev Dovran**

Investigation of polyamide-6 solution for nanofibrous web by electrospinning technique ..... 90

**Sakevich Valerij, Poskannaja Ekaterina**  
Application of oil by fat-free emulsol and its influence on quality score of artificial fur .....99

**Cheprasova Victoria, Zalygina Olga, Martsul Vladimir**  
Research of the possibility for pigments obtaining from spent zinc electrolytes ..... 105

## **Economics**

**Vailunova Yulia**  
Institutional incentives for promotion of networking cooperation of entities.....117

**Vardomatskaja Alena, Sharstniou Uladzimir, Alekseeva Yanina**  
Route optimization using graph theory in the application package..... 130

**Kvasnikova Vera, Yarmolenka Vasili**  
Evaluation of the efficiency of export business in organizations manufacturing cabling and wiring products: methods and approval..... 140

**Martusevich Nastasia, Buhayeu Aliaksandr**  
Methods of assessment of cash flows efficiency in the condominiums..... 152

**Miniukovich Katsiaryna, Zhalezka Boris, Siniauskaya Volha**  
Economic informatics: history of formation and perspectives of development..... 165

**Prudnikava Liudmila, Zhyhanava Tatsiana**  
Complex methodology for analysis and evaluation of innovative technological level of the commercial organization ..... 173

**Yashava Halina, Kostuchenko Elena**  
Cluster approach as a factor of innovative development of the national economy and increase of competitiveness..... 188

**Information about authors**..... 209

**Reference guide for authors of scientific-technical journal «Vestnik of Vitebsk State Technological University»** ..... 214

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПИГМЕНТОВ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЦИНКОВАНИЯ

В.И. Чепрасова, О.С. Залыгина, В.Н. Марцуль

УДК 504.064.47:621.357.7

### РЕФЕРАТ

*ОТРАБОТАННЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ ЦИНКОВАНИЯ, ГАЛЬВАНИЧЕСКОЕ ПРОИЗВОДСТВО, ПИГМЕНТ, ОРТОФОСФАТ ЦИНКА, ПИРОФОСФАТ ЦИНКА, УКРЫВИСТОСТЬ, МАСЛОЕМКОСТЬ*

*В работе исследовано осаждение ионов цинка из отработанных электролитов цинкования различных белорусских предприятий с целью получения пигментов. В качестве осадителей использовались карбонат, фосфат и гидрофосфат натрия. Изучен элементный и фазовый состав полученных осадков, а также влияние добавок, входящих в состав отработанных электролитов, на состав и свойства осадков. Подобраны температуры термообработки осадков в зависимости от используемого осадителя и получены оксид, орто- и пирофосфат цинка, которые могут использоваться в качестве пигментов. Исследовано их соответствие требованиям ГОСТ по таким показателям, как маслоемкость и укрывистость.*

*Результаты полученных исследований позволят решить проблему утилизации отработанных растворов электролитов цинкования, а также расширить сырьевую базу для производства пигментов.*

### ABSTRACT

*WASTE ELECTROLYTE OF GALVANISING, THE GALVANIC PRODUCTION, COLORANT, ZINC ORTHOPHOSPHATE, ZINC PYROPHOSPHATE, COVERING ABILITY, OIL-ABSORPTION POWER*

*The work considers the investigation deposition of zinc ions from the spent zinc electrolyte various Belarusian enterprises to obtain pigments. As precipitants used sodium carbonate, sodium phosphate, sodium hydrophosphate. Studied elemental and phase composition obtained precipitations and the effect of additives, incoming in the spent electrolytes, on composition and properties of precipitations. Selected temperature heat treatment of precipitations depending on the precipitant and obtained zinc oxide, pyro- and ortho- zinc phosphate, which may be used as pigments. Investigate its compliance with GOST on such indicators as the oil absorption and spreading rate.*

*Obtained results allow to solve the problem of utilization of spent zinc electrolyte solutions, as well as to expand the raw material base for the production of pigments.*

В Республике Беларусь в настоящее время процессы нанесения металлических покрытий реализуются на более чем 140 предприятиях машино-, приборостроения, авиационной, электронной и радиотехнической промышленности [1]. Нанесение гальванических покрытий является не только хорошим способом защиты металлов от коррозии, но и возможностью значительно повысить их износостойкость, электропроводность и ряд других свойств. Вместе с тем, гальваническое производство является одним из наиболее опасных источников загрязнения окружающей среды, прежде всего тяжелыми металлами.

Процесс нанесения гальванических покрытий сопровождается образованием отработанных технологических растворов (электролиты нанесения покрытий, щелочные и кислые травильные растворы, растворы снятия покрытий и др.) и промывных вод, которые отводятся на очистные сооружения.

Отработанные растворы электролитов содержат значительное количество ионов тяжелых металлов (до 250 г/л) и характеризуются небольшим расходом (до 1,5 м<sup>3</sup>), определяемым объемом гальванических ванн. Периодичность замены растворов электролитов составляет от 1 до 4 раз в год и зависит от их состава и условий

эксплуатации. Промывные сточные воды характеризуются невысокой концентрацией ионов металлов – до 1 г/л и значительными объемами. Образующиеся сточные воды чаще всего поступают на локальные очистные сооружения предприятий.

Анализ работы очистных сооружений гальванических производств Республики Беларусь показывает, что в большинстве случаев отработанные электролиты подаются в общую систему очистки совместно с промывными сточными водами. Это приводит к увеличению нагрузки на очистные сооружения и опасности нарушения установленных нормативов содержания загрязняющих веществ в очищенной воде. Исследования, проведенные на ряде предприятий Республики Беларусь, свидетельствуют о том, что в случае совместного отведения на станцию нейтрализации промывных вод и отработанных технологических растворов вклад последних в общее загрязнение сточных вод может составлять до 70 % [2]. Кроме этого, с отработанными растворами электролитов теряется значительное количество цветных металлов, являющихся ценным и дефицитным сырьем. Следовательно, обезвреживание отработанных растворов электролитов на локальных установках совместно с промывными водами может применяться лишь как временное или вынужденное решение при отсутствии других вариантов использования этих отходов.

Известны различные направления переработки отработанных растворов электролитов: регенерация, извлечение ценных металлов, получение катализаторов и пигментов [3–7].

Регенерация электролитов является достаточно трудоемким процессом и требует значительных затрат. Она может включать в себя целый ряд операций, таких как: глубокая очистка от взвешенных и коллоидных примесей, а также от высокомолекулярной органики методом ультрафильтрации, выпаривание, электродиализ с использованием ионоселективных мембран, электрохимическая и химическая обработка, фильтрование, корректировка состава [3]. Необходимо отметить, что электролит может выдерживать лишь определенное количество циклов регенерации, поскольку в нем накапливаются различные примеси, удаление которых стано-

вится затруднительным.

Извлечение металлов из отработанных растворов электролитов можно осуществлять методами ионного обмена, обратного осмоса, ультрафильтрации, электродиализа и др., однако эти методы являются трудоемкими и энергоемкими, требуют специального дорогого оборудования, во многих случаях экономически не выгодны и поэтому не нашли широкого практического применения [4].

Сотрудниками РХТУ им. Д.И. Менделеева изучалась возможность использования отработанных электролитов для производства катализаторов, в частности переработка отработанных электролитов хромирования с получением железохромовых катализаторов для процессов среднетемпературной конверсии оксида углерода. Также исследовалось осаждение  $Ni^{2+}$  из отработанных электролитов никелирования с образованием осадка, который предлагается использовать в качестве сырья при приготовлении раствора  $Ni(NO_3)_2$  в технологии катализаторов нанесенного типа и как основное сырье в технологии катализаторов смешанного типа [5]. Получение катализаторов из отработанных электролитов является перспективным направлением, однако затруднено вследствие высоких требований, предъявляемых к чистоте получаемых катализаторов.

В [6, 7] описываются исследования, свидетельствующие о возможности получения пигментов на основе отработанных электролитов гальванического производства. Предлагается получать пигменты из отработанных электролитов хромирования, цинкования, никелирования и меднения путем их осаждения в виде труднорастворимых соединений. Однако число таких работ ограничено, не установлены условия осаждения хромофорных соединений, не изучено влияние состава отработанного электролита на свойства пигментов, не выявлены закономерности формирования их структуры. Вместе с тем мировая потребность в пигментах постоянно увеличивается и составляет в 5,5–6 миллионов тонн ежегодно. Основными потребителями пигментов являются лакокрасочная промышленность и производство пластмасс, на которые приходится 43 и 27 % соответственно [8].

Белорусские предприятия, потребляющие

пигменты, работают в основном на импортном сырье – до 80 % необходимого количества пигментов поставляется из Германии, Чехии, Китая, Испании и др. При производстве пигментов используется дорогое химически чистое сырье, также ввозимое из-за рубежа. В связи с этим, увеличение объема производства пигментов, особенно на основе отходов, является для Республики Беларусь чрезвычайно актуальным.

Поэтому целью работы является исследование возможности получения пигментов из отработанных электролитов гальванического производства.

Наиболее распространенными на предприятиях Республики Беларусь являются цинковые покрытия. Широкое применение цинкования в различных отраслях промышленности объясняется хорошими защитными свойствами цинкового покрытия вследствие его анодного характера и низкой стоимостью. Для осаждения цинковых покрытий применяют различные электролиты: кислые, цианистые, аммиакатные и др. Главным недостатком кислых электролитов является низкая рассеивающая способность. Цианистые цинковые электролиты отличаются высокой рассеивающей способностью и применяются для покрытия деталей сложной конфигурации, однако они обладают высокой токсичностью. Наиболее эффективными заменителями токсичных цианистых электролитов являются аммиакатные,

в которых цинк находится в виде комплексных катионов типа  $[Zn(NH_3)_n(H_2O)_m]^{2+}$ . Наиболее широкое распространение получили хлораммонийные электролиты. Они характеризуются высокой катодной поляризацией и хорошей электропроводностью, что оказывает благоприятное воздействие на рассеивающую способность, которая выше рассеивающей способности всех нецианидных электролитов.

В таблице 1 представлены составы хлораммонийных электролитов некоторых белорусских предприятий: ОАО «Минский завод автоматических линий» (МЗАЛ), ОАО «Амкодор» (г. Минск), ОАО «Минский тракторный завод» (МТЗ).

Как видно из таблицы 1, растворы хлораммонийных электролитов цинкования различных предприятий мало отличаются по составу и характеризуются высокой концентрацией ионов цинка.

В процессе эксплуатации технологических растворов их исходный состав меняется в связи с накоплением различных примесей, которые вносятся в ванну вместе с обрабатываемыми деталями, образуются в результате растворения анодов, при разложении блескообразователей, смачивателей и других добавок. Загрязнение электролитов также происходит за счет остающихся на поверхности деталей остатков полировальных паст и эмульсий при механической обработке изделий. Кроме этого в отработанных

Таблица 1 – Составы электролитов цинкования

Предприятие	Состав электролита цинкования		pH электролита
	Компонент	Концентрация, г/л	
ОАО «МЗАЛ»	$ZnCl_2$	150-200	5,0-5,5
	$NH_4Cl$	180-200	
	Блескообразователь СВК-цинк	50	
ОАО «Амкодор»	$ZnCl_2$	30-40	5,0-5,5
	$NH_4Cl$	160-240	
	Блескообразователь СБЦ-1	30-70	
	Блескообразователь СБЦ-2	4-6	
ОАО «МТЗ»	$ZnCl_2$	30-80	5,0-5,5
	$NH_4Cl$	180-240	
	Блескообразователь А	30-50	
	Блескообразователь Б	4-6	
	Блескообразователь С	для корректировки	

электролитах могут содержаться ионы железа (III) вследствие их взаимодействия с обрабатываемыми деталями.

Объектом исследования являлись отработанные электролиты цинкования вышеназванных белорусских предприятий.

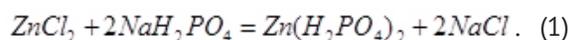
Определение содержания ионов цинка в отработанных электролитах осуществлялось титриметрическим методом с эриохромом черным T, ионов железа – фотоколориметрическим методом, хлорид-ионов и ионов аммония – методом прямой ионометрии. Элементный состав полученных осадков определялся методом электронной сканирующей микроскопии на электронном сканирующем микроскопе JSM-5610 LV с системой химического анализа EDXJED-2201 (JEOL, Япония). Для идентификации фазового состава использовался рентгенофазовый анализ, который проводился на рентгеновском дифрактометре D8 Advance Bruker (Германия). Дифференциально-термический анализ осуществлялся с помощью термоаналитической системы TGA/DSC-1/1600 HF (METTLER TOLEDO Instruments, Швейцария).

Анализ отработанного раствора электролита цинкования ОАО «МЗАЛ» показал, что в нем содержится 65,37 г/л  $Zn^{2+}$ ; 128,39 г/л  $Cl^-$ ; 47,1 г/л  $NH_4^+$ ; 0,227 г/л  $Fe^{3+}$ . Высокая концентрация в отработанных электролитах хромофорных ионов цинка позволяет предположить перспективность их переработки с получением пигмента.

В настоящее время среди цинксодержащих пигментов традиционно используемыми в различных отраслях промышленности являются цинковые белила  $ZnO$ , фосфат цинка  $Zn_3(PO_4)_2$ , и литопон  $ZnS \cdot BaSO_4$ , характеризующиеся белым цветом. Кроме этого известны феррит цинка  $ZnFe_2O_4$  бежевого цвета, цинковый крон (синтетический неорганический пигмент с различным содержанием оксида цинка, оксида калия и оксида хрома) желтого цвета и цинковая зелень (синтетический неорганический пигмент, получаемый смешением или соосаждением цинкового крона с синими пигментами) [10].

Исходя из состава наиболее распространенных пигментов, для осаждения  $Zn^{2+}$  из отработанного раствора цинкования были выбраны гидроксид, карбонат и фосфаты натрия. Использование в качестве осадителей растворов

щелочей нецелесообразно, так как при этом происходит образование амфотерного гидроксида цинка, который растворяется при pH более 10,5. Использование дигидрофосфата натрия  $NaH_2PO_4$  нецелесообразно, поскольку в результате его взаимодействия с хлоридом цинка  $ZnCl_2$  происходит образование кислой соли – дигидрофосфата цинка  $Zn(H_2PO_4)_2$ :



Точных данных о растворимости  $Zn(H_2PO_4)_2$  нет, но она сопоставима с растворимостью сульфата цинка, который является хорошо растворимым соединением. Проведенный эксперимент подтверждает эти данные – осаждения цинка при использовании дигидрофосфата натрия не наблюдалось.

Осаждение ионов цинка производили насыщенными растворами карбоната натрия ( $Na_2CO_3$ ), фосфата натрия ( $Na_3PO_4$ ) и гидрофосфата натрия ( $Na_2HPO_4$ ). Полученный после стадии старения осадок подвергался пятикратной декантации с последующей промывкой на фильтре и высушивался при температуре 80 °С. Определялись выход осадка и остаточная концентрация ионов цинка в фильтрате. Результаты экспериментальных данных представлены в таблице 2.

Как видно из таблицы 2, максимальный выход осадка и минимальная остаточная концентрация  $Zn^{2+}$  в фильтрате наблюдались при стехиометрическом соотношении электролита и осаждающего раствора 1:2 (для карбоната натрия) и 1:1,34 (для фосфата натрия). Наибольший выход осадка составляет от 126 до 197 г на 1 л отработанного электролита. При этом остаточная концентрация ионов цинка в фильтрате не превышает 1,3 г/л, что сопоставимо с концентрацией  $Zn^{2+}$  в промывных сточных водах и позволяет сбрасывать их совместно на очистные сооружения. В случае использования гидрофосфата натрия целесообразно использовать соотношение 1:1,995, т.к. дальнейшее увеличение  $Na_2HPO_4$  не приводит к существенному изменению выхода осадка и остаточной концентрации  $Zn^{2+}$  в фильтрате.

Аналогичные результаты были получены при использовании отработанных технологических растворов других предприятий Республики Бе-

Таблица 2 – Результаты осаждения ионов цинка из отработанного электролита цинкования ОАО «МЗЛ»

Стехиометрическое соотношение электролита и раствора осадителя	Выход осадка на 1 л электролита, г	Остаточная концентрация ионов цинка в фильтрате, г/л	pH фильтрата
<i>Осадитель – насыщенный раствор карбоната натрия <math>Na_2CO_3</math></i>			
1:1	60	4,2	5,8
1:1,5	106	3,6	6,4
1:2	126	1,3	7,6
1:2,5	120	2,8	8,1
<i>Осадитель – насыщенный раствор фосфата натрия <math>Na_3PO_4</math></i>			
1:0,67	88	13,07	6,5
1:1	124	4,25	7,1
1:1,34	150	0,98	7,6
1:1,675	124	4,10	8,0
<i>Осадитель – насыщенный раствор гидрофосфата натрия <math>Na_2HPO_4</math></i>			
1:1,33	128	5	3,2
1:1,995	182	0,325	4,0
1:2,66	188	0,11	5,9
1:3,325	197	0,065	6,2

Таблица 3 – Результаты осаждения ионов цинка из отработанных электролитов цинкования различных белорусских предприятий

Предприятие	Выход осадка на 1 л электролита, г	Остаточная концентрация ионов цинка в фильтрате, г/л	Степень извлечения $Zn^{2+}$ , %
<i><math>ZnCl_2; Na_2CO_3 = 1:2</math></i>			
ОАО «МЗЛ»	126	1,3	98,15
ОАО «Амкодор»	50	0,75	97,44
ОАО «МТЗ»	31	0,28	98,32
<i><math>ZnCl_2; Na_3PO_4 = 1: 1,34</math></i>			
ОАО «МЗЛ»	150	0,98	98,61
ОАО «Амкодор»	66	0,45	98,46
ОАО «МТЗ»	36	0,098	99,41
<i><math>ZnCl_2; Na_2HPO_4 = 1: 1,995</math></i>			
ОАО «МЗЛ»	182	0,325	99,54
ОАО «Амкодор»	81	0,025	99,91
ОАО «МТЗ»	48	0,021	99,87

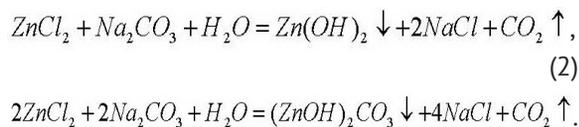
ларусь (таблица 3).

Различный выход осадка связан с различной исходной концентрацией  $Zn^{2+}$  в электролитах цинкования ОАО «МЗЛ», ОАО «Амкодор» и ОАО «МТЗ» (таблица 1); степень извлечения ионов

цинка практически во всех случаях одинакова.

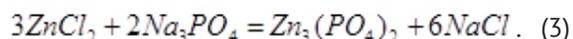
При использовании в качестве осадителя насыщенного раствора карбоната натрия возможно образование гидроксида цинка и (или) гидроксокарбоната цинка по реакции совместного

гидролиза хлорида цинка с карбонатом натрия по следующей схеме:



Данные рентгенофазового анализа полученного осадка свидетельствуют об образовании более сложных комплексов – на рентгенограмме наблюдаются характеристические пики основного карбоната цинка  $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$  (рисунок 1).

возможно образование фосфата цинка белого цвета:



Согласно данным рентгенофазового анализа в состав осадка входят тетрагидрат ортофосфата цинка  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и пентагидрат пирофосфата цинка  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Результаты дифференциально-термического анализа этого осадка представлены на рисунке 4.

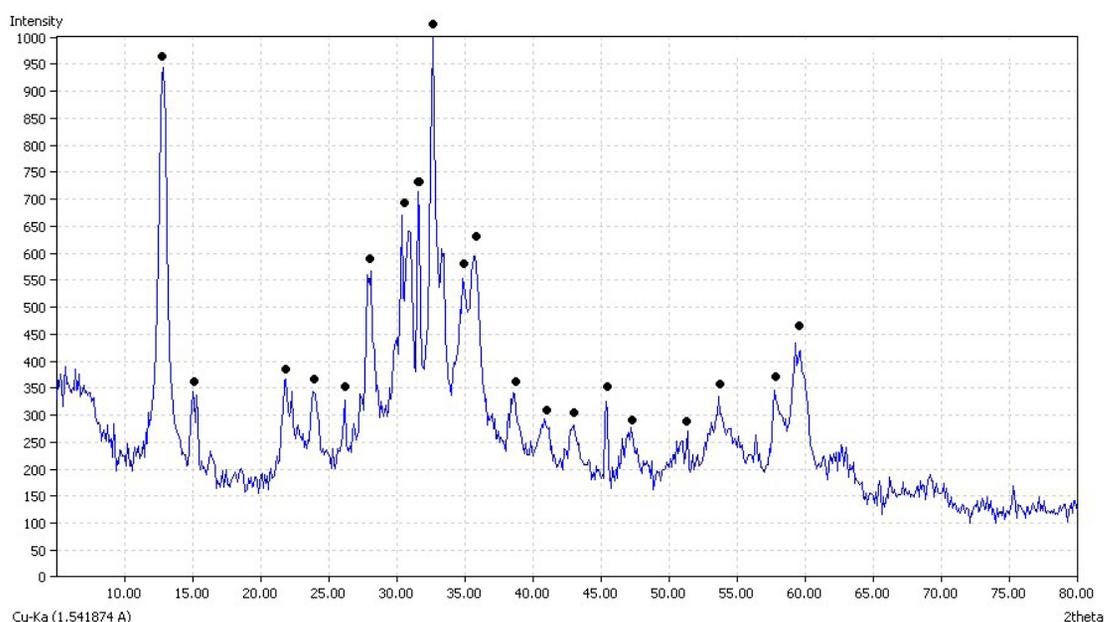


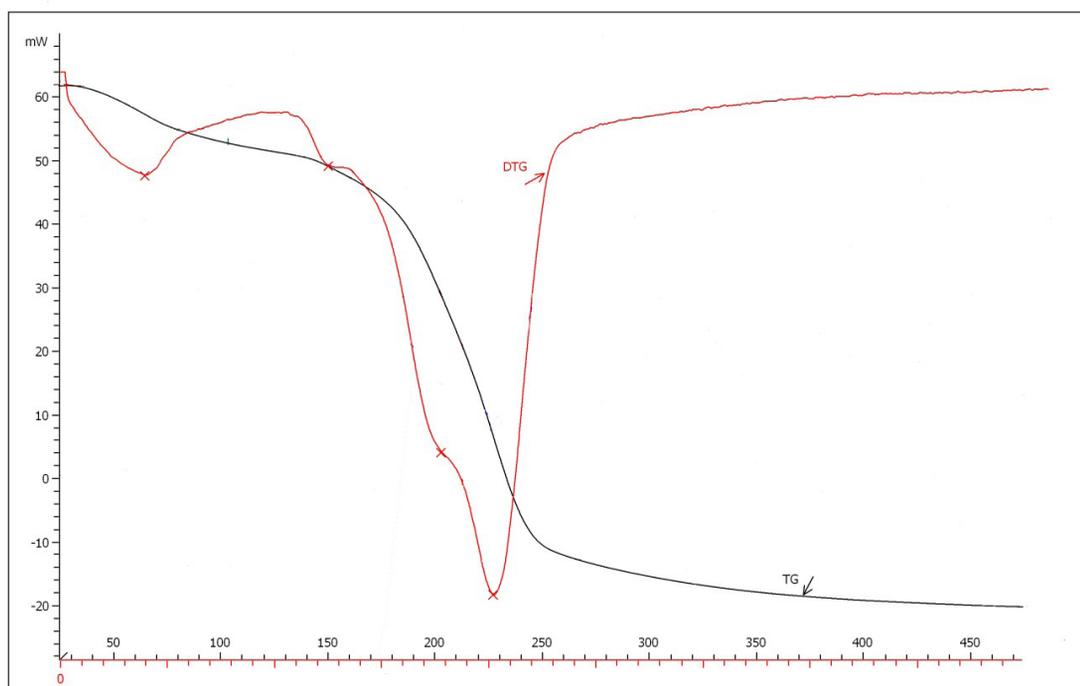
Рисунок 1 – Рентгенограмма осадка, полученного осаждением ионов цинка из отработанного электролита цинкования ОАО «МЗАЛ» раствором карбоната натрия (• – характеристические пики  $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ )

На приведенной термограмме этого осадка (рисунок 2) наблюдается эндотермический минимум при температуре 230 °С, который, по-видимому, связан с разложением основных карбонатов и образованием оксида цинка, что подтверждается данными рентгенофазового анализа (рисунок 3).

Согласно данным электронной микроскопии содержание цинка в осадке составляет 81,15 %, кислорода – 18,85 %. Наличие каких-либо примесей не зафиксировано.

При использовании в качестве осадителя насыщенного раствора фосфата натрия  $\text{Na}_3\text{PO}_4$

Согласно литературным данным [10] вопрос об образовании промежуточных продуктов при дегидратации тетрагидрата ортофосфата цинка и о температурных интервалах их устойчивости не имеет точного ответа. Имеются работы, в которых показано, что обезвоживание тетрагидрата фосфата цинка происходит в две стадии с образованием промежуточного дигидрата. При этом имеются сведения о возможности обезвоживания тетрагидрата в одну или три стадии. Дегидратация одной из модификаций  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  описывается следующим образом:



Lab: METTLER

Рисунок 2 – Результаты дифференциально-термического анализа осадка, полученного осаждением ионов цинка из отработанного электролита цинкования ОАО «МЗАЛ» раствором карбоната натрия

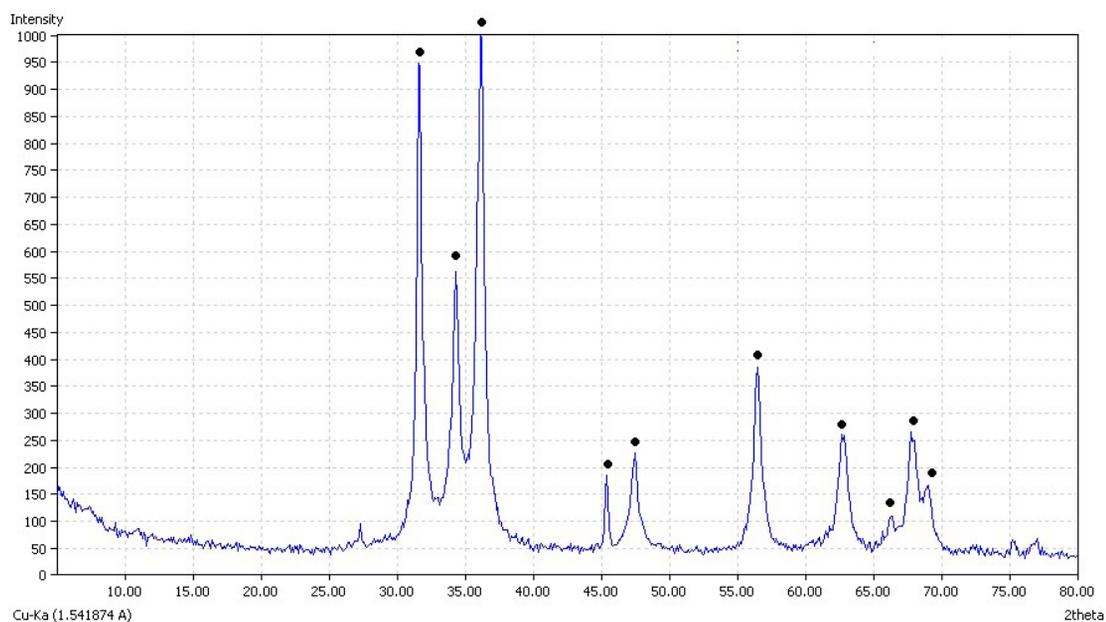
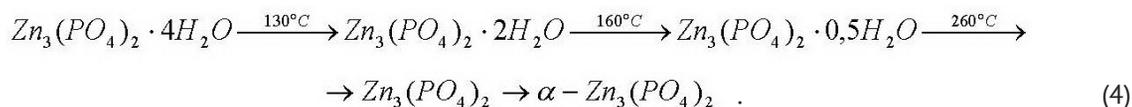
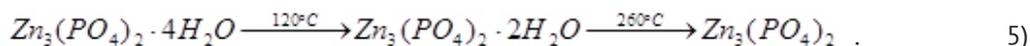


Рисунок 3 – Рентгенограмма осадка, полученного осаждением ионов цинка из отработанного электролита цинкования ОАО «МЗАЛ» раствором карбоната натрия, прокаленного при температуре 230 °С (• – характеристические пики ZnO)



Другая модификация  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  обезвоживается в две стадии, в качестве побочных продуктов выступают дигидрат и безводный фосфат:

81, 110, 156, 197 и 384 °С происходит поэтапная дегидратация тетрагидрата ортофосфата цинка  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и пентагидрата пиро-



В [11] сообщается, что дегидратация  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  при температуре до 400 °С идет с образованием аморфного пирофосфата цинка через стадию образования моногидрата пирофосфата при температуре 65–100 °С. Переход аморфного  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  в кристаллическое состояние происходит в интервале температур 400–500 °С.

На приведенной термограмме (рисунок 4) наблюдается ряд эндотермических эффектов. Можно предположить, что при температурах

фосфата цинка  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  с образованием безводных ортофосфата и пирофосфата цинка ( $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  и  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ). Эндотермические эффекты при 464 и 483 °С могут соответствовать переходу аморфного  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  в кристаллическое состояние. Это подтверждается данными рентгенофазового анализа – на рентгенограмме образцов, прокаленных при температуре 480 °С, присутствуют характеристические пики  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  и  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

Согласно данным электронной микроскопии

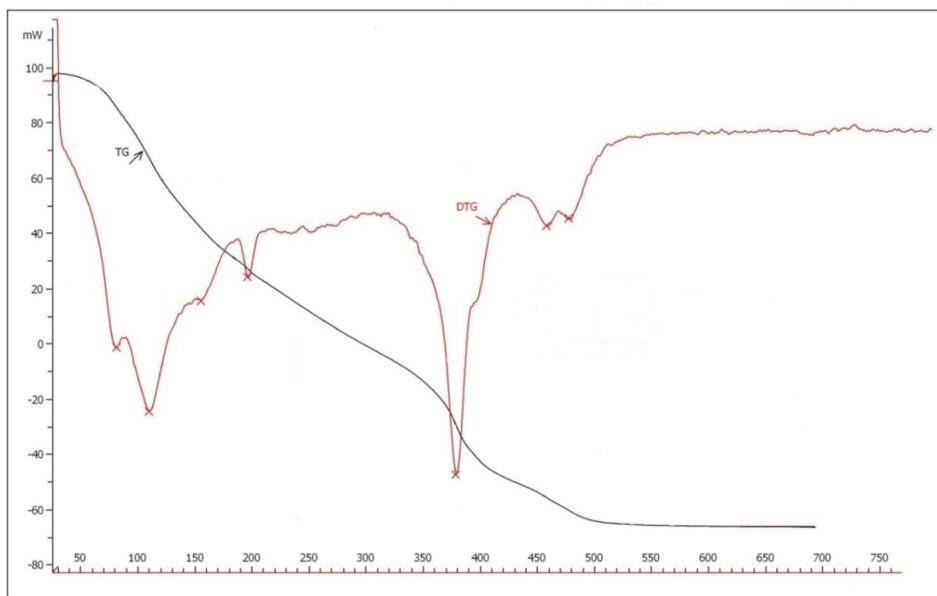


Рисунок 4 – Результаты дифференциально-термического анализа осадка, полученного осаждением ионов цинка из отработанного электролита цинкования ОАО «МЗАЛ» раствором фосфата натрия

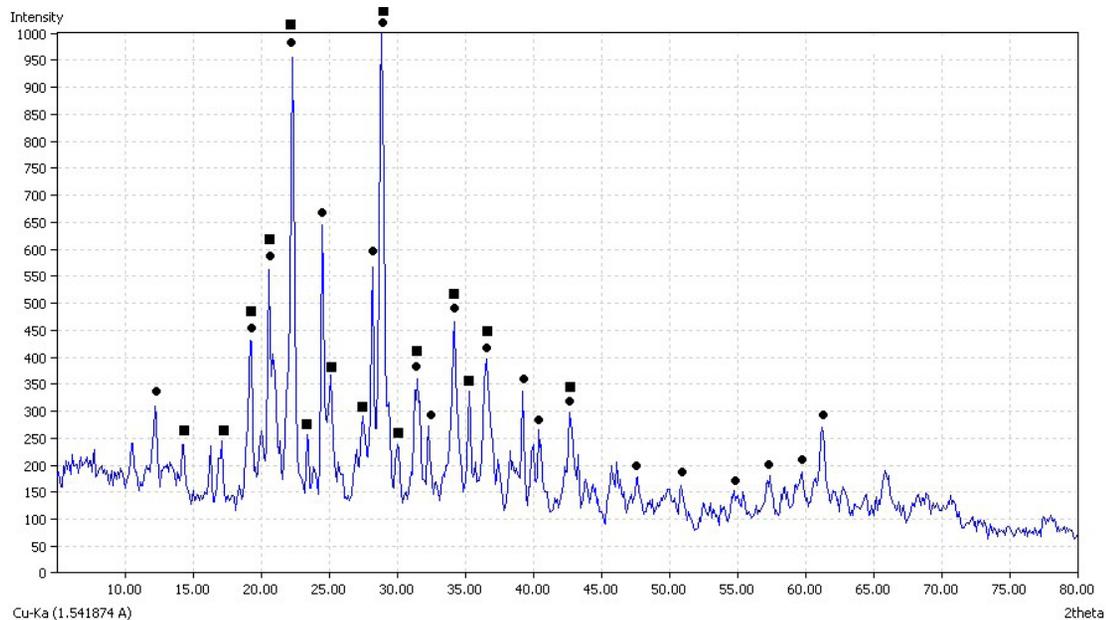
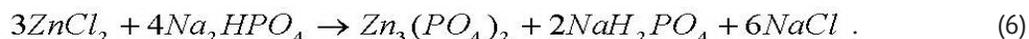


Рисунок 5 – Рентгенограмма осадка, полученного осаждением ионов цинка из отработанного электролита цинкования ОАО «МЗАЛ» раствором фосфата натрия, прокаленного при температуре 480 °С (● – характеристические пики фосфата цинка, ■ – пирофосфата цинка)

содержание цинка в полученном осадке составляет 66,54 мас. %, кислорода – 20,55 мас. %, фосфора – 12,91 мас. %. Наличие примесей не наблюдается.

Процесс осаждения ионов цинка раствором гидрофосфата натрия описывается уравнением:



Однако поскольку осаждение происходит из отработанного электролита цинкования, представляющего собой сложную многокомпонентную систему с высоким содержанием хлорида аммония, наблюдается образование цинк-аммоний фосфата ( $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ ), что подтверждается данными рентгенофазового анализа (рисунок 6). Образование цинк-аммонийфосфата при использовании в качестве осаждающего раствора гидрофосфата натрия обусловлено более высоким значением pH по сравнению с осаждением фосфатом натрия.

Наличие на термограмме полученного осадка эндотермического минимума при температуре 430 °С свидетельствует о разложении цинк-аммоний фосфата, которое сопровождается выде-

лением аммиака и образованием пирофосфата цинка, что подтверждается данными рентгенофазового анализа (рисунок 7).

Согласно данным электронной микроскопии содержание цинка в полученном осадке составляет 43,86 мас. %, кислорода – 34,75 мас. %,

фосфора – 21,39 мас. %. Наличие примесей не наблюдается.

Данные рентгенофазового анализа и электронной микроскопии осадков, полученных осаждением  $\text{Zn}^{2+}$  из отработанных электролитов цинкования других белорусских предприятий, подтверждают образование во всех случаях одинаковых по химическому и фазовому составу осадков, а также их схожее поведение при термообработке (таблица 4).

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что примеси, присутствующие в отработанных электролитах (блескообразователи, смачиватели и др.), не влияют на осаждение ионов цинка, а полученные материалы могут использоваться в качестве пигментов

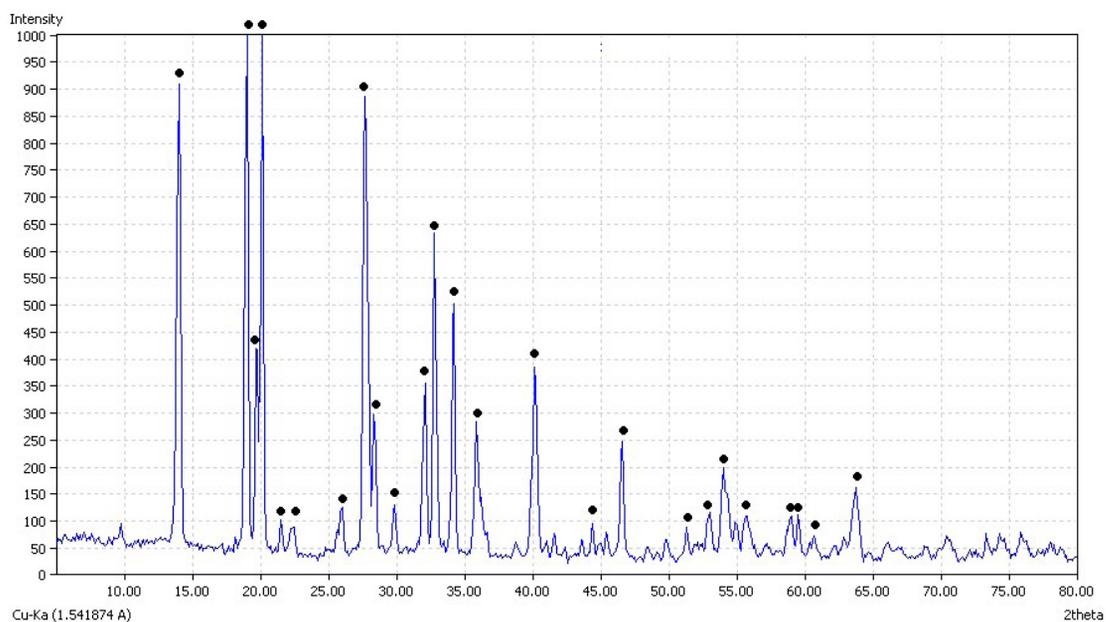


Рисунок 6 – Рентгенограмма осадка, полученного осаждением ионов цинка из отработанного электролита цинкования ОАО «МЗАЛ» раствором гидрофосфата натрия (• – характеристические пики цинк-аммоний фосфата)

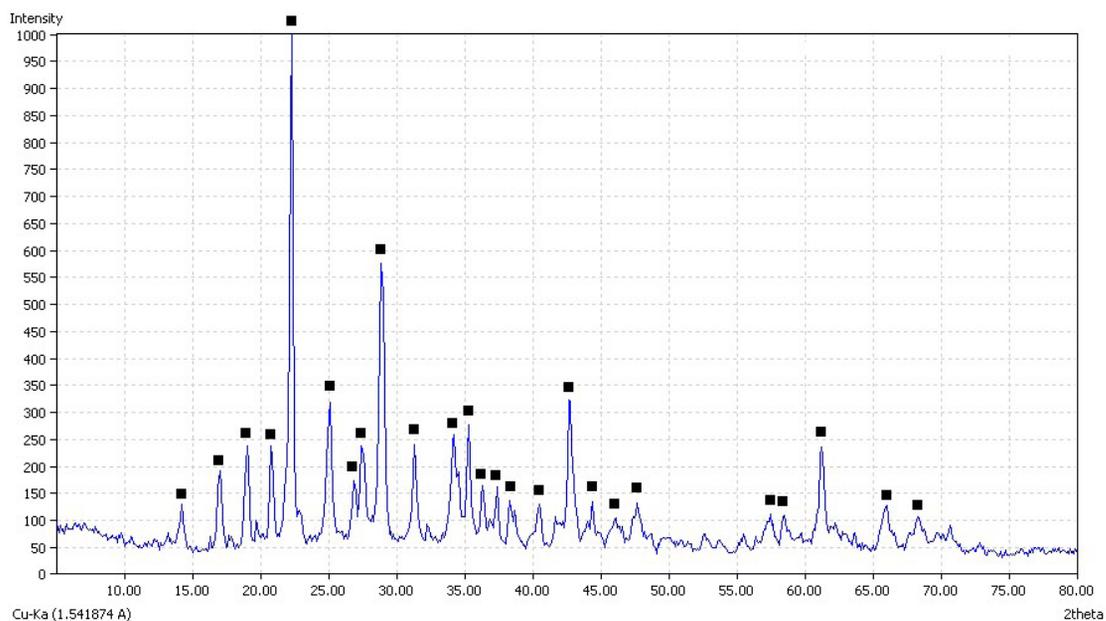


Рисунок 7 – Рентгенограмма осадка, полученного осаждением ионов цинка из отработанного электролита цинкования ОАО «МЗАЛ» раствором гидрофосфата натрия, прокаленного при температуре 430 °C (■ – характеристические пики пирофосфата цинка)

Таблица 4 – Фазовый состав осадков, полученных на основе отработанных электролитов цинкования ОАО «МЗЛ», ОАО «Амкодор» и ОАО «МТЗ» в зависимости от вида осадителя

Вид осадителя	Фазовый состав осадка после высушивания	Температура термообработки, °С	Фазовый состав после термообработки
$Na_2CO_3$	$Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$	230	$ZnO$
$Na_3PO_4$	$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ , $Zn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$	480	$Zn_3(PO_4)_2$ , $Zn_2P_2O_7$
$Na_2HPO_4$	$(NH_4)Zn(PO_4)$	430	$Zn_2P_2O_7$

белого цвета. Исключение составляют ионы железа, в присутствии которых осадок может окрашиваться в бежевый цвет. Проведенные исследования показали, что влияние ионов железа на цвет не ощущается до их концентрации 0,25 г/л.

Для подтверждения возможности использования полученных порошков в качестве пигментов после их измельчения были определены такие свойства, как маслоспособность и укрывистость. Укрывистость составила от 140 до 175 г/м<sup>2</sup>, маслоспособность – от 36 до 45 г/100 г. Оптимальное значение маслоспособности пигментов, применяе-

мых в лакокрасочной промышленности, составляет 30–50 г/100 г пигмента [12]. При высокой маслоспособности пигмента затрудняется его диспергирование в пленкообразующем веществе, при низкой маслоспособности, обусловленной гидрофильностью пигмента, получаемые краски нестойки при хранении и расслаиваются.

Результаты проведенных исследований позволят решить проблему утилизации отработанных растворов электролитов цинкования и расширить сырьевую базу для производства пигментов.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Маркуль, В.Н., Залыгина, О.С. (2014), Экологические вопросы организации гальванического производства, *Экология на предприятии*, 2014, № 8 (38), С. 34-49.
2. Маркуль, В.Н., Залыгина, О.С., Шибек, Л.А., Лихачева, А.В., Романовский, В.И., (2012), Некоторые направления использования отходов гальванического производства, *Труды БГТУ, Химия и технология неорганических веществ*, 2012, № 3, С. 70-75.
3. Пат. 2208067 Российская Федерация, МПКС 25 D 21/18, С 22 В34/32. Способ регенерации хромовых электролитов, В.В. Трибунский, А.В. Николаева, В.А. Никулин, В.Л. Подберезный, В.И. Аксенов. Опубл. 10.07.03.
4. Тураев, Д.Ю. (2006), Опыт применения метода мембранного электролиза в гальваническом производстве на участке цинкования и кадмирования, *Гальванотехника и обработка поверхности*, 2006,

#### REFERENCES

1. Marcul', V.N., Zalygina, O.S. (2014), Environmental issues of the organization of the galvanic production [Jekologicheskie voprosy organizacii gal'vanicheskogo proizvodstva], *Jekologija na predpriyatii – Ecology at the enterprise*, 2014, № 8 (38), pp. 34–49.
2. Marcul', V.N., Zalygina, O.S., Shibeka, L.A., Lihacheva, A.V., Romanovskij, V.I. (2012), Some directions of use of waste of the galvanic production [Nekotorye napravlenija ispol'zovanija othodov gal'vanicheskogo proizvodstva], *Trudy BGTU, Himija i tehnologija neorganicheskikh veshhestv – Works BSTU, Chemistry and technology of inorganic substances*, 2012, № 3, pp. 70-75.
3. Tribunskii, V.V., Nikolaeva, A.V., Nikulin, V.A., Podberезnyi, V.L., Aksenov, V.I. Sposob regeneratsii khromovykh elektrolitov [Method of regeneration of chromic electrolytes]. Pat. Rus. Fed. № 2208067. МПКС 25 D 21/18, С 22 В34/32. Publ. 10.07.03.
4. Turaev, D.Ju. (2006), Experience of application of a

- № 3, С. 28-33.
5. Агафонова, Е.Ю. (2013), Физико-химический состав продуктов осаждения никеля из отработанных никельсодержащих растворов, *Технология-2013, Сборник тезисов докладов международной научно-технической конференции*, Северодонецк, 2013, с. 69.
  6. Пат. 2069240 Российская Федерация, МПКС 25 D 21/18. Способ утилизации кислого отработанного раствора гальванического производства, Н.К. Рослякова, Р.С. Росляков. Опубл. 20.11.1996, 2006.
  7. Горева, Т.В. (2007), *Технология получения свинцового кроны с использованием отходов гальванического производства*, автореф. дис... канд. тех. наук, Москва, 2007, – 140 с.
  8. Дринберг, А.С. (2007), Неорганические пигменты, производство и перспективы, *Лакокрасочные материалы и их применение*, 2007, № 12, С. 20-28.
  9. Беленький, Е.Ф. (1960), *Химия и технология пигментов*, Ленинград, 756 с.
  10. Щегров, Л.Н. (1987), *Фосфаты двухвалентных металлов*, Киев, 212 с.
  11. Горловский, И.А., Козулин, Н.А. (1980), *Оборудование заводов лакокрасочной промышленности*, Ленинград, 200 с.
- method of membrane electrolysing in the galvanic production on a section of galvanizing and cadmium plating [Opyt primeneniya metoda membrannogo jelektroliza v gal'vanicheskom proizvodstve na uchastke cinkovanija i kadmirovaniija], *Gal'vanotehnika i obrabotka poverhnosti – Galvanotechnics and processing of a surface*, 2006, № 3, pp. 28–33.
  5. Agafonova, E.Ju. (2013), Physical and chemical composition of products of sedimentation of nickel from waste nickel-containing solutions [Fiziko-himicheskij sostav produktov osazhdenija nikelja iz otrabotannyh nikel'soderzhashhih rastvorov], *Technology-2013, Collection of theses of reports of the international scientific and technical conference*, Severodonetsk, 2013, p. 69.
  6. Roslyakova, N.K., Roslyakov, R.S., Sposob utilizatsii kislogo otrabotannogo rastvora gal'vanicheskogo proizvodstva [Method of a utilization of sour waste solution of the galvanic production], Pat. Rus. Fed. № 2069240. МПКС 25 D 21/18. Publ. 20.11.1996, 2006.
  7. Goreva, T.V. (2007), *Tehnologija poluchenija svincovogo krona s ispol'zovaniem othodov gal'vanicheskogo proizvodstva: avtoref. dis., kand. teh. nauk* [Technology of receiving lead krone with use of waste of the galvanic production: abstract. diss. ... cand. tech. sci.], Moscow, 2007, 140 p.
  8. Drinberg, A.S. (2007), Inorganic colorants, production and perspectives [Neorganicheskie pigmenty, proizvodstvo i perspektivy], *Lakokrasochnye materialy i ih primenenie – Paints and varnishes and their application*, 2007, № 12, pp. 20–28.
  9. Belen'kij, E.F. (1960), *Himija i tehnologija pigmentov* [Chemistry and technology of colorants], Leningrad, 756 p.
  10. Shhegrov, L.N. (1987), *Fosfaty dvuhvalentnyh metallov* [Phosphates of bivalent metals], Kiev, 212 p.
  11. Gorlovskij, I.A., Kozulin, N.A. (1980), *Oborudovanie zavodov lakokrasochnoj promyshlennosti* [Equipment of plants of paint and varnish industry], Leningrad, 200 p.

Статья поступила в редакцию 02. 11. 2015 г.