

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
"РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА"

На правах рукописи

ТУРАЕВ ДМИТРИЙ ЮРЬЕВИЧ

**РАЗРАБОТКА НАУЧНО ОБОСНОВАННЫХ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ ДЛЯ
РЕГЕНЕРАЦИИ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ
ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССОВ И АНОДА
ИЗ ДИОКСИДА СВИНЦА**

05.17.03 - Технология электрохимических процессов
и защита от коррозии.

Диссертация на соискание ученой степени
доктора технических наук

Москва – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

	стр.
ВВЕДЕНИЕ	13

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР ПРАКТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ МЕМБРАННОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА

1.1. Мембраны, их свойства, получение и применение	23
1.1.1. Методы мембранного разделения	23
1.1.2. Мембраны в процессах разделения веществ методом диффузии	23
1.1.3. Мембраны в процессах обратного осмоса	25
1.1.4. Мембраны в процессах электродиализа и мембранного электролиза	27
1.1.4.1. Производство ионообменных мембран в России	27
1.1.4.2. Состав, структура и принцип работы ионообменных мембран	29
1.1.4.3. Характеристики ионообменных мембран	31
1.1.4.4. Методы измерения электропроводности ионообменных мембран ..	33
1.1.4.5. Химическая стойкость анионообменных мембран и области их применения	34
1.1.4.6. Химическая стойкость катионообменных мембран и области их применения	35
1.1.4.7. Биполярные мембраны и области их применения.....	38
1.1.4.8. Модифицирование мембран.....	38
1.1.4.9. Композитные мембраны.....	40
1.1.4.10. Диафрагмы в процессах мембранного электролиза.....	41
1.1.4.11. Области одновременного использования нескольких катионообменных и/или анионообменных мембран.....	42
1.1.4.12. Возможности электродиализа при получении чистой воды.....	43
1.1.5. Комплексная переработка сложных объектов с использованием	

мембран в сочетании с другими способами переработки	43
1.2. Методы и способы обработки растворов и электролитов, применяемых в производстве печатных плат	44
1.2.1. Регенерация раствора химического меднения	44
1.2.1.1. Растворы химического меднения, область их применения и состав	44
1.2.1.2. Ионный состав раствора химического меднения	45
1.2.1.3. Процессы, происходящие при химическом меднении	45
1.2.1.4. Корректировка раствора химического меднения и возникающие при этом проблемы	47
1.2.1.5. Выход из строя растворов химического меднения	47
1.2.1.6. Рекуперация, утилизация и обезвреживание отработанного раствора химического меднения	48
1.2.1.7. Регенерация раствора химического меднения с помощью мембранного электролиза	49
1.2.2. Регенерация растворов травления меди	49
1.2.2.1. Растворы химического травления меди применяемые в производстве печатных плат	49
1.2.2.2. Процессы, происходящие при травлении меди	50
1.2.2.3. Причины снижения работоспособности травильных растворов	50
1.2.2.4. Корректировка, химическая регенерация и утилизация травильных растворов, обработка промывной воды, содержащей соединения меди	51
1.2.2.5. Электрохимическая регенерация отработанных растворов травления меди, применяемых в производстве печатных плат	52
1.2.3. Решение проблемы выноса токсичных компонентов при электроосаждении сплава олово-свинец в производстве печатных плат	54
1.2.3.1. Состав растворов для осаждения сплава олово-свинец	54
1.2.3.2. Токсичность компонентов борфтористоводородного электролита	

для осаждения сплава олово-свинец	54
1.2.3.3. Извлечение токсичных компонентов при переработке электролита и промывных вод	55
1.3. Методы и способы уменьшения поступления в промывные воды ионов тяжелых металлов и других токсичных соединений при использовании некоторых растворов и электролитов гальванического производства	56
1.3.1. Извлечение кадмия из электролитов кадмирования и промывных вод после операции кадмирования	56
1.3.1.1. Состав наиболее распространенных электролитов кадмирования ...	56
1.3.1.2. Проблемы, возникающие при реагентном методе обработки электролитов и растворов, содержащих соединения кадмия	56
1.3.1.3. Особенности электрохимической обработки отработанных электролитов кадмирования и промывных вод и извлечение ионов кадмия другими методами	57
1.3.2. Регенерация раствора осветления цинковых и кадмиевых покрытий	58
1.3.2.1. Состав раствора осветления цинковых и кадмиевых покрытий	58
1.3.2.2. Причины снижения работоспособности и выход из строя раствора осветления	59
1.3.2.3. Необходимость и методы регенерации отработанного раствора осветления	59
1.3.2.4. Проблемы при использовании электрохимического метода регенерации отработанного раствора осветления	60
1.3.3. Извлечение соединений шестивалентного хрома из растворов и электролитов гальванического производства	62
1.3.3.1. Реагентный метод обезвреживания растворов, содержащих соединения шестивалентного хрома	62
1.3.3.2. Методы дополнительной предварительной обработки (модификации)	

ионообменных мембран	63
1.3.3.3. Ионообменные и сорбционные методы обезвреживания растворов, содержащих соединения шестивалентного хрома	65
1.3.4. Электрохимическая переработка раствора снятия хромовых покрытий	65
1.3.4.1. Состав раствора и причина потери его работоспособности	65
1.3.4.2. Методы рекуперации отработанного раствора снятия хромовых покрытий	66
1.3.4.3. Электрохимическая переработка отработанного раствора снятия хромовых покрытий	66
1.3.5. Регенерация раствора пассивации цинка на основе соединений трехвалентного хрома	67
1.3.5.1. Причины замены соединений шестивалентного хрома на соединения трехвалентного хрома в растворах пассивации цинковых гальванических покрытий	67
1.3.5.2. Составы растворов и условия поддержания их длительной работоспособности	67
1.3.5.3. Сложности, возникающие при регенерации отработанных растворов электрохимическим способом - методом мембранного электролиза	68
1.3.6. Регенерация раствора осветления алюминиевых сплавов на основе азотной и смеси азотной и плавиковой кислоты	68
1.3.6.1. Состав растворов осветления алюминиевых сплавов	68
1.3.6.2. Причины снижения работоспособности и выход из строя раствора осветления алюминиевых сплавов.....	69
1.3.6.3. Необходимость и методы регенерации отработанного раствора осветления алюминиевых сплавов	69
1.3.6.4. Проблемы при использовании электрохимического метода регенерации отработанного раствора осветления алюминиевых сплавов ...	71
1.3.7. Извлечение катионов аммония из водных растворов	73

1.3.7.1. Необходимость извлечения катионов аммония из промывных вод и отработанных рабочих растворов	73
--	----

1.4. Применение мембранного электролиза в функциональной гальванотехнике 75

1.4.1. Проблема стабилизации процесса электроосаждения хрома из электролитов на основе соединений трехвалентного хрома	75
--	----

1.5. Некоторые альтернативные способы очистки ряда растворов и электролитов гальванического производства 76

1.5.1. Очистка стандартного электролита хромирования	76
--	----

1.5.2. Другие методы очистки некоторых растворов	77
--	----

1.6. Выводы по литературному обзору	78
---	----

ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Оборудование и материалы, используемые в работе	79
--	----

2.2. Расчет выхода по току, расхода электроэнергии и степени извлечения вещества	80
--	----

2.3. Расчет числа переноса	81
----------------------------------	----

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ РАСТВОРОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА МЕТОДОМ МЕМБРАННОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА

ГЛАВА 3. МЕМБРАННЫЙ ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСТВОРОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

3.1. Регенерация раствора химического меднения 82

3.1.1. Исследование процесса анодного растворения меди в модельных щелочных тартратных растворах	83
--	----

3.1.2. Исследование переноса формиат- и тартрат-ионов через анионообменную мембрану в модельных растворах	90
---	----

3.1.3. Исследование возможности повышения концентрации	
--	--

ионов меди в модельных щелочных тартратных растворах путем ее анодного растворения при разделении катодного и анодного пространств с помощью анионообменной мембраны	92
3.1.4. Принцип действия установки для электрохимической регенерации отработанного раствора химического меднения	94
3.2. Регенерация растворов травления меди, применяемых в производстве печатных плат	97
3.2.1. Регенерация растворов травления меди на основе пероксида водорода	97
3.2.2. Регенерация растворов травления меди на основе персульфата аммония	100
3.2.3. Регенерация растворов травления меди на основе персульфата калия	108
3.2.4. Регенерация кислого раствора травления меди на основе двухлористой меди и соляной кислоты	112
3.2.4.1. Изучение равновесных катодных и анодных реакций, протекающих при электрохимической переработке медно-хлоридного травильного раствора	112
3.2.4.2. Исследование процесса электроосаждения меди из травильного раствора	117
3.2.4.3. Поляризационные измерения	120
3.2.4.4. Схема установки для регенерации отработанного раствора в промышленности	123
3.2.5. Регенерация кислого раствора травления меди на основе двухлористой меди, соляной кислоты и хлористого аммония	125
3.2.5.1. Условия регенерации раствора травления меди	126
3.2.5.2. Расчет выхода по току меди и расхода электроэнергии	127
3.2.5.3. Регенерация травильного раствора в двухкамерной ячейке, где католит - раствор травления меди, а анолит - 1,0 н. раствор	

серной кислоты	128
3.2.5.4. Исследование процесса извлечения меди из промывной воды ванны улавливания после операции травления меди в рабочей ванне	134
3.2.6. Регенерация аммиачных растворов травления меди цементационно-электролизным методом	139
3.3. Извлечение олова, свинца и борфтористоводородной кислоты из ванны улавливания после операции нанесения сплава олово-свинец из борфтористоводородного электролита	143
3.3.1. Извлечение олова и свинца методом электролиза без разделения катодного и анодного пространств	143
3.3.2. Извлечение олова и свинца методом электролиза с разделением катодного и анодного пространств с помощью анионообменной мембраны	146
3.3.3. Выбор материала для нерастворимого анода и исследование его устойчивости	149

ГЛАВА 4. ПРИМЕНЕНИЕ МЕМБРАННОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА В ГАЛЬВАНИЧЕСКОМ ПРОИЗВОДСТВЕ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ПРОМЫВНЫХ ВОД

4.1. Хлористо-аммонийный электролит кадмирования	151
4.1.1. Извлечение ионов кадмия из отработанных электролитов кадмирования на основе хлорида аммония	151
4.1.2. Извлечение ионов кадмия из промывной воды ванны улавливания после операция кадмирования в хлористо-аммонийном электролите кадмирования	156
4.2. Сернокислый электролит кадмирования	159
4.2.1. Извлечение ионов кадмия из отработанных сернокислых электролитов и из соответствующей промывной воды	160

4.2.2. Оценка эффективности удаления ионов кадмия из ванны улавливания после сульфатно-аммонийного электролита кадмирования и из хроматного раствора пассивации кадмиевых покрытий	164
4.3. Извлечение катионов аммония из сернокислых растворов ..	168
4.3.1. Необходимость извлечения катионов аммония из промывных вод и отработанных рабочих растворов	168
4.4. Раствор пассивации цинка на основе соединений	
трехвалентного хрома	171
4.4.1. Регенерация растворов пассивации цинка на основе соединений трехвалентного хрома	171
4.5. Исследование процесса извлечения катионов бериллия	
методов мембранного электролиза	182
4.5.1. Извлечение катионов бериллия из модельных и производственных растворов	182
4.6. Метод регенерации стандартного электролита	
хромирования	192
4.6.1. Щавелевокислый метод очистки электролита хромирования от катионов двухвалентной меди.....	193
4.6.2. Йодатный метод удаления катионов трехвалентного железа из стандартного электролита хромирования	198
4.6.2.1. Регенерация йодноватой кислоты из йодата трехвалентного железа методом мембранного электролиза	204

**ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ
НЕРАСТВОРИМОГО АНОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ
ТИТАНА И ДИОКСИДА СВИНЦА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НЕКОТОРЫХ РАСТВОРОВ
ЭЛЕКТРОЛИТОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА**

5.1. Электрохимическая стойкость нерастворимых анодов из платинированного титана или ниобия при их использовании для обработки растворов гальванического производства..... 211

5.2. Регенерация раствора осветления цинковых и кадмиевых покрытий 215

5.2.1. Выбор материала анода и его конструкция 216

5.2.2. Извлечение цинка и кадмия из раствора осветления методом мембранного электролиза 222

5.2.3. Расчет затрат на процесс регенерации 229

5.2.4. Исследование электрохимической стойкости нерастворимого анода в свежем растворе осветления на основе азотной, серной и хромовой кислоты232

5.3. Исследование электрохимической стойкости нерастворимого анода в свежем растворе осветления на основе азотной, серной и хромовой кислоты с добавлением фторида натрия234

5.4. Исследование возможности применения нерастворимого анодного материала на основе титана и диоксида свинца для работы в свежем растворе осветления алюминиевых сплавов, содержащем смесь азотной и плавиковой кислоты 236

5.4.1. Исследование электрохимической стойкости нового нерастворимого анодного материала в свежем растворе осветления алюминиевых литейных сплавов..... 236

5.5. Исследование возможности применения нерастворимого анодного материала на основе титана и диоксида свинца для обезвреживания цианид-содержащих растворов	240
5.5.1. Удаление цианид-ионов и цинка из промывной воды ванны улавливания после операции цинкования в цианистом электролите при использовании нового нерастворимого анодного материала	243
5.6. Исследование возможности применения нерастворимого анодного материала на основе титана и диоксида свинца для обезвреживания растворов, содержащих сильные восстановители	252
5.6.1. Извлечение катионов никеля из электролита химического никелирования безмембранным электролизом с помощью нового нерастворимого анодного материала	253
5.7. Исследование электрохимической стойкости PbO₂/Ti анода в серноокислом растворе, содержащем коррозионно-активные хлорид-ионы	257
5.7.1. Извлечение катионов никеля из промывной воды ванны улавливания после ванны серноокислого никелирования безмембранным электролизом с помощью нового нерастворимого анодного материала ...	259
5.7.1.1. Исследование электрохимической стойкости нерастворимого анода из платинированного титана и ниобия в процессе их работы в растворе ванны улавливания для ванны серноокислого никелирования	260
5.7.1.2. Удаление ионов никеля из ванны улавливания для ванны серноокислого никелирования безмембранным электролизом с использованием нерастворимого анода из титана с рабочим слоем из армированного диоксида свинца	263
5.8. Извлечение катионов тяжелых металлов методом мембранного электролиза из азотнокислого раствора, предназначенного для травления меди, осветления алюминиевых сплавов и удаления покрытия Sn-Bi с алюминиевых сплавов и способ определения	

электрохимической стойкости Ti как основы анода PbO ₂ /Ti в данном растворе в производственных условиях.....	267
---	-----

ГЛАВА 6. ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРАКТИЧЕСКОГО (ПРИКЛАДНОГО) МЕМБРАННОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА

6.1. Основные положения и приемы по проведению процессов регенерации, рекуперации и утилизации растворов и электролитов гальванического производства методом мембранного электролиза.....	270
---	-----

ЗАКЛЮЧЕНИЕ	283
-------------------------	-----

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	286
--------------------------------	-----

ПРИЛОЖЕНИЕ	316
-------------------------	-----

Пр1. Дополнительные материалы к главе 3	316
---	-----

Пр2. Дополнительные материалы к главе 6	321
---	-----

Пр.3. Очистка промывной воды в ванне улавливания после ванны хромирования и пассивации цинка и кадмия от соединений Cr(VI) гидразином	334
---	-----

Пр4. Акты внедрения разработанных технологий в производство	336
---	-----

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Гальваническое производство служит источником загрязнения окружающей среды техногенными отходами - обработанными электролитами и промывными водами, содержащими токсичные катионы тяжелых металлов (меди, никеля, свинца, кадмия, хрома) и токсичные анионы (хромата, цианида). Предложенные в работе технологические решения на основе мембранного электролиза предназначены для регенерации рабочих растворов и очистки промывных вод гальванического производства, содержащих токсичные ионы меди, олова, свинца, цинка, трехвалентного хрома, никеля, и особо токсичные ионы кадмия, шестивалентного хрома, цианид-ионы с возвратом ценных компонентов в производство.

Обобщение и систематизация результатов технологических решений по регенерации и очистки технологических растворов и промывных вод методом мембранного электролиза позволяют разработать технологию практически для любого раствора гальванического производства.

Для удаления ионов тяжелых металлов и анионов методом мембранного электролиза из растворов, содержащих химически агрессивные компоненты (раствор азотной кислоты или ее смесь с плавиковой кислотой), а также для очистки безмембранным электролизом промывной воды после операции цинкования из цианистого электролита и никелирования из сернокислого электролита, содержащей, соответственно, особо токсичные цианид-ионы и коррозионно-активные хлорид-ионы, разработан нерастворимый анод из диоксида свинца, так как в этих растворах нерастворимые аноды из Pt/Ti или Pt/Nb, известные своей электрохимической стойкостью, а также графит разрушаются.

Разработана технология изготовления нерастворимого анода из диоксида свинца, позволяющая получать прочные покрытия из диоксида свинца толщиной 25 мм и более на подложке из титана и нерастворимые аноды из

монолитного диоксида свинца, и исследована электрохимическая стойкость полученных образцов нерастворимых анодов в различных растворах.

Цель и задачи работы.

Цель диссертационной работы - разработать научно обоснованные технологические решения в виде совокупности необходимых условий и требований к протеканию целевых электродных и электромембранных процессов и повышению их эффективности, а также к блокированию конкурирующих и нежелательных процессов с учетом ионообменных свойств используемых мембран и состава обрабатываемого и вспомогательного растворов для регенерации растворов гальванического производства на основе электромембранных процессов и нерастворимого анода из диоксида свинца, изготовленного по разработанной технологии.

Для достижения указанной цели диссертационной работы необходимо было решить следующие задачи:

1. Разработать технологические решения для регенерации технологических растворов, содержащих ионы меди, кадмия, хрома (III, VI), свинца, олова, персульфат-ионы, пероксид водорода, и очистки промывных вод в ваннах улавливания, содержащих ионы меди, кадмия, хрома, никеля, свинца, олова, цианид-, фторид- и борфторид-ионы методом мембранного и безмембранного электролиза.

2. Разработать нерастворимый анодный материал на основе диоксида свинца для работы непосредственно в ряде растворов, в которых наиболее электрохимически стойкие нерастворимые анодные материалы Pt/Ti или Pt/Nb быстро разрушаются или их срок службы резко сокращается.

3. Провести производственные испытания и внедрение разработанных нерастворимых анодов из диоксида свинца в некоторых технологических растворах или промывной воде, содержащих химически агрессивные, коррозионно-активные, комплексообразующие вещества, выводящие из строя нерастворимый анод Pt/Ti или Pt/Nb с толщиной платинового

покрытия 2,5 мкм. По результатам производственных испытаний разработанного нерастворимого анода из диоксида свинца совершенствовать его конструкцию и технологию изготовления.

В качестве предметов исследования выбраны растворы и электролиты, используемые в гальваническом производстве, в том числе и в производстве печатных плат: раствор химического осаждения меди на основе сегнетовой соли, растворы травления меди на основе персульфатов калия и аммония, пероксида водорода, хлорида двухвалентной меди и соляной кислоты, борфтористоводородный электролит для осаждения сплава олово-свинец, хлористо-аммонийный электролит кадмирования, электролит цианистого цинкования, ацетатный раствор химического никелирования, раствор осветления цинковых и кадмиевых покрытий на основе хромового ангидрида, серной и азотной кислоты, раствор осветления изделий из алюминиевых литейных сплавов на основе азотной и плавиковой кислоты, промывная вода после раствора травления меди на основе хлорида двухвалентной меди и соляной кислоты, борфтористоводородного электролита для осаждения сплава олово-свинец, хлоридно-аммонийного электролита кадмирования, электролита цианистого цинкования, а также модельные растворы на основе: хромового ангидрида, азотной кислоты, раствор пассивации цинка на основе соединений трехвалентного хрома, нерастворимый анод из платинированного титана и ниобия, нерастворимый анодный материал с подложкой из титана и рабочим покрытием из диоксида свинца.

Научная новизна.

1. Впервые предложены научно обоснованные технологические решения для повышения эффективности процесса регенерации мембранным электролизом растворов гальванического производства, основанные на анализе и подборе необходимых научно-обоснованных условий и требований протекания целевых электродных и электромембранных процессов, а также блокирования конкурирующих и нежелательных процессов с учетом ионо-

обменных свойств используемых мембран и составов обрабатываемого и вспомогательного растворов.

2. Впервые изучен многостадийный механизм электромембранной регенерации тартратного раствора химического меднения и показано, что: а) селективность удаления формиат-ионов по отношению к тартрат-ионам увеличивается с увеличением $C \text{ H}_2\text{SO}_4$ в анолите, б) увеличение C ионов, содержащих Cu(II) , в тартратном растворе проводится при блокировании выделения меди на катоде, при $C \text{ OH}^- > 0,4 \text{ н}$ и при $E_{\text{ан. Cu}} = 0,05 \div 0,15 \text{ В (н.в.э.)}$ для предотвращения окисления тартрат ионов.

3. Впервые показано, что трехкамерный мембранный электролизер эффективен для регенерации кислых растворов травления меди, не содержащих в качестве окислителя Cu^{2+} , в противном случае – эффективен двухкамерный электролизер. Определены условия для беспрепятственной миграции Cu^{2+} через катионообменную мембрану в католит: $\text{pH} < 3$ или наличие в нем комплексообразователей.

4. Впервые показано, что с помощью мембранного электролиза в условиях низких значений $i_{\text{кат}} = 50 \text{ А/м}^2$ возможна более глубокая очистка (до $0,1 \text{ г/л}$) промывной воды ванны улавливания от ионов Sn(II) в присутствии BF_4^- , за счет предотвращения окисления Sn(II) в Sn(IV) , восстановление которых на катоде при низких $i_{\text{кат}}$ до Sn затруднено.

5. Впервые показана симбатность процессов удаления Cd^{2+} из хлоридного и сульфатного электролита кадмирования мембранным электролизом. Определено, что для сульфатного электролита при удалении анионной составляющей эффективен двухкамерный мембранный электролизер, а для хлоридного - трехкамерный с катионообменной мембраной, затрудняющей миграцию Cl^- к нерастворимому аноду для предотвращения выделения токсичного хлора.

6. Впервые исследован процесс удаления Zn^{2+} из раствора пассивации цинка на основе соединений Cr(III) при его регенерации мембранным элект-

тролизом. Предложено теоретическое обоснование низкого значения числа переноса ионов Cr(III) и мер его дальнейшего снижения.

7. Впервые обнаружен селективный эффект HIO_3 в отношении Fe^{3+} и подобраны условия его осаждения непосредственно из электролита стандартного хромирования. Исследовано влияние концентрации HIO_3 в анолите на число переноса йодат ионов при регенерации HIO_3 из $\text{Fe}(\text{IO})_3$ мембранным электролизом.

8. Впервые предложен новый подход получения нерастворимого анодного материала с рабочим слоем из армированного PbO_2 на титановой подложке, не являющейся токоподводом при его эксплуатации. Показана значительно более высокая электрохимическая стойкость разработанного анода по сравнению с платинированными нерастворимыми анодами в рабочих растворах, содержащих CN^- , Cl^- , $\text{P}^{+1}+\text{P}^{+3}$, в хромовокислых азотнокислых растворах с F^- , HNO_3+HF .

Практическая значимость результатов работы.

1) На основе результатов проведенных исследований по обработке растворов гальванического производства методом мембранного и без мембранного электролиза, были разработаны:

а) способы регенерации растворов: химического осаждения меди на основе сегнетовой соли, травления меди на основе $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, CuCl_2 и HCl , пероксида водорода и серной кислоты, осветления цинка и кадмия на основе хромового ангидрида, азотной и серной кислоты, пассивации цинка на основе соединений трехвалентного хрома,

б) способы удаления из ванн улавливания токсичных веществ: катионов тяжелых металлов - меди, кадмия, никеля, свинца, олова, а также цианид- и борфторид-анионов.

2) Разработанный нерастворимый анод PbO_2/Ti позволяет вести электролиз непосредственно в растворе, содержащем смесь азотной (600 г/л) и плавиковой (100 г/л) кислоты. В связи с этим его можно использовать для

очистки соответствующей промывной воды, содержащей смесь нитрат- и фторид-ионов. Высокая электрохимическая стойкость нерастворимого анода PbO_2/Ti в свежем растворе осветления цинка и кадмия (содержит HNO_3 60 г/л) позволила исследовать процесс регенерации отработанного раствора осветления цинка и кадмия. Высокая электрохимическая стойкость нерастворимого анода PbO_2/Ti позволила его использовать для удаления токсичных анионов и ионов тяжелых металлов из отработанного ацетатного раствора химического никелирования, а также из разбавленного электролита цианистого цинкования и его промывной воды, промывной воды в ванне улавливания после сернокислого никелирования в производственных условиях. В перечисленных выше растворах аноды из Pt/Ti и Pt/Nb ($h_{Pt}=2,5$ мкм) быстро разрушаются, делая электролиз невозможным, или имеют срок службы около 6 месяцев.

3) Получены образцы нерастворимых анодов PbO_2/Ti с рабочим слоем из армированного PbO_2 для производственных целей, рассчитанные на ток 25 А, массой до 12-16 кг, с толщиной армированного слоя диоксида свинца 20-25 мм, с рабочей площадью поверхности 2-3 $дм^2$. По технологии возможно изготовление нерастворимых анодов PbO_2/Nb и PbO_2/C и получение монолитных анодов из армированного PbO_2 без подложки.

4) Показано, что удаление ионов железа из стандартного электролита хромирования реагентно-мембранным способом с помощью йодноватой кислоты обеспечивает большую степень очистки, происходит с более высокой скоростью, требует меньшего расхода электроэнергии на электролиз и времени по сравнению с мембранным электролизом.

5) Получены результаты многолетней работы в производственных условиях разработанного нерастворимого анода PbO_2/Ti в процессе очистки безмембранным электролизом промывной воды в ванне улавливания после ванны цианистого цинкования и сернокислого никелирования, подтверждающие его высокую электрохимическую стойкость.

б) Технологические решения по обработке некоторых производственных растворов и промывной воды в ваннах улавливания мембранным и безмембранным электролизом, в том числе и с помощью нерастворимого анода из диоксида свинца, защищены патентами РФ, внедрены в производство и получены соответствующие акты внедрения. Нерастворимый анод из диоксида свинца и способ его получения защищен патентом РФ.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Технология регенерации раствора химического осаждения меди, заключающаяся в его последовательной обработке в трех мембранных электролизерах и позволяющая получить раствор химического осаждения меди не содержащий SO_4^{2-} , снижающих пластичность медных осадков.

2. Технология регенерации кислых растворов травления или осветления методом мембранного электролиза, которая основана на удалении катионов стравленного металла и синтезе окислителя, входящего в состав исходного раствора. Возможности двух- и трехкамерных мембранных электролизеров при регенерации раствора травления меди на основе H_2O_2 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, CuCl_2 , хромовокислого раствора осветления цинковых и кадмиевых покрытий.

3. Электромембранная технология регенерации растворов, непосредственный контакт которых с катодом и с анодом исключен. Роль катионообменных мембран при регенерации раствора пассивации цинка на основе соединений Cr(III) в трехкамерном мембранном электролизере.

4. Технология очистки промывной воды от катионов меди, олова, свинца, кадмия, цинка, никеля, борфторид и цианид-анионов методом мембранного и безмембранного электролиза. Использование ионообменных мембран и электролиза для очистки промывной воды от токсичных ионов тяжелых металлов и токсичных анионов.

5. Технология снижения концентрации катионов железа в стандартном электролите хромирования йодатным реагентно-мембранным методом.

6. Технология изготовления и структурные особенности PbO_2/Ti анода. Получение большой толщины покрытия из диоксида свинца на титане за счет армирования диоксида свинца и предотвращение протекания электрического тока по титановой подложке за счет осуществления электрического контакта за внешний слой из диоксида свинца через металлическую фольгу из никеля, а также наружная изоляция полученного электрического контакта химически стойкими неэлектропроводными материалами от контактирующих с электродом растворов для получения высокой электрохимической стойкости нерастворимого анода.

7. Результаты работы PbO_2/Ti анода в растворе осветления цинка и кадмия (содержит HNO_3 50-70 г/л), в модельном растворе осветления (содержит HNO_3 50-70 г/л + NaF 22,1 г/л), в растворе осветления литейных алюминиевых сплавов (состав, г/л: HNO_3 600 + HF 100), в отработанном ацетатном растворе химического никелирования, в разбавленном электролите цианистого цинкования, в промывной воде ванны улавливания после ванны цианистого цинкования и ванны сернокислого никелирования, подтверждающие его высокую электрохимическую стойкость.

8. На основе проведенных исследований по регенерации растворов гальванического производства методом мембранного и безмембранного электролиза сформулированы принципы проведения процессов регенерации и утилизации растворов и электролитов гальванического производства методом мембранного и безмембранного электролиза, с помощью которых можно осуществить обработку практически любого раствора известного состава гальванического производства методом мембранного и безмембранного электролиза.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы были представлены на семинарах и конференциях: 1) Всероссийской научно-практической конференции и выставке "Гальванотехника, обработка поверхности и экология в 21 веке" (Москва, 2003 г); 2) научно-практической конферен-

ции и выставке ”Защита металлов от коррозии металлическими и неметаллическими покрытиями” (Москва, 2004 г); 3) 4, 7, 10 и 12-ой международной конференции “Покрyтия и обработка поверхности” (Москва 2007, 2010, 2013 и 2015 гг.); 4) научно-практической конференции ”Успехи в химии и химической технологии” Москва 2007 и 2009 гг.; 5) научно-практической конференции “Теория и практика современных электрохимических производств”, Санкт-Петербург 2010 г., б) научно-практической конференции ”Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии” (Плес, 2014, 2017 гг.).

Реализация в производстве. Работы по регенерации технологических растворов и электролитов методом мембранного электролиза, исследованию электрохимической стойкости нерастворимого анода с подложкой из титана и рабочим слоем из диоксида свинца при извлечении ионов тяжелых металлов и обезвреживании ванн улавливания гальванического производства проводились на предприятиях г. Москвы: а) во Всероссийском научно-исследовательском институте радиотехники (ВНИИРТ) и б) в Конструкторском бюро общего машиностроения (КБом) им. Бармина.

На внедренные в производство технологии получены соответствующие акты внедрения: 1) трехлетних производственных испытаний электрохимической и химической стойкости нерастворимого анодного материала с подложкой из титана и рабочим слоем из диоксида свинца в промывной воде ванны улавливания для ванны цианистого цинкования (2016 г), 2) технологии электрохимической очистки раствора азотной кислоты от катионов тяжелых металлов методом мембранного электролиза при использовании нерастворимого анодного материала с подложкой из титана и рабочим слоем из диоксида свинца (2014 г), 3) технологии очистки промывной воды ванны непроточной промывки (ванны улавливания) для ванны цианистого цинкования от цианид-ионов и соединений цинка с помощью нерастворимого анодного материала с подложкой из титана и рабочим слоем из диоксида свинца

(2013 г), 4) технологии и оборудования для очистки промывной воды ванны непроточной промывки (ванны улавливания) от соединений шестивалентного хрома и катионов цинка и кадмия методом мембранного электролиза на участке цинкования, кадмирования и хромирования (2005 г).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 82 работ, в том числе 26 статей в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК для защиты докторской диссертации, из которых 4 публикации входят в международные научные базы данных Scopus и Web of Science, получено 7 патентов Российской Федерации на изобретение, опубликовано 49 тезисов докладов на научных Всероссийских и международных конференциях в сборниках трудов.

Личный вклад автора. Работа выполнена автором лично. Вклад автора в работах, выполненных в соавторстве, состоял в формировании направления исследований, поиске решений, проведении экспериментов, подготовке работ к публикациям.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 340 страницах, и состоит из оглавления, введения (10 с.), обзора литературы (56 с.), методической части, 4 экспериментально-исследовательских глав (200 с.), заключения (3 с.) и списка литературы из 248 наименований (30 с.), а также содержит 87 рисунков, 35 таблиц и 1 приложение (25 с.).

Работа выполнена при финансовой поддержке АО "ВНИИРТ", договора:

1) 8.3-02-12/13, 2) 8.3-01-13, 3) 8.3-02-13/14, 4) 8.3-01-15/16, 5) 8.3-02-15/16, 6) 8.3-03-15/16-1, 7) 8.3-04-15/16, 8) 26.40-Д-1-297/2018

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

ПРАКТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ МЕМБРАННОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА

1.1. Мембраны, их свойства, получение и применение

1.1.1. Методы мембранного разделения

Мембраны являются необходимым основным элементом установок, которые предназначены для разделения веществ. В большинстве случаев это электродиализные, обратноосмотические и диффузионные установки. Движущей силой протекания процесса разделения в первом случае является электрическое поле (разность потенциалов), во втором – механическое давление (перепад давлений), в третьем – разность концентраций. Разновидностью электродиализа является мембранный электролиз.

1.1.2. Мембраны в процессах разделения веществ методом диффузии

Разделение веществ методом диффузии основано на различной скорости прохождения веществ через пористую мембрану из питающего в принимающий раствор. Предварительное заполнение пор пористой диафрагмы (мембраны) специально подобранными веществами-переносчиками, которые, как правило, не смешиваются ни с питающим, ни с принимающим раствором, может существенно влиять на скорость прохождения веществ через мембрану. В [1] исследован перенос ионов $\text{Cu}(2+)$ через пористую мембрану, поры которой заполнены производным оксима типа МОС-55-ТД, растворенного в органическом растворителе "Iberfluid", в зависимости от скорости перемешивания, величины рН и исходной концентрации $\text{Cu}(\text{II})$. В [2] исследована экстракция ионов Cu^{2+} из эквимолярного раствора этилендиаминтетрауксусной кислоты через микропористые полые волокна в керосиновую фазу, содержащую Aliquat 336 (четвертичный амин), из которой $\text{Cu}(\text{II})$ затем извлекалось в водную фазу, содержащую HCl . В [3] исследован перенос ионов меди из 0.5 М раствора роданистого натрия сквозь жидкую мембрану из $1,8 \cdot 10^{-4}$ М Janus Green в хлороформе в 0,15 М водный раствор гистидина; за

180 мин. перенесено 97% всех ионов меди. В [4] сообщается, что аналогичным методом извлекали ионы цинка из промывной воды с концентрацией цинка 700 мг/л и серной кислоты 8–20 г/л, при этом концентрация цинка в очищенной сточной воде стала менее 10 мг/л. В [5] приведены данные по экстракции золота (I) из цианидной щелочной среды с использованием микропористых гидрофобных полипропиленовых полых волокон, пропитанных 12% LIX79 в *n*-гептане. Показана возможность отделения и концентрирования Au (I) до 400 мг/л в присутствии цианидов Fe (II), Cu (I), Ag (I) и Zn (II) (NaCN до 1000 мг/л). Селективное удаление $Au(CN)_2^-$ с использованием жидких мембран, содержащих смесь аминов и фосфорорганических соединений описано в [6] и [7]. Транспорт Fe(III) через иммобилизированные жидкие мембраны с подвижным носителем CYANEX 923 рассмотрен в [8]. Отмечено, что такие мембраны позволяют выделять Fe(III) из растворов в 2M HCl, содержащих Cr(VI). В [9] изучено извлечение ионов Cd(II) из растворов HCl+H₃PO₄ в H₂O с использованием жидкой мембраны, импрегнированной Cyanex 923, разбавитель – ксилол. Несмотря на высокую степень извлечения Cd (86%) требуется регенерация мембраны. Жидкую мембрану на основе Cyanex 921 предложено использовать для количественного отделения соединений Cr(VI) от ионов Cr(III), Mn(VII), Fe(III), Cu(II) и Zn(II) из NaCl и HCl растворов [10]. Для экстракционного разделения Cr(3+) и Cr(6+) и селективного выделения Cr(6+) применяют полимерную мембрану, импрегнированную хлоридом трикаприлметиламмония (Аликват-336), а для выделения Cr(3+) используют мембрану, импрегнированную ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой [11]. Ионы тяжелых металлов: Zn(II), Cd(II) и Cr(VI) из кислых хлоридных растворов предложено удалять путем их транспортировки через полимер, включающий мембрану с основными носителями: 4-(1'-*p*-тридецил)пиридин *N*-оксид и три-*p*-октиламин. Применение такого полимера также позволяет удалить на 99% Cr(VI) из отходов гальванического производства [12].

Экстракция азотной кислоты из редкоземельных растворов через диффузионную мембрану МАП-1 описана в работе [13]. Из растворов редкоземельных элементов, содержащих около 3 моль/л HNO_3 возможно извлечение до 80% избыточной кислоты со скоростью $0,06 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{ч}$, а также концентрирование последней до 1,4 моль/л. Установлено, что коэффициент диффузии HNO_3 в изученной системе составляет $\sim 92 \cdot 10^{-4} \text{ см/мин}$. В аналогичных системах извлечение HNO_3 и ее концентрирование в анолите электромембранным методом потребует удельного расхода электроэнергии от $2,4 \text{ кВт} \cdot \text{ч/кг}$. В [14] рассмотрена экстракция HNO_3 , HCl и H_2SO_4 из цирконийсодержащих растворов через диффузионную мембрану для мембраны МАП-1. Эффективность диализа уменьшается в ряду: $\text{HNO}_3 > \text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4$. Установлено, что диффузия HNO_3 преимущественна и коэффициент разделения при ее извлечении из смеси с H_2SO_4 равен 2-2,2. В диффузате удается концентрировать до 300 г/л HNO_3 и извлекать из технологических растворов до 80% избыточной кислоты со скоростью около $0,13 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{ч}$. В работе [15] рассмотрен мембранный транспорт неорганических кислот через гидрофобные импрегнированные α -аминофосфорильными соединениями мембраны. Наибольшие величины потоков характерны для переноса HClO_4 , HNO_3 , и HBr .

1.1.3. Мембраны в процессах обратного осмоса

Мембраны для процессов обратного осмоса изготавливаются из неорганических (керамика, пористое стекло, спрессованные и спеченные порошки металлов) и органических соединений (на основе полимерных соединений искусственного – полиамиды, полиакрилонитрилы, поливинил и природного происхождения – эфиров целлюлозы - ацетилцеллюлоза) [16], [17], [18]. Для процессов обратного осмоса изготавливают полупроницаемые мембраны, характеризующиеся той или иной степенью пористости и не имеющие фиксированных ионообменных групп. Способ получения промышленной пористой ацетатцеллюлозной мембраны, имеющей размер пор от 0,01 до 0,45 мкм и обладающей высокими прочностными технологическими и эксплуатацион-

ными характеристиками описан в [19], совмещенная технология доацетилирования диацетата целлюлозы с образованием формовочных растворов предложена в [20]. Дополнительная химическая обработка обратноосмотических полиамидных мембран, используемых в процессе обессоливания воды, в растворах сильных окислителей приводит к стабилизации значений расходных коэффициентов [21]. Мембраны из ацетата целлюлозы использовались для эффективного удаления из сточных вод методом обратного осмоса аммонийного азота с концентрацией от 55 до 9545 мг/л [22]. Исследованы адсорбционные и поверхностные свойства ацетатцеллюлозных и полисульфонамидных мембран "Владипор", а также изучена их адсорбционная способность по отношению к белкам - цитохрому С, овальбумину и красителям - родамину 6G, кислотному оранжевому [23]. В [24] разработаны керамические мембраны для ультрафильтрации, в которых на носителе в виде $ZnAl_2O_4$ фиксировался TiO_2 , обладающий каталитической активностью. Разработанная керамическая мембрана позволяет эффективно удалить из сточной воды $Cd(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$, $Cr(NO_3)_3$, краситель метиленовый голубой и органические кислоты и вернуть эти соединения в качестве ценных компонентов.

Метод обратного осмоса использовался в полупромышленной установке для очистки растворов производства медной фольги от сульфата и хлорида натрия, хромата и пирогосфата калия. Показана возможность снижения содержания загрязняющих солей до норм сброса в водоемы и концентрирования реагентов для их возврата в производственный цикл [25]. Наночистка концентрированных кислых растворов сульфата меди исследовалась в работе [26]. Сообщается, что отделение H_2SO_4 от $CuSO_4$ при высоких концентрациях соли и кислоты возможно при использовании плоских листовых наночисточных мембран (типа NF) под давлением 20 атм. Мембраны типов NF45, NF270 и Дезаль-5DK эффективно задерживают $CuSO_4$ (полнота задержания 96–98%).

Удаление цианидов из сточных вод можно осуществить с помощью полуволоконных модулей при трансмембранном давлении 0,25 МПа [27]. Катионообменная мембрана Nafion 117 была использована для концентрирования растворов Ni с 1,7 до 5 М методом обратного осмоса при первапорационном процессе (принимающая фаза – вакуум, газ, пар). Мембрана показала слабую деградацию за три месяца работы [28].

Рабочее давление влияет на удельную производительность установок обратного осмоса и составляет относительно большую величину 3-10 МПа [16]. Ультрафильтрация позволяет отделять частицы до 10^{-3} мкм (требуемое давление до 5 Ат.). Обратный осмос отделяет частицы диаметром до 10^{-4} мкм. С повышением концентрации растворенного вещества снижается проницаемость и селективность, т.е. эффективность процесса уменьшается. Обратный осмос используется для растворов с концентрацией неорганических солей до 5-20%. В [17] отмечается, что перспективным направлением развития мембранных процессов являются процессы разделения растворов методом обратного осмоса с наложением электрического поля.

1.1.4. Мембраны в процессах электролиза и мембранного электролиза

1.1.4.1. Производство ионообменных мембран в России

Основной тип ионообменных мембран, применяемых при электролизе в России, – гетерогенные мембраны, производство которых было основано в г. Щёкино Московской области в ОАО «Щекиноазот» [29], там же производятся электролизные установки [30] и проводятся исследования физико-химических характеристик готовых ионообменных мембран [31], а также работы по усовершенствованию и модифицированию мембран под различные требования [32].

Для приготовления серийной катионообменной мембраны МК-40 составляется смесь из 65% сильнокислотного сульфокатионообменника, получаемого сульфированием сополимера стирола и дивинилбензола. Серийная анионообменная мембрана МА-40 на 55% состоит из полифункционального

анионообменника, содержащего, кроме 20% четвертичных аммониевых оснований, вторичные и третичные амины. Серийная анионообменная мембрана МА-41 содержит 65% высокоосновного анионообменника, получаемого хлорметилированием сополимера стирола с дивинилбензолом с последующим аминированием триметиламином. Этот анионообменник имеет только один вид ионогенных групп – бензилтриметиламмониевые группы. Мембраны получают прессованием при температуре ионообменной смолы с армирующей тканью из нейлона или капрона. Изготавливаются также изопористые МА-41И и макропористые МА-41П аналоги анионообменной мембраны МА-41, катионообменные мембраны МК-41, основанные на фосфорнокислотном катионообменнике, и биполярные мембраны марки МБ-1, получаемой прессованием МК-40 и МА-40, и марки МБ-2, получаемой прессованием МК-40 и МА-41. Лучшей биполярной мембраной, имеющей наименьшее электросопротивление при эксплуатации, является мембрана МБ-3, получаемая прессованием мембран МК-41 и МА-41 [33]. Ионообменные мембраны бывают: 1) гомогенными - состоят только из одной ионообменной смолы, 2) гетерогенными - смесь ионообменной смолы и инертного связующего, часто подобные мембраны армируются синтетическими волокнами, 3) интерполимерными - смесь ионообменной смолы и связующего с линейной структурой [16].

Отечественным аналогом мембраны "Нафион" является гомогенная сульфокатионитовая перфторированная катионообменная мембрана марок МФ-4СК-1 и МФ-4СК-10, производимая в ОАО "Пластполимер" в Санкт-Петербурге [34]. Мембрана показала высокую химическую стойкость в различных средах: кислоты, щелочи, окислители. Мембрана обладает высокой электропроводностью и может применяться при повышенной температуре. Мембрана выпускается без армирования, что снижает ее механическую прочность при эксплуатации (появляется остаточная деформация) [35], или с армированием фторопластовым волокном.

1.1.4.2. Состав, структура и принцип работы ионообменных мембран

Мембраны, используемые в электродиализных установках и в установках, использующих метод мембранного электролиза, представляют собой пленки полиэлектrolитов. На полимерной матрице зафиксированы группы атомов, придающие матрице положительный или отрицательный заряд, который компенсируется эквивалентным количеством подвижных заряженных частиц противоположного знака [16]. Высокая плотность фиксированных заряженных частиц создает пространственный заряд, который будет препятствовать прохождению через мембрану частиц, имеющих одинаковый по знаку заряд. Значительное увеличение электропроводности влажной ионообменной мембраны обусловлено появлением возможности миграции противоионов под действием электрического поля в отличие от фиксированных ионообменных групп матрицы ионообменной мембраны [16].

В качестве фиксированных ионов для катионообменных мембран используются группы: $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$ [16], [35]. Анионообменные мембраны используют другие группы: $-\text{NO}_3^+$, $=\text{NH}_2^+$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$. Электропроводность и селективность ионообменных мембран определяется химической природой фиксированных ионообменных групп и подвижных противоионов. Ионообменные мембраны, использующие группы $-\text{SO}_3^-$ и $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ работоспособны в широкой области значений pH растворов. Ионообменные смолы, содержащие эти группы, соответственно являются сильнокислотными катионитами и сильноосновными анионитами. Использование в катионообменной смоле других групп: $-\text{COO}^-$ и $-\text{PO}_3^{2-}$ приведет к потере ионообменных свойств смолы в сильнокислых средах за счет протонирования ионообменных групп, т.е. переводу их в недиссоциированное состояние. Такие смолы являются слабокислыми катионитами. Аналогично, для анионообменной смолы, использование групп: $-\text{NO}_3^+$ и $=\text{NH}_2^+$ приведет к потере ионообменных свойств смолы в сильнощелочных средах, т.е. данные смолы будут слабоосновным анионитом [16].

В набухших ионообменных мембранах образуются сквозные каналы и поры малого радиуса, поверхность которых приобретает заряд одного знака, который компенсируется противоположными, расположенными в непосредственной близости, т.е. образуется двойной электрический слой. Один из механизмов миграции ионов через ионообменные мембраны предполагает миграцию ионов внутри образующихся каналов [36]. Миграция катионов и анионов через ионообменные мембраны возможна благодаря тому, что ионообменные группы соединены с матрицей ковалентной связью, а связь между ионообменной группой и противоположным ионом - ионная. В процессе набухания мембраны, молекулы воды проникают вглубь тела мембраны, противоположные сольватируются, их электростатическое взаимодействие с фиксируемыми ионообменными группами ослабляется настолько, что становится возможным их направленное движение под действием электрического тока (процесс миграции). Доля тока, переносимая мигрирующим ионом через ионообменную мембрану, определяется его значением числа переноса. Величина потока мигрирующих ионов определяется количеством их молей, перенесенных через единицу поверхности в единицу времени [36].

Из-за того, что доля тока, переносимая противоположными ионами в теле мембраны больше, чем в растворе, концентрация противоположных ионов на границе раствора с принимающей стороной мембраны снижается. В силу закона сохранения электронейтральности раствора, концентрация ионов, одинаковых по знаку заряда с ионообменными группами матрицы мембраны, должна уменьшиться. Образуется перепад концентраций по обоим видам ионов, т.е. по всему электролиту в целом, и возникает диффузионный поток электролита, который компенсирует разницу в миграции (миграционных потоков) каждого из ионов, входящих в состав электролита, в мембране и в растворе. В диффузионном пограничном слое у принимающей стороны мембраны концентрация электролита меньше, чем в объеме исходного раствора, т.е. происходит процесс обессоливания. Аналогичные рассуждения справедливы и

для другой, отдающей стороны мембраны, т.е. стороны мембраны из которой в объем раствора электролита поступают ионы. В этом случае идет процесс концентрирования электролита. При пропускании электрического тока через систему электролит - ионообменная мембрана - электролит возникают два градиента концентрации электролита – по одному с каждой стороны мембраны, т.е. в обоих случаях происходит концентрационная поляризация [16].

Механизмы электротранспорта в системах ионообменная мембрана - раствор аминокислоты изучен на примере измерения удельной электропроводности гетерогенных ионообменных мембран МК-40 и МА-41И в растворах аминокислот с различными изоэлектрическими точками. На основании полученных данных рассмотрены три возможных механизма электротранспорта в системе ионообменная мембрана - раствор аминокислоты: перенос электричества ионами водорода, ионами аминокислоты, одновременно неорганическими ионами и ионами аминокислоты (смешанный механизм) [37].

1.1.4.3. Характеристики ионообменных мембран

Мембраны характеризуются селективностью, электропроводностью, обменной емкостью, степенью набухания [16].

Селективность – мембрана под действием электрического поля избирательно пропускает ионы определенного (противоположного заряду матрицы) знака заряда. Идеальная мембрана должна обладать 100% селективностью. Следует отметить, что совместно с ионами (катионами) через мембрану переносится растворитель (вода), т.е. наблюдается электроосмотический процесс переноса растворителя. В этом случае мембрана характеризуется электроосмотической проницаемостью.

Электропроводность ионообменных мембран характеризуется их величиной удельного сопротивления. При одной и той же силе тока, пропускаемой через установку, с ростом удельного сопротивления мембран возрастает требуемое напряжение, следовательно, увеличивается расход электро-

энергии на проведение процесса. Величина удельной электропроводности мембран сравнима с электропроводностью растворов электролитов.

Обменная емкость определяется количеством ионообменных групп, способных к ионному обмену, в расчете на единицу массы сухого или на единицу объема влажного ионита. Максимальная способность ионита к ионному обмену характеризуется полной обменной емкостью. Обменная емкость сильнокислых и сильноосновных ионитов практически не зависит от рН используемого раствора. Для слабокислых и слабоосновных ионитов рН раствора имеет существенное значение.

Степень набухания ионита характеризуется разностью удельных объемов набухшего и сухого ионита. С увеличением степени поперечного сшивания макромолекул матрицы степень набухания увеличивается. Увеличение способности к гидратации функциональных групп и удерживаемых ими противоионов приводит к увеличению степени набухания ионита.

Плотность тока для ионообменных мембран характеризуется величиной силы тока, приходящейся на 1 м^2 поверхности мембраны. С увеличением плотности тока увеличивается падение напряжения внутри мембраны, что в свою очередь может привести к локальному перегреву мембраны и негативно отразиться на ее дальнейшей работе.

Расчет константы ионообменного равновесия сульфокатионитовой мембраны МК-40 по данным кондуктометрических измерений предложен в [38]. Оценка селективности катионообменной мембраны МК-40, модифицированной полидиметиламмоний хлоридом, и анионообменной мембраны МА-40, модифицированной полистиролсульфонатом натрия, при разделении смеси противоионов по величине потенциального барьера на поверхности [39], который состоит из работы по преодолению ионом электростатического отталкивания и работы, необходимой для создания нормальной сетки водородных связей (работа гидрофилизации) [40].

Исследование равновесных (емкость обмена, коэффициент структурного сопротивления, углы смачивания) и транспортных (электропроводность) характеристик сульфокатионитовых перфторполимерных мембран, изготовленных различными способами, в растворах 1:1-зарядных электролитов приведено в [41]. При сравнении электротранспортных и структурных свойств перфторированных мембран Нафлон-117 и МФ-4СК установлено, что специфическая адсорбция тетраалкиламмониевых ионов вызывает дезинтеграцию водных кластеров и уменьшение эластичности боковых сегментов, что приводит к "выключению" проводимости полимерной пленки [42].

Поверхностно-активные органические вещества (ПАОВ) (1,4-бутилиндол, бензойная и дисульфонафталиновая кислоты) влияют на свойства мембран МК-40 и МА-40 как в равновесных условиях, так и при наложении электрического поля, что позволяет предполагать их участие и в обменной сорбции, и в электротранспортных процессах. Механизм влияния ПАОВ на свойства мембран заключается в возможности возникновения в фазе мембраны биполярных границ, что приводит к усилению диссоциации воды и транспорту ионов водорода и гидроксила в направлении поля [43], что может быть источником дополнительной электропроводности системы в условиях больших плотностей тока по мембране.

1.1.4.4. Методы измерения электропроводности ионообменных мембран

Измерение электропроводности ионообменных мембран можно выполнить несколькими методами.

Разностный метод измерения электропроводности основан на измерении сопротивления ячейки с раствором, находящимся в равновесии с мембраной, и сопротивлению ячейки с тем же раствором, но без мембраны.

Дифференциально-разностный метод определения электропроводности мембран основан на сравнении сопротивления двух ячеек - с мембраной и без мембраны. Метод позволяет определять сопротивление мембраны в

процессе достижения равновесия, для растворов переменной концентрации, не разбирая ячейку.

Ртутно-контактный метод измерения электропроводности ионообменной мембраны заключается в измерении активной части импеданса между ртутными электродами, используя высокие частоты переменного тока (десятки-сотни кГц) для уменьшения вкладов сопротивлений переходных границ ртуть/мембрана. Метод позволяет измерять электропроводность как влажного, так и сухого образца мембраны при разных температурах и пригоден для измерения электропроводности мембран в различных растворах [44].

1.1.4.5. Химическая стойкость анионообменных мембран и области их применения

Химическая стойкость ионообменных мембран имеет важное значение. Анионообменная мембрана марки МА-41 позволяет получать растворы азотной кислоты с концентрацией до 200 г/л [45]. Стойкость анионообменной мембраны к разбавленным растворам азотной кислоты позволяет ее использовать при очистке азотнокислых растворов церия [46], переработке азотнокислых и азотно-сернокислых цирконийсодержащих растворов [47], а также при рекуперации азотной кислоты из азотнокислых растворов нитрата кальция с получением растворов азотной кислоты с концентрацией до 35% методом мембранного электролиза с помощью анионообменной мембраны МА-41Л. В оптимальных режимах расход электроэнергии составляет около 4,3 кВт·ч/кг HNO_3 [48].

Влияние комплексообразования на электропроводность анионообменных мембран в разбавленных (0,02-0,2 н) растворах хлоридов Ni, Cu и Zn исследовано в [49]. Применение анионообменных (МА-40, МА-41) и катионообменных (МК-40, МФ-4СК) мембран при электродиализе растворов хлоридов цветных металлов (обессоливании промывных вод гальванического производства) описано в [50].

Анионообменные мембраны на основе сильноосновных и слабоосновных анионитов использовались при очистке концентрированных (55% масс.) растворов гидроксида калия от небольших количеств (0,5% масс) хлорид-ионов [51].

Анионообменная мембрана может использоваться для удаления катионов металлов из сернокислых растворов с помощью мембранного электролиза. Процесс проводится в двухкамерной ячейке с анионообменной мембраной. Катионы цинка и марганца осаждаются на катоде в виде металлического осадка (смесь металлов). Степень извлечения Ni в катодный осадок достигает 89%, а серной кислоты в анолит до 100% [52]. Аналогично, анионообменная мембрана использовалась при получении металлического марганца и двуокиси марганца из растворов сульфата марганца [53].

Наполнение пор пористой диафрагмы жидким анионообменником превращает диафрагму в анионообменную мембрану. В работе [54] исследовался селективный транспорт соляной, азотной и серной кислот, а также хромат-ионов мембранами на основе триацетата целлюлозы, содержащими три-н-октиламин. При 25°C определены кинетические параметры транспорта ионов Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- и HCrO_4^- через мембраны на основе триацетата целлюлозы, содержащие три-н-октиламин. Установлено, что проницаемость через мембрану ионов неорганических кислот уменьшается в ряду $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$.

1.1.4.6. Химическая стойкость катионообменных мембран и области их применения

Наибольшей химической стойкостью обладают перфторированные катионообменные мембраны. Наиболее распространенные в России марки перфторированных мембран зарубежного производства "Нафион" и "Флемион". Фторуглеродная основа данных мембран придает им высокую химическую стойкость к действию растворов кислот при нагревании. Мембрана "Нафион" часто дополнительно армируется фторопластовым волокном и поэтому механически прочна. "Нафион" – сульфокатионитовая перфториро-

ванная катионообменная мембрана и поставляется, как правило, в протонированной или натриевой форме. Мембрана обладает высокой электропроводностью [35]. Химически стойкая катионообменная мембрана нашла применение в электромембранном способе очистки концентрированной соляной кислоты от примеси хлора. Сообщается, что процесс экономически выгоден, а степень очистки от хлора высокая [55]. Мембрана "Флемион" – карбоксильная перфторированная катионообменная мембрана и состоит из двух слоев. Эффективность работы мембраны зависит от полярности расположенных по разные стороны электродов. В поставляемой мембране ионообменные группы связаны в соединения аналогичные сложному эфиру. Для активации (освобождения) ионообменных групп мембрана обрабатывается водным раствором щелочи при нагревании. Мембрана "Флемион", как и "Нафион", предназначались для получения концентрированных растворов чистого гидроксида натрия за счет электролиза раствора хлорида натрия. При использовании мембраны "Флемион" в кислых растворах возможно увеличение падения напряжения на мембране за счет протонирования карбоксильных групп, т.е. их инактивирования [35].

Отечественная мембрана марки МФ-4СК в крепких растворах гидроксида калия (11М) показала по результатам испытаний среднюю селективность по отношению к гидроксид-ионам, поскольку доля тока, переносимая гидроксид-ионами равна 0,4 при комнатной температуре. При увеличении температуры до 80°C селективность увеличивается и доля тока, переносимая гидроксид-ионами уменьшается до 0,2 [56].

Одной из возможностей использования катионообменных и анионообменных мембран в процессах мембранного электролиза является перенос через указанные мембраны нейтральных компонентов под действием электрического тока. Данный процесс возможен, если нейтральное соединение входит в состав положительно или отрицательно заряженной частицы. Для ка-

тионообменной мембраны характерен электроосмотический перенос молекул воды [36].

Перфторированные сульфокатионообменные мембраны нашли промышленное применение в производстве хлора и щелочи и успешно апробированы в изготовлении топливных элементов [35], [57]. Перфторированные сульфокатионообменные мембраны можно использовать для получения раствора гидроксида натрия и серной кислоты из раствора сульфата натрия [58]. Разработан промышленный образец электролизера для переработки с использованием ионообменных мембран концентрированного раствора сульфата натрия, являющимся отходом производства аккумуляторов, на раствор гидроксида натрия и серной кислоты [59]. Рифление мембраны Nafion 117 приводит к увеличению ее активной поверхности на 57%, что значительно повышает транспортные свойства, выход по току и образование продуктов при электрогидролизе Na_2SO_4 . При этом концентрация основания увеличивается до 77%, выход по току на 22% по сравнению с ровной мембраной [60]. Сульфокатионитовые перфторированные мембраны марок Нафион-117 и Нафион-450 оказались достаточно химически стойкими для регенерации сернокислых Cr(VI) содержащих растворов, применяемых для обработки изделий авиационной промышленности [61].

В [175] приведены испытания мембраны из поли-(метилсульфонио-1,4-фенилентио-1,4-фенилентрифторметилсульфоната): показано, что при низкой концентрации КОН-электролита (<1 М) эта мембрана обладает селективной проницаемостью по OH^- -анионам и высоким сопротивлением по отношению к переносу катионов. В [177] разработана сульфонат полисульфоновая катионообменная мембрана для работы в окислительной среде - щелочном растворе ферроцианида. Существует много способов получения химически стойких фторированных катионообменных мембран, один из них изложен в [178] посвященный получению мембраны, стойкой к действию сильного окислителя - брома.

1.1.4.7. Биполярные мембраны и области их применения

Биполярные мембраны представляют собой синтетическую мембрану, содержащую два слоя – катионо- и анионообменный.

Проведены исследования ряда биполярных ионообменных мембран, результаты которых подтверждают, что механизм работы мембран определяется не каталитическим гидролизом воды на границе анионообменного и катионообменного слоев, а различной степенью диссоциации фиксированных групп ионитов [62]. Биполярные мембраны исследовались на предмет возможности получения кислоты и щелочи из раствора хлорида натрия с помощью четырехкамерного электродиализатора [63]. Моно- и биполярные мембраны исследовались на предмет возможной электродиализной очистки раствора, содержащего смесь сульфата и хлорида цинка, от хлорид ионов. Показано, что при высоком содержании хлорид ионов (30 г/л) требуется две ступени электродиализа [64]. Катионообменная и биполярная мембрана использовались для получения гидроксида лития из карбоната лития. Предложенный способ отличается низким расходом электроэнергии [65].

1.1.4.8. Модифицирование мембран

Модифицирование (сульфирование или аминирование) поверхности тонкой полимерной пленки с помощью различных реагентов приводит к приданию поверхности ионообменных свойств. Глубина проникновения модификаторов в тело мембраны и, соответственно, толщина модифицированного слоя зависит от времени действия, природы реагента и других условий. Модифицированию могут подвергаться и готовые мембраны. Модифицирование проводится в основном для увеличения селективности и срока службы. Увеличение селективности катионообменных мембран по отношению к гидроксид-ионам имеет большое значение в промышленном методе получения концентрированных растворов гидроксида натрия из раствора хлорида натрия и достигается путем дополнительной реагентной (амины, этилендиамин и др.) обработки исходных мембран [35]. Использование диаминов при мо-

дификации сульфокатионитовых мембран показывает лучшие характеристики по сравнению с аминами из-за образования поперечных связей [66]. Модификация аминами сульфированной мембраны с обеих сторон приводит к увеличению сопротивления мембраны [67]. Поверхностное перфторалкилирование полимерных мембран приводит к увеличению их химической стойкости [68].

Повышение эффективности асимметричных пористых полимерных мембран на основе полисульфонов, ПАН, ацетат-Ц, ПММА, ПА-4,6 и ПА-6,6 достигалось за счет химической модификации поверхности с использованием реакции электрофильного замещения. Поверхность мембран подвергали действию раствора 1-хлордекана и пропиленоксида в гексане с использованием $AlCl_3$ в качестве катализатора. При этом на поверхности образуются гидрофобные области, содержащие группы $-(CH_2)_9-CH_3$, и гидрофильные области, содержащие группы $-CH(CH_3)CH_2OH$. При обработке мембран серной кислотой на поверхности мембраны образуются ОН-группы. На поверхности мембраны из полисульфонов при этом образуются ионизирующиеся $-SO_3H$ -группы, на поверхности мембран из ПАН $-COOH$ -группы. Для повышения селективности мембран из ацетат-Ц их подвергают гидролизу в растворе NaOH. Свойства мембран из ПММА, ПА-4,6 и ПА-6,6 модифицируют, варьируя их толщину [69].

Увеличение электропроводности промышленной анионообменной мембраны может быть осуществлено путем соответствующей модификации ее поверхности специальными реагентами [70]. Для анионообменной мембраны избирательное пропускание анионов зависит от размера аниона и величины его заряда. Для увеличения активной поверхности гетерогенных мембран предложен способ их профилирования [71]. Гетерогенные ионообменные мембраны с упорядоченной структурой и высокой проводимостью, получают путем наложения переменного электрического поля в ходе термообработки полимерной матрицы, что приводит к агрегации ионообмен-

ных частиц в форме длинных линейных цепей, простирающихся от одной поверхности мембраны до другой ее поверхности [173]. Мембранный электролизер с нулевым расстоянием между мембраной и электродом предложен в [176], и там же описано применение модифицированных - металлизированных мембран (мембран, покрытых электропроводящим каталитическим слоем с обеих сторон) в производстве концентрированной щелочи электрохимическим методом из раствора хлорида натрия. Показано преимущество описанных технологий по сравнению со стандартными в значительно меньшем росте напряжения на ячейке при увеличении плотности тока, что приводит к значительно меньшему расходу электроэнергии на производство 1 кг гидроксида натрия.

1.1.4.9. Композитные мембраны

В [72] изучена возможность получения протонпроводящего композита - перфторированная ионообменная мембрана - ионная жидкость, обладающего ионной проводимостью от 0,06 до 0,11 См/см при температуре от 150 до 180°C. В [174] описаны керамические катион- и протонпроводящие гибкие мембраны толщиной менее 200 мкм, инфильтрированные ионной жидкостью - в виде соответствующей соли, катионом которой являются катионы имидазолия, пиридина, аммония или фосфония определенной структуры, которые обладают хорошей проницаемостью для протонов или катионов и плохо проницаемы для метанола и таких газов, как молекулярные водород и кислород, и работоспособны при температуре от -40 до +300°C.

Керамические диафрагмы имеют высокую химическую стойкость, но в то же время обладают определенной степенью пористости. Для уменьшения пористости, поры керамической диафрагмы можно наполнить неорганическим ионообменником, например, гидратированным диоксидом циркония. В этом случае получают мембраны, обладающие высокой химической стойкостью. Модифицированные таким образом керамические мембраны обладают свойствами катионообменной и анионообменной мембран (т.е. явля-

ются амфолитами). Преобладание катионообменных или анионообменных свойств таких мембран зависит от pH среды, в которой эти мембраны используются. При $\text{pH} < 3$ полученные мембраны обладают преимущественно анионообменными свойствами и характеризуются значением числа переноса сульфат ионов, $t_{\text{SO}_4^{2-}}$, достигающими 0,86-0,92 (для 0,001-0,05 М растворов H_2SO_4) [73]. Керамические мембраны, поры которых наполнены неорганическим ионообменником - ZrO_2 , предложено использовать в процессе электролиза сильного окислителя – гипохлорита натрия [74].

1.1.4.10. Диафрагмы в процессах мембранного электролиза

В процессах электролиза и мембранного электролиза могут использоваться и диафрагмы, не обладающими ионообменными свойствами. Основные требования, предъявляемые к диафрагмам – низкая фильтрующая способность и высокая химическая стойкость. Наиболее подходящим материалом для этих целей является керамика.

Электролиз в трехкамерной ячейке с керамическими диафрагмами проводят так: обрабатываемый раствор заливают в среднюю камеру, в катодную и анодную камеру помещают чистую воду или слабый раствор электролита. В процессе электролиза в катоде накапливается раствор щелочи, а в аноде раствор кислоты. В средней камере концентрация растворенных диссоциирующих веществ уменьшается. Необходимо отметить, что через диафрагмы мигрируют как катионы, так и анионы. Эффективность процесса электролиза уменьшается с уменьшением концентрации растворенных веществ в обрабатываемом растворе [88]. Для увеличения эффективности очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, при использовании пористых диафрагм в процессе электролиза, предложено использовать в качестве адсорбента ионов тяжелых металлов коллоидную двуокись кремния, а сточную воду отделять от коллоидной двуокиси кремния с помощью мембраны, изготовленной из полых волокон с диаметром пор больше, чем

катионы тяжелых металлов, но меньше, чем размер частиц коллоидной двуокиси кремния [75].

1.1.4.11. Области одновременного использования нескольких катионообменных и/или анионообменных мембран

Для повышения эффективности процесса электродиализа используют ионообменные мембраны, позволяющие уменьшить конкуренцию в переносе тока катионами водорода и гидроксид ионами, а также применяют аппараты, в которых число камер, образованных катионообменными и анионообменными мембранами, может превышать тысячу. Чередование катионообменной и анионообменной мембран препятствует миграции, соответственно, анионов и катионов в камеры, где происходит процесс обессоливания. Использование большого количества камер позволяет уменьшить размеры оборудования, увеличить производительность и использовать только два электрода [16]. Эффективность процесса обессоливания увеличивается при увеличении числа переноса противоионов в мембране. Увеличение плотности тока по мембране позволяет увеличить скорость процесса обессоливания. Увеличение плотности тока по мембране приводит к уменьшению концентрации электролита на границе мембрана – электролит. При достижении предельной плотности тока поверхностная концентрация электролита станет равной нулю. Предельную плотность тока можно увеличить за счет уменьшения толщины диффузионного слоя путем принудительного перемешивания электролита различными способами. Для уменьшения величины используемого при электродиализе напряжения используют мембраны с низким омическим сопротивлением и уменьшают расстояние между мембранами [16].

Мембранный электролиз предложено использовать для регенерации ионообменных смол, сорбирующих ионы тяжелых металлов из промышленной сточной воды. Сообщается, что фактор концентрирования ионов тяжелых металлов превышал 100 [76], [77].

1.1.4.12. Возможности электродиализа при получении чистой воды

Для увеличения срока службы мембран вода, поступающая на электродиализ, фильтруется от механических примесей. Содержание растворенных солей в исходном растворе допускается в пределах от 2 до 10 г/л. Как правило, электродиализ позволяет получать воду с содержанием растворенных солей около 0,5 г/л. Для получения более чистой воды с электросопротивлением свыше 1 МОм·см (вода содержит около 5 мг/л сухого остатка) камеры обессоливания заполняют катионо- и анионообменными смолами [16].

1.1.5. Комплексная переработка сложных объектов с использованием мембран в сочетании с другими способами переработки

Комплексная переработка сложных объектов с использованием мембран в сочетании с другими способами переработки является высокоэффективной и часто применяется в замкнутых системах или для создания замкнутых систем.

Полная переработка раствора травления нержавеющей стали с использованием диффузионного диализа, нейтрализации и мембранного электролиза представлена в работе [78]. Представленный способ дает возможность исключить ряд проблем, возникающих при использовании других технологий, и извлекать ценные побочные продукты. Опыт эксплуатации комплексной установки для очистки сточных вод гальванического производства обратным осмосом, регенерации электролита хромирования электродиализом и ультрафильтрационной очистки растворов обезжиривания рассмотрен в [79]. Электрофлотомембранная установка очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов гальванических производств, включающая коррекцию pH и обессоливание сточной воды методом мембранного электролиза, а также электрофлотационный модуль описана в [80].

Комплексные мембранные технологии для очистки сточных вод предприятий машиностроительного профиля предложены в [81]. Показано, что использование комплексных установок блочно-модульного типа на основе

мембранных и гибридных технологий схем, обеспечивает: создание экологически безопасных производств, исключаящих слив сточных вод в канализацию, на рельеф местности, в водоемы рыбохозяйственного назначения; организацию замкнутого водооборота на предприятиях при степени использования воды не менее 95%; возврат в производственный цикл 70-90% ценных продуктов в виде регенерированных технологических сред, что значительно снижает техногенную нагрузку на окружающую среду; существенное уменьшение объемов утилизируемых твердых отходов; снижение на 10-20% эксплуатационных затрат за счет экономии электроэнергии, сырья и материалов, трудозатрат ввиду создания высокотехнологичных ресурсосберегающих процессов.

1.2. Методы и способы обработки растворов и электролитов, применяемых в производстве печатных плат

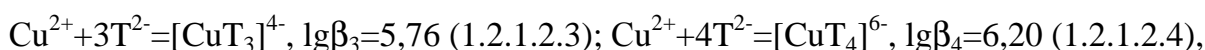
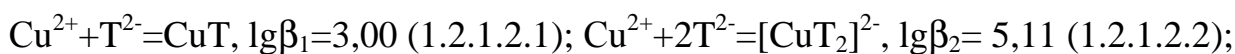
1.2.1. Регенерация раствора химического меднения

1.2.1.1. Растворы химического меднения, область их применения и их состав

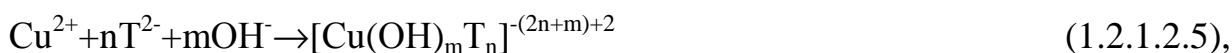
Раствор химического меднения используют для осаждения меди на токонепроводящую подложку при комнатной температуре [82], в частности, его используют в производстве печатных плат [83]. В состав щелочного раствора химического меднения входят: 1) соль меди - сульфат или (реже) хлорид меди, 2) комплексообразующее вещество - служит для образования растворимых соединений меди в щелочной среде - калий-натриевая соль винной кислоты, натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, аммиак, этаноламины, 3) щелочь - гидроксид натрия, добавляется до $pH=11,5-12,5$, 4) восстановитель - раствор формальдегида, гидразина, 5) стабилизирующие добавки - вводятся для предотвращения самопроизвольного разложения раствора химического меднения - тиомочевина, диэтилдитиокарбамат натрия, б) поверхностно-активные органические вещества, улучшающие качество покрытий [82].

1.2.1.2. Ионный состав раствора химического меднения

Концентрация компонентов в одном из растворов, применяемом в производстве, г/л: $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ 15-25, $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \times 4\text{H}_2\text{O}$ 60-80, NaOH 15-40, HCOH (37-40% масс.) 15-30 мл/л, стабилизирующая добавка диэтилдитиокарбамат натрия 4×10^{-6} - 4×10^{-5} моль/л [82], [83], [84]. Ион двухвалентной меди Cu^{2+} в щелочном тартратном растворе образует комплексные соединения [133]:



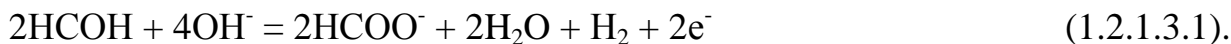
где T^{2-} - тартрат-ион. Кроме этого, ионы двухвалентной меди могут образовывать комплексные соединения, содержащие два лиганда - тартрат и гидроксид ионы, например, $[\text{Cu}_x(\text{OH})_n\text{L}]^{z-}$, где x - ядерность частицы, z - заряд, $n = 0, 1, 2$ [85]. В общем случае возможно образование комплексных соединений меди с одним или с двумя лигандами, например, согласно уравнению:



где m и n могут приобретать значения из ряда $m = 0, 1, 2, 3, 4$, а $n = 0, 1, 2, 3, 4$ [85].

1.2.1.3. Процессы, происходящие при химическом меднении

Водный раствор формальдегида в щелочной среде является сильным восстановителем. Анодное окисление формальдегида на Cu идет по реакции [83], [86]:

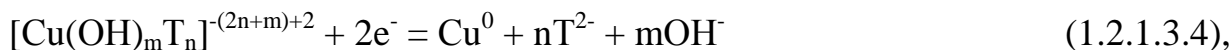


Окислительно-восстановительный потенциал которой зависит от рН раствора и равен $E = 0,372 - 0,118\text{pH}$, В [84]. Реакция (1.2.1.3.1) протекает через ряд стадий с образованием нестойких промежуточных продуктов [86]. Побочной реакцией является реакция диспропорционирования формальдегида (реакция Каннициаро) [83]:



которая протекает с заметной скоростью при $pH > 12$ и повышенной температуре.

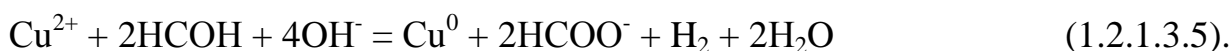
Ионы меди могут восстанавливаться на катоде из комплексных соединений:



где m и n могут приобретать целые значения, например, $m = 0, 1, 2$, а $n = 0, 1, 2, 3, 4$.

В трилонатных растворах химического меднения с увеличением pH раствора более 10 и с возрастанием относительной доли комплексных соединений меди, содержащих, кроме органического лиганда, гидроксид-ионы, при катодной поляризации более 0,4 В наблюдается увеличение скорости катодного восстановления меди [86]. Следовательно, присутствие гидроксид-ионов в составе комплексных соединений, содержащих ионы меди, оказывает влияние на их разряд. Исследовано также влияние роста pH трилонатного раствора химического меднения на увеличение тока анодного окисления формальдегида на медном электроде [86].

Суммарная реакция окисления формальдегида и восстановления меди:



При работе раствора концентрация $Cu(II)$, $НСОН$, $NaOH$ уменьшается согласно уравнениям (1.2.1.3.1-1.2.1.3.5).

Скорость химического меднения в различных по составу растворах различна и изменяется с течением времени. Средняя скорость процесса химического меднения в растворе на основе сегнетовой соли равна около 1 мкм/ч. В растворах на основе трилона Б, а также в растворах, содержащих два органических лиганда скорость химического меднения может достигать 10 мкм/ч [82], [83], [84].

1.2.1.4. Корректировка раствора химического меднения и возникающие при этом проблемы

Корректировка раствора химического осаждения меди осуществляется путем добавления согласно результатам анализа сегнетовой соли, формалина, гидроксида натрия и сульфата меди. При длительных перерывах в работе, с целью предотвращения самопроизвольного разложения раствора, его рН уменьшают ниже 8 добавлением раствора серной кислоты. При возобновлении работы рН раствора увеличивают добавлением раствора гидроксида натрия. При частых корректировках раствора химического меднения в нем накапливаются продукты реакций, и повышается общее солесодержание, что приводит к уменьшению скорости осаждения меди и к ухудшению качества покрытия. При невозможности дальнейшей корректировки их обезвреживают и заменяют новыми, что приводит к затратам на реактивы и реагенты [82].

1.2.1.5. Выход из строя растворов химического меднения

Корректировка рабочего раствора по ионам двухвалентной меди при помощи $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ приводит к уменьшению рН раствора и, соответственно, к расходу NaOH . В результате этого в растворе накапливается сульфат натрия. Накопление ионов SO_4^{2-} , HCOO^- , CO_3^{2-} ухудшает пластичность медных пленок. Введение в рабочий раствор химического меднения дополнительно 0,03÷0,28 моль/л SO_4^{2-} приводит к снижению относительного удлинения пленки меди при разрыве в 6-12 раз. Пленки меди, осажденные из растворов с содержанием SO_4^{2-} более 0,06 моль/л, растрескиваются по краям. Наличие в растворе ионов $\text{HCOO}^- < 0,3$ моль/л не оказывает существенного влияния на свойства медных пленок. При добавлении в раствор 0,2 моль/л ионов CO_3^{2-} свойства медных пленок резко ухудшаются [82].

Наличие в растворе в большом количестве органических веществ: CH_3OH , HCOO^- , продуктов полимеризации, деструкции формальдегида, органических добавок и т.д., обладающих более слабыми восстановительными

свойствами, чем формальдегид, приводит к восстановлению Cu(II) до Cu(I), а не до Cu⁰. Cu(I) не образует комплексных соединений с тартрат-ионом и выпадает из раствора в виде закиси меди Cu₂O желтого цвета. Этот процесс идет как в объеме раствора, так и на поверхности изделия, что приводит к пассивации поверхности, полному прекращению протекания целевой реакции - восстановления Cu(II) до Cu⁰. Процесс выпадения Cu₂O, раз начавшись, будет продолжаться, если условия процесса не изменятся. Пониженная концентрация тартрат-иона и повышенная температура раствора способствуют протеканию реакции восстановления меди до Cu₂O [82].

1.2.1.6. Рекуперация, утилизация и обезвреживание отработанного раствора химического меднения

Отработанный раствор химического меднения содержит соединения меди и формальдегид, которые представляют опасность для окружающей среды, поскольку ПДК для водоемов санитарно-бытового назначения для этих соединений составляет 0,1 и 0,5 мг/л соответственно [87]. Необходимо отметить, что присутствие ионов меди и формальдегида в сточных водах даже в небольших концентрациях затрудняет биологическую очистку раствора [88], [89].

Утилизация (обезвреживание) отработанного раствора химического меднения заключается в осаждении меди или ее соединений, чаще всего, с предварительным окислением или разрушением комплексобразующих агентов и формальдегида [89], [93].

Катионы меди из отработанных трилонатных растворов предложено извлекать методом экстракции в раствор четвертичного амина - Аликвата 336 в керосине, которым пропитана пористая тонкая мембрана, с последующей реэкстракцией в соответствующий раствор [90]. Рекуперация (извлечение наиболее ценного компонента, с последующим возвратом его в производство) отработанного трилонатного раствора химического меднения заключается в получении малорастворимого осадка этилендиаминтетраацетата

димеди по способу, предложенному в [91], [92], с последующим приготовлением нового раствора химического меднения, используя этот осадок. Аналогично, из растворов меднения на основе сегнетовой соли можно извлечь малорастворимую соль - тартрат меди при pH 3-3,5, из которой можно приготовить новый раствор химического меднения [93].

1.2.1.7. Регенерация раствора химического меднения с помощью мембранного электролиза

Возможность регенерации растворов химического меднения при помощи трехкамерного электролизера с двумя анионообменными мембранами описана в [94]. В католите находится 1н раствор гидроксида натрия, в анолит заливается разбавленная серная кислота, в среднее пространство подается регенерируемый раствор. Отмечается отсутствие переноса тартрат-ионов из среднего пространства в анолит, и переход формиат ионов и сульфат ионов в анолит. Эти ионы замещаются на гидроксид ионы, поступающие из катодного пространства, при этом pH регенерируемого раствора возрастает. Формиат-ион, как сообщается, окисляется на аноде. Концентрация серной кислоты в анолите возрастает из-за использования сульфата меди для корректировки ванны химического меднения по меди. Предлагаемый метод требует использования образующейся в анодном пространстве серной кислоты.

1.2.2. Регенерация растворов травления меди

1.2.2.1. Растворы химического травления меди применяемые в производстве печатных плат

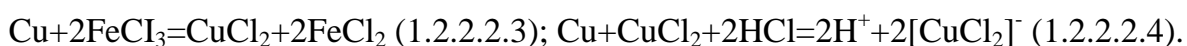
В производстве печатных плат используется большое количество различных по составу растворов химического травления меди: кислые - на основе персульфатов, пероксида водорода, хлорида двухвалентной меди, хлорного железа; щелочные - на основе водного раствора аммиака с добавлением хлорида двухвалентной меди, а также другие кислые и щелочные растворы [93], [88]. Состав растворов на основе персульфатов: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 180-200 г/л + H_2SO_4 50-100 г/л, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 50-55 г/л + H_2SO_4 50-100 г/л, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 200-250 г/л

+ H_2SO_4 5-7 г/л; на основе пероксида водорода: H_2O_2 15-30 г/л + H_2SO_4 50-100 г/л, $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{HCl} = 1 : 3$ (объемн.); на основе солянокислого раствора хлорида двухвалентной меди: CuCl_2 100-150 г/л + HCl 145-150 г/л, в подобные растворы часто вводят дополнительно NH_4Cl ; на основе раствора хлорного железа: FeCl_3 до 400 г/л; аммиачные растворы: $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 90-105 г/л + аммиак водный 25%-ный 240-300 мл/л + глицерин 2-5 г/л; CuCl_2 40-110 г/л + NH_4Cl 75-150 г/л + NH_4OH 20-500 г/л, $\text{pH} = 8,0-8,8$; $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ 90-100 г/л + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 180 г/л + NH_4OH 2-14 г/л + NH_4Br 4-5 г/л, $\text{pH} = 9,0-9,2$ [93].

1.2.2.2. Процессы, происходящие при травлении меди

Процесс травления меди основан на одновременном протекании двух химических реакций: окисления металлической меди и восстановлении окислителя. При использовании в качестве окислителя персульфата калия или пероксида водорода металлическая медь растворяется по реакциям [93]: $\text{Cu} + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 = \text{CuSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$ (1.2.2.2.1); $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (1.2.2.2.2).

При использовании в качестве окислителя хлорида трехвалентного железа или хлорида двухвалентной меди, металлическая медь растворяется по реакциям:



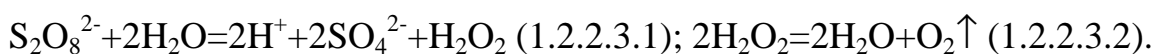
Кислый раствор травления меди на основе хлорной меди содержит избыток хлорид-ионов для предотвращения образования малорастворимого осадка CuCl .

В аммиачных травильных растворах растворение меди идет по реакции:



1.2.2.3. Причины снижения работоспособности травильных растворов

Пероксид водорода и персульфат-ион в растворах самопроизвольно медленно разлагаются с течением времени по реакциям:



Другой причиной снижения работоспособности и выхода из строя растворов травления меди является увеличение концентрации ионов двухва-

лентной меди. Например, относительное время травления для раствора на основе хлорида двухвалентной меди с концентрацией 269 г/л и соляной кислоты 219 г/л увеличивается в 1,5 раза, если концентрация стравленной меди достигает 42 г/л, и в 4 раза, если концентрация стравленной меди достигает 70 г/л [95].

1.2.2.4. Корректировка, химическая регенерация и утилизация травильных растворов, обработка промывной воды, содержащей соединения меди

Работоспособность персульфатных растворов травления меди может быть восстановлена за счет увеличения концентрации окислителя путем добавления соответствующих твердых персульфатов. Зависимость скорости травления меди от состава раствора на основе пероксодисульфата аммония рассмотрена в [96]. При корректировке и/или химической регенерации отработанного солянокислого раствора травления меди 30% водным раствором H_2O_2 и 35% водным раствором HCl происходит увеличение объема раствора и снижение концентрации ионов меди. Однако, в процессе эксплуатации концентрация хлорной меди увеличивается и выходит за допустимые пределы, что отрицательно сказывается на скорости травления меди. Возникающие излишки раствора на большинстве предприятий обезвреживаются реagentным методом.

В [97] предложено из отработанных соляно- или серноокислых или аммиачных растворов травления меди извлекать медь путем ее осаждения в виде осадка оксалата меди, при pH от -0,5 до 5,0. В [97] не указан способ получения из оксалата меди щавелевой кислоты с целью ее повторного использования. Другие реagentные способы извлечения меди из отработанных соляно- или серноокислых или аммиачных растворов травления меди основанные на образовании при определенных условиях малорастворимых соединений меди (II) предложены в [98], [99], [100]. В этих источниках информации, как и в [97], не предложен способ извлечения меди из образующегося осадка

и возврат реагентов, которые применялись для образования осадка, содержащего соединения меди, для повторного использования.

Предложено извлекать ионы Cu(II) из аммонийно-карбонатных растворов методом экстракции с помощью жидкого ионообменника, которым пропитана пористая мембрана. Извлечение ионов Cu(II) из жидкого ионообменника осуществляли раствором H₂SO₄ с концентрацией 180 г/л [101]. При обработке сернокислых растворов, образующихся при травлении латунной фольги, содержащих одновременно катионы меди и цинка, предложен процесс мембранного разделения Cu и Zn. В качестве твердой подложки мембраны применяли полипропилен, марки Celgard-2500, пропитанной ди-2-этилгексилфосфорной кислотой (TOPs-99). При pH=2,5 соэкстракция Cu минимальная, что обеспечивает достижение высоких коэффициентов разделения Cu и Zn [104]. Количественное отделение ионов Cu(II) от сопутствующих ионов Cd(II), Co(II), Ni(II) и Zr(II) при pH 1-5 за счет массопередачи ионов Cu(II) через жидкую мембрану на основе LIX 984 в принимающий 2,3 М раствор H₂SO₄ дано в [105].

Предлагается комбинированный метод удаления из сточной воды катионов Cu²⁺, основанный на том, что карбоксилметилцеллюлоза (КМЦ) в щелочной среде образует комплексы Cu²⁺/КМЦ. Эти комплексы отделяются от сточной воды ультрафильтрацией. Концентрат, содержащий комплексы, закисляется, при этом происходит распад последних с выделением катионов меди. Удаление из модельной сточной воды катионов меди составило 99%, из реальных сточных вод - 80%, а в опытах со смесью в сточной воде катионов различных металлов показана высокая селективность метода относительно меди [107].

1.2.2.5. Электрохимическая регенерация отработанных растворов травления меди, применяемых в производстве печатных плат

В [102] предложено применение технической ди-2-этилгексилфосфорной кислоты для мембранной экстракции меди (II) в условиях электродиа-

лиза. Показано, что жидкие мембраны, содержащие техническую ди-2-этилгексилфосфорную кислоту с добавкой 5 об. % три-н-октиламина, обеспечивают практически полную (>99%) очистку слабокислых медьсодержащих растворов от металла при $C_{Cu} < 3 \times 10^{-2}$ М. Реэкстракция меди проводится 0,1 М раствором H_2SO_4 . Аналогичным способом предложено разделять соединения $Cu(II)$ и $Pt(IV)$ [103]. При электродиализной очистке разбавленных медьсодержащих растворов с помощью отечественных ионообменных мембран МК-40, МА-40 и МА-41 авторы работы [106] не рекомендуют проводить электродиализную очистку медьсодержащих сточных вод при предельных плотностях тока, так как это связано с опасностью гидратообразования на поверхности и внутри исследованных мембран и снижением выхода по току процесса обессоливания.

Описание принципов электрохимической регенерации различных растворов травления меди дано в [108]. Отмечено, что полностью регенерировать сернокислые растворы травления меди на основе пероксида водорода и персульфата аммония не удастся, т.к. не удалось обеспечить анодную регенерацию окислителя. Регенерация раствора травления меди на основе двухлористой меди и соляной кислоты осложнена выделением газообразного хлора и может быть осуществлена только в узком диапазоне режимов процесса. Расход электроэнергии составляет около 5 кВтч/кг Cu .

Электрохимическая регенерация отработанного травильного раствора с помощью двухкамерного электролизера с катионообменной мембраной, графитовым катодом и анодом и циркуляцией обрабатываемого травильного раствора между анолитом и травильной машиной рассмотрена в [93]. В растворе травления меди ионы одновалентной меди окисляются кислородом воздуха до ионов двухвалентной меди; для солянокислых растворов травления меди данная реакция приведет к снижению того количества электричества, которое можно пропустить через раствор травления меди, помещенный в анолит, до начала выделения токсичного хлора. Синтез окислителей опи-

сан в [109]. Получение пероксида водорода в [110], [111], [112]. Промышленный синтез персульфата аммония проводят при следующих условиях: 2-2,2 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 0,9 моль/л H_2SO_4 , при анодной плотности тока до 5 кА/м^2 на Pt аноде, температуре до 30-40°C, в присутствии добавок роданид-ионов 1 г/л, $\text{ВТ}_{\text{ан.}} = 80-85 \%$, концентрация продукта $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0,7-1,0 моль/л [109], [110]. При регенерации аммонийных растворов травления меди мембранным электролизом, необходимо учесть, что проницаемость аммиака через перфторированные сульфокатионитовые мембраны зависит от температуры и от ионных форм мембраны, включающих образование водно-аммиачных комплексов ионов металлов различной структуры, которые приведены в [113].

1.2.3. Решение проблемы выноса токсичных компонентов при электроосаждении сплава олово-свинец в производстве печатных плат

1.2.3.1. Состав растворов для осаждения сплава олово-свинец

В производстве печатных плат для нанесения покрытия сплавом олово-свинец часто используется борфтористоводородный электролит. Состав электролита: свинец борфтористый (в пересчете на металл) 25-45 г/л, олово борфтористое (в пересчете на металл) 40-60 г/л, кислота борфтористоводородная (свободная) 40-100, кислота борная 25-30 г/л. Для повышения рассеивающей способности концентрацию борфтористоводородной кислоты увеличивают до 350 г/л [88].

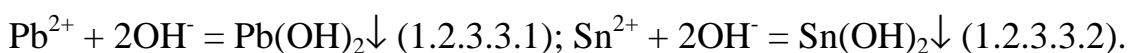
1.2.3.2. Токсичность компонентов борфтористоводородного электролита для осаждения сплава олово-свинец

Ионы свинца и олова попадают в сточные воды от операций промывки печатных плат после электрохимического осаждения покрытий олово-свинец [93]. Свинец обладает канцерогенным действием, его ПДК составляет 0,1 мг/л. Олово оказывает токсическое действие на рыб в концентрации 2 мг/л [88]. При использовании борфтористоводородного электролита в стоки поступают соединения фтора, ПДК которых для водоемов санитарно-бытового

назначения в пересчете на фтор составляет 1,5 мг/л. Борная кислота, в пересчете на бор, имеет значение ПДК_{рыб. хоз.} 0,5 мг/л (для сравнения: это всего на порядок больше ПДК_{рыб. хоз.} для фторид- и цианид ионов и равно ПДК_{рыб. хоз.} для ионов аммония) [114].

1.2.3.3. Извлечение токсичных компонентов при переработке электролита и промывных вод

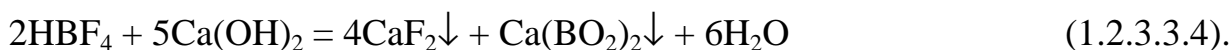
Обезвреживание отработанного борфтористоводородного электролита нанесения сплава олово-свинец и соответствующей ему промывной воды проводят, действуя гидроксидом кальция или натрия [114]. Реакции идут по уравнениям:



При необходимости ионы свинца, можно отделить, предварительно добавляя к обезвреживаемому раствору сульфат натрия или серную кислоту:



После отделения осадка, содержащего соединения олова и свинца, добавляют избыток гидроксида кальция для гидролиза (разрушения) борфторид-иона:



Реагентный метод очень эффективен, поскольку способен перевести все компоненты борфтористоводородного электролита нанесения сплава олово-свинец и соответствующей ему промывной воды в осадок, с одновременным разложением борфторид-ионов, в одну стадию, действуя при этом всего одним реагентом. Другие методы обработки имеют существенные ограничения, связанные с высокой коррозионной активностью борфтористоводородной кислоты и химическими свойствами ионов тетраборфтората олова и свинца.

1.3. Методы и способы уменьшения поступления в промывные воды ионов тяжелых металлов и других токсичных соединений при использовании некоторых растворов и электролитов гальванического производства

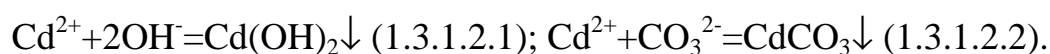
1.3.1. Извлечение кадмия из электролитов кадмирования и промывных вод после операции кадмирования

1.3.1.1. Состав наиболее распространенных электролитов кадмирования

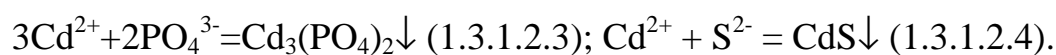
В гальваническом производстве используются различные по составу электролиты кадмирования. Кислые электролиты содержат, г/л: $\text{CdSO}_4 \times 8/3\text{H}_2\text{O}$ 40-75 или $\text{Cd}(\text{BF}_4)_2$ 140-220 или $\text{CdCl}_2 \times 2,5\text{H}_2\text{O}$ 40-75. Аммиакатные электролиты кадмирования готовят, как правило, из CdO с добавлением раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (190-300 г/л) или NH_4Cl (200-280 г/л). Цианистые электролиты, кроме CdO 15-45г/л, содержат 90-200 (иногда 40-60) г/л NaCN [114]. Электролиты кадмирования содержат также буферизирующие добавки, поверхностно-активные вещества и блескообразующие добавки.

1.3.1.2. Проблемы, возникающие при реагентном методе обработки электролитов и растворов, содержащих соединения кадмия

Способы реагентного метода обезвреживания отработанных электролитов кадмирования и промывной воды сильно зависят от типа электролита [114]. Кислые электролиты кадмирования, не содержащие ионов аммония, обезвреживают, добавляя гидроксид или карбонат натрия:

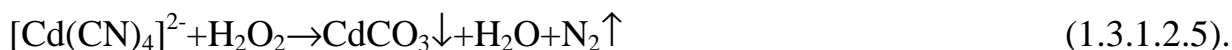


В присутствие ионов аммония для перевода катионов кадмия в осадок добавляют фосфаты (при контроле pH в области оптимальных значений) или сульфиды:



Обезвреживание отработанных цианистых электролитов кадмирования или соответствующей промывной воды осуществляют, действуя избытком окислителя (NaClO , H_2O_2) для полного разрушения комплексных соединений

кадмия с цианид ионами с окислением цианид-ионов до карбонат-ионов и азота:



В качестве окислителя можно использовать газообразный озон, который получают, например, по способу, данному в [115]. При использовании в качестве окислителя газообразного хлора необходимо иметь в виду, что, в случае отклонения процесса от оптимального, возможно образование токсичного хлорциана [88].

1.3.1.3. Особенности электрохимической обработки отработанных электролитов кадмирования и промывных вод и извлечение ионов кадмия другими методами

Безмембранный электролиз с нерастворимым анодом отработанных сульфатных электролитов кадмирования и соответствующей промывной воды применяется для получения металлического кадмия на катоде в виде компактного осадка. На этот процесс рН раствора оказывает ограниченное влияние, поскольку в производстве используются электролиты с рабочим значением рН от 5,5 до 0,5 [114]. Безмембранный электролиз с нерастворимым анодом отработанных хлорид-содержащих электролитов и промывной воды приведет к выделению хлора.

Обезвреживание цианид-ионов цианистых электролитов кадмирования и промывных вод происходит на нерастворимом аноде. С целью интенсификации процесса дополнительно вводятся хлорид-ионы в концентрации 5-10 г/л [88]. Использование мембранного электролиза при обезвреживании цианистых электролитов кадмирования и промывных вод может привести к слишком быстрому снижению рН в обрабатываемом растворе и, соответственно, к выделению токсичного цианистого водорода. Попытка предотвратить это, используя два мембранных электролизера, изложенная в [116], имеет ряд недостатков: необходима периодическая корректировка анолита по гидроксиду натрия, не решена проблема увеличения солесодержания в

промывной воде и возврата гидроксида натрия в производственный цикл, необходима дополнительная площадь и затраты под оборудование.

Для солянокислых растворов, содержащих Zn^{2+} и Cd^{2+} , изучена экстракция Zn^{2+} и Cd^{2+} растворами моно-2-этилгексилового эфира с 2-этилгексилфосфоновой кислотой в мембранном экстракторе с полыми волокнами. Возможно использования данной системы для разделения цинка и кадмия [117]. Изучен транспорт Cd^{2+} и Zn^{2+} из водных растворов, содержащих хлориды или сульфаты, через полимерную триацетатную мембрану, содержащую 1,5 М раствор три-н-октиламина [118]. Реализован способ разделения ионов цинка и кадмия из водных солянокислых растворов с помощью экстракции кадмия различными третичными аминами [119]. Экспериментально изучен перенос Cd^{2+} из водного раствора HCl через мембрану, состоящую из три-н-октиламина, вторичного октилового спирта и керосина в водный раствор ацетата аммония [120]. При изучении транспорта катионов тяжелых металлов через полимерную мембрану включения с ди-2-этилгексилфосфорной кислотой установлено, что катионы кадмия удаляются в последнюю очередь [121]. Изучен перенос ионов Cd^{2+} через жидкую мембрану, состоящую из гексадециламина (RNH₂), моноолеата сорбитала (Span 80) и керосина, как функции от концентрации HCl, KI, RNH₂, Span 80 и NaOH в исходном растворе, мембране и растворе, прошедшем через МБ [122]. Изучен массоперенос Cd(2+), Fe(3+), Zn(2+) и Eu(3+) между сернокислыми растворами и микропористыми полыми волокнами, содержащими ди(2,4,4-триметиламил)монотиофосфиновую кислоту (цианекс 302) [123].

1.3.2. Регенерация раствора осветления цинковых и кадмиевых покрытий

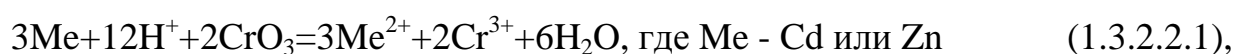
1.3.2.1. Состав раствора осветления цинковых и кадмиевых покрытий

Раствор осветления цинкового или кадмиевого гальванических покрытий используется для получения гладкой, блестящей поверхности этих покрытий перед последующей пассивацией. В состав раствора осветления цинкового или кадмиевого гальванических покрытий входит, г/л: CrO₃ 100-150,

HNO_3 50-70, H_2SO_4 8-10. Более концентрированный раствор имеет состав, г/л: CrO_3 300, HNO_3 140, H_2SO_4 15. В настоящее время стремятся использовать более разбавленные по всем компонентам растворы, позволяющие одновременно проводить процессы осветления и пассивации (осветления и хроматирования), состава, г/л: CrO_3 80-100, HNO_3 10-30, H_2SO_4 3-4 или CrO_3 4-10, HNO_3 3-7, Na_2SO_4 10-15 [88].

1.3.2.2. Причины снижения работоспособности и выход из строя раствора осветления

В процессе осветления соединения Cr(VI) и ионы водорода расходуются и одновременно в растворе накапливаются ионы Zn^{2+} , Cd^{2+} и Cr^{3+} :



что отрицательно сказывается на работоспособности раствора, несмотря на корректировку его по основным компонентам.

1.3.2.3. Необходимость и методы регенерации отработанного раствора осветления

Присутствие в отработанном растворе осветления в больших количествах соединений шестивалентного хрома и катионов кадмия создает реальную угрозу экологии и большие трудности при его утилизации реagentным способом [114]. Reagentный метод регенерации, аналогичный reagentному методу регенерации электролита хромирования с использованием гидроксида и фосфата кальция [166], приведет к осаждению примесей ионов тяжелых металлов, однако, образуется большой объем осадка сульфата кальция, дальнейшее использование которого невозможно без тщательной очистки от соединений шестивалентного хрома.

Регенерация отработанного раствора осветления ионообменным методом осложнена низкой концентрацией катионов тяжелых металлов и высокой концентрацией катионов водорода и полихромовых кислот, что требует применения химически стойких катионообменных смол, а также последую-

щей утилизацией растворов, образующихся при регенерации используемых ионообменных смол.

1.3.2.4. Проблемы при использовании электрохимического метода регенерации отработанного раствора осветления

Для регенерации раствора осветления методом мембранного электролиза необходимо разделение катодного и анодного пространств с помощью химически стойкой катионообменной мембраны и использование нерастворимого анода из электрохимически стойкого материала.

Исследование работы материала анода из нестехиометрического оксида титана в растворе серной кислоты, а также допирование его оксидами ниобия, ванадия и свинца дано в работе [124]. Предложено использовать титановый анод, покрытый слоем диоксида свинца, для регенерации отработанного раствора пассивирования меди, содержащего 100 г/л хромового ангидрида, 10-15 г/л катионов трехвалентного хрома, 20 г/л серной кислоты и 20 г/л азотной кислоты в двухкамерном электролизере с катионообменной мембраной МК-40 при анодной плотности тока до 450 А/м² [125]. Для предотвращения возрастания переходного сопротивления на границе титан-диоксид свинца вследствие увеличения толщины оксидной пленки на поверхности титановой основы в процессе эксплуатации анода, рекомендуют наносить на титан перед электроосаждением диоксида свинца тонкий слой благородных металлов или их оксидов, графита, карбида титана [126]. Получение и сравнение работоспособности диоксидно-свинцовых титановых анодов без и с подслоем из оксидов олова и сурьмы в слабокислых, нейтральных и слабощелочных растворах, работа диоксидно-свинцовых титановых анодов при толщине диоксида свинца до 0,35 мм с подслоем из оксидов олова и сурьмы при анодной плотности тока 150 А/м² и причины возрастания переходного сопротивления на границе диоксид свинца - титан приведены в [127]. Стойкие аноды со специальным стабилизируемым подслоем (состав авторами не указан) между титаном и слоем диоксида свинца

толщиной 0,6 мм применены в стандартном электролите хромирования при максимальной анодной плотности тока до 5000 A/m^2 [128].

Кроме модификации поверхности подложки (создание искусственной шероховатости, нанесение дополнительных электропроводных слоев), изготовленной, как правило, из титана, на которую будет впоследствии нанесен слой диоксида свинца, ряд работ посвящен модификации получаемого слоя из диоксида свинца. В работе [129] показано, что введение в электролит для осаждения диоксида свинца полимерной добавки Nafion в нарастающей концентрации приводит к увеличению величины предельного диффузионного тока электроосаждения диоксида свинца. Этот момент может быть использован для расширения диапазона рабочих плотностей тока при получении осадков диоксида свинца. Введение в электролит для осаждения диоксида свинца дисперсной фазы из ZrO_2 или Ti приводит к резкому уменьшению размеров кристаллов диоксида свинца, и, соответственно, к увеличению его истинной поверхности [130], [131], что может быть использовано для облегчения протекания различных реакций, связанных с процессами окисления веществ на данной поверхности, а также для снижения истинной плотности тока при эксплуатации данного покрытия.

В качестве стойкого анодного материала для окисления в кислой среде соединений Cr(III) в соединения Cr(VI) предлагается использовать допированный бором алмаз [132]. Сообщается, что с увеличением плотности тока VT Cr(VI) уменьшается. Поверхность допированного бором алмаза не подвергается коррозии или механическому разрушению. Для проведения процесса окисления предложена ячейка фильтр-прессного типа, разделенная катионообменной мембраной. В [35] приведены характеристики химически стойких катионообменных перфторированных мембран.

1.3.3. Извлечение соединений шестивалентного хрома из растворов и электролитов гальванического производства

1.3.3.1. Реагентный метод обезвреживания растворов, содержащих соединения шестивалентного хрома

Соединения Cr(VI) токсичны: ПДК для водоемов санитарно-бытового назначения равно 0,1 мг/л. В воздухе производственных помещений ПДК CrO₃ – 0,1 мг/м³ [133]. Исходя из этих данных, растворы, содержащие соединения Cr(VI), должны обязательно обезвреживаться, а все работы с растворами, содержащими соединения Cr(VI), должны проводиться в хорошо проветриваемом помещении. Для обезвреживания растворов и электролитов, а также промывных вод, содержащих соединения шестивалентного хрома, процесс проводят в несколько приемов [88], [134]. Сначала pH раствора делают кислым, добавляя серную кислоту. После этого добавляют расчетное количество восстановителя – FeSO₄ или сульфита натрия. После завершения реакции восстановления Cr(VI) в Cr(III), pH раствора повышают добавлением всего щелочи. Твердый осадок, содержащий соединения трехвалентного хрома, отделяют. С целью сокращения расхода кислоты и щелочи, а также уменьшения солесодержания обрабатываемой воды, в [135] предложено электрохимическим методом получать восстановитель – гидроксид двухвалентного железа в среде депассиватора 1-3% раствора хлорида натрия. В [88] предложено в качестве реагента для восстановления Cr⁺⁶ до Cr⁺³ применять гидразин (в нейтральной или слабощелочной среде).

В [136] заявлен способ обработки промывной воды, содержащей соединения шестивалентного хрома, с помощью добавления раствора гидразина, содержащего хлорид кобальта (0,1-1,0%) в качестве катализатора (для ускорения взаимодействия соединений шестивалентного хрома с гидразином), который добавляется в таком соотношении к промывной воде, чтобы pH получающейся смеси на выходе из реактора, было, по крайней мере, приблизительно 7 или 8-9. В [137] гидразин используется для восстановления

кислых промывных вод, содержащих соединения Cr(VI). При pH обрабатываемого раствора равном 0,81-1,71 для практически полного восстановления соединений Cr(VI) в обрабатываемом растворе требуется не менее, чем 0,75 моль N₂H₄ на 1 моль Cr(VI). Химия гидразина описана в [138],[139].

1.3.3.2. Методы дополнительной предварительной обработки (модификации) ионообменных мембран

В процессе электрохимической обработки методом мембранного электролиза растворов, содержащих соединения Cr(VI), получается раствор, содержащий хромовую кислоту, который используется повторно для корректировки рабочих растворов и электролитов по хромовой кислоте (или хромовому ангидриду). Большое значение имеет химическая стойкость выбранной ионообменной мембраны. Для извлечения соединений Cr(VI) из кислых или слабокислых растворов ванн улавливания пытались использовать гетерогенную анионообменную мембрану МА-40, однако, анионообменная смола показала низкую химическую стойкость в кислых растворах, содержащих соединения Cr(VI). Образующиеся смолообразные продукты окисления анионообменной смолы оказались слаборастворимы и обладали высоким омическим сопротивлением и препятствовали протеканию электрического тока [140]. Мембрана МА-40 подверглась специальной обработке, в результате которой стала возможна сквозь нее миграция соединений Cr(VI) [140]. Усовершенствованный способ обработки мембраны МА-40, позволяющий в большей степени сохранить механическую прочность армирующей ткани, разработан в [246]. Более поздние исследования, по отношению к [140], приведенные в работе [141], подтвердили деструктивное окисление анионообменной мембраны МА-40 соединениями Cr(VI). Армирующая мембрану МА-40 ткань из капрона химически более стойка и может использоваться в растворах, содержащих не более 50 г/л CrO₃ при отсутствии других сильных кислот (H₂SO₄).

Мембрана МА-40 состоит из анионообменной смолы ЭД-10П, полученной поликонденсацией полиэтиленполиаминов с эпихлоргидрином, связующего (полиэтилен) и армирующей ткани (капрон). Мембрана поставляется промышленностью в СГ-форме. Анионообменная смола мембраны имеет фиксированные анионообменные группы вторичных $[(R)_2-NH]$ и третичных $[(R)_3-N]$ аминов, а также небольшое количество четвертичных аммонийных групп $[-N^+-R_3]$ [142], R - углеводородная цепь анионообменной смолы. Обработка анионообменной мембраны МА-40 в растворе на основе серной кислоты (50 г/л) и персульфата калия или аммония (50-70 г/л) позволила окислить и перевести в растворимую форму наименее химически стойкую часть анионообменной смолы, причем гетерогенная полимерная основа и армирующая ткань оказались химически более стойкими [143]. Химия процесса обработки анионообменной мембраны МА-40 в сернокислом растворе, содержащем персульфаты. Персульфат калия или аммония в водном растворе медленно разлагается до конечных продуктов - H_2SO_4 и H_2O_2 . Вторичные и третичные амины ионообменной смолы, входящей в состав мембраны МА-40, окисляются H_2O_2 или надкислотами [144]:



где R_2N-OH - N-алкилированный гидроксиламин



с образованием продуктов, растворимых в воде или в растворе серной кислоты.

Химическая модификация ионообменной мембраны МА-40, имеющей фиксированные ионообменные группы - вторичные и третичные амины - сильным полиэлектролитом дана в работе [70]. В результате химической обработки поверхность мембраны МА-40 обогащается фиксированными ионообменными группами - четвертичными аммониевыми основаниями. При использовании мембраны МА-40 необходимо отметить, что при изготовлении

мембраны полиэтилен (связующее) в некоторой степени выходит на поверхность. Исследователями найдено, что доля проводящих участков на поверхности мембраны в набухшем состоянии составляет около 20 % [145], т.е. не вся поверхность мембраны будет пропускать ионы.

1.3.3.3. Ионообменные и сорбционные методы обезвреживания растворов, содержащих соединения шестивалентного хрома

Для адсорбции полихромат-ионов с помощью анионообменных смол необходимо использовать более химически стойкие смолы, чем ЭДЭ-10п.

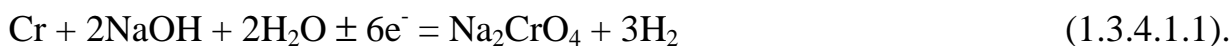
В [146] для очистки от Cr(VI) сточных вод и его извлечения с получением обогащенных по Cr(VI) растворов, предложено применять жидкие мембраны: 1 М раствор вторичного амина с добавками 10 об.% о-нитрофенилоксилового эфира в додекане. При содержании Cr (VI) в исходном растворе 0,0253 г/л, его концентрация в процессе очистки с применением 4-хкамерного мембранного модуля понижается до $0,05 \cdot 10^{-4}$ г/л. Элюацию Cr(VI) проводят 2,5-12 М раствором NaOH. Для извлечения ионов хрома (VI), цинка (II) и кадмия (II) из кислых водных растворов использовали их транспорт через полимер-инклюзионную мембрану с основными носителями ионов [N-оксид 4-(1'-н-тридецил)-н-пиридина (I) и три-н-октиламин (II)]. Показано применение процесса для 99%-ного извлечения хрома (VI) из гальванических сточных вод [147].

Комбинированная технология очистки промывных вод процесса хроматирования цинка, сочетающая электролиз на волокнистых углеродных материалах и сорбцию на природном минерале брусит, описана в [148].

1.3.4. Электрохимическая переработка раствора снятия хромовых покрытий

1.3.4.1. Состав раствора и причина потери его работоспособности

Удаление некачественного хромового покрытия со стальной детали проводят анодным растворением в растворе NaOH 50-100 г/л [114] по реакции:



Снижение концентрации NaOH приводит сначала к замедлению скорости растворения хрома, а далее - к подкислению раствора и травлению металла детали.

1.3.4.2. Методы рекуперации отработанного раствора снятия хромовых покрытий

Отработанный раствор снятия хромовых покрытий содержит гидроксид, хромат и карбонат натрия. Данный раствор можно использовать для: приготовления раствора химического оксидирования алюминия и его сплавов [114], защиты от коррозии изделий из железа, приготовления хроматных красок, электролита тетрахроматного хромирования, раствора пассивации цинковых или кадмиевых покрытий, раствора наполнения анодных пленок на алюминии и его сплавах. Из отработанного раствора снятия хромовых покрытий возможно получение раствора полихромовых кислот реакгентным или ионообменным методом.

1.3.4.3. Электрохимическая переработка отработанного раствора снятия хромовых покрытий

Аналогично электрохимической переработки раствора сульфата натрия методом мембранного электролиза на раствор серной кислоты и гидроксида натрия [58], конечными продуктами переработки щелочного раствора хромата натрия являются раствор полихромовых кислот и гидроксида натрия.

Электрохимическую и химическую переработку отработанного раствора снятия хромовых покрытий для получения хромата свинца, применяемого в качестве пигмента в лакокрасочной промышленности, можно осуществить аналогично методу, указанному в [149].

Электрохимическую переработку отработанного раствора снятия хромовых покрытий возможно осуществить с помощью композиционной керамической мембраны, содержащей неорганическую ионообменную составляющую - гидратированный диоксид циркония. Исследован перенос CrO_4^{2-} и

Na⁺ через эту мембрану. Характер транспорта обусловлен кислотностью хромсодержащего раствора: при pH ≤ 7 через мембрану переносятся, в основном, анионы, в то время как при pH > 7 - катионы. При pH католита 5-7 числа переноса CrO₄²⁻ достигают 0,26-0,51, в то время как для Na⁺ соответствующие величины на 2 порядка меньше [150].

1.3.5. Регенерация раствора пассивации цинка на основе соединений Cr(III)

1.3.5.1. Причины замены соединений Cr(VI) на соединения Cr(III) в растворах пассивации цинковых гальванических покрытий

Для полного исключения из оборота растворов пассивации цинка, содержащих токсичные соединения Cr(VI), разработаны составы растворов пассивации цинка на основе соединений Cr(III), которые обладают меньшей токсичностью.

1.3.5.2. Состав растворов и условия поддержания их длительной работоспособности

Состав растворов пассивации цинка на основе соединений трехвалентного хрома является секретом различных фирм-разработчиков и поставляется на предприятия в виде готовых жидких концентратов. В него входят соединения трехвалентного хрома, органические вещества и другие компоненты. Состав раствора одной из фирм приведен в таблице 1.3.5.2.1.

Таблица 1.3.5.2.1. Состав раствора пассивации цинка на основе соединений трехвалентного хрома [151].

Компонент	Концентрация
Композиция Экомет - ПЦ 01	50 мл/л
HNO ₃	4,5-5,0 мл/л (до pH 1,3-1,7)

Рекомендуемая разработчиками раствора, фирмой "Экомет", предельная допустимая концентрация ионов цинка составляет 6-8 г/л, при достижении которой раствор пассивации цинка сливают на очистные сооружения, что приводит к риску нарушения их работы и попадания в окружающую

среду различных веществ, т.к. полный состав раствора пассивации цинка потребителям не известен.

1.3.5.3. Сложности, возникающие при регенерации отработанных растворов электрохимическим способом - методом мембранного электролиза

Регенерацию раствора пассивации цинковых покрытий на основе соединений Cr(III) необходимо провести таким образом, чтобы исключить электрохимическое взаимодействие основных компонентов раствора с катодом и анодом, поскольку азотная кислота восстанавливается на катоде, а органические вещества и соединения Cr(III) окисляются на нерастворимом аноде, электрохимическая стойкость которого должны быть высокой из-за возможности нахождения в составе раствора веществ, разрушающих нерастворимый анод.

1.3.6. Регенерация раствора осветления алюминиевых сплавов на основе азотной и смеси азотной и плавиковой кислоты

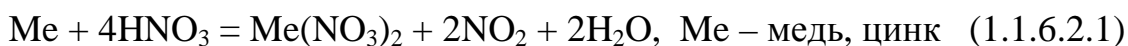
1.3.6.1. Состав растворов осветления алюминиевых сплавов

При травлении деталей из алюминиевых сплавов в растворе щелочи их поверхность покрывается слоем продуктов травления серо-черного цвета, содержащих железо и медь, нерастворимых в растворе щелочи. Для удаления этого слоя детали погружают в раствор осветления алюминия и его сплавов – раствор азотной кислоты с концентрацией 300-400 г/л, в котором алюминий пассивируется.

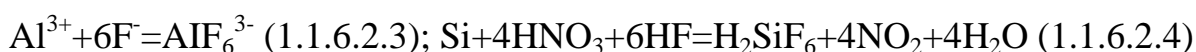
Сплавы алюминия с повышенной концентрацией кремния, железа, цинка и меди применяются для получения объемных готовых изделий методом литья. Получение гладкой, светлой и полублестящей поверхности изделий из таких сплавов за счет их последовательной обработки в растворе щелочи, а потом в азотной кислоте оказывается невозможной. В таких случаях используют обработку в растворе осветления литейных алюминиевых сплавов, например, состава, г/л: 740-760 азотной кислоты и 100-120 плавиковой кислоты.

1.3.6.2. Причины снижения работоспособности и выход из строя раствора осветления алюминиевых сплавов

В процессе осветления алюминиевых сплавов азотная кислота расходуется из соотношения от 4 до 6 молей на 1 моль металла, согласно уравнению:



В присутствии плавиковой кислоты образуются комплексные фториды:



Согласно уравнениям реакций (1.1.6.2.3) и (1.1.6.2.4), наблюдается большой расход фторид-ионов на образование комплексных соединений.

Накопление продуктов реакций - солей азотной и плавиковой кислоты приводит к ухудшению качества осветленной поверхности изделий в связи с образованием солевой пассивной пленки на поверхности деталей из-за снижения растворимости солей металлов в концентрированных растворах кислот.

1.3.6.3. Необходимость и методы регенерации отработанного раствора осветления алюминиевых сплавов

Реагентный метод нейтрализации карбонатом натрия азотнокислого отработанного раствора осветления, после отделения осадка гидроксидов и карбонатов ионов тяжелых металлов, приводит к получению раствора нитрата натрия, который можно использовать для приготовления раствора оксидирования стали или как удобрение. При нейтрализации известью фторидно-азотнокислого раствора, получают раствор нитрата кальция и осадок фторида кальция. Действием на последние серной кислотой, отделяя осадок сульфата кальция, можно получить исходный раствор осветления. Ионнообменный способ очистки малоприменим в связи с высокой концентрацией сильного окислителя и катионов водорода, которые определяются высокой концентрацией азотной кислоты. Отделение ионов металлов будет затруд-

нено для фторидно-азотнокислого раствора осветления, поскольку в этом случае ионы металлов находятся в составе комплексных соединений.

Метод мембранного электролиза имеет неплохие перспективы в случае разработки химически стойкой анионообменной мембраны и/или материала для нерастворимого анода, который должен находиться непосредственно в регенерированном растворе. Защита менее стойкого анода одной или несколькими катионообменными перфторированными мембранами малоэффективна и сильно удорожает установку, хотя авторы [152] на примере раствора травления титана предлагают предварительно осадить Ti нейтрализующим агентом в трудно растворимый гель пероксотитановой кислоты H_4TiO_5 с образованием водного раствора соли соответствующей кислоты с последующим электромембранным разделением соли на раствор кислот требуемой концентрации и нейтрализующий агент.

Достаточно присутствие небольшого количества фторид-ионов в кислой среде, чтобы платинированный титан или ниобий необратимо вышли из строя. Разрушению также способствует наличие в растворе 20 г/л азотной кислоты.

При регенерации раствора осветления алюминия методом мембранного электролиза, направленным на извлечение анионной составляющей раствора, можно ожидать неплохих результатов, поскольку, при мембранном электролизе растворов плавиковой кислоты, при использовании анионообменной мембраны МА-40 и анодов из стеклографита, удастся получить раствор плавиковой кислоты с концентрацией не менее 400 г/л, при этом полученное кажущееся число переноса фторид-анионов было больше 5, что связано с образованием ассоциированных анионов, содержащих фтор, например, $H_2F_3^-$, $H_3F_4^-$ и их миграцией через анионообменную мембрану [153]. Анионообменная мембрана МА-40 по химической стойкости уступает анионообменной мембране МА-41 и МА-41Л, с помощью последней можно получить растворы азотной кислоты с концентрацией до 35% (425 г/л) [48], что

меньше имеющейся в свежем растворе алюминиевых сплавов (750 г/л). При ограниченной, по отношению к азотной кислоте, химической стойкости анионообменных мембран марок МА-40 и МА-41 удаление из раствора осветления алюминия анионной составляющей раствора может происходить лишь до достижения концентрации в анолите азотной кислоты 425 г/л (для мембраны МА-41Л), после чего анолит должен быть удален из анодного пространства. Перед повторным использованием такого анолита требуется его корректировка концентрированными азотной и/или плавиковой кислотами.

Методом мембранного электролиза при использовании химически стойких перфторированных сульфокатионитовых мембран типа “Нафион” возможна регенерация раствора осветления алюминиевых сплавов, помещенного в анолит, путем миграции из него катионной составляющей раствора (катионов тяжелых металлов – алюминия, меди, железа и цинка) в катодит.

1.3.6.4. Проблемы при использовании электрохимического метода регенерации отработанного раствора осветления алюминиевых сплавов

Основная проблема при использовании метода мембранного электролиза для регенерации раствора осветления алюминиевых сплавов на основе азотной или смеси азотной и плавиковой кислот – это электрохимическая стойкость выбранного материала нерастворимого анода.

Графит обладает хорошей электропроводностью и химически стоек к действию раствора азотной кислоты или ее смеси с плавиковой кислотой, однако, электрохимически он постепенно разрушается выделяющимся кислородом. Кроме графита хорошей электропроводностью обладает диоксид свинца, PbO_2 . PbO_2 весьма стоек к действию HF , HNO_3 и смеси $HF+HNO_3$, поскольку соли четырехвалентного свинца малостойки и гидролизуются с образованием PbO_2 . Согласно [154], PbF_4 может быть получен искусственно прямым фторированием PbF_2 . PbF_4 гидролизуеться во влажном воздухе до

PbO₂. Сложным обходным путем, действуя на порошок PbO₂ избытком концентрированного раствора KOH, получают K₂[Pb(OH)₆], последующим действием на плюмбат калия избытка HF (48% мас., 552 г/л) можно получить соединение 3KF_xHF_xPbF₄. Данное соединение обладает сильными окислительными и комплексообразующими свойствами и может при нагревании растворять тонко измельченную платину [154]. PbF₂ слабо растворим в воде, в 100 г воды растворяется 0,507 г (при 0 °С) и 0,65 г (при 20 °С), в присутствии азотной кислоты или нитратов растворимость увеличивается [154].

Из вышеупомянутого следует, что PbF₄ может существовать в концентрированном растворе плавиковой кислоты в виде тройной соли, причем эта соль получается сложным обходным путем, а не прямым действием смеси HF+KF на PbO₂.

Нерастворимые аноды из титана с рабочим слоем из диоксида свинца описаны в [126]. Там же даны различные способы их получения и области применения, например, рассмотрены способы получения сильных окислителей – хлора, хлоратов и перхлоратов, а также приведены скорости их износа в различных условиях и другие проблемы, возникающие в процессе их эксплуатации, например, возрастание переходного сопротивления между титаном и слоем диоксида свинца.

В [155] описаны различные электролиты (кислые, щелочные и комплексные) для осаждения диоксида свинца и режимы электролиза, приведены варианты конструкций анодов (создание искусственной шероховатости подложки, использование металлических сеток), рассмотрены различные электропроводные материалы подложек (титан, тантал, никель, графит) для электроосаждения диоксида свинца. Показана возможность получения пластин из чистого диоксида длиной 550, шириной 100 и толщиной 6-9 мм при электроосаждении на никелевую пластину сначала из щелочного, а затем из кислого электролита с последующим механическим отделением слоя диоксида свинца от подложки.

Аноды с рабочим слоем из диоксида свинца можно использовать при синтезе перхлоратов, персульфатов, перйодатов и других окислителей. В присутствии небольшого количества различных добавок выход по току окислителей на диоксиде свинца существенно возрастает и приближается к значению выхода по току окислителей на платине [155].

Анализ литературы [126] и [155] позволяет заключить, что при изготовлении и при эксплуатации нерастворимых анодов с рабочим слоем из диоксида свинца весь ток идет через токопроводящую основу.

В [156] и [157] отмечено уменьшение растворимости нитрата свинца (II) в растворе азотной кислоты по сравнению с чистой водой. При эксплуатации анодов с рабочим слоем из диоксида свинца уменьшение растворимости нитрата свинца в растворах азотной кислоты является положительным моментом – уменьшается возможность загрязнения раствора катионами свинца.

Другой проблемой при регенерации раствора осветления алюминия на основе азотной или смеси азотной и плавиковой кислот является конкуренция миграции катионов алюминия катионами водорода, а также нахождением части ионов алюминия в виде отрицательно заряженных фтористых комплексных соединений.

1.3.7. Извлечение катионов аммония из водных растворов

1.3.7.1. Необходимость извлечения катионов аммония из промывных вод и отработанных рабочих растворов

При электроосаждении цинковых и кадмиевых покрытий находит применение электролит, содержащий от 30 до 250 г/л сульфата или хлорида аммония. При промывке деталей в промывные и сточные воды попадают катионы аммония, что приводит к затруднению процесса осаждения тяжелых металлов реагентным методом, так как образуются растворимые аммиачные комплексы цинка, кадмия и, например, меди и никеля, которые также могут присутствовать в сточных водах.

Сульфат аммония в концентрации 0,06-0,4 г/л смертелен для рыб, при концентрации 0,3 г/л смертелен для дафний. В концентрации 0,02 г/л оказывает вредное воздействие на процессы самоочищения водоемов [88]. Следовательно, катионы аммония также должны быть извлечены из ванны улавливания наряду с катионами тяжелых металлов.

В [158] предложен способ регенерации аммиака и кислот с помощью мембранного электролиза. Отработанный раствор аммонийных солей (сульфат или нитрат) вводится в анодное пространство ячейки, состоящей из Ti-анода, мембраны (напр., "Nation 324" фирмы "Du Pont") и газового кислородного катода (напр., тип "Elat" с Rh-катализатором фирмы "Е-ТЕК"). Плотность тока 0,5-10 кА/м², 50-70°C, предельная концентрация вводимых аммониевых солей 15-20 вес.%. В анодном пространстве образуется кислота, а в катодном - аммиак частично в газовой, частично в растворенной форме.

Электромембранная экстракция катионов аммония из растворов синтеза фторотанталата калия приведена в [159]. Там же исследован перенос ионов аммония из фтористоводороднокислых растворов фторотанталата аммония через катионообменную мембрану в раствор католита мембранного электролизера при различных плотностях электрического тока. Установлено, что электроэкстракция аммония может составлять >96%. Извлечение 75% аммония достигается примерно с выходом по току 63%, расходом электроэнергии 23 кВт·ч/кг и производительностью 150 г/м²·ч NH₄⁺. Показано, что предварительная очистка аммонийсодержащих танталовых реэкстрактов от ионов аммония глубиной более 70% при синтезе кристаллов фторотанталата калия снижает соизвлечение азота от 5·10⁻² до 1·10⁻³%.

Исследовался процесс очистки сточных вод, образующихся при производстве топлива для АЭС, содержащих нитрат аммония в концентрации до 1,3 моль/л. Обработка сточных вод производилась в нескольких последовательно включенных электролизерах, пространство между катодом и анодом разделялось посредством ионообменных мембран, сточные воды подавались

в промежутки между мембранами определенного вида, концентрат и очищенные сточные воды отводились из различных зон. Плотность тока электролиза уменьшалась последовательно для каждой электролизной ячейки, содержание нитрата аммония на выходе не превышало 0,35 ммоль/л [160].

Переработка сточных вод, содержащих нитрат аммония, позволяет получить аммиак и раствор азотной кислоты. Мембранный электролиз дает NH_3 и HNO_3 , а электродиализ позволяет реконцентрировать израсходованный солевой раствор. Удаление NH_3 проводилось непрерывно с ВТ ~70%; выход HNO_3 до 8 М. ВТ HNO_3 зависит от концентрации HNO_3 : при изменении концентрации HNO_3 от 1 до 8 М средний ВТ ~58% [161].

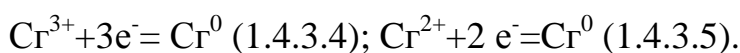
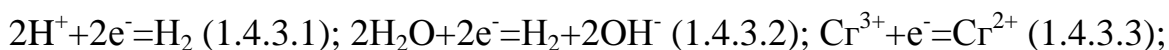
1.4. Применение мембранного электролиза в функциональной гальванотехнике

1.4.1. Проблема стабилизации процесса электроосаждения хрома из электролитов на основе соединений трехвалентного хрома

Электролиты хромирования на основе соединений трехвалентного хрома, призванные заменить токсичные электролиты хромирования на основе соединений шестивалентного хрома. Один из возможных составов содержит (г/л): $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ 250; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18\text{H}_2\text{O}$ 120; Na_2SO_4 45; карбамид 27; формиат натрия [162]. Условия электролиза: катодная плотность тока 25-35 А/дм², температура 25-35°C, pH 1,2-1,8, выход по току хрома, как правило, составляет 15-25%. Аноды нерастворимые.

Одним из существенных недостатков электролитов на основе солей трехвалентного хрома является сильная зависимость качества получаемых покрытий от условий электролиза и, в первую очередь, от pH. Разработанные в [163] и [164] электролиты хромирования на основе сульфата хрома (III) позволяют получать качественные покрытия хромом в достаточно узком интервале pH. В процессе электролиза происходит интенсивное выделение водорода, выход по току которого достигает 40-50% [162]. Протекание этой реакции наряду с использованием нерастворимого анода приводит к изменению

pH электролита и к необходимости частой корректировки электролита. В процессе хромирования в электролите протекают катодные реакции:



Аноды из хрома в этих электролитах плохо растворяются. При использовании нерастворимых анодов, непосредственно контактирующих с электролитом, возможно окисление органических веществ, входящих в состав электролита, а также соединений двух- и трехвалентного хрома в соединения шестивалентного хрома и снижение pH электролита.

1.5. Некоторые альтернативные способы очистки ряда растворов и электролитов гальванического производства

Реагентный метод очистки растворов и электролитов гальванического производства имеет ряд достоинств перед другими методами: высокая скорость и степень очистки. Одним из существенных недостатков этого метода является образование значительного количества дополнительных твердых и жидких отходов. Кроме реагентных методов в данном разделе будут рассматриваться и другие методы и способы очистки в случае их неординарности и высокой эффективности.

1.5.1. Очистка стандартного электролита хромирования

В [165], [166], а также в [240] предложен реагентный метод очистки электролита хромирования от катионов железа и меди – в регенерируемый электролит вводится расчетное количество ортофосфата или смеси гидроксида и ортофосфата кальция. После отделения при pH=1,2÷1,4 фосфатов железа и меди катион кальция удаляют добавлением расчетного количества серной кислоты. Cr^{3+} не мешает процессу регенерации, т.к. фосфат хрома выпадает при pH=3,6÷3,8. Недостаток данного метода - образование отхода - значительного количества гелеобразного осадка сульфата кальция.

Для очистки стандартного электролита хромирования от примесей тяжелых металлов возможно использовать добавку $\text{PRO}\cdot\text{pHx}$, поскольку данная добавка рекомендована производителем к использованию для удаления катионов тяжелых металлов: меди, железа, никеля, цинка, кадмия, свинца и т.д. в виде нерастворимых соединений из кислых, в том числе сильнокислых, растворов на основе индивидуальных кислот: азотной, соляной, серной, фосфорной, плавиковой, лимонной и щавелевой, а также из растворов, содержащих смесь из двух или из трех кислот, указанных выше [167]. Добавка $\text{PRO}\cdot\text{pHx}$ представляет собой слабый раствор силиката натрия, модифицированного специальным образом до образования вещества $\text{Na}_2\text{O}\cdot m\text{SiO}_2$ и поставляется под названием “Травивек” [168]. Способ снижения концентрации катионов натрия в силикате натрия предложен в [169] с получением высококомодульного жидкого стекла $\text{Na}_2\text{O}\cdot m\text{SiO}_2$, где m достигает значения 4,1. Дальнейшее увеличение модуля жидкого стекла затруднительно, поэтому полученный продукт содержит заметную концентрацию катионов натрия, и, при его использовании для очистки электролита хромирования от ионов железа и меди, последний загрязняется катионами натрия.

1.5.2. Другие методы очистки некоторых растворов

Патентуется способ одновременного удаления ионов металлов и твердых частиц материала из водных растворов кислот, который заключается в контакте указанных растворов с мембраной, способной одновременно удалять из раствора ионы металла и твердые частицы. В качестве мембраны применяют полиэтилен с очень высокой молекулярной массой, имеющий фиксированные лигандные группы (например, макроциклы или другие подобные хелатные лиганды). Способ применим для одновременной фильтрации и очистки водных растворов фтористоводородной и хлористоводородной кислот [170].

В промышленности часто для обезвреживания промывной воды, содержащей соединения шестивалентного хрома, используется метод элек-

трокоагуляции, который воплощен в оборудование – электрокоагуляторы. Их производительность по очищаемой воде составляет 5-15 м³/ч [171], и они могут работать при концентрации CrO₃ от 1 мг/л до 200 мг/л [172]. Это оборудование в снаряженном состоянии имеет массу от 430 до 2100 кг, требует ток от 100 до 260 А (при концентрации CrO₃ от 1 мг/л до 27 мг/л), при напряжении от 2 до 18 В (потребляемая мощность от 200 до 2750 Вт) и занимает площадь от 0,125 до 0,754 м² при требуемой высоте от 2,25 до 2,71 м [171]. Полная схема очистки сточных вод, включающая электрокоагулятор, весьма сложна и требует значительного количества вспомогательного оборудования [171].

1.6. Выводы по литературному обзору (главе 1).

1. Рассмотрены методы мембранного разделения. Показаны структура, свойства и химическая стойкость ионообменных мембран. Описаны методы модифицирования мембран.

2. Рассмотрены мембранно-экстракционные методы удаления ионов тяжелых металлов и анионов кислот из различных растворов.

3. Показаны возможности мембранного электролиза при электролизе агрессивных растворов. Ограничения связаны с химической стойкостью ионообменных мембран и электрохимической стойкостью нерастворимых анодных материалов.

4. Отмечено ограниченное использование мембранного электролиза для обработки растворов гальванического производства. Отсутствует универсальный подход для обработки методом мембранного электролиза практически любых растворов гальванического производства, в том числе и современных и недавно разработанных.

5. Просматривается подбор высокоселективных реагентов для регенерации ряда растворов гальванического производства. Этот метод потенциально может увеличить эффективность мембранного электролиза.

ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Оборудование и материалы, используемые в работе

Рабочие растворы

Рабочие растворы готовились с использованием дистиллированной воды и реактивов квалификации “х.ч.” и “ч.д.а.”. При приготовлении растворов использовалась стандартная лабораторная посуда и аналитические весы. Производственные технологические растворы брались непосредственно с предприятия. Анализ рабочих растворов выполнялся титриметрическими (ацидометрическим, редоксометрическим и комплексонометрическим) и гравиметрическим методами анализа согласно [179] и [180], а также несколькими типами спектрального анализа.

Ионообменные мембраны

Используемые в работе ионообменные мембраны приобретались у отечественных [29] и [34] и зарубежных производителей. Предварительная подготовка мембран, в случае необходимости, проводилась согласно инструкции производителя мембран.

Многокамерные ячейки для проведения мембранного электролиза изготавливались из химически стойких материалов – из оргстекла или из полипропилена. Герметизация ячеек осуществлялась химически стойким силиконовым герметиком.

Поляризационные кривые

Поляризационные кривые снимались на потенциостате ПИ-50-1.1 в комплекте с программатором ПР-8, в качестве электрода сравнения использовался хлорид-серебряный электрод сравнения, полученные значения потенциалов рабочего электрода пересчитывались относительно потенциала стандартного водородного электрода. Значения силы тока и потенциалов дополнительно контролировались с помощью цифровых электронных мультиметров марки М-833.

Электролиз

Электролиз проводили с использованием в качестве источника постоянного тока потенциостата ПИ-50-1.1 в комплекте с программатором ПР-8. Значения силы тока и напряжения на ячейке дополнительно

контролировались с помощью цифровых электронных мультиметров марки М-833. Время электролиза задавалось с помощью электронного таймера. Для проведения электролиза в промышленных условиях использовали источник регулируемого постоянного тока, рассчитанный на ток до 30 А и напряжение до 30 В фирмы QJE марки PS3030

Фотографии

Фотоснимки получены с помощью цифрового фотоаппарата с разрешением 2816x2112 (6,0 М пиксель).

Обработка результатов исследований

Обработка результатов исследований (расчеты и построение графиков) проводились с использованием стандартного программного обеспечения, входящего в комплект Microsoft Office 2000, 2003, 2007.

2.2. Расчет выхода по току, расхода электроэнергии и степени извлечения вещества

Расчет выхода по току (по изменению массы):

$$BT = \frac{m_{\text{факт}}}{(M/nF) * I * \tau} 100\% \quad (2.2.1)$$

где $m_{\text{факт}}$ – фактическая масса вещества, вступившего в электрохимическую реакцию, г; M – молекулярная масса вещества, вступившего в электрохимическую реакцию, г/моль; n – число электронов, принимающих участие в электрохимической реакции; F – число Фарадея ($F = 26,8$ Ач); I – сила тока, А; τ - время проведения электролиза, ч.

Расчет выхода по току (по изменению концентрации):

$$BT = \frac{(C_{\text{нач.}} \times V_{\text{нач.}} - C_{\text{кон.}} \times V_{\text{кон.}})}{\left(\frac{Q}{n \times F}\right)} \times 100\% \quad (2.2.1a),$$

где BT - выход по току, %, $C_{\text{нач.}}$ и $C_{\text{кон.}}$ – начальная и конечная концентрация, моль/л, $V_{\text{нач.}}$ и $V_{\text{кон.}}$ – начальный и конечный объем, л, Q – количество пропущенного электричества, Ач, n – число электронов, принявших участие в рассматриваемой электрохимической реакции, F – число Фарадея, 26,8 Ач/моль×экв.

Расчет расхода электроэнергии:

$$W = \frac{U * I * \tau}{m_{\text{факт}}} \quad (2.2.2),$$

где W – затраты электроэнергии, кВт*ч/кг; U – напряжение на ячейке, В;
 I – сила тока, А; τ – время электролиза, ч; $m_{\text{факт.}}$ – масса вещества, вступившего в электрохимическую реакцию, г.

Расчет степени извлечения вещества:

$$A = \frac{\sum m_{\text{факт}}}{m_{\text{исх}}} 100\% \quad (2.2.3),$$

где $\sum m_{\text{факт.}}$ – суммарная масса вещества, удаленная из раствора в течение эксперимента, г; $m_{\text{исх}}$ – исходная масса вещества в растворе, г;

2.3. Расчет числа переноса:

$$t = \frac{(C_{\text{нач.}} \times V_{\text{нач.}} - C_{\text{кон.}} \times V_{\text{кон.}})}{\left(\frac{Q}{n \times F}\right)} \quad (2.3.1),$$

где t – число переноса исследуемого иона, $C_{\text{нач.}}$ и $C_{\text{кон.}}$ – начальная и конечная концентрация, моль/л, $V_{\text{нач.}}$ и $V_{\text{кон.}}$ – начальный и конечный объем, л, Q – количество пропущенного электричества, Кл, n – заряд исследуемого иона, F – число Фарадея, 96500 Кл/моль×экв.

Более подробно об использованном оборудовании, материалах и расчетах можно посмотреть в соответствующих экспериментальных главах и разделах.

Исследования поверхности образцов под электронным микроскопом методом сканирующей электронной микроскопии и определение их химического состава методом рентгено-флуоресцентного анализа, а также анализ растворов на элементы методом индуктивно связанной плазмы с масс спектрометром выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ РАСТВОРОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА МЕТОДОМ МЕМБРАННОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА

ГЛАВА 3. МЕМБРАННЫЙ ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСТВОРОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

3.1. Регенерация раствора химического меднения

В процессе работы раствора химического меднения расходуются соединения меди, гидроксид ионы и формальдегид. Для регенерации раствора химического меднения необходимо увеличить концентрацию ионов меди и гидроксид-ионов. Формальдегид сложно синтезировать, так как это вещество химически малостойкое - легко окисляется, восстанавливается и полимеризуется. Полимерные продукты разложения формальдегида и метанол являются более слабыми восстановителями, чем формальдегид, и их присутствие в растворе часто приводит к восстановлению соединений меди (II) до соединений меди (I), которые не образуют прочных комплексных соединений в щелочном тартратном растворе химического меднения и разлагаются с образованием осадка Cu_2O . В связи с малой стойкостью формальдегида и сложностью его количественного синтеза, формальдегид лучше добавлять в регенерированный по остальным компонентам раствор химического меднения.

Увеличить концентрацию ионов меди в отработанном растворе химического меднения можно с помощью анодного растворения металлической меди непосредственно в самом растворе. Однако ход этого процесса, его индивидуальные количественные и качественные характеристики получить в этом случае будет затруднительно, так как на процесс анодного растворения меди будут “накладываться” много сопутствующих реакций – окисление формальдегида и его продуктов реакции, изменение концентрации катионов меди за счет возможности протекания процесса химического и электрохимического восстановления соединений меди, возможность образование анодных солевых пассивных пленок.

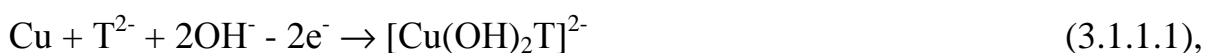
Для выяснения качественных и количественных характеристик анодного растворения меди было проведено исследование процесса анодного растворения меди в модельных щелочных тартратных растворах.

3.1.1. Исследование процесса анодного растворения меди в модельных щелочных тартратных растворах.

Скорость процесса химического меднения из растворов на основе тартрат-ионов составляет ~ 1 мкм/ч $= 8,9 \times 10^{-4}$ г/(см²×ч) $= 7,5$ А/м² (при 100% ВТ), поэтому необходимо подобрать такие условия анодного растворения меди, при которых скорость растворения меди будет в несколько раз больше скорости химического осаждения меди. Для этого исследовали процесс анодного растворения меди в модельных растворах, содержащих гидроксид и тартрат-ионы [181]. Результаты исследований процесса анодного растворения меди в щелочных тартратных растворах приведены на рисунках 3.1.1.1 и 3.1.1.2 и в таблице 3.1.1.1. Характеристики одной из нескольких анодных поляризационных кривых, приведенных на рисунке 3.1.1.1, сведены в таблицу 3.1.1.2.

Из рисунка 3.1.1.1 и таблицы 3.1.1.1 видно, что плотность тока начала пассивации (т.е. максимум скорости анодного растворения меди при заданных условиях) сильно зависит от концентрации свободной щелочи в присутствии фиксированного количества лиганда - тартрат иона в концентрации 0,567 н и увеличивается от 40 А/м² при концентрации свободной щелочи 0,4 н до 180 А/м² при концентрации свободной щелочи 2,0 н.

Увеличение плотности тока начала пассивации с ростом концентрации свободной щелочи связано с участием ионов ОН⁻ в анодной реакции растворения меди с образованием комплексных соединений, с двумя лигандами - гидроксид и тартрат ионами, например:



где T^{2-} - тартрат-ион.

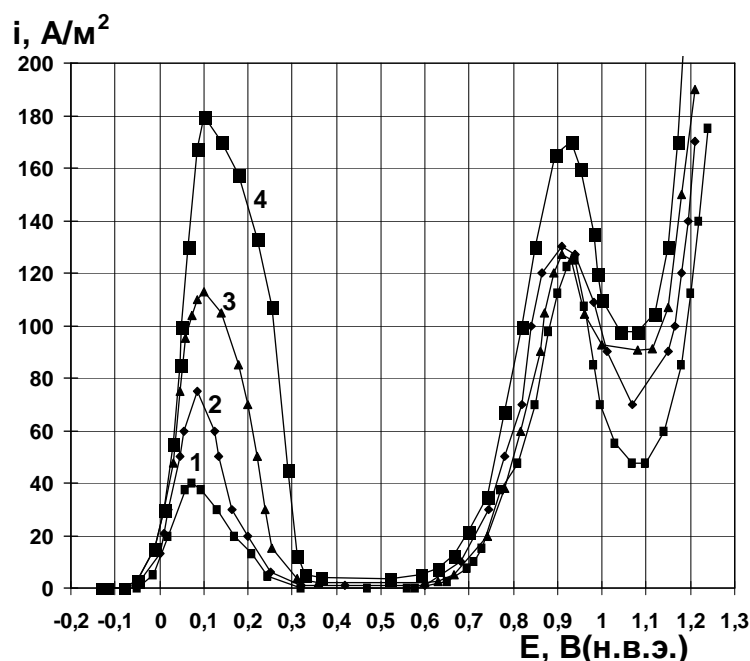


Рис. 3.1.1.1. Анодные поляризационные кривые растворения меди в щелочном тартратном растворе. Потенциодинамический режим, скорость развертки потенциала 1 мВ/с. Раствор содержит $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 0,283 М и различную концентрацию NaOH , выраженную в нормальностях, н.
1 - 0,4; 2 - 0,75; 3 - 0,975; 4 - 2,0

Величина максимально допустимой анодной плотности тока растворения меди в щелочном тартратном растворе является важной характеристикой, т.к. от нее зависит скорость увеличения концентрации соединений меди в регенерируемом растворе химического меднения при его регенерации электрохимическим методом. При концентрации свободной щелочи 0,4 н максимально допустимая анодная плотность тока растворения металлической меди более, чем в 5 раз (без учета $\text{V}_{\text{ан. Cu}}$) превышает скорость расхода соединений меди в процессе химического меднения.

В промышленном свежеприготовленном растворе химического меднения присутствуют такие анионы, как сульфат- и хлорид-анионы. Присутствие дополнительных анионов в регенерируемом растворе химического меднения может изменить значение величины максимально допустимой анодной плотности тока растворения металлической меди. Для изучения этого

вопроса в щелочной тартратный раствор, содержащий 0,75 н NaOH и 0,283 М KNaC₄H₄O₆, ввели дополнительно 0,01 М Na₂SO₄, однако, это не привело к изменению хода анодной поляризационной кривой и к увеличению плотности тока начала пассивации. Увеличение концентрации Na₂SO₄ до 0,1 М привело к снижению плотности тока начала пассивации с 78 А/м² до 63 А/м².

Таблица 3.1.1.1. Зависимость стационарного потенциала, потенциала начала пассивации, полной пассивации, перепассивации, а также области устойчивого пассивного состояния медного анода и соответствующих им плотностей тока от переменной концентрации NaOH при фиксированной концентрации калия-натрия виннокислого, (см. рис. 3.1.1.1.).

Исследование анодного растворения меди в растворах состава:				
NaOH, н свободный	0,40	0,75	0,975	2,0
KNaC ₄ H ₄ O ₆ , н	0,567	0,567	0,567	0,567
Стационарный потенциал меди в растворе E _{стац.} , В (н.в.э.)				
E _{стац.} , В (н.в.э.)	-0,10	-0,11	-0,12	-0,12
Потенциал E _{н.п.} , В и плотность тока i _{н.п.} , А/м ² начала пассивации				
E _{н.п.} , В (н.в.э.)	+0,07	+0,09	+0,10	+0,11
i _{н.п.} , А/м ²	40	75	112	180
Потенциал E _{п.п.} , В и плотность тока i _{п.п.} , А/м ² полной пассивации				
E _{п.п.} , В (н.в.э.)	+0,31	+0,32	+0,34	+0,36
i _{п.п.} , А/м ²	0,25	0,90	1,5	3,6
Потенциал E _{переп.} , В и плотность тока i _{переп.} , А/м ² перепассивации				
E _{переп.} , В (н.в.э.)	+0,59	+0,58	+0,56	+0,55
i _{переп.} , А/м ²	0,26	1,0	1,6	3,8
Область устойчивого пассивного состояния Δ E, В				
Δ E, В	0,27	0,26	0,22	0,19

Аналогично исследовали влияние хлорид-ионов на ход поляризационной кривой и на величину плотности тока начала пассивации. Хлорид-ионы вносили в раствор, содержащий 0,75 н NaOH и 0,283 М KNaC₄H₄O₆, в виде хлорида калия. Исследовали две концентрации хлорида калия 0,01 и 0,1 М по сравнению с исходным раствором, не содержащим KCl. Увеличение концентрации хлорид-ионов до концентрации 0,1 М практически не изменило ход кривой и не привело к увеличению плотности тока начала пассивации.

Следовательно, присутствие сульфат и хлорид-ионов в небольших концентрациях (0,1 М) не оказывает существенного влияния на увеличение скорости анодного растворения меди. Небольшая концентрация этих ионов уже имеется в свежеприготовленном растворе химического меднения, так как он готовится с использованием сульфата или (реже) хлорида меди.

В значительно большей концентрации в растворе химического меднения накапливаются формиат-ионы (HCOO^-) в результате протекания реакций (3.2.1.3.1), (3.2.1.3.2). С целью изучить влияние концентрации формиат-ионов на скорость анодного растворения меди в щелочном тартратном растворе их сразу ввели в большой концентрации (2 н) в виде формиата натрия в раствор, содержащий 0,75 н NaOH и 0,283 М $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Оказалось, что присутствие такого большого избытка формиат-ионов приводит лишь к небольшому увеличению плотности тока начала пассивации меди.

Следующим наиболее доступным возможным фактором увеличения плотности тока начала пассивации меди является изменение концентрации свободного лиганда - тартрат-иона. Существующие растворы химического меднения допускают изменение концентраций компонентов (только одного, нескольких или всех сразу) в довольно широких пределах (так называемые разбавленные и концентрированные растворы химического меднения), в том числе это относится и к изменению концентрации сегнетовой соли в щелочных тартратных растворах химического меднения. Кроме того, при протекании реакции комплексообразования (см. уравнения (1.2.1.2.1)-(1.2.1.2.4)) катион меди может присоединять несколько тартрат-анионов.

В связи с этим были проведены исследования влияния изменения концентрации тартрат-ионов на скорость анодного растворения меди. Для сравнения полученных результатов с предыдущими (см. рис. 3.1.1.1.) концентрация свободной щелочи увеличивалась также, как и при снятии анодных поляризационных кривых, приведенных на рисунке 3.1.1.1. Результаты проведенных исследований отражены на рисунке 3.1.1.2.

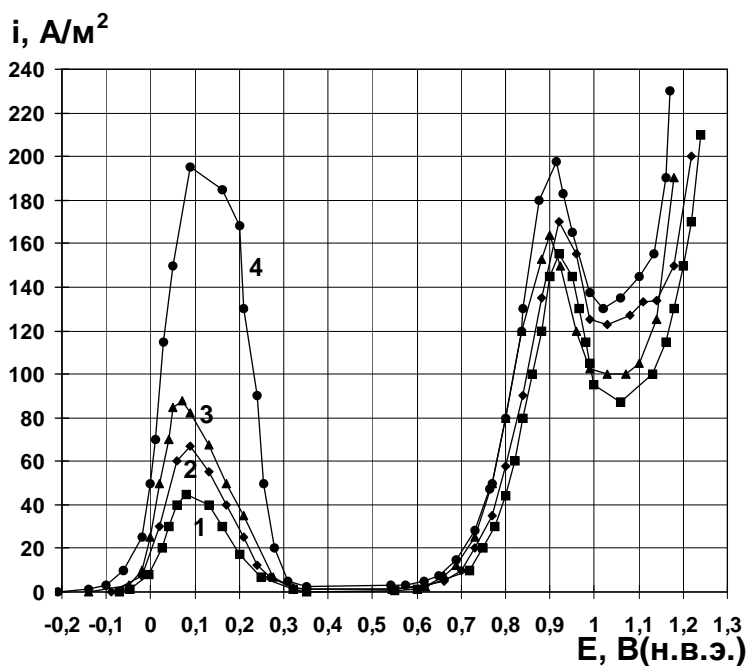


Рис. 3.1.1.2. Анодные поляризационные кривые растворения меди в щелочном тартратном растворе. Потенциодинамический режим 1 мВ/с. Раствор содержит $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 0,566 М и различную концентрацию NaOH , выраженную в нормальностях: 1 - 0,4; 2 - 0,75; 3 - 0,975; 4 - 2,0.

Ход кривых на рисунке 3.1.1.2 аналогичен рисунку 3.1.1.1. Увеличение концентрации лиганда - тартрат-иона с 0,567 н. до 1,134 н. не привело к увеличению плотности тока начала пассивации (для $\text{C OH}^-_{\text{свободн.}} = 0,775$ н и 0,975 н, кривые 2, 3 соответственно), для $\text{C OH}^-_{\text{свободн.}} = 0,4$ н., кривая 1, отмечен незначительный по абсолютной величине прирост плотности тока начала пассивации, и лишь при $\text{C OH}^-_{\text{свободн.}} = 2,0$ н (кривая 4) отмечено небольшое увеличение $i_{\text{н.п.}}$, (рис. 3.1.1.2).

Рассматривая анодные поляризационные кривые для меди в щелочных тартратных растворах, (см. рис. 3.1.1.1 и 3.1.1.2), можно отметить, что одному значению плотности тока соответствует несколько значений потенциала анода. Исходя из этого, необходимо выяснить выход по току целевой реакции - анодного растворения меди в каждой из областей анодной поляризационной кривой. Это необходимо сделать, так как в производственных условиях большинство процессов, используемых в гальваническом производ-

стве, проводят при контроле постоянной силы тока (плотности тока), а не потенциала электрода. Поддержка постоянного напряжения на ячейке не даст желаемого результата, так как потенциал электрода (в данном случае анода) входит в суммарное напряжение на ячейке как одно из нескольких слагаемых, в общем случае, зависящих от силы тока (плотности тока), пропускаемого через ячейку. Исследования некоторых областей анодной поляризационной кривой растворения меди в щелочном тартратном растворе для кривой 2 рис. 3.1.1.1. приведены в таблице 3.1.1.2.

Таблица 3.1.1.2. Зависимость анодного выхода по току меди, $V_{\text{анодн. Cu}}$ от плотности тока i $\text{A}/\text{м}^2$ и потенциала E , В (н.в.э.) на различных участках кривой анодного растворения меди в щелочных тартратных растворах (см. рис. 3.1.1.1)

Состав раствора				
Компонент		Концентрация, н		
NaOH		0,75 н		
KNaC ₄ H ₄ O ₆ ×-4H ₂ O		0,567 н		
i , $\text{A}/\text{м}^2$	20	40	60	70
Область активного растворения				
E , В (н.в.э.)	-0,03	0,00	+0,01	+0,04
$V_{\text{анодн. Cu}}$	0,98	1,01	0,99	0,98
Область активно-пассивного растворения				
E , В (н.в.э.)	+0,17	+0,15	+0,1	+0,08
$V_{\text{анодн. Cu}}$	0,98	0,97	0,98	0,99
Область перепассивации				
E , В (н.в.э.)	+0,66	+0,70	+0,75	+0,77
$V_{\text{анодн. Cu}}$	0,030	0,029	0,010	0,007

Из таблицы 3.1.1.2 видно, что только в области активного растворения и области активно-пассивного растворения выход по току меди близок к 100%. В области перепассивации наблюдается резкое снижение выхода по току меди до 3 % (при 20 $\text{A}/\text{м}^2$), причем с ростом плотности тока выход по току меди уменьшается и достигает 0,7 % (при 70 $\text{A}/\text{м}^2$). Это связано с протеканием наиболее вероятной реакции - окисления тартрат-иона. При дальнейшем увеличении анодного потенциала (свыше + 1,05 В (н.в.э.)), см. рис.

3.1.1.1 и 3.1.1.2) наблюдается выделение газа - кислорода и происходит значительное увеличение анодной плотности тока при относительно небольшом изменении анодного потенциала.

Значительное превышение скорости анодного растворения меди над скоростью ее расходования в процессе химического меднения позволяет получить существенный выигрыш во времени, который может быть использован при осуществлении электрохимической регенерации отработанного раствора химического меднения по другим компонентам, например, по гидроксид-ионам.

Для практического осуществления процесса регенерации отработанного раствора химического меднения важно то, что максимум скорости анодного растворения меди в щелочном тартратном растворе увеличивается при росте концентрации свободной щелочи. Насыщение раствора химического меднения по ионам меди возможно только в определенной области анодных потенциалов, выход за пределы которой (в анодную область) приведет к резкому снижению выхода по току меди и к окислению органических компонентов, входящих в состав раствора.

Присутствие формиат-ионов в большой концентрации в растворе химического меднения практически не изменяет максимальную скорость анодного растворения меди. Однако, наличие в растворе химического меднения в большой концентрации дополнительного количества органических анионов нежелательно, так как увеличивается вероятность протекания реакций неполного восстановления соединений двухвалентной меди, что может отразиться на различных свойствах получаемых медных пленок, например, на пластичности и электропроводности.

Методом мембранного электролиза можно удалить формиат-анионы. Исходя из принципа электронейтральности электролита при удалении анионов будет автоматически удалено эквивалентное количество катионов или же удаляемые анионы будут заменены на эквивалентное количество других

анионов, возможно также одновременное протекание обоих процессов в различных соотношениях. Наиболее выгодным в данном случае является замещение формиат-анионов на гидроксид-анионы, которые расходуются в процессе химического меднения. При замещении формиат-анионов на гидроксид-анионы необходимо учесть возможные потери тартрат-анионов.

3.1.2. Исследование переноса формиат- и тартрат-ионов через анионообменную мембрану в модельных растворах.

Исследование переноса формиат- и тартрат-ионов через анионообменную мембрану проводили в модельных растворах, чтобы исключить влияние на перенос каких-либо дополнительных компонентов раствора.

При проведении регенерации раствора химического меднения мембранным методом, необходимо выяснить при каких условиях и с какой скоростью будет осуществляться извлечение основного продукта реакции - формиат-иона (см. табл. 3.1.2.1), а также определить возможные потери лиганда - тартрат-иона (см. табл. 3.1.2.2).

Повышение концентрации свободной щелочи в отработанном растворе возможно за счет удаления (переноса) формиат-анионов, НСОО^- , при одновременном вводе ионов ОН^- . Это возможно при использовании трехкамерной ячейки с двумя анионообменными мембранами. Отработанный раствор подается в среднюю камеру, католитом служит раствор NaOH , анолит - раствор H_2SO_4 . Результаты экспериментов приведены в таблице 3.1.2.1 и 3.1.2.2.

Значительный перенос формиат-анионов (~25-30%) позволяет предложить данный способ для извлечения формиат-анионов при регенерации отработанных растворов химического меднения. Высокая относительная скорость удаления формиат-анионов объясняется как их большой начальной концентрацией в исследуемом модельном растворе, так и возможностью их перехода из щелочной среды в кислую при сохранении знака заряда аниона, так как муравьиная кислота – одна из сильных органических кислот.

Таблица 3.1.2.1. Трехкамерная ячейка с двумя анионообменными мембранами, исследуемый раствор в среднем пространстве. Опыт № 1 проведен в двухкамерной ячейке с анионной мембраной, где катодит - исследуемый раствор. Начальная концентрация гидроксида и формиата натрия в исследуемом растворе равна 0,775 и 2,0 н, соответственно. Катод Ni, анод ПТА. Напряжение на ячейке 5-10 В.

№ эксперимента	1	2	3	4
Концентрация веществ в катодите				
NaOH нач., н	0,775	1,05	1,01	1,01
NaOH кон., н	1,15	1,175	1,287	1,262
Концентрация веществ в среднем пространстве				
NaOH кон., н		0,937	1,032	0,937
Концентрация веществ в анолите				
H ₂ SO ₄ нач., н	1,0	0,96	1,975	3,0
H ⁺ кон., н	1,35	1,15	2,337	3,13
Проработка катодита, анолита и среднего пространства				
Q, (Ач)/л	43,9	26,79	43,9	36,75
Число переноса иона Na ⁺ , tNa ⁺ % из среднего в катодит (расчет по катодиту)				
t Na ⁺ %	-	12,5	16,9	18,3
Число переноса иона HCOO ⁻ , t HCOO ⁻ , % из среднего в анолит (рассчитано, используя данные изменения концентрации свободной щелочи в катодите и в среднем пространстве)				
t HCOO ⁻ , %	22,8	28,75	32,6	30,1

При проведении аналогичных экспериментов в двухкамерной ячейке с анионообменной мембраной для определения потерь тарtrat-анионов (см. табл. 3.1.2.2) было обнаружено, что относительная скорость их потерь достигает 3-5%, что необходимо учитывать при проведении процесса очистки раствора химического меднения от формиат-анионов. При сопоставлении значений чисел переноса формиат- и тарtrat-анионов с учетом величины их эквивалентной концентрации в модельных растворах, относительная скорость удаления формиат-анионов больше примерно в 1,5 раза. В то же время при увеличении концентрации серной кислоты в анолите (до 3,0 н) разница увеличивается, поскольку число переноса тарtrat-анионов уменьшается в отличие от формиат-ионов, число переноса которых уменьшается намного

слабее, несмотря на то, что K_1 винной кислоты ($K_1=1,3 \times 10^{-3}$, $K_2=3,0 \times 10^{-5}$) $>$ K_1 муравьиной кислоты ($K_1=1,8 \times 10^{-4}$). Вероятно, это связано с тем, что тартрат-анион по геометрическим размерам больше, чем формиат-анион, и, поэтому, слабее проникает через анионообменную мембрану.

Таблица 3.1.2.2. Двухкамерная ячейка с анионообменной мембраной, католит - исследуемый раствор (гидроксид натрия + калий-натрий виннокислый), анолит - раствор серной кислоты. Начальная концентрация калий-натрий виннокислого натрия в исследуемом растворе равна 0,567 н. Катод Ni, анод ПТА. Напряжение на ячейке 5-10 В.

№ опыта	1	2	3
Концентрация веществ в католите			
NaOH нач., н	0,61	0,61	0,75
NaOH кон., н	0,625	0,64	0,7625
Концентрация веществ в анолите			
H ₂ SO ₄ нач., н	0,96	0,96	3,0
Проработка католита			
Q, (Ач)/л	14,33	30	33,5
Число переноса иона C ₄ H ₄ O ₆ ²⁻ , t C ₄ H ₄ O ₆ ²⁻ , % (по католилу)			
t C ₄ H ₄ O ₆ ²⁻ , %	2,81	2,68	1,0

3.1.3. Исследование возможности повышения концентрации ионов меди в модельных щелочных тартратных растворах путем ее анодного растворения при разделении катодного и анодного пространств с помощью анионообменной мембраны.

В производственных условиях контролировать анодный потенциал электрода сложнее, чем поддерживать определенную анодную плотность тока. Поэтому в данном эксперименте изучали возможность регенерации отработанного раствора химического меднения путем повышения концентрации ионов Cu²⁺ с помощью анодного растворения металлической меди непосредственно в модельном растворе, содержащем гидроксид натрия и сегнетову соль, без контроля потенциала анода, т.е. при постоянной силе (плотности) тока. Для предотвращения выделения меди на катоде катодное и анод-

ное пространство было разделено анионообменной мембраной, при этом католит – раствор щелочи, а анолит – раствор щелочи + сегнетова соль. В части экспериментов к раствору в анолите добавляли сульфат меди. Результаты экспериментов приведены в таблице 3.1.3.1.

Таблица 3.1.3.1. В качестве католита использовали раствор NaOH 1,0 н., в качестве анолита исследовали растворы содержащие гидроксид натрия, сегнетову соль ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 0,567, н), с или без добавления сульфата меди. В качестве катода использовали никель, анода - медь. U на ячейке равно 4 В.

№ эксперимента	1	2	3	4	5	6	7
Концентрация веществ в анолите							
NaOH нач., н	0,6125	0,775	0,775	0,775	0,525	0,3375	0,35
NaOH кон., н	0,65	0,7625	0,7625	0,7675	0,56	0,1875	0,3875
CuSO_4 нач., н	0,15	0	0	0	0,010	0,010	0
Cu^{2+} кон., н	0,42	0,184	0,180	0,17	0,22	0,16	0,15
Q , анолита, (Ач)/л	7,625	5	5	5	5,458	6,45	4,41
$i_{\text{анодная}}$, А/м ²	20	20	20	40	40	-	20
BT_{Cu} анодный	1,00	0,999	0,965	0,9897	1,031	0,912	0,91

Отмечается отсутствие соединений двухвалентной меди в католите, что указывает на отрицательный заряд комплексных соединений тартрат иона с ионом Cu^{2+} . Медный анод растворяется с выходом по току 91-100 % при небольшой (20-40 А/м²) анодной плотности тока как в присутствии сульфат-ионов, так и при их отсутствии [182]. Снижение анодного выхода по току меди до 90% можно объяснить образованием пленки нерастворимых продуктов, закрывающих часть поверхности медного анода (солевая пассивация) при недостатке концентрации свободной щелочи в растворе (при низкой начальной концентрации свободной щелочи в начале эксперимента). В этом случае истинная анодная плотность тока будет больше и может превысить плотность тока начала пассивации, соответственно, изменится (уменьшится) анодный выход по току меди. Снижение анодного выхода по току меди также можно объяснить отсутствием контроля электродного потенциала анода, при этом в течение всего эксперимента значение

электродного потенциала может произвольно дрейфовать и быть по несколько раз в любой области сложной анодной поляризационной кривой.

Положительным моментом исследования анодного растворения меди в щелочном тартратном растворе с или без добавки сульфата меди в гальваностатическом режиме является высокий выход по току анодного растворения меди 91-100% и отсутствие соединений меди в катодном пространстве.

В реальных производственных условиях при создании высокой концентрации свободной щелочи остаточный формальдегид начнет реагировать по реакциям (1.2.1.3.1), (1.2.1.3.2) и (1.2.1.3.5). В этом случае анодный выход по току меди будет ниже, чем в модельных растворах, так как часть тока пойдет на окисление формальдегида.

Суммируя проведенные выше исследования, восстановление работоспособности ванны химического меднения сводится к следующему: в малом объеме отработанного раствора создается высокая концентрация свободной щелочи, причем тартрат ион должен остаться в этом растворе, далее в этом растворе медный анод растворяется с высокой скоростью, при этом концентрация по ионам меди в растворе должна многократно превышать концентрацию меди в рабочей ванне. После этого раствор поступает в рабочую ванну, где концентрация по меди достигает заданного уровня за счет разбавления рабочим раствором (см. рис. 3.1.4.1).

3.1.4. Принцип действия установки для электрохимической регенерации отработанного раствора химического меднения.

На основании результатов проведенных экспериментов предлагается схема регенерации отработанного раствора химического меднения с извлечением ионов HCOO^- , введением ионов OH^- и повышением концентрации ионов Cu^{2+} в отработанном растворе, см. рис. 3.1.4.1. Отработанный раствор из рабочей ванны 1 подается в среднюю камеру трехкамерной ячейки с двумя анионообменными мембранами 2. Ионы OH^- мигрируют из католита -

раствора NaOH в среднее пространство, а ионы HCOO^- из среднего пространства попадают в анолит - раствор H_2SO_4 через анионообменную мембрану, где они окисляются до CO_2 и H_2O на аноде из платинированного титана. При этом концентрация свободной щелочи в регенерируемом растворе возрастает. Для растворения медного анода с большой скоростью и с высоким выходом по току необходима повышенная концентрация свободной щелочи и наличие лиганда - тартрат иона. Для этого рабочий раствор, выходящий из среднего пространства трехкамерной ячейки 2, разделяется на два потока, каждый из которых поступает в четырехкамерную ячейку 3. Один из потоков поступает в камеру 6, отделенную от католита - раствора щелочи анионообменной мембраной, другой в камеру 7, отделенную от анолита - раствора серной кислоты анионообменной мембраной. Камеры 6 и 7 отделены друг от друга катионообменной мембраной. При работе этой ячейки из рабочего раствора, находящегося в камере 7 удаляются ионы Na^+ , K^+ - они мигрируют в камеру 6 через катионообменную мембрану, а ионы HCOO^+ , OH^- поступают в анолит. Одновременно с поступлением ионов Na^+ в камеру 6 туда же мигрируют ионы OH^- из католита через анионообменную мембрану. В результате этого концентрация свободной щелочи в камере 6 возрастает. Рабочий раствор из камеры 7 подается сразу в рабочую ванну 1, а рабочий раствор из камеры 6 подается в анодное пространство двухкамерной ячейки 4, отделенное от католита - раствора щелочи анионообменной мембраной. Концентрация меди в рабочем растворе повышается за счет анодного растворения металлической меди, концентрация ионов OH^- в анолите поддерживается за счет перехода ионов OH^- из католита в анолит через анионообменную мембрану. Перенос ионов калия и натрия через анионообменную мембрану в катодное пространство 5 компенсируется подачей части раствора щелочи из католита ячейки 3. Регенерированный рабочий раствор возвращается в ванну 1. Далее в ванну добавляется формалин, необходимые добавки и ванна готова к работе.

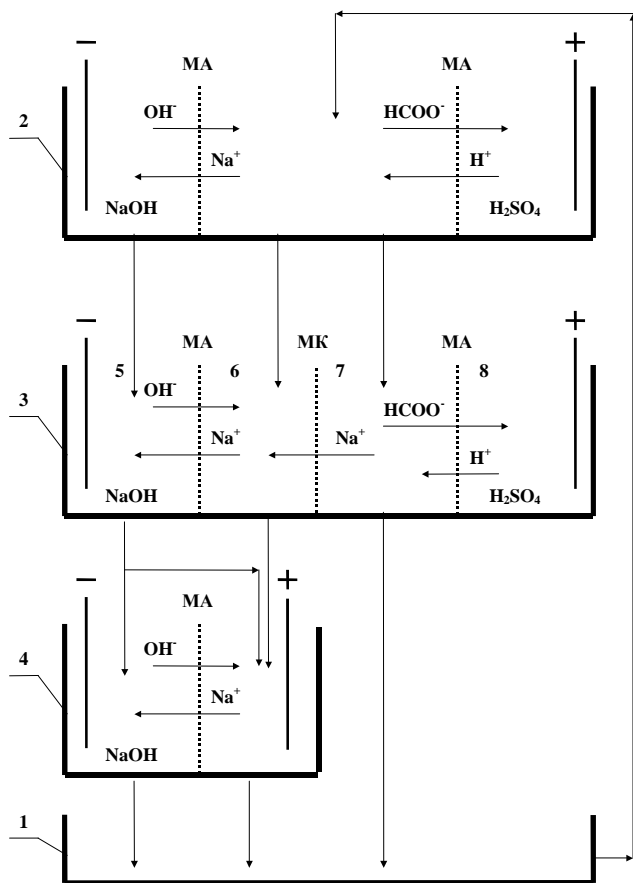


Рис. 3.1.4.1. Схема регенерации отработанного раствора химического меднения.

Концентрация свободной щелочи в регенерируемом растворе при последовательном прохождении ячеек 2 и 3 возрастает по сравнению с исходной за счет удаления ионов HCOO⁻ и замены их на OH⁻. Однако в целом концентрация ионов Na⁺ в рабочем растворе и в ванне 1 будет уменьшаться, так как ионы Na⁺ переходят через анионообменные мембраны в католиты ячеек 2, 3, 4 с небольшой скоростью. При этом концентрация щелочи в католитах будет увеличиваться. Это приведет к затруднению получения повышенной концентрации свободной щелочи в отработанном растворе в процессе его регенерации. Чтобы избежать этого и вернуть ионы Na⁺ в рабочий раствор необходимо последовательно соединить католиты ячеек 2, 3 и 4, и раствор щелочи, содержащийся в них подать в емкость 1, что позволит повышать pH регенерированного раствора химического меднения в случае необходимости. Таким образом, образуется замкнутый цикл по ионам Na⁺ во всей системе в целом. В данной схеме регенерации возможно осуществить независимое протекание процессов: 1) извлечение ионов HCOO⁻ при одновременном вводе ионов OH⁻, 2) дополнительный ввод ионов Na⁺, OH⁻, 3) повышение концентрации ионов меди в регенерируемом растворе с различными скоростями, что является преимуществом и позволяет полностью регенерировать отработанный раствор, осуществить отдельное и независимое управление процессами регенерации.

Выводы.

1. Предложена технология с использованием метода мембранного электролиза, которая описывает условия, необходимые для проведения процесса регенерации промышленного отработанного раствора химического меднения, который можно осуществить в установке (см. рис. 3.1.4.1).

2. Результаты исследований на модельных растворах можно использовать для регенерации промышленных растворов химического меднения, в том числе с получением растворов химического меднения не содержащих сульфат-ионов, избыточное количество которых приводит к снижению пластичности пленок меди [82].

3. Предложена схема установки для регенерации отработанного раствора химического меднения.

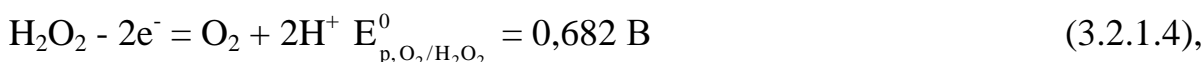
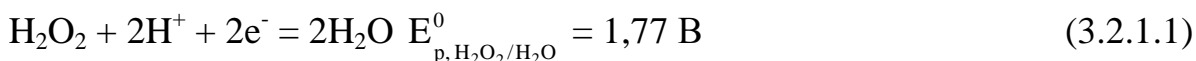
3.2. Регенерация растворов травления меди, применяемых в производстве печатных плат

Электрохимическая регенерация растворов травления меди заключается в извлечении стравленной меди в виде фольги или порошка на катоде и увеличении концентрации израсходовавшегося в процессе травления окислителя путем его синтеза на нерастворимом аноде (если такой процесс возможен и необходим).

3.2.1. Регенерация сернокислотных растворов травления меди на основе пероксида водорода

При электрохимической регенерации сернокислого раствора травления меди на основе пероксида водорода необходимо отделить катод и нерастворимый анод от обрабатываемого раствора с помощью катионообменных мембран. В этом случае в растворе сохранится оставшийся окислитель – пероксид водорода, реакция восстановления которого происходит раньше, чем

реакция восстановления меди до металла, а реакция окисления – раньше, чем реакция окисления молекул воды:



Отработанный раствор помещают в среднюю камеру трехкамерного электролизера с двумя катионообменными мембранами. Пероксид водорода практически не диссоциирует в кислом растворе т.к. является крайне слабой кислотой, константа диссоциации которой равна $2,63 \cdot 10^{-12}$, и, таким образом, не может принять участие в переносе заряда и, следовательно, не может мигрировать ни к катоду ни к аноду.

В качестве католита и анолита рекомендуется использовать разбавленный раствор (0,5-1,0 М) серной кислоты. При пропускании электрического тока катионы меди мигрируют через катионообменную мембрану из обрабатываемого раствора в кислый католит из которого далее разряжаются на катоде до металла, т.к. стандартный электродный потенциал восстановления ионов двухвалентной меди до металла больше, чем ионов водорода. Катионообменная мембрана препятствует переносу сульфат ионов из католита в среднее пространство. Небольшой возможный перенос сульфат ионов из католита в среднее пространство через катионообменную мембрану практически полностью компенсируется таким же переносом из среднего пространства в анодное тоже через катионообменную мембрану, что обеспечивает постоянную концентрацию сульфат ионов в растворе.

Снижение концентрации ионов меди в растворе травления меди состава (в г/л): CuSO_4 - 16, H_2SO_4 - 49, H_2O_2 - 8,49 (свежий раствор содержит

H_2SO_4 - 50-100, H_2O_2 - 15-30 г/л) происходит за счет их миграции через катионообменную мембрану из среднего пространства в катодное (рис. 3.2.1.1).

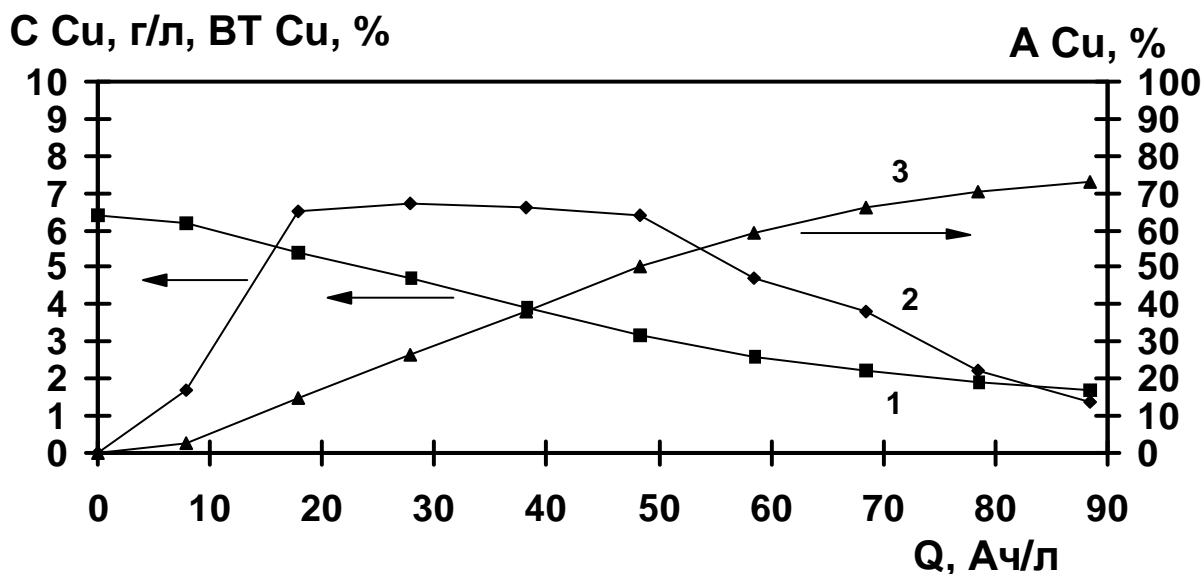


Рис. 3.2.1.1. Удаление ионов меди из раствора травления меди на основе пероксида водорода, находящегося в средней камере трехкамерного электролизера с двумя катионными мембранами; католит и анолит - H_2SO_4 49 г/л.

1 - концентрация ионов двухвалентной меди в среднем пространстве, г/л

2 - выход по току меди в катодите, в %

3 - степень извлечения ионов меди из раствора в среднем пространстве, %.

Из кривой 1 приведенного графика видно, что концентрация ионов меди в растворе уменьшается в 3,76 раза (до 1,7 г/л) за 90 Ач/л, при этом степень извлечения по ионам меди превышает 70% (кривая 3). Данный метод позволяет сохранить имеющуюся в растворе перекись водорода. Первоначальный рост катодного выхода по току меди (кр. 2 рис. 3.2.1.1) (проработка среднего пространства до 20 Ач/л) связан с непрерывным ростом концентрации катионов меди в катодном пространстве, при этом скорость миграции катионов меди через катионообменную мембрану превышает скорость ее восстановления на катоде. Стабилизация выхода по току меди на уровне 6-7 % (при проработке среднего пространства от 20 до 50 Ач/л) говорит о том, что скорость расхода

катионов металлической меди на катоде равна скорости их доставки в катодное пространство, т.е. выход по току меди равен числу переноса катионов меди из среднего пространства в катодное. Дальнейшее снижение катодного выхода по току меди связано с уменьшением концентрации ионов меди в среднем пространстве [183].

Излишки и бросовые растворы травления меди на основе пероксида водорода и серной кислоты перерабатывают на металлическую медь простым электролизом или на медь и раствор серной кислоты электролизом в двухкамерной ячейке с анионообменной мембраной. Полученный раствор серной кислоты можно использовать для составления нового или корректировки имеющегося раствора.

3.2.2. Регенерация растворов травления меди на основе персульфата аммония

Электрохимическая регенерация отработанных растворов травления меди на основе персульфат-анионов заключается в уменьшении концентрации катионов меди и синтезе окислителя - персульфат-ионов. Электролиз без отделения обрабатываемого раствора от катода приводит к восстановлению, в первую очередь, персульфат-ионов:



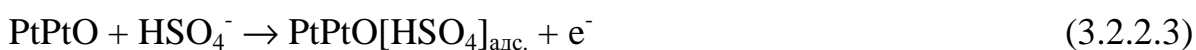
После практически полного их восстановления следующей катодной реакцией будет восстановление катионов меди, а после почти полной выработки катионов меди - выделение водорода.

Синтез персульфат-ионов происходит на нерастворимом электроде, например, на платине, при достаточно большом анодном потенциале, при соблюдении ряда условий, одно из которых - высокая концентрация гидросульфат-анионов. Например, в промышленности, для синтеза персульфата аммония с высоким выходом по току требуется присутствие серной кислоты и высокая концентрация сульфата аммония (3,5-4,0 моль/л), что более, чем в

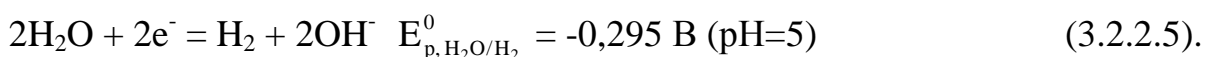
два раза, превышает имеющуюся в отработанном персульфатном растворе травления меди. Поэтому основной анодной реакцией в отработанном растворе будет окисление молекул воды по реакции (3.2.1.5), а побочной – окисление пероксида водорода, образующегося при медленном самопроизвольном разложении раствора персульфата аммония.

Таким образом, регенерация растворов травления меди на основе персульфат-ионов невозможна без отделения обрабатываемого раствора от катода и от анода с помощью ионообменных мембран. Процессы регенерации раствора травления меди на основе персульфата аммония и калия похожи, но имеют свои особенности.

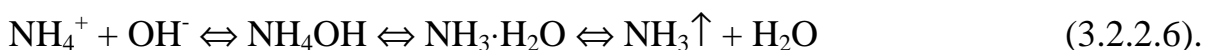
Раствор травления меди на основе персульфата аммония регенерируют, отделяя платиновый анод от регенерируемого раствора с помощью анионообменной мембраны, что приводит, при пропускании электрического тока, к миграции сульфат-ионов из среднего пространства в анодное пространство, и росту в анолите концентрации гидросульфат-ионов, высокая концентрация которых необходима для синтеза персульфат-ионов, согласно уравнению реакции [109]:



Одновременно с этим ионы аммония мигрируют из среднего пространства через катионообменную мембрану в катодное. Основной катодной реакцией является восстановление молекул воды (в католит первоначально заливают разбавленный раствор сульфата аммония):



Из уравнения реакции (3.2.2.5) видно, что процесс выделения водорода сопровождается повышением рН раствора, и ионы аммония превращаются в гидроксид аммония и далее в водный раствор аммиака:



Равновесие реакции (3.2.2.6) легко смещается вправо, т.к. гидроксид аммония слабое основание и его константа диссоциации равна $1,76 \cdot 10^{-5}$. При повышении концентрации аммиака в растворе возрастает его парциальное давление и, соответственно, концентрация в газовой фазе - водороде, который выделяется на катоде. Выделяющийся в виде мелких пузырьков водород, при прохождении через слой католита оказывается насыщенным газообразным аммиаком.

Другим катодным процессом, кроме восстановления молекул воды, является восстановление ионов меди. Извлечение катионов меди из отработанного раствора и их восстановление на катоде оказывается возможным благодаря следующим процессам:

а) миграции катионов меди из среднего пространства через катионообменную мембрану в катодное при одновременном образовании положительно заряженных аммиачных комплексов двухвалентной меди, что способствует их дальнейшей миграции к катоду из объема католита:



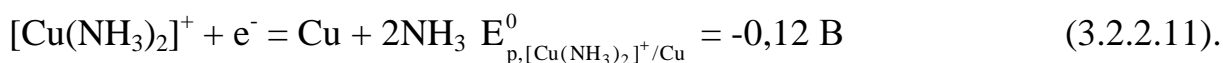
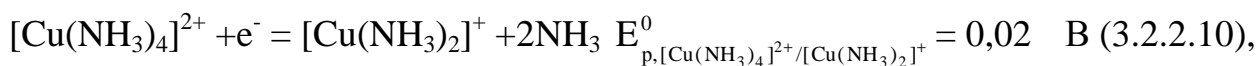
где n принимает целые значения от 1 до 6.

Реакция (3.2.2.7), скорее всего, является суммарной реакцией протекающих внутри объема катионообменной мембраны двух реакций:

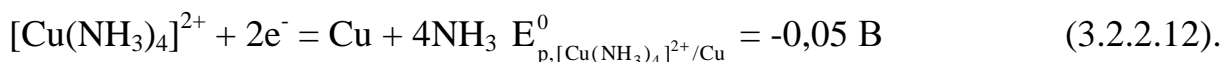


Выделяющиеся в ходе реакции гидроксид-ионы реагируют с катионами аммония по реакции (3.2.2.6) или нейтрализуются ионами водорода, мигрирующими также из отработанного раствора травления меди (раствор кислый) в среднем пространстве через катионообменную мембрану в катодное пространство.

б) восстановлению аммиачного комплекса двухвалентной меди до аммиачного комплекса одновалентной меди, который далее восстанавливается до металлической меди:



Возможно непосредственное восстановление аммиачного комплекса до металлической меди:



Сравнивая значения стандартных электродных потенциалов выделения меди из аммиачных комплексов одно- и двухвалентной меди с равновесным значением электродного потенциала выделения водорода при восстановлении молекул воды (уже при $\text{pH}=7$ $E_{\text{p}, \text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = -0,059\text{pH} = -0,413 \text{ В}$) видно, что термодинамически наиболее вероятным процессом является реакция (3.2.2.10), далее реакция (3.2.2.11) и затем (3.2.2.12). Выделение газообразного водорода начнется после практически полного восстановления всех имеющихся аммиачных комплексов меди до металлической меди. Выделяющаяся на катоде металлическая медь в виде рыхлого порошка, плохо сцепленного с катодом, собирается на дне католита, откуда периодически удаляется.

На рис. 3.2.2.1 приведены результаты исследований по изучению зависимости увеличения концентрации свободного аммиака в катодном пространстве трехкамерного электролизера с катионообменной и анионообменной мембраной от количества пропущенного электричества, в котором католит - 0,1 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, среднее пространство - раствор, содержащий 0-0,15 моль/л CuSO_4 + 0-0,5 моль/л H_2SO_4 + 1 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, анолит - 3,6-4,0 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

В процессе электролиза концентрация свободного аммиака в катодном пространстве непрерывно возрастает (кр. 1 рис. 3.2.2.1) и достигает концентрации 4,5М (~8% масс.). Одновременно с этим увеличивается унос газообразного аммиака вместе с водородом из катодного пространства и составляет более 3 % от количества пропущенного электричества после проработки ка-

толита более 250 Ач/л. Уменьшение скорости роста концентрации свободного аммиака от проработки католита связано, скорее всего, с увеличением вклада обратной диффузии аммиака, гидроксид-ионов из католита через катионообменную мембрану в среднее пространство (и их нейтрализацией там ионами водорода) в кажущееся число переноса ионов аммония, которое при увеличении проработки католита уменьшается. Перенос заряда через катионообменную мембрану осуществляется катионами водорода, аммония, меди и гидроксид-анионами. В результате проведенных исследований было обнаружено, что число переноса катионов меди из среднего пространства в катодное составило относительно небольшую величину 3-7 % [184].

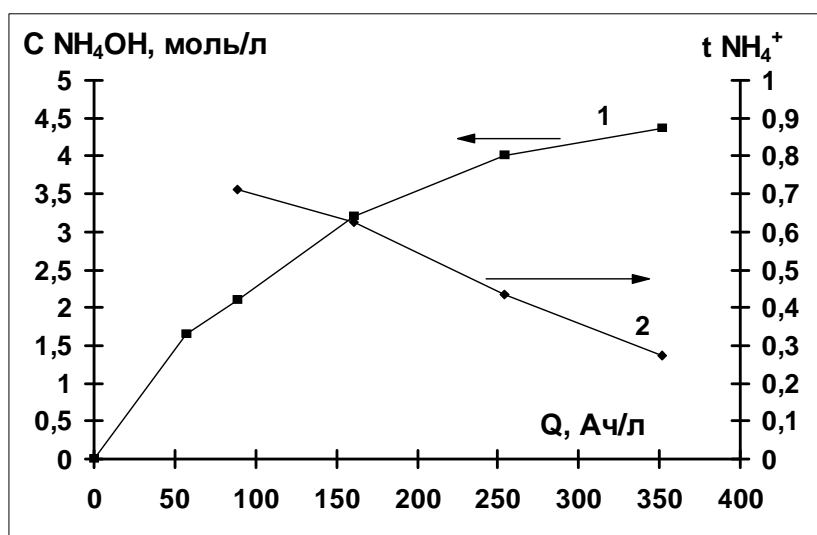


Рис. 3.2.2.1. Регенерация растворов травления меди на основе персульфата аммония.

- 1 - концентрации раствора аммиака, NH_4OH , моль/л, в католите
- 2 - число переноса ионов аммония из среднего пространства в католит (рассчитано по католисту) при V католита $\neq const.$, с учетом уноса газообразного аммиака вместе с водородом из католита, в долях единицы.

Анодный синтез персульфата аммония проведен из 4,0 моль/л раствора $(NH_4)_2SO_4$. Отсутствие серной кислоты и добавок роданид-ионов (остальные условия синтеза - анод из платины, анодная плотность тока 5 кА/м^2 , температуре до $30-40^\circ\text{C}$ близки к промышленным) определило относительно низкий

(40%) анодный выход по току персульфата аммония, несмотря на повышенную (4,0 моль/л) концентрацию сульфата аммония. При этом конечная концентрация персульфата аммония в анолите составила 0,825 моль/л, что почти достигает нижнего концентрационного предела в свежем растворе травления меди.

Сульфат-ионы, необходимые для синтеза персульфат-ионов мигрируют из среднего пространства в анодное. В процессе синтеза персульфат-ионов в анодном пространстве серная кислота должна расходоваться по суммарному уравнению:



и, так как электронейтральность раствора должна сохраняться, то два иона водорода должны либо покинуть анолит и перейти в среднее пространство, либо быть нейтрализованы сульфат-ионами, перешедшими из средней камеры.

При скорости миграции сульфат-ионов превышающей скорость их расхода в процессе синтеза персульфат-ионов концентрация серной кислоты в анодном пространстве будет увеличиваться за счет протекания реакции окисления молекул воды, приводящих к выделению катионов водорода (3.2.1.5). Как известно, слишком высокая концентрация серной кислоты способствует гидролизу персульфата-аммония (за счет гидролиза пероксодвухсерной кислоты), что приведет к уменьшению анодного выхода по току персульфат-ионов. Следовательно, возникает необходимость в частичной нейтрализации избытка серной кислоты в анолите. Это необходимо сделать также для того, чтобы компенсировать потери катионов аммония за счет их миграции из анодного пространства в среднее при отделении анодного пространства с помощью анионообменной мембраны, которая обладает ограниченной селективностью к катионам аммония, особенно при их высокой концентрации. Миграция ионов аммония из анолита в совокупности с реакцией (3.2.1.5) приводит к увеличению концентрации ионов водорода (т.е.

свободной серной кислоты). Данную операцию - нейтрализация избыточной кислотности и восполнение ионов аммония в анолите можно осуществить, подавая смесь катодных газов - водорода и аммиака из катодного пространства, в отдельную емкость, куда поступает анолит из анодного пространства. После нейтрализации анолит направляется обратно (самотеком или за счет эрлифтовых устройств). Необходимость пространственного разделения процесса поглощения аммиака анолитом и синтеза персульфат-ионов объясняется опасностью образования взрывоопасной смеси кислорода и водорода.

На основании проделанных исследований предложена схема установки для регенерации растворов травления меди на основе персульфата аммония см. рис. 3.2.2.2, на котором также отмечены направления движения потоков веществ для осуществления всего цикла «травление-регенерация».

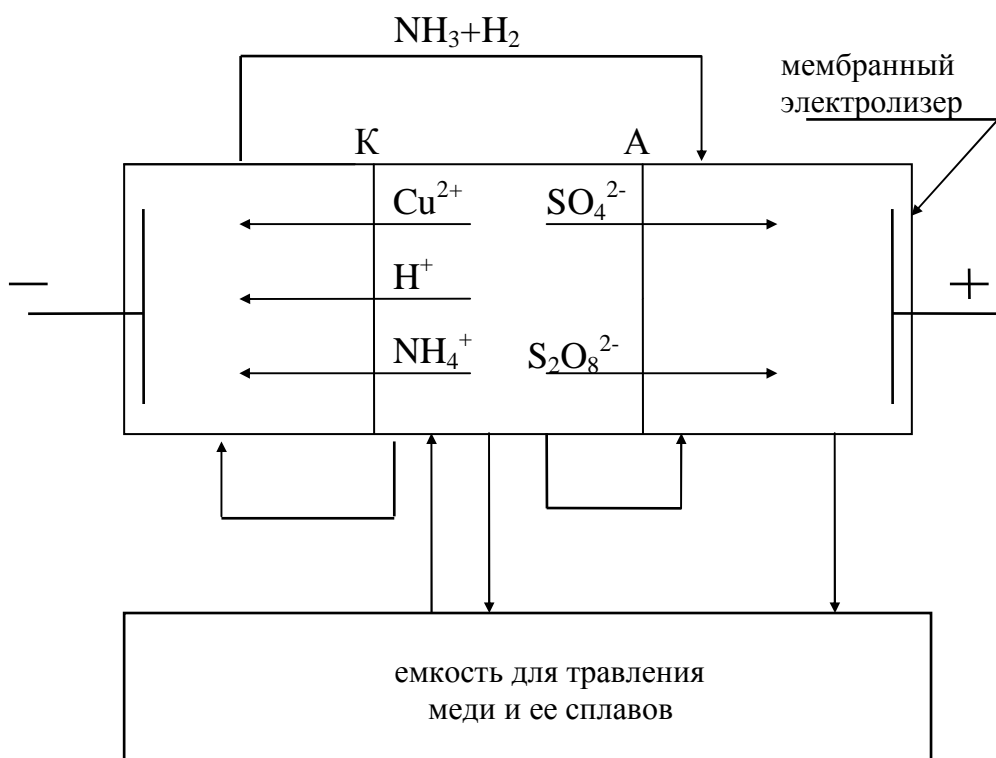


Рис. 3.2.2.2. Схема процесса регенерации травильного раствора на основе персульфата аммония. К - катионная мембрана; А - анионная мембрана

Травильный раствор непрерывно циркулирует между травильной установкой и средней камерой электролизера. Во время пребывания в травильной машине он обогащается ионами меди и сульфата. Прирост концентрации последних эквивалентен убыли персульфат-ионов. Во время пребывания в средней камере он еще более обедняется ионами персульфата и теряет часть ионов меди, аммония и сульфата, переходящих соответственно в катодную и анодную камеры через катионную и анионную мембраны. Таким образом, возвращаясь обратно в травильную машину, он должен быть откорректирован путем добавления персульфата аммония. При этом последний следует добавлять в форме относительно концентрированного раствора во избежание чрезмерного разбавления травильного раствора. Требуемый концентрат раствора персульфата аммония образуется в анодной камере. Источником персульфата аммония является аммиак, поступающий в анолит вместе с водородом из газового пространства над раствором катодной камеры, а также персульфат-ионы, образующиеся на аноде из ионов гидросульфата. Поскольку все три камеры представляют сообщающиеся сосуды, убыль растворов в катодной и анодной камерах компенсируется за счет перетока из средней камеры. Такой механизм поддержания уровней растворов в отдельных камерах предполагает относительно высокую скорость циркуляции раствора между средней камерой и травильной машиной в сочетании со строго дозируемой скоростью подачи раствора из анодной камеры в травильную машину.

Поскольку концентрация катионов аммония в растворе травления меди на основе персульфата аммония составляет примерно 2 М, т.е. меньше необходимой для синтеза персульфата аммония, то для успешного синтеза персульфата аммония в процессе регенерации отработанного раствора травления меди на основе персульфата аммония, рекомендуется сконструировать установку таким образом, чтобы объем католита и анолита был в несколько раз меньше объема используемого травильного раствора. При таких усло-

виях в анолите быстро достигается концентрация катионов аммония 4 М, необходимая для синтеза персульфата аммония с высоким выходом по току.

3.2.3. Регенерация растворов травления меди на основе персульфата калия

Свежий раствор травления меди на основе персульфата калия содержит $K_2S_2O_8$ 50-55 г/л (0,18-0,20 моль/л) и H_2SO_4 50-100 г/л (0,51-1,02 моль/л). Отработанный раствор на основе персульфата калия регенерируется в трехкамерной ячейке с одной катионообменной и одной анионообменной мембраной. В катодное пространство, отделенное от среднего, заливается раствор серной кислоты, в среднее - регенерируемый раствор, в анодное, отделенное от среднего анионообменной мембраной, - раствор серной кислоты. При пропускании электрического тока из среднего пространства через катионообменную мембрану в катодное пространство мигрируют катионы водорода, меди и калия. Навстречу им в значительно меньшей степени движутся сульфат-ионы.

Присутствие катионов калия в регенерируемом растворе, которые не разряжаются на катоде ни при каких условиях, приводит, при миграции их в катодное пространство, к уменьшению концентрации ионов водорода, т.е. к повышению рН раствора в католите. Для предотвращения чрезмерного роста рН католита, сопровождающегося образованием осадка гидроксида меди в объеме католита и в теле мембраны, приводящее к росту напряжения на ячейке, необходимо поддерживать рН католита в области кислых значений в течении всего процесса регенерации.

Одновременно с процессами, протекающими в катодном пространстве, в анодное пространство мигрируют сульфат-анионы. Как уже было сказано ранее (для раствора травления меди на основе персульфата аммония), в случае, если скорость доставки сульфат-ионов в анодное пространство превышает скорость их расходования в процессе синтеза персульфат-ионов, то

концентрация серной кислоты в анолите будет увеличиваться. Из литературных данных известно, что синтез персульфат-ионов облегчается, если противоионом являются не катионы водорода, а катионы аммония или калия. Синтез персульфата калия облегчается тем, что персульфат калия ограниченно растворим в воде, и, следовательно, его растворимость, как и растворимость других трудно растворимых соединений должна уменьшаться в присутствии одноименных ионов, в частности, при избытке катионов калия. В таблице 3.2.3.1 (см. Приложение) приведены результаты исследований анодного синтеза персульфата калия из кислого раствора сульфата калия на платиновом электроде в анодном пространстве трехкамерной ячейки с двумя анионообменными мембранами. Выбор в сторону использования трехкамерной ячейки с двумя анионообменными мембранами был сделан для того, чтобы концентрация сульфат-ионов и серной кислоты в среднем пространстве слабо изменялась во время электролиза. Это необходимо для того, чтобы поступление сульфат-ионов в анодную камеру из среднего пространства оставалось постоянным во время синтеза персульфат-ионов. Расход сульфат-ионов в среднем пространстве компенсируется их доставкой из катодного пространства.

Из данных, приведенных в таблице 3.2.3.1. видно, что электрохимический синтез персульфат-ионов возможен при концентрации гидросульфата калия равной 0,9 моль/л, что более, чем в 2 раза превышает (по ионам калия) концентрацию персульфата калия в свежем растворе травления меди. Увеличение выхода по току персульфат-ионов наблюдалось при значительном (3,0 моль/л) увеличении концентрации гидросульфата калия. Выход по току можно увеличить при использовании соответствующих добавок, например, роданида калия. Значительное увеличение концентрации ионов калия в анолите приводит к выпадению в осадок персульфата калия, при этом концентрация персульфат-ионов в растворе равна 0,035-0,04 моль/л, что в два раза меньше, чем при использовании разбавленного раствора гидросульфата ка-

лия и в 4-5 раз меньше, чем в свежеприготовленном растворе травления меди. Следует отметить, что синтез персульфата калия идет и в присутствии катионов меди. Получение персульфата калия в твердом виде позволяет провести его отделение (декантацией) и использовать его для корректировки отработанного раствора травления меди вплоть до получения насыщенных по персульфату калию растворов. На основании проведенных исследований предложена схема установки для проведения регенерации отработанных растворов травления меди на основе персульфата калия и серной кислоты, приведенная на рис. 3.2.3.1.

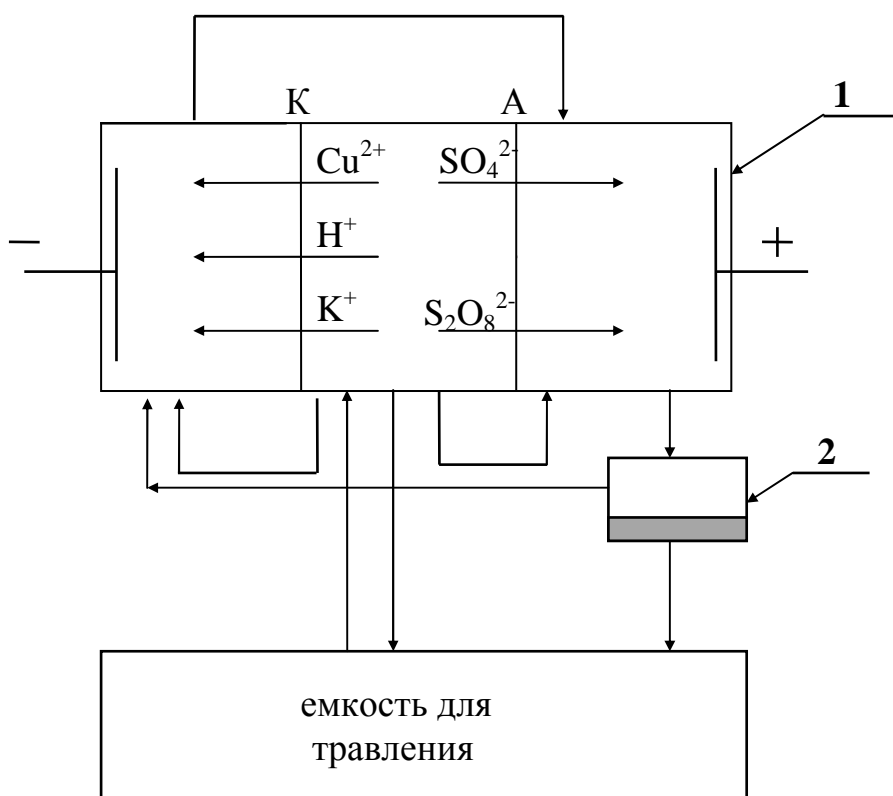


Рис. 3.2.3.1. Мембранный электролизер для регенерации отработанного раствора травления меди на основе персульфата калия и серной кислоты. 1 - мембранный электролизер - трехкамерная ячейка с катионообменной (К) и анионообменной мембраной (А), 2 - сепаратор, для отделения твердого персульфата калия с помощью деkantации.

Установка, изображенная на рисунке 3.2.3.1, представляет собой трехкамерный электролизер с катионообменной и анионообменной мембраной. Первоначально в катодное пространство заливается раствор серной кислоты, а в анодное - смесь раствора серной кислоты и сульфата калия. В среднее пространство подается отработанный раствор травления меди. Массообмен между средним пространством и травильной машиной служит для поддержания определенной концентрации катионов меди в среднем пространстве, т.к. при ее значительном уменьшении снижается скорость ее удаления из регенерируемого раствора. В результате пропускания электрического тока через систему ионы меди, калия и водорода мигрируют из среднего пространства через катионообменную мембрану в катодное. Катионы калия в катодном пространстве образуют концентрированный раствор сульфата калия, который направляется в анодное пространство, куда мигрируют сульфат-ионы и частично персульфат-ионы из среднего пространства через анионообменную мембрану. В анодном пространстве происходит синтез персульфата калия на платиновом аноде. Часть анолита, содержащего твердый персульфат калия направляется в сепаратор 2, где персульфат калия отделяется и направляется для корректировки травильного раствора в емкость травления меди и ее сплавов (в травильную машину). Раствор после отделения осадка персульфата калия, содержащий серную кислоту подается в катодит для поддержания низкого значения pH, необходимого для выделения меди на катоде из коррозионно-стойкого материала, например, титана, нержавеющей стали. Уменьшение объема раствора в катодном и анодном пространстве компенсируется предусмотренной в схеме линией подачи необходимого количества жидкости из среднего пространства. Число переноса катионов меди из среднего пространства в катодное, как и в случае с раствором на основе персульфата аммония или пероксида водорода, не превышает нескольких процентов (5-6%).

Выводы.

1. Применение трехкамерного мембранного электролизера позволяет извлечь катионы меди из сернокислых отработанных растворов травления меди на основе пероксида водорода или персульфатов калия, натрия или аммония путем их миграции через катионную мембрану в катодит.
2. Число переноса катионов меди мало ~3-7%.
3. Использование анионообменной мембраны создает условия для синтеза персульфат-анионов.

3.2.4. Регенерация кислого раствора травления меди на основе двухлористой меди и соляной кислоты

3.2.4.1. Изучение равновесных катодных и анодных реакций, протекающих при электрохимической переработке медно-хлоридного травильного раствора

Травильные растворы на основе хлорида меди используются в производстве печатных плат. Образующийся хлорид одновалентной меди связывается в растворимое комплексное соединение в присутствии избытка хлорид-ионов, вводимых в раствор, например, в виде соляной кислоты:



Свободная соляная кислота предотвращает гидролиз хлорида меди и способствует снятию оксидных пленок с медной фольги в процессе травления печатных плат. В производственных условиях начальная концентрация CuCl_2 составляет 60-200 г/л [93]. В процессе травления суммарная концентрация ионов меди возрастает, а скорость травления падает, что приводит либо к необходимости замены раствора, либо восстановления его работоспособности. Обычно травильный раствор имеет хороший контакт с кислородом воздуха, и параллельно с процессом травления образующиеся ионы одновалентной меди окисляются до ионов двухвалентной меди.

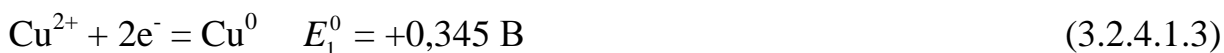


Если скорость окисления по реакции (3.2.4.1.1) недостаточна, то иногда в раствор добавляют более сильный окислитель - перекись водорода в виде 30 %-ного водного раствора.

Скорость травления меди в растворе на основе хлорида двухвалентной меди с концентрацией 100-150 г/л и соляной кислоты 145-150 г/л составляет ~35 мкм/мин [93]. Добавление соляной кислоты и раствора перекиси водорода к травильному раствору ведет к увеличению его объема и снижению суммарной концентрации ионов меди. Такая корректировка состава раствора способствует продлению срока его службы, однако при этом образуются значительные излишки раствора, которые необходимо утилизировать. Ввиду этого, целесообразно проводить регенерацию таким образом, чтобы количество раствора оставалось постоянным.

При электролизе с нерастворимым анодом без разделения катодного и анодного пространств на катоде могут идти следующие реакции:

1) восстановление ионов меди до металла:



2) восстановление Cu^{2+} до Cu^{+} :



3) восстановление ионов водорода до газообразного водорода:



Сравнение значения стандартных электродных потенциалов реакций (3.2.4.1.3)-(3.2.4.1.7) показывает, что термодинамически наиболее вероятным является протекание катодной реакции (3.2.4.1.6) - восстановление ионов двухвалентной меди до хлорида одновалентной меди при одновременном выпадении хлорида меди в осадок $E_4^0 = +0,54 \text{ В}$. Далее следует реакция (3.2.4.1.4) - восстановление ионов одновалентной меди до металлической E_2^0

= +0,531 В, затем реакция (3.2.4.1.3) - восстановление ионов двухвалентной меди до металлической $E_1^0 = +0,345$ В, дальше реакция (3.2.4.1.5) - восстановление ионов двухвалентной меди до одновалентной $E_3^0 = +0,159$ В, и, наконец, реакция (3.2.4.1.7) - восстановление ионов водорода $E_5^0 = 0,00$ В. Если раствор изначально содержит только хлорид двухвалентной меди (без избытка хлорид ионов) или в основном сульфат меди (при небольшой концентрации хлорид-ионов), то образование металлической меди должно протекать за счет восстановления ионов двухвалентной меди.

Однако, приведенные значения стандартных электродных потенциалов в реальных условиях нельзя использовать путем непосредственного их сопоставления. Для определения термодинамически наиболее вероятного катодного процесса необходимо рассчитать потенциалы соответствующих равновесий с учетом используемого состава раствора и, в первую очередь, возможности образования растворимых хлоридных комплексов с ионами одновалентной меди. Электродный равновесный потенциал E_p для приведенных выше реакций (3.2.4.1.1)-(3.2.4.1.7) можно рассчитать, используя уравнение Нернста:

$$E_p = E_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (3.2.4.1.8).$$

Ионы одновалентной меди образуют при избытке хлорид-ионов растворимое комплексное соединение:



константа равновесия которого $K_{p2} = \frac{[Cu^+] \cdot [Cl^-]^2}{[CuCl_2]^-} = 10^{-5,35}$.

$$\text{Отсюда } [Cu^+] = \frac{K_{p2} \cdot [CuCl_2]^-}{[Cl^-]^2}.$$

Учитывая возможность восстановления ионов одновалентной меди из комплексного соединения:



используя уравнение (3.2.4.1.4), и принимая для простоты расчетов $[Cl^-] = [CuCl_2] = 1$, находим:

$$E_{p_{Cu^+/Cu}}^0 = E_{Cu^+/Cu}^0 + 2,3 \frac{RT}{nF} \lg \frac{a_{Cu^+}}{a_{Cu}} =$$

$$= 0,531 + 2,3 \times 8,31 \times 298 / (1 \times 96500) \times \lg((10^{-5,35} \times 1) / (1^2 \times 1)) = 0,215 \text{ В} \quad (3.2.4.1.11).$$

Реакция (3.2.4.1.5) в присутствии избытка хлорид-ионов будет протекать согласно уравнению:



Равновесный потенциал для этой реакции, принимая, что $a_{Cu^{2+}} = 1$ и $[Cl^-] = [CuCl_2]^- = 1$:

$$E_{p_{Cu^{2+}/Cu^+}}^0 = E_{Cu^{2+}/Cu^+}^0 + 2,3 \frac{RT}{nF} \lg \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Cu^+}} =$$

$$= 0,159 + 2,3 \times 8,31 \times 298 / (1 \times 96500) \times \lg((1 \times 1^2) / (10^{-5,35} \times 1)) = 0,474 \text{ В} \quad (3.2.4.1.13).$$

Из анализа полученных значений равновесных потенциалов, видно, что при проведении катодного процесса в растворе, содержащем хлорид двухвалентной меди и избыток хлорид-ионов, термодинамически наиболее вероятно протекание реакции (3.2.4.1.13) - восстановления ионов двухвалентной меди до ионов одновалентной при одновременном их связывании в прочный хлоридный комплекс ($E_{p7} = 0,474 \text{ В}$), далее - протекание реакции (3.2.4.1.3) - восстановление ионов двухвалентной меди до металлической (на протекание этой реакции не оказывает непосредственного влияния хлорид-ионы), $E_1^0 = 0,345 \text{ В}$, затем реакция (3.2.4.1.11) - восстановление ионов одновалентной меди, связанных в комплекс, до металлической меди, $E_{p6} = 0,215 \text{ В}$, и, наконец, реакция (3.2.4.1.7) - восстановление ионов водорода $E_5^0 = 0,00 \text{ В}$ [185].

Следует отметить, что и в присутствии избытка хлорид-ионов наиболее вероятным процессом образования металлической меди является ее восстановление из ионов двухвалентной меди и лишь при значительном умень-

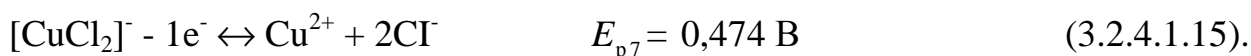
шении их концентрации возникают благоприятные (термодинамические) условия для катодного выделения меди за счет разряда комплексного соединения одновалентной меди с хлорид-ионами.

На аноде могут протекать следующие реакции:

1) окисление Cu^+ до Cu^{2+} :



В присутствии хлорид ионов окисление будет происходить из комплексных ионов, при $a_{\text{Cu}^{2+}} = 1$ и $[\text{Cl}^-] = [\text{CuCl}_2]^- = 1$:



2) окисление хлорид-ионов с выделением газообразного хлора:



3) окисление молекул воды с выделением кислорода:



Термодинамически наиболее вероятным анодным процессом является окисление образовавшихся на катоде ионов одновалентной меди - реакция (3.2.4.1.15). Смещение потенциала анода в более положительную область приведет к выделению кислорода - реакция (3.2.4.1.17) и хлора - реакция (3.2.4.1.16). В производственных условиях выделяющийся на аноде газ должен быть утилизирован или использован следующими путями: 1) смешением с избытком проточной воды, которая сбрасывается в канализацию; 2) пропусканием через раствор щелочи или карбоната натрия для поглощения хлора; 3) пропусканием через травильный раствор, содержащий ионы одновалентной меди. В этом случае одновалентная медь окисляется до двухвалентной, а хлор восстанавливается до хлорид-ионов.

Поскольку образование хлора на аноде желательно полностью устранить или, по крайней мере, свести к минимуму, необходимо отделить нерастворимый анод от обрабатываемого раствора с помощью катионообменной мембраны и использовать сернокислый анолит.

Начальный состав раствора травления меди, г/л: CuCl_2 443,4, CuCl 8,81, HCl 29,2. Концентрации отдельных видов ионов, г/л: ΣCl^- 263,7, Cu^{2+} 209,4, Cu^+ 5,65, ΣCu 215,1. В ряде экспериментов для увеличения концентрации одновалентной меди в травильный раствор вводили металлическую медь, в результате чего возрастало суммарное содержание ионов меди и доля одновалентной меди.

3.2.4.2. Исследование процесса электроосаждения меди из травильного раствора.

Исследование процесса электроосаждения меди из травильного раствора на основе хлорида двухвалентной меди и соляной кислоты проводили в двухкамерной ячейке с катионообменной мембраной. Для удешевления процесса регенерации была предпринята попытка использовать дешевый насыпной графитовый анод вместо дорогого нерастворимого анода из платинированного ниобия. Катионообменная мембрана не обладает 100% селективностью по отношению к хлорид-ионам, поэтому перед использованием полученных результатов в практике, необходимо определить относительную скорость выделения газообразного хлора и решить проблему его утилизации. Солянокислый меднохлоридный раствор травления меди достаточно химически активен, поэтому в качестве химически стойкого в таких условиях эксперимента катодного материала использовали титан, с рабочей площадью 17 см^2 . Рабочая катодная плотность тока 450-337 А/м^2 . Травильный раствор (210 мл) заливали в катодное пространство. В качестве анолита (200 мл) использовали два раствора: раствор серной кислоты с концентрацией 49 г/л, или раствор соляной кислоты с концентрацией 36,5 г/л. Схема установки приведена на рис. 3.2.4.2.1.

Концентрация ионов одно- и двухвалентной меди в катодите и хлорида в анолите определялась титриметрическим методом. Выход по току хлора определяли, пропуская выделяющийся на аноде газ через раствор йодистого

калия, выделившийся йод определяли титриметрическим методом. Результаты исследований приведены на рис. 3.2.4.2.2 и в табл. 3.2.4.2.1 (см. Приложение 1).

Сначала на катоде преимущественно идет процесс восстановления ионов двухвалентной меди до одновалентной, концентрация которой в католите постепенно возрастает (рис. 3.2.4.2.2, кривая 3), а также в небольшой степени происходит катодное осаждение меди (рис. 3.2.4.2.2, кривая 4).

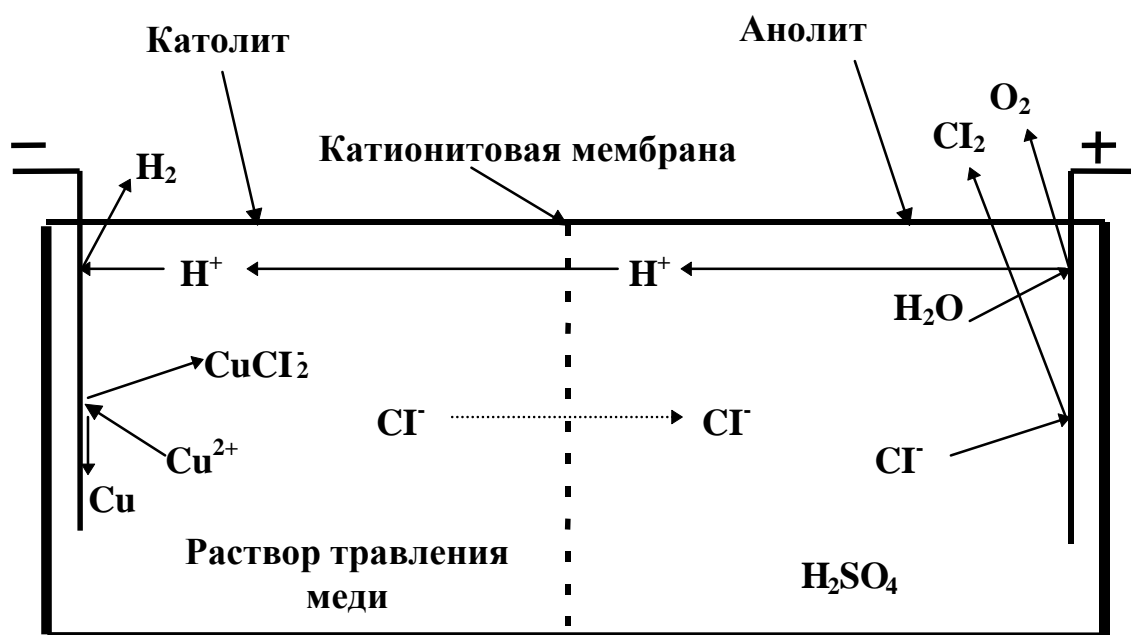


Рис. 3.2.4.2.1. Схемы процессов, протекающих в двухкамерной ячейке с катионитовой мембраной.

По мере снижения концентрации двухвалентной и накопления одновалентной меди растет выход по току металлической меди, который после прохождения максимума, стабилизируется на уровне около 70%. При пропускании через католит 124 Ач/л извлекается в виде металла 35% содержащейся в растворе меди. Намечающееся небольшое снижение выхода по току меди после пропускания через католит 100 Ач/л связано с увеличением выхода по току водорода из-за значительного снижения суммарной концентрации ионов меди и увеличении концентрации катионов во-

дорода. В ходе электролиза значительно снижается не только суммарная концентрация ионов меди, но и в еще большей степени отношение $C_{Cu^{2+}} / C_{Cu^+}$ из-за более глубокой проработки католита (рис. 3.2.4.2.2, кривая 1, 2 и 3). При использовании в качестве анолита раствора серной кислоты с концентрацией 49 г/л в стационарных условиях число переноса ионов хлора можно принять равным выходу по току хлора, и оно составило 1,3%.

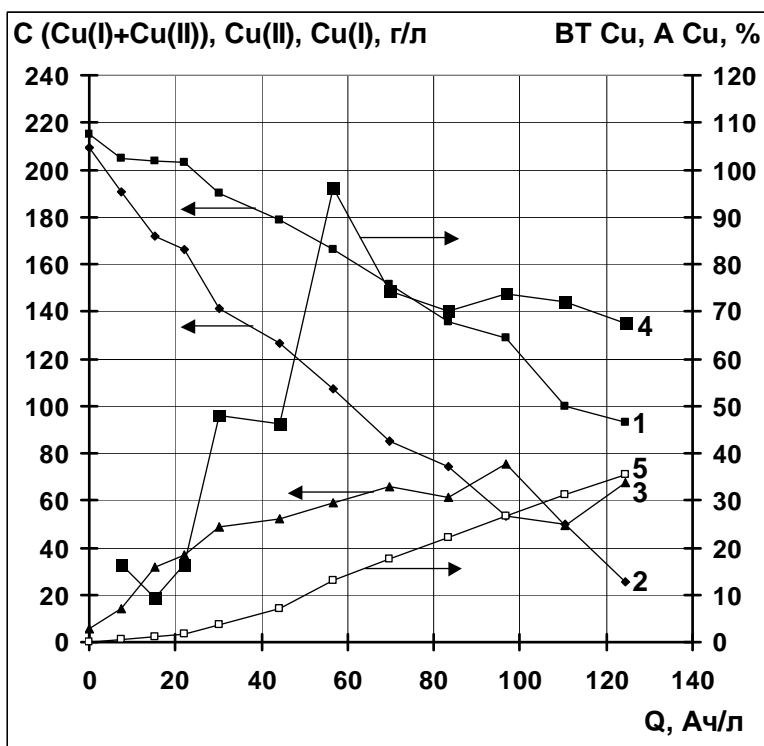


Рис. 3.2.4.2.2. Зависимость суммарной концентрации ионов меди (1), ионов двухвалентной меди (2), ионов одновалентной меди (3), выхода по току металлической меди (4) и степени извлечения меди из раствора (5) от проработки католита.

С целью не допустить попадания сульфат-ионов в раствор травления меди (например, при перерыве подаче тока или отключении ячейки) серная кислота была заменена на соляную. При замене раствора серной кислоты на раствор соляной кислоты эквивалентной концентрации выход по току хлора сразу увеличился до 40,9%. Однако при использовании в качестве анолита

соляной кислоты без добавления ее в процессе электролиза выход по току хлора постепенно снижается (до 6,5%) по мере уменьшения концентрации хлорид-ионов в анодном пространстве. В пределе, если раствор не корректировать, то выход по току хлора на аноде будет соответствовать числу переноса хлорид-ионов из катодного пространства в анодное, т.е. 1-2 %. При такой низкой концентрации хлорид-ионов в анолите, соответственно, уменьшается электропроводность и возрастает напряжение на ячейке.

В процессе электролиза было отмечено ухудшение контакта в насыпном аноде между кусками кокса и графитовым стержнем, что привело к увеличению напряжения на ячейке до 22 В.

3.2.4.3. Поляризационные измерения

При электролизе травильного раствора на катоде могут протекать реакции восстановления как ионов меди, так и водорода (3.2.4.1.3)-(3.2.4.1.7). Выделение водорода - нежелательный процесс, так как на него дополнительно расходуется электроэнергия. Для уточнения области потенциалов, где возможны лишь реакции восстановления ионов меди, получены катодные поляризационные кривые для неразбавленного травильного раствора (рис. 3.2.4.3.1) и для раствора, разбавленного в 70 раз раствором соляной кислоты с концентрацией 36,5 г/л (рис. 3.2.4.3.2).

Катодная поляризационная кривая, снятая в отработанном растворе травления меди (рис. 3.2.4.3.1), не выявила четкой площадки предельного диффузионного тока восстановления соединений меди. В то же время на кривой заметен излом в интервале потенциалов 0,13-0,06 В. В этой области потенциалов наблюдается резкий прирост катодной плотности тока с 350 до 850 А/м², возможно, вызванный интенсивным протеканием реакции восстановления соединений меди до металла. В то же время следует ограничивать величину используемой катодной плотности тока, поскольку с увеличением силы тока (или плотности тока при фиксированной площади образца), про-

пускаемого через ячейку увеличивается падение напряжения на ячейке. При увеличении катодной плотности тока свыше 2500 A/m^2 становится термодинамически возможным протекание реакции выделения водорода, что приведет к дополнительному нецелесообразному расходу электроэнергии и снизит эффективность процесса.

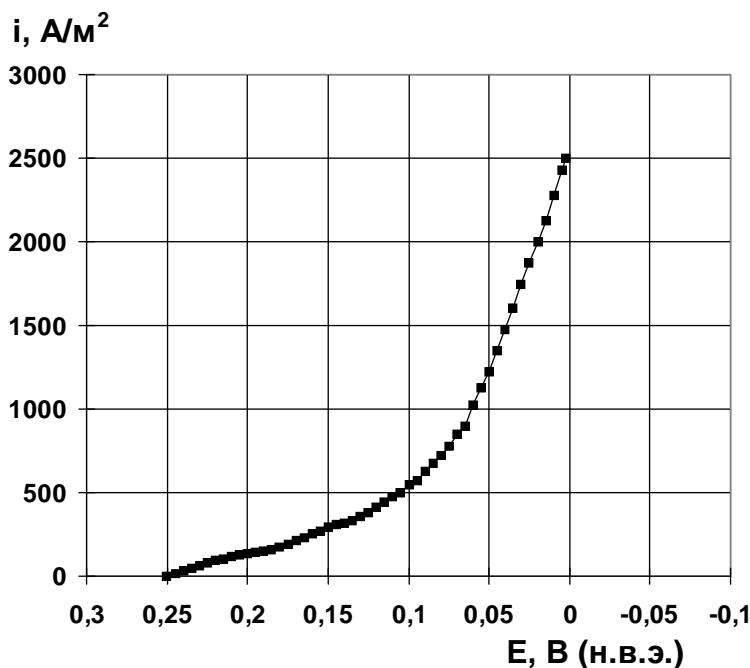


Рис. 3.2.4.3.1. Катодная поляризационная кривая в отработанном растворе травления меди состава, г/л: HCl 29,2; Cu^{2+} 209,4; Cu^+ 5,65; Cl^- 263,7. Потенциодинамический режим, скорость развертки потенциала 0,1 мВ/с. Рабочая площадь медного катода 4 см^2 . Анод - платинированный ниобий.

В производственных условиях, кроме отработанных растворов, образуется большое количество промывной воды, представляющей собой сильно разбавленный раствор травления меди. Из этих растворов целесообразно извлечь катионы меди, чтобы не допустить их попадание в сточные воды гальванического предприятия. При электролизе промывной воды с целью экономного расходования электроэнергии необходимо определить значение максимально допустимой катодной плотности тока, при превышении величины которой начинается протекание побочной реакции - выделения водо-

рода. Для исключения вклада миграции в предельный диффузионный ток катионов меди, катодную поляризационную кривую восстановления катионов меди снимали в присутствии избытка фона – 1 н. раствора соляной кислоты, рис. 3.2.4.3.2.

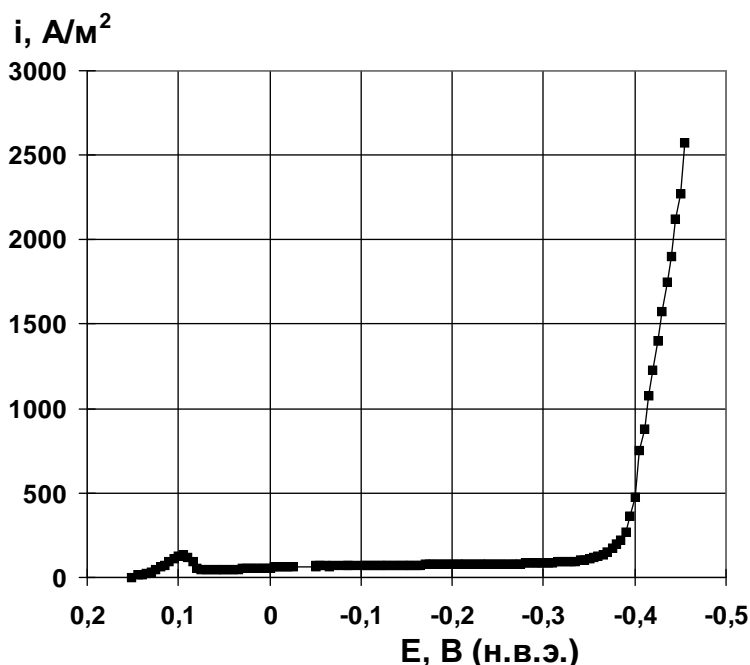


Рис. 3.2.4.3.2. Катодная поляризационная кривая в разбавленном в 70 раз растворе травления меди состава, г/л: HCl 36,5; Cu²⁺ 2,99; Cu⁺ 0,08. Потенциодинамический режим, скорость развертки потенциала 1 мВ/с. Рабочая площадь медного катода 4 см². Анод медь.

Значение катодной предельной диффузионной плотности тока равно 62 А/м². Судя по его величине предельно допустимая плотность тока в неразбавленном растворе в начальной стадии электролиза, т.е. при максимальном содержании ионов двухвалентной меди, должна быть весьма велика (~4200 А/м²) и лежит за пределами диапазона значений, приведенных на рис. 3.2.4.3.1.

Сопоставление кривых для неразбавленного (рис. 3.2.4.3.1) и разбавленного растворов (рис. 3.2.4.3.2) позволяет сделать вывод, что при электролизе травильного раствора побочный процесс выделения водорода,

можно предотвратить, если не использовать чрезмерно большую катодную плотность тока, контролировать катодный потенциал в процессе электролиза, и не допускать его изменения отрицательнее $-0,3$ В.

3.2.4.4. Схема установки для регенерации отработанного раствора в промышленности

Наиболее перспективным для регенерации отработанного раствора травления меди на основе хлорида двухвалентной меди и соляной кислоты является использование метода мембранного электролиза с применением двухкамерного мембранного электролизера с катионообменной мембраной. Регенерируемый раствор помещается в катодное пространство. В качестве анолита необходимо использовать раствор серной кислоты. В процессе электролиза в катоде можно снизить концентрацию суммарной меди до любого желаемого значения, однако, полученный раствор будет содержать преимущественно соединения одновалентной меди, и, такой раствор невозможно сразу использовать для травления меди. Одновременно с протеканием процесса извлечения металлической меди из раствора в катодном пространстве, в анодном пространстве выделяется кислород с небольшой примесью хлора в случае использования в качестве анолита разбавленного раствора серной кислоты. Образующийся кислород необходимо очистить от примеси хлора, прежде чем выпускать его в окружающую среду. Для этой цели лучше всего подходит пропускание в отдельной емкости загрязненного хлором кислорода через регенерированный раствор, полученный в катодном пространстве. В этом случае одновременно решаются две задачи: восстановление травящей способности регенерированного раствора за счет окисления соединений одновалентной меди в двухвалентную медь кислородом и хлором, а также очистка кислорода от примеси хлора. Кислород, содержащий примесь хлора, не вступивший в реакцию с одновалентной медью, достаточно легко можно очистить от примеси хлора известным методом (реакция хлора со щелочью).

Принципиальная схема установки показана на рис. 3.2.4.4.1.

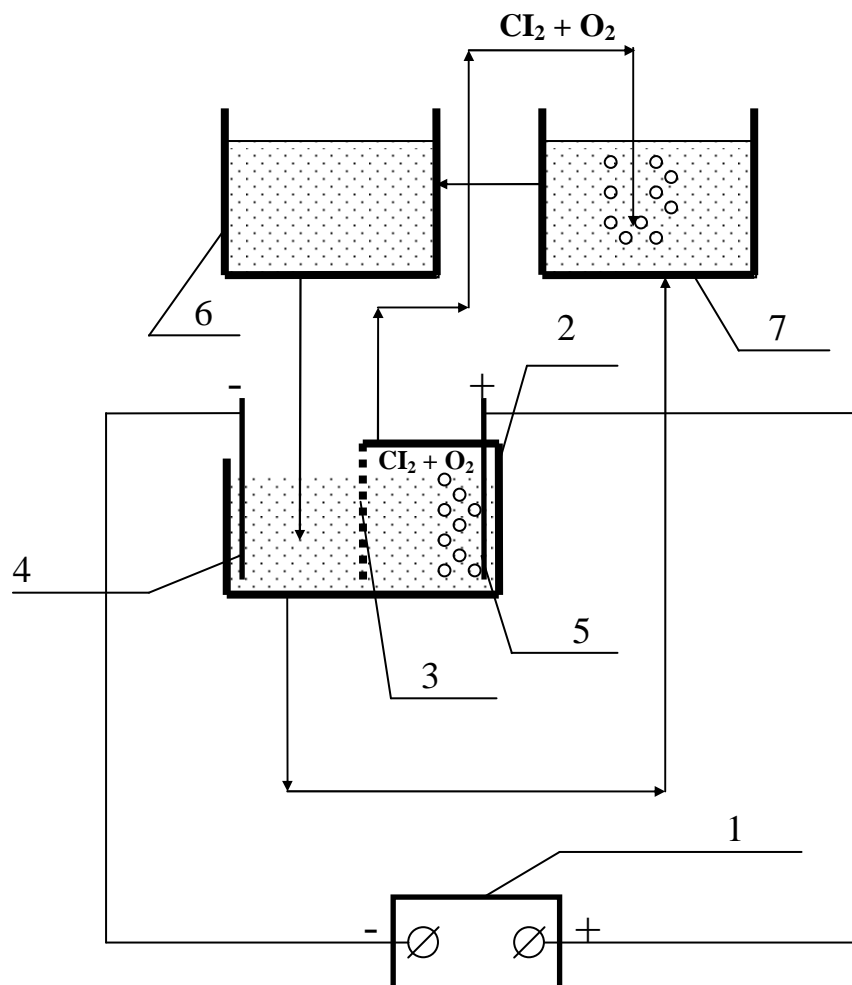


Рис. 3.2.4.4.1. Одна из возможных схем установки для регенерации раствора травления меди на основе хлорида двухвалентной меди. 1 – источник постоянного тока; 2 – электролизер, 3 – мембрана, 4 – катод, 5 – анод, 6 – сборник раствора, 7 – промежуточная емкость для раствора.

Отработанный раствор из травильной машины (6) поступает в установку для регенерации (4). В катодной камере двухкамерного электролизера (2) происходит восстановление ионов меди до металла на титановом катоде (4). После этого раствор с пониженным содержанием ионов двухвалентной меди и с высоким содержанием одновалентной меди поступает в промежуточную емкость (7). Хлор, выделяющийся совместно с кислородом на аноде (5), направляется в емкость (7), где он взаимодействует с раствором, посту-

пающим из катодного пространства. Ионы одновалентной меди окисляются смесью хлора и кислорода. Образующийся раствор, обогащенный ионами двухвалентной меди, из емкости (7) возвращается в травильную машину (6). Установка регенерации питается от источника постоянного тока - выпрямителя (1).

Дополнительных операций, связанных с транспортировкой и пропуском через регенерированный раствор кислорода, содержащего токсичный хлор, можно избежать, если загрязненный хлором кислород пропускать сразу через раствор щелочи, а регенерированный раствор, содержащий в основном соединения одновалентной меди, направить во включенную травильную машину. В травильной машине травильный раствор имеет хороший контакт с кислородом воздуха за счет того, что раствор подается под давлением в форсунки для разбрызгивания по поверхности печатных плат. В отсутствие загрузки печатных плат процесса травления меди не будет, а будет только процесс окисления кислородом воздуха соединений одновалентной меди. После окисления кислородом воздуха всей одновалентной меди, в травильную машину можно загружать печатные платы и осуществлять процесс травления меди.

3.2.5. Регенерация кислого раствора травления меди на основе двухлористой меди, соляной кислоты и хлористого аммония

Раствор травления меди на основе хлорида двухвалентной меди и соляной кислоты требует повышенной осторожности при обращении с ним из-за относительной большой концентрации соляной кислоты. С целью снизить опасность раствора и коррозионное воздействие на оборудование, количество соляной кислоты стремятся уменьшить, а потерю хлорид-ионов, необходимых для образования комплексных соединений с одновалентной медью, компенсировать введением в раствор хлористого аммония.

Регенерация кислого раствора травления меди на основе двуххлористой меди, соляной кислоты и хлористого аммония [186] во многом аналогична регенерации кислого раствора травления меди на основе двуххлористой меди и соляной кислоты.

3.2.5.1. Условия проведения процесса регенерации раствора травления меди

Условия проведения процесса регенерации раствора травления меди на основе хлорида двухвалентной меди, соляной кислоты и хлорида аммония остаются такими же, как и изложенные ранее для раствора травления меди на основе хлорида двухвалентной меди и соляной кислоты.

Необходимое требование при проведении процесса регенерации – создание условий для восстановления соединений меди до металла.

Реакции, протекающие в процессе травления меди в кислом растворе на основе хлорида меди, соляной кислоты и хлорида аммония, а также катодные и анодные процессы, протекающие при электролизе (регенерации) кислого медно-аммонийно-хлоридного травильного раствора аналогичны процессам для раствора травления меди на основе хлорида меди и соляной кислоты (без добавления хлорида аммония) и подробно описаны выше.

Исследование процесса регенерации раствора травления меди на основе хлорида двухвалентной меди, соляной кислоты и хлористого аммония проводили в двухкамерной ячейке с перфторированной катионитовой мембраной марки “Флемион”, анодное пространство ячейки было загерметизировано с целью улавливания и поглощения газов, выделяющихся на аноде. Питание ячейки осуществляли от источника тока марки Б5–48. Ток и напряжение контролировали цифровыми амперметром и вольтметром марки М – 830В. Катод – титан, $S=0,0025 \text{ м}^2$, анод – Pt/Nb, $S=0,0025 \text{ м}^2$.

В исходных растворах и в процессе проработки в катодите определяли содержание одно-, двухвалентной и суммарной концентрации меди редокс-

метрическим титрованием. В анодном пространстве (анолит - 1,0 н. раствор серной кислоты) определяли содержание хлорид-ионов аргентометрическим методом. Анодные газы поглощались раствором KI, выделившийся йод определяли редоксметрическим титрованием.

Свежий производственный травильный раствор содержит, г/л: $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 106-111, NH_4Cl 150, HCl 50. Отработанный раствор готовили путем растворения металлической меди в свежем травильном растворе.

3.2.5.2. Расчет выхода по току меди и расхода электроэнергии

Расчет выхода по току меди:

$$\text{ВТ} = \frac{m_{\text{факт}}}{(M/nF) \cdot I \cdot \tau} \cdot 100\% \quad (3.2.5.2.1)$$

где $m_{\text{факт}}$ – фактическая масса меди на катоде, г; M – молекулярная масса меди, г/моль; n – число электронов, принимающее участие в реакции ($n = 2$); F – число Фарадея ($F = 26,8 \text{ Ач}$); I – сила тока, А; τ – время проведения электролиза, ч.

Расчет среднего выхода по току меди:

$$\text{ВТ}_{i, \text{ср.}} = \frac{n \cdot F}{M} \cdot \frac{\sum m_{i, \text{факт.}}}{\sum I \cdot t} \cdot 100\% \quad (3.2.5.2.2)$$

где $m_{i, \text{факт.}}$ – фактическая масса меди на катоде, г; M – молекулярная масса меди, г/моль; n – число электронов, принимающее участие в реакции ($n = 2$); F – число Фарадея ($F = 26,8 \text{ Ач}$); I – сила тока, А; t – время проведения электролиза, ч.

Расчет расхода электроэнергии:

$$W = \frac{U \cdot I \cdot \tau}{m_{\text{факт}}} \quad (3.2.5.2.3),$$

где W – затраты электроэнергии, кВт*ч/кг; U – напряжение на ячейке, В; I – сила тока, А; τ – время электролиза, ч; $m_{\text{факт.}}$ – масса меди, выделившийся на катоде, г.

Расчет среднего расхода электроэнергии:

$$W_{i, \text{ср.}} = \frac{\sum U_i \cdot I_i \cdot t}{\sum m_{i, \text{факт.}}} \quad (3.2.5.2.4),$$

где W – затраты электроэнергии, кВт*ч/кг; U – напряжение на ячейке, В;
 I – сила тока, А; t - время электролиза, ч; $m_{\text{факт.}}$ – масса меди, выделившийся на катоде, г.

Степень извлечения меди:

$$A = \frac{\sum m_{\text{факт.}}}{m_{\text{исх}}} 100\% \quad (3.2.5.2.5),$$

где $m_{\text{исх}}$ – исходная масса меди в растворе, г; $m_{\text{исх}} = C$ (г/л)* V (л), C – исходная концентрация суммарной меди в растворе, г/л, V - начальный объем раствора, л.

Расчет выхода по току хлора:

$$B_{\text{Cl}_2} = \frac{m_{\text{факт.}}}{(M / nF) * I * \tau} 100\% \quad (3.2.5.2.6),$$

где $m_{\text{факт.}}$ – масса хлора, г; $m_{\text{факт.}} = M * \nu$, ν - количество вещества, моль или моль*экв, $\nu = C * V$, C - концентрация вещества, моль/л или моль*экв/л, V - объем раствора, л, M – молекулярная масса хлора ($M = 71$ г/моль); n – число электронов, принимающих участие в реакции ($n=2$); F – число Фарадея, Ач; I – сила тока, А; τ - время электролиза, ч.

3.2.5.3. Регенерация травильного раствора в двухкамерной ячейке, где католит - раствор травления меди, а анолит - 1,0 н. раствор серной кислоты.

Исследования выполнены при двух разных плотностях тока (400 А/м², см. рис. 3.2.5.3.1-3.2.5.3.4 и 200 А/м², см. рис. 3.2.5.3.5-3.2.5.3.8), в которых в анодном пространстве находился 1н. раствор серной кислоты, а в катодном – раствор, не содержащий одновалентной меди. Результаты исследований приведены в табл. 3.2.5.3.1.-3.2.5.3.4 (см. Приложение 1).

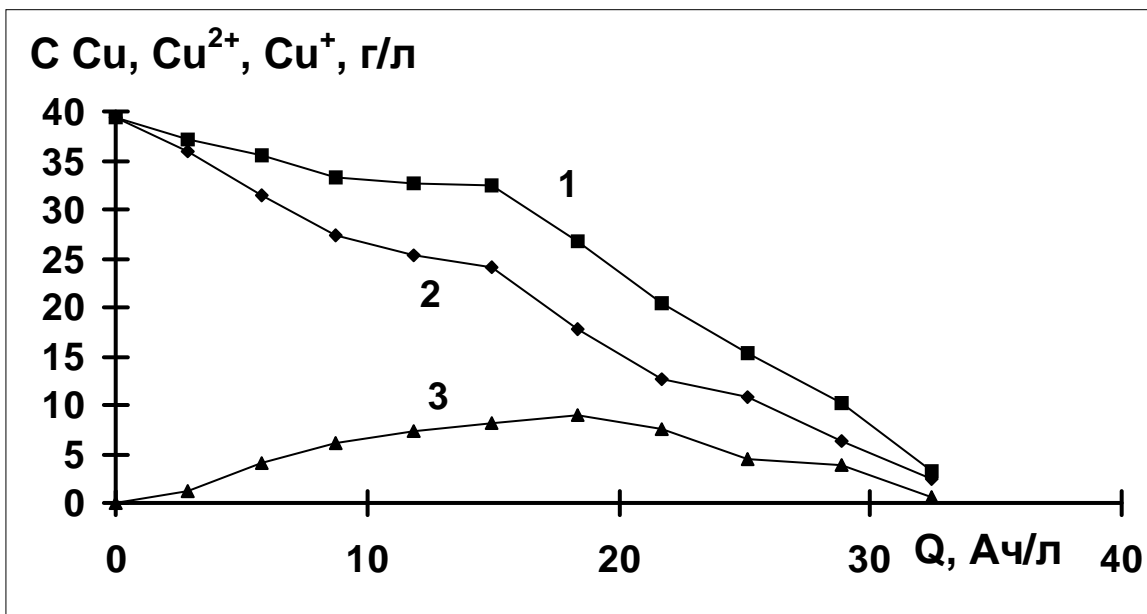


Рис. 3.2.5.3.1. Зависимость концентрации ионов меди в катодите от количества пропущенного электричества ($i_k=400 \text{ А/м}^2$).

1 – суммарная концентрация ионов меди, г/л; 2 – концентрация ионов двухвалентной меди, г/л; 3 – концентрация ионов одновалентной меди, г/л.

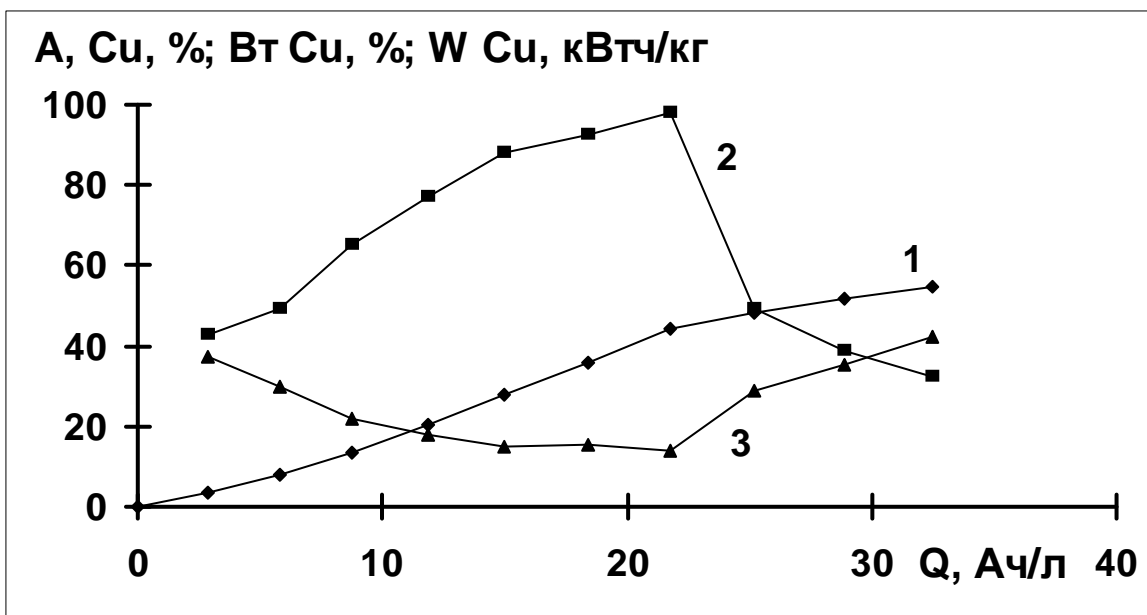


Рис. 3.2.5.3.2. Зависимость степени извлечения, выхода по току меди и расхода электроэнергии от количества пропущенного электричества ($i_k=400 \text{ А/м}^2$). 1 – степень извлечения меди, %; 2 – выход по току меди, %; 3 – расход электроэнергии, кВтч/кг.

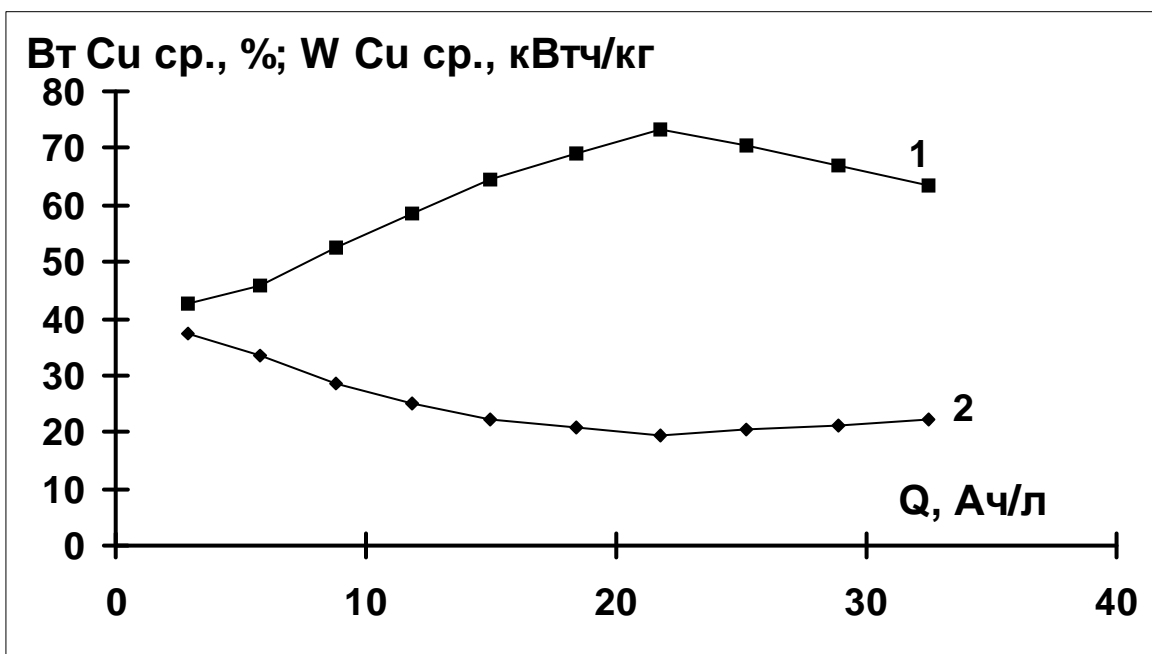


Рис. 3.2.5.3.3. Зависимость среднего выхода по току и среднего расхода электроэнергии от количества пропущенного электричества ($i_k=400$ А/м²). 1 – средний выход по току меди, %; 2 – средний расход электроэнергии, кВтч/кг.

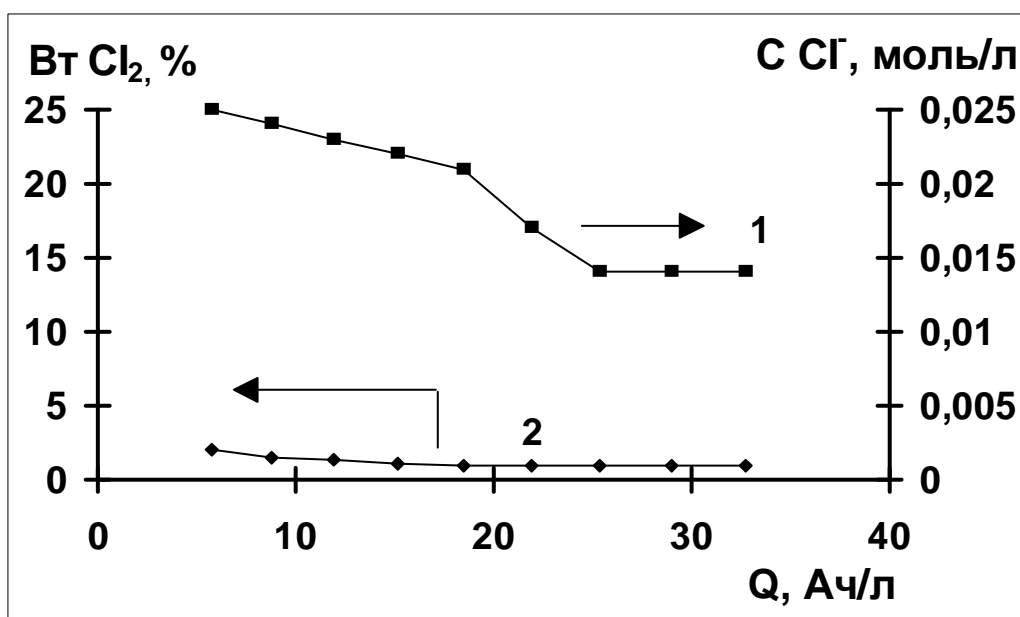


Рис. 3.2.5.3.4. Зависимость концентрации хлорид-ионов и выхода по току хлора в анолите от количества пропущенного электричества ($i_a=400$ А/м²). 1 – концентрация хлорид-ионов, моль/л; 2 – выход по току хлора, %.

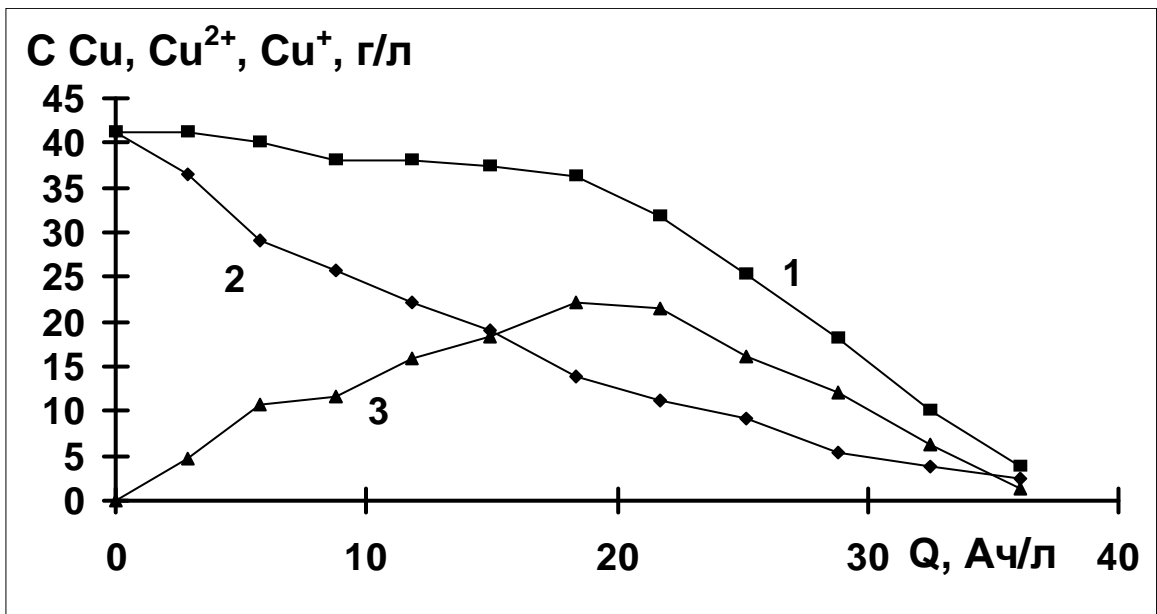


Рис. 3.2.5.3.5. Зависимость концентрации ионов меди в катодите от количества пропущенного электричества ($i_k=200 \text{ А/м}^2$).

1 - суммарная концентрация ионов меди, г/л; 2 - концентрация ионов двухвалентной меди, г/л; 3 - концентрация ионов одновалентной меди, г/л.

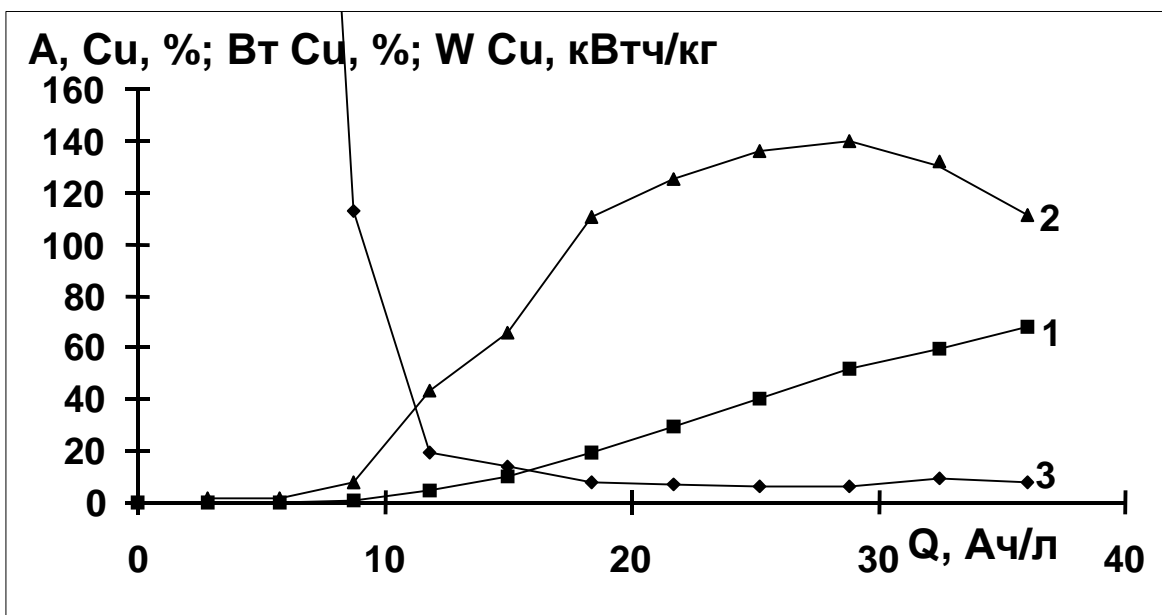


Рис. 3.2.5.3.6. Зависимость степени извлечения, выхода по току и расхода электроэнергии от количества пропущенного электричества ($i_k=200 \text{ А/м}^2$). 1 – степень извлечения меди, %; 2 – выход по току меди, %; 3 – расход электроэнергии, кВтч/кг.

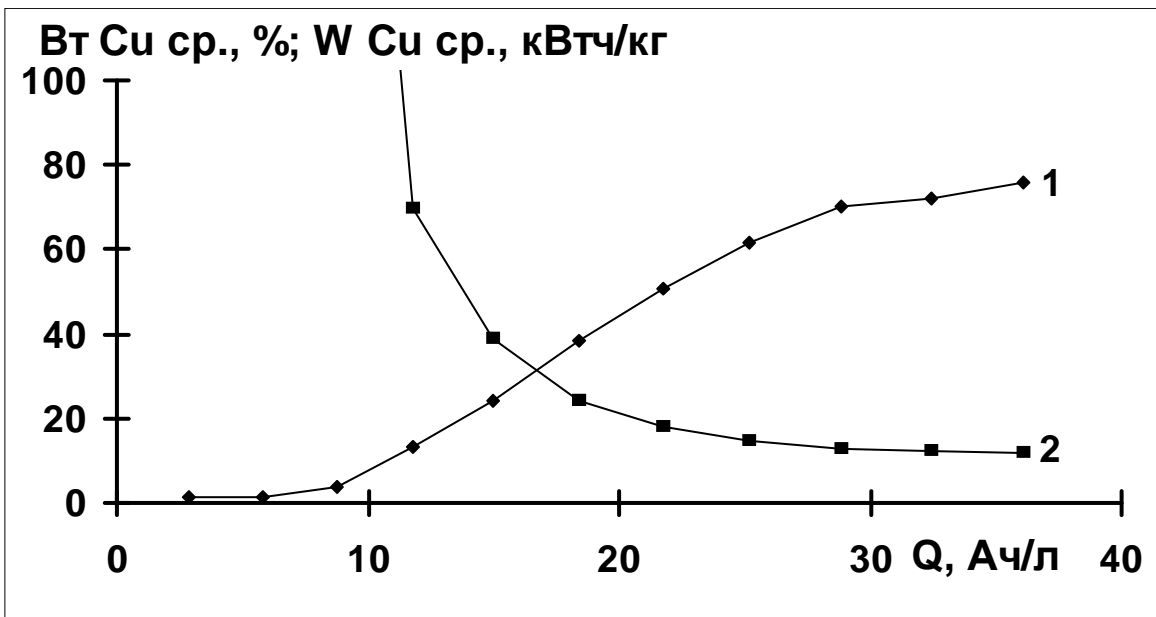


Рис. 3.2.5.3.7. Зависимость среднего выхода по току меди и среднего расхода электроэнергии от количества пропущенного электричества ($i_k=200$ А/м²). 1 – средний выход по току меди, %; 2 – средний расход электроэнергии, кВтч/кг.

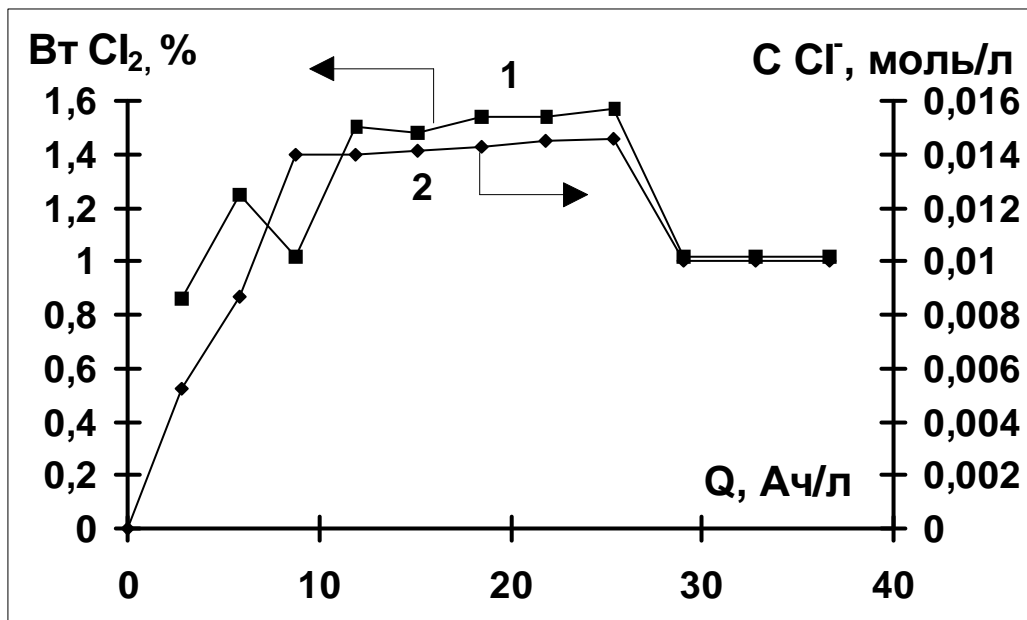


Рис. 3.2.5.3.8. Зависимость выхода по току хлора и концентрации хлорид-ионов в анолите от количества пропущенного электричества ($i_a=200$ А/м²). 1 – выход по току хлора, %; 2 – концентрация хлорид-ионов, моль/л.

Из графиков зависимости концентрации Cu^{2+} , Cu^+ , и Cu_Σ от проработки электролита (рис. 3.2.5.3.1 и 3.2.5.3.5) видно, что суммарная концентрация меди и концентрация двухвалентной меди в растворе снижается, а содержание одновалентной проходит через максимум. При более низкой плотности тока (200 А/м^2) увеличение Cu^+ значительно больше, чем при $i = 400 \text{ А/м}^2$. Таким образом, с увеличением катодной поляризации при плотности тока равной 400 А/м^2 выделение металлической меди происходит, в основном, за счет восстановления Cu^{2+} до Cu^0 с одновременным накоплением Cu^+ ; а при 200 А/м^2 – за счет восстановления Cu^+ до Cu^0 после накопления значительного количества Cu^+ за счет неполного восстановления большей части Cu^{2+} . Это подтверждают выходы по току меди: при $i = 400 \text{ А/м}^2$ – $\text{ВТ}_{\text{max}} = 98,1\%$; при $i = 200 \text{ А/м}^2$ – $\text{ВТ}_{\text{max}} = 140,3\%$ (рис. 3.2.5.3.2 и 3.2.5.3.6).

В анодном пространстве (1,0 н. раствор серной кислоты) на аноде выделяется кислород и хлор (рис. 3.2.5.3.4 и 3.2.5.3.8). Хлор выделяется за счет проникновения хлорид-ионов из катодного пространства в анодное через катионитовую мембрану. В начале электролиза хлорид-ионы накапливаются в анодном пространстве, поскольку скорость их доставки через катионообменную мембрану в анолит больше скорости их расхода на нерастворимом аноде, которая зависит от их концентрации в анолите, этим и объясняется увеличение выхода по току хлора. По мере увеличения концентрации хлорид-ионов в анолите, выход по току хлора возрастает, и становится больше, чем скорость их доставки в анолит, что приводит к снижению концентрации хлорид-ионов в анолите. После этого скорость расхода хлорид-ионов за счет их разряда на аноде становится равной скорости их поступления в анолит и концентрация хлорид-ионов в анолите становится постоянной. Низкий выход по току хлора обусловлен высокой селективностью выбранной катионообменной мембраны.

При использовании в анодном пространстве 1н. раствора серной кислоты при плотности тока 200 А/м^2 процесс имеет наилучшие характери-

стики: средний выход по току меди максимален – 75,5%, напряжение на электролизере ниже, чем в других экспериментах. Средний расход электроэнергии равен 11,7 кВтч/кг.

3.2.5.4. Исследование процесса извлечения меди из промывной воды ванны улавливания после операции травления меди в рабочей ванне.

При проведении процесса травления меди образуется большое количество промывной воды, представляющей собой сильно разбавленный раствор травления меди. Из подобных растворов необходимо извлечь катионы меди, чтобы не допустить их попадание в сточные воды гальванического производства. С этой целью был исследован процесс удаления катионов меди из промывной воды ванны улавливания после операции травления методом мембранного электролиза. Для этого использовали двухкамерную ячейку с катионообменной мембраной, в катодном пространстве которой находится промывная вода с концентрацией меди 2,54 г/л, в анодном – 1н. раствор серной кислоты. Результаты исследований приведены в табл. 3.2.5.4.1-3.2.5.4.2 (см. Приложение 1) и на рис. 3.2.5.4.1-3.2.5.4.4.

В катодите на кривых зависимости концентрации ионов меди от количества пропущенного электричества (рис. 3.2.5.4.1) наблюдается зависимость, аналогичная выше описанным экспериментам. Выход по току меди падает, что свидетельствует об интенсивном выделении водорода на протяжении всего эксперимента. Вследствие этого возрастает расход электроэнергии (рис. 3.2.5.4.2). По сравнению с процессом регенерации травильного раствора напряжение на электролизере ниже.

В результате электрохимической обработки промывной воды удается снизить концентрацию меди в ванне улавливания с 2,54 г/л до 0,32 г/л за 5,1 Ач/л, при этом средний выход по току меди равен 30,5 %, а средний расход электроэнергии 20 Втч/кг.

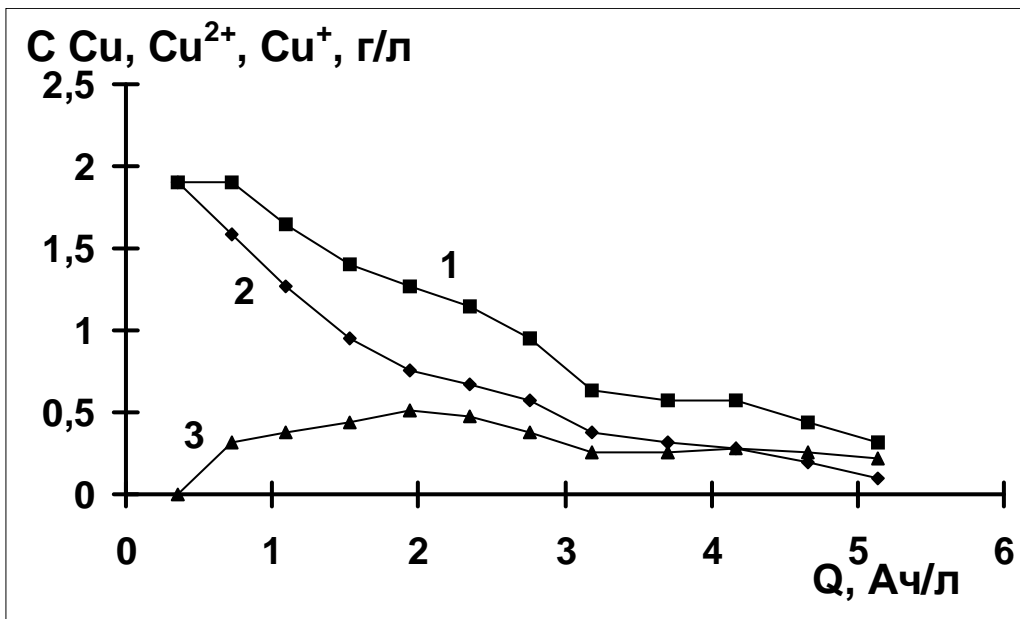


Рис. 3.2.5.4.1. Зависимость концентрации ионов меди в катодите от количества пропущенного электричества. 1 – суммарная концентрация ионов меди, г/л; 2 – концентрация ионов двухвалентной меди, г/л; 3 – концентрация ионов одновалентной меди, г/л.

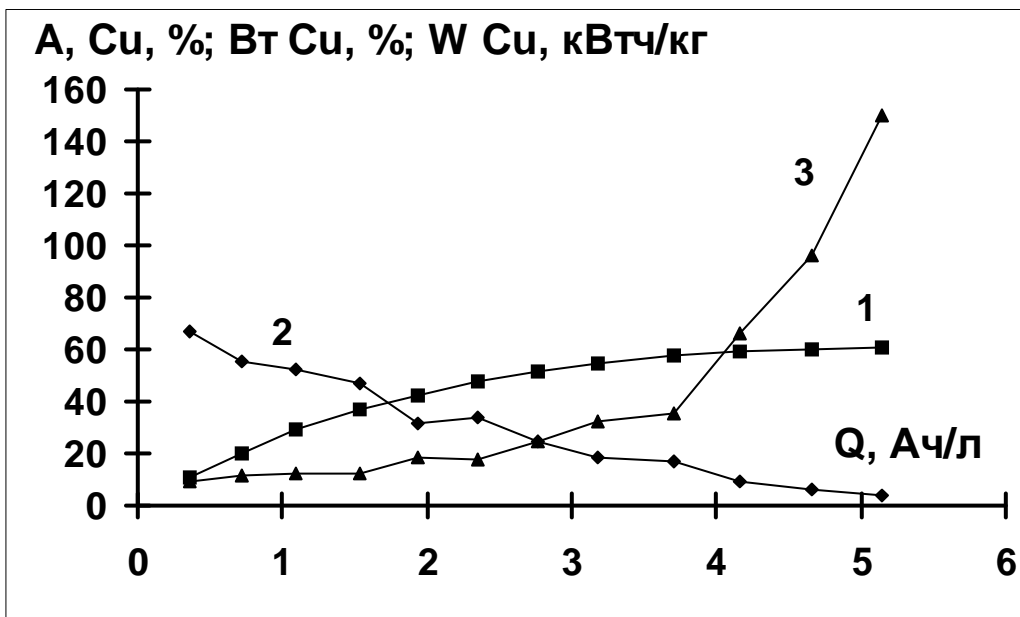


Рис. 3.2.5.4.2. Зависимость степени извлечения, выхода по току меди и расхода электроэнергии от количества пропущенного электричества 1 – степень извлечения меди, %; 2 – выход по току меди, %; 3 – расход электроэнергии, кВтч/кг.

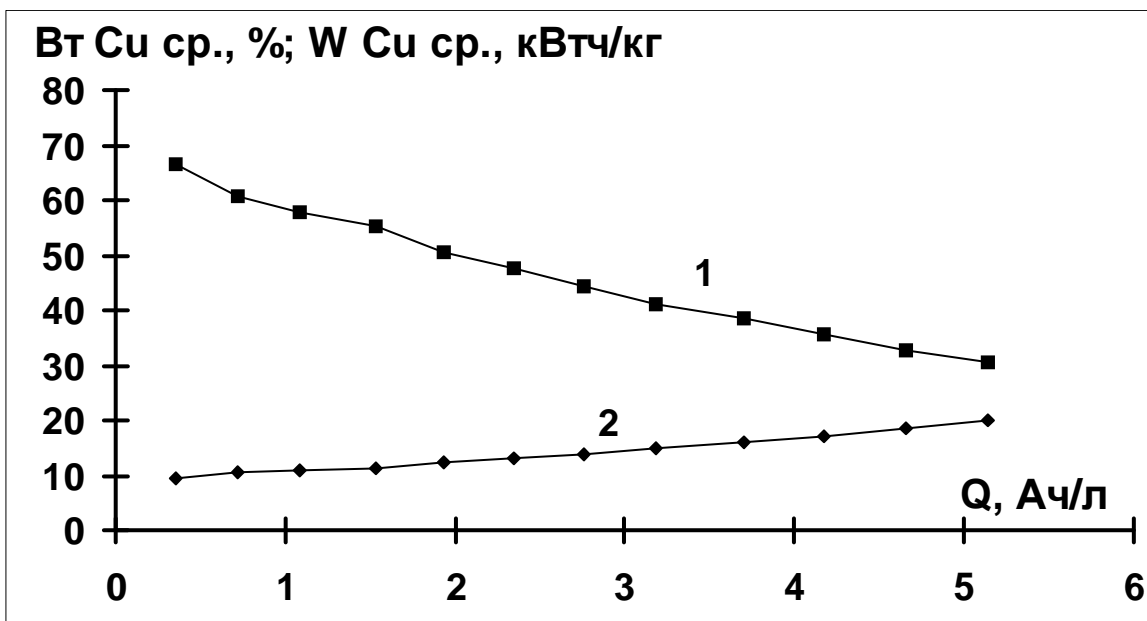


Рис. 3.2.5.4.3. Зависимость среднего выхода по току меди и среднего расхода электроэнергии от количества пропущенного электричества. 1 – средний выход по току меди, %; 2 – средний расход электроэнергии, кВтч/кг.

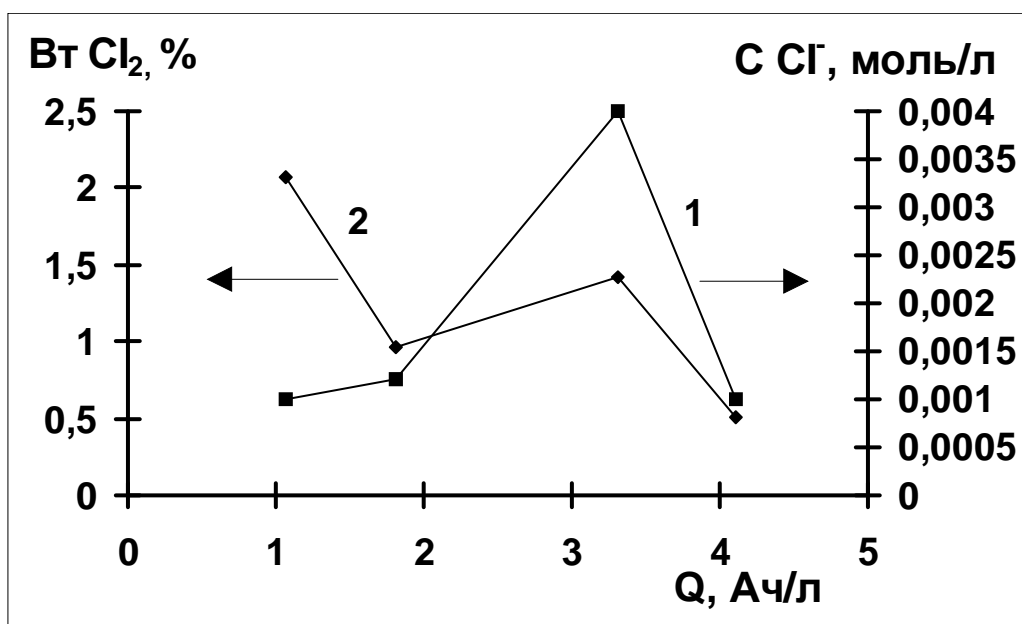


Рис. 3.2.5.4.4. Зависимость концентрации хлорид-ионов и выхода по току хлора в анолите от количества пропущенного электричества
1 – концентрация хлорид-ионов, моль/л; 2 – выход по току хлора, %.

Для минимизации расхода электроэнергии на процесс извлечения катионов меди из промывной воды, электролиз необходимо вести при плот-

ностях тока меньше предельных. Для выяснения величины максимально допустимой катодной плотности тока, которую можно использовать при обработке промывной воды с низким содержанием катионов меди была снята катодная поляризационная кривая в соответствующем растворе. Для получения величины предельно диффузионной плотности тока разряда катионов меди, в которой нет миграционной составляющей, снятие катодной поляризационной кривой вели в избытке фонового электролита. Для этой цели использовали раствор травления меди на основе хлорида двухвалентной меди, соляной кислоты и хлорида аммония, из которого с помощью мембранного электролиза извлекли почти все катионы меди. В этом случае раствор удовлетворяет нужным требованиям: имеет низкую концентрацию катионов меди и высокую концентрацию фонового электролита – смеси соляной кислоты и хлорида аммония. На катодной поляризационной кривой (см. рис. 3.2.5.4.5) имеется площадка предельного диффузионного тока восстановления ионов меди, она имеет величину около 40 А/м^2 при концентрации катионов меди в растворе $0,63 \text{ г/л}$.

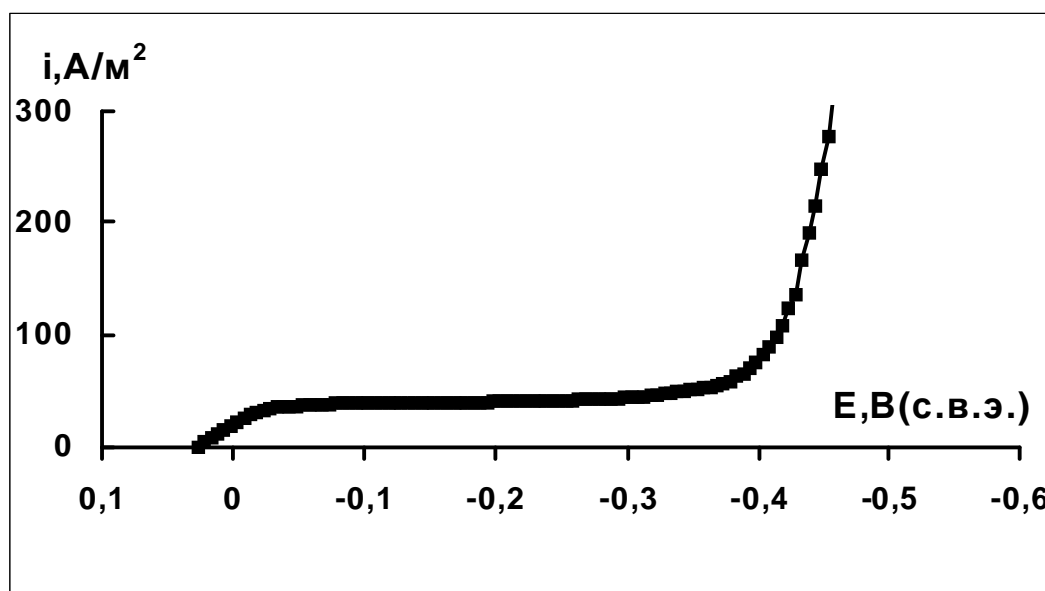


Рис. 3.2.5.4.5. Катодная поляризационная кривая в отработанном растворе состава, г/л: HCl 50; NH_4Cl 150; Cu_2 0,635. Потенциодинамический режим, скорость развертки потенциала 1 мВ/с . Рабочая площадь медного катода $5,72 \text{ мм}^2$. Анод – платинированный ниобий.

По мере удаления катионов меди из промывной воды значение предельной плотности тока уменьшается. При превышении величины предельной диффузионной катодной плотности тока начнется побочный процесс - выделение водорода. Этот нежелательный процесс, требующий дополнительного расхода электроэнергии, можно предотвратить, если контролировать катодный потенциал в процессе электролиза и не допускать его изменения отрицательнее $-0,3$ В.

Выводы.

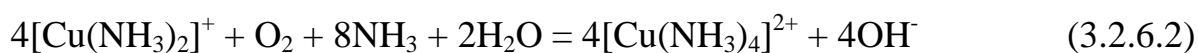
Эффективная регенерация раствора травления меди на основе хлорной меди, соляной кислоты с или без хлористого аммония обеспечивается следующими условиями: 1) разделением катодного и анодного пространств с помощью химически стойкой катионообменной мембраны, что предотвращает окисление на аноде промежуточного продукта - соединений одновалентной меди, 2) использованием минимальной катодной плотности тока, что предотвращает процесс выделения водорода на катоде и обеспечивает низкое напряжение на электролизере, низкий расход электроэнергии на кг извлеченной меди, 3) применением химически стойких материалов: титанового катода и платинированного ниобиевого нерастворимого анода, 4) герметизацией анодного пространства с использованием анодных газов - кислорода с примесью хлора для утилизации высокотоксичного газообразного хлора, например, для окисления одновалентной меди в готовых регенерированных травильных растворах, 5) использованием в качестве анолита 1,0 н. раствора серной кислоты, что обеспечивает минимальный анодный выход по току хлора, 6) вполне достаточно при мембранном электролизе прекратить электролиз при снижении суммарной концентрации ионов меди в регенерированном растворе до номинальных значений, отвечающих свежему раствору, после чего загрузить обработанный раствор во включенную травильную машину без загрузки печатных плат для окисления ионов одновалентной меди кислородом воздуха до ионов двухвалентной меди.

3.2.6. Регенерация аммиачных растворов травления меди цементационно-электролизным методом

Аммиачные растворы травления меди широко используются в производстве печатных плат. Раствор готовят, действуя избытком концентрированного водного раствора аммиака на CuCl_2 или CuSO_4 . Свежий раствор травления меди содержит 1-1,5 М ионов Cu(II) [93]. Для повышения скорости травления меди в сульфат содержащие аммиачные растворы травления меди вводят специальные добавки. Процесс травления меди идет по реакции:



По мере увеличения концентрации ионов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ скорость травления уменьшается. Отработанный раствор травления меди содержит суммарную концентрацию ионов Cu(II)+Cu(I) 2-2,5 М [93]. Для восстановления работоспособности раствора травления ионы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ окисляют кислородом воздуха, распыляя раствор травления в камере травильной машины без загрузки печатных плат. В этом случае идет реакция:



При существенном увеличении концентрации ионов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ в растворе травящие и эксплуатационные свойства раствора ухудшаются, так как из-за увеличивающейся концентрации ионов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ для предотвращения их гидролизного разрушения, которое протекает по реакции (3.2.6.3), требуется все большая концентрация аммиака в растворе, что приводит к трудностям при работе с таким раствором из-за интенсивного испарения токсичного газообразного аммиака в атмосферу.



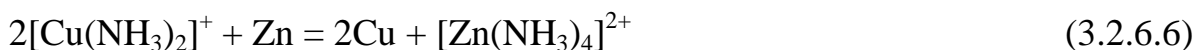
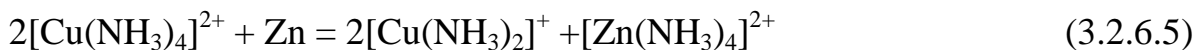
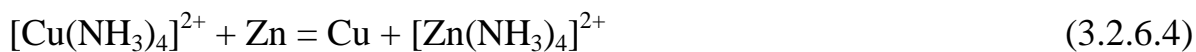
При существенном недостатке в растворе травления свободного аммиака выделяющийся осадок гидроксида меди может забить форсунки травильной машины или остаться на поверхности печатной платы.

Регенерация аммиачного травильного раствора заключается в уменьшении суммарной концентрации ионов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Если осуществлять данный процесс с помощью электролиза с нерастворимым анодом без разделения катодного и анодного пространства, то этот способ имеет недостатки: необходима глубокая проработка раствора с выделением Cu , ограниченный диапазон используемой $i_{\text{к}}$ и $i_{\text{ан}}$, нежелательность перемешивания обрабатываемого раствора, быстрое химическое растворение отделившегося от катода медного осадка и окисление аммиака.

При использовании мембранного электролиза, вполне очевидно, что к имеющимся проблемам от безмембранного электролиза добавляется еще необходимость контроля содержания ионов Cu(I) в анолите при использовании реакции их окисления на нерастворимом аноде для предотвращения окисления аммиака, регулирование режима электролиза и расхода регенерируемого раствора при проведении электролиза в проточном режиме.

Осуществить процесс регенерации аммиачных растворов травления меди, содержащих хлорид-ионы или сульфат-ионы, можно полностью отказавшись от проведения процессов восстановления ионов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ и ионов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ на катоде и от контроля за этими процессами. Для этого объем подлежащего регенерации аммиачного раствора делится на две, в общем случае, неравные части, первая из которых останется без какой-либо обработки, а во второй суммарная концентрация ионов меди будет уменьшена практически до нуля, таким образом, чтобы при последующем их смешении суммарная концентрация ионов меди удовлетворяла техническим требованиям, предъявляемым к свежему раствору. Ко второй части аммиачного травильного раствора в герметичной пластиковой емкости добавляется Zn в виде гранул и содержимое емкости периодически встряхивается для механического отделения непрочного осадка Cu с поверхности цинка для освобождения поверхности цинка для дальнейшего протекания реакции [247]. Реакция Zn с аммиачным травильным раствором, содержащем Cl^- идет намного быстрее, чем с раствором, содержащим SO_4^{2-} . Желательно дождаться полного восстановления ионов меди до Cu по уравнению реакции:



Полнота протекания реакций (3.2.6.4-3.2.6.6) контролируется периодическими анализами проб раствора. После завершения реакций (3.2.6.4) и (3.2.6.6) прозрачный бесцветный раствор декантируется с осадка металлической меди и отправляется на электролиз с нерастворимым анодом без разделения катодного и анодного пространства. В процессе электролиза на нерастворимом аноде (графит, Pt/Ti, Pt/Nb, PbO₂, ОРТА и др.), кроме процесса выделения кислорода, идет процесс окисления аммиака, а на катоде идет процесс восстановления цинка:



который протекает аналогично происходящему при цинковании из аммиачных хлористо-аммонийных электролитов. В данном случае нет никакой необходимости получать плотный цинковый осадок гальванического качества, наоборот, нужно стремиться к получению слабо сцепленных с катодом шероховатых осадков цинка, обладающих большой удельной поверхностью для ускоренного протекания реакций (3.2.6.4-3.2.6.6), следовательно, для этого можно использовать в разы большую i_k до 25-35 и более А/дм², что приводит к увеличению абсолютной скорости процесса. Нет необходимости вести электролиз до полного удаления ионов цинка, поскольку нет явных обоснованных признаков того, что небольшое (1-5 г/л) присутствие ионов цинка в травильном растворе как-то негативно повлияет на процесс травления меди. Металлический цинк, выделившийся на катоде, используется повторно, согласно реакциям (3.2.6.4-3.2.6.6). Небольшая примесь ионов меди в растворе перед его электролизом на удаление ионов цинка не влияет, поскольку медь будет осаждена на катоде, в том числе соосаждена с цинком, и, при его использовании по реакциям (3.2.6.4-3.2.6.6), медь отделится от цинка и перейдет в осадок металлической меди. После смешения объемов необра-

ботанного и обработанного раствора травления меди полученный раствор распыляют в камере травильной машины для окисления ионов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ кислородом воздуха по реакции (3.2.6.2).

Среди упомянутых нерастворимых анодов: графит, Pt/Ti, Pt/Nb, PbO_2 , ОРТА наибольшее значение имеет PbO_2 или PbO_2/Ti т.к. при высокой $i_{\text{ан.}}$ в значительной степени протекает реакция выделения кислорода, при которой графит интенсивно разрушается. Платинированное покрытие склонно к образованию растворимых хлоридных комплексных соединений в присутствии окислителя, роль которого выполняет большая величина $E_{\text{ан.}}$ (при большой $i_{\text{ан.}}$). ОРТА анод имеет ограничения по критической величине $E_{\text{ан.}}$ и, соответственно, величине $i_{\text{ан.}}$. ОРТА может выйти из строя при кратковременном перерыве электролиза из-за взаимодействия тончайшего (десятые-сотые доли мм) рабочего слоя оксидов рутения (окислитель) со следами восстановителя - ионов Cu(I) . Разработанный автором нерастворимый анод PbO_2/Ti имеет толщину рабочего покрытия 25 и более мкм, кроме того, PbO_2 в слабощелочной (аммиачной) среде не проявляет заметных окислительных свойств и может выдержать непосредственный контакт с обрабатываемым раствором при длительном перерыве электролиза, что и было подтверждено экспериментально: кусок покрытия из PbO_2 не претерпел никаких изменений при длительном многомесячном контакте с раствором, содержащим тетраамминхлорид цинка и аммиак.

Предлагаемый способ имеет следующие достоинства: 1) реакция контактного вытеснения меди цинком идет непрерывно и не требует особого контроля, сложного оборудования или расхода электроэнергии, 2) скорость электролизной очистки обработанного раствора от ионов цинка не имеет явных ограничений, поскольку отсутствует необходимость тщательного контроля $i_{\text{к.}}$ и $i_{\text{ан.}}$, 3) отсутствуют явные ограничения на конечную концентрацию ионов цинка в обрабатываемом растворе, 4) процесс регенерации использует повторно многократно ограниченное количество ионов цинка и Zn .

3.3. Извлечение олова, свинца и борфтористоводородной кислоты из ванны улавливания после операции нанесения сплава олово-свинец из борфтористоводородного электролита

3.3.1. Извлечение олова и свинца методом электролиза без разделения катодного и анодного пространств.

В производстве печатных плат для пайки деталей и нанесения защитного покрытия на медные проводники перед операцией травления меди используют борфтористоводородный электролит для осаждения сплава олово-свинец. При промывке деталей в сточные воды поступают высокотоксичные компоненты электролита: свинец, олово, фторид- и борфторид-анионы. С целью прекращения поступления этих компонентов в сточные воды после рабочей ванны устанавливается ванна улавливания, из которой они непрерывно извлекаются с помощью мембранного электролиза с нерастворимым анодом. Приведены результаты экспериментального исследования, целью которых было максимальное снижение выноса ионов свинца, олова и борфтористоводородной кислоты в сточные воды участка нанесения покрытий сплавом олово-свинец на печатные платы и другие изделия электронных устройств. В качестве основного технологического приема, позволяющего решить эту задачу, использована промывка деталей после их выгрузки из ванны покрытия в ванну с непроточной водой, из которой указанные ионы извлекаются с помощью мембранного электролизера.

Изучен процесс извлечения ионов свинца, олова и борфтористоводородной кислоты из ванны улавливания, установленной после ванны для электроосаждения покрытия олово-свинец. Извлечение проводили электрохимическим методом, который имеет ряд преимуществ перед химическими способами: простота эксплуатации установок, возможность автоматизация их работы, отсутствие потребности в дополнительных площадях. Электролиз проводили как без разделения катодного и анодного пространств, так и в ячейке с анионообменной мембраной.

В качестве материала катода была выбрана нержавеющая сталь. Присутствие в составе электролита тетраборфторид анионов ограничило возможность выбора материала анодов. Ввиду недостаточной устойчивости платинированных титана и ниобия в качестве анодов применяли графит и нержавеющую сталь. Для разделения катодного и анодного пространств использовали двухкамерную ячейку с анионитовой мембраной.

Степень извлечения металлов из растворов определяли как путем измерений массы катода, так и с помощью анализа раствора. Содержание двухвалентного олова определяли оксидиметрическим (йодометрическим) методом. Суммарную концентрацию олова (двух- и четырехвалентного) рассчитывали йодометрическим методом, предварительно восстанавливая в кислой среде (соляная кислота) четырехвалентное олово до двухвалентного с помощью цинка или алюминия. Концентрацию четырехвалентного олова определяли по разности, вычитая из суммарной концентрации олова концентрацию двухвалентного олова. Содержание свинца находили гравиметрическим методом в виде сульфата свинца. Свободную борфтористоводородную кислоту определяли ацидиметрическим методом в присутствии индикатора - тропеолина 00 или метилового фиолетового.

Растворы, моделирующие промывную воду в ванне улавливания, готовили из реактивов марки "ч.д.а." на дистиллированной воде. Состав используемых растворов, приведен в таблице 3.3.1.1.

Таблица 3.3.1.1. Состав рабочих растворов по основным компонентам.

Компонент	Концентрация, г/л
Sn^{2+}	1,6-2,67
Pb^{2+}	0,67-1,5
HBF_4	0-26,0

Изучена взаимосвязь между количеством электричества, прошедшего через раствор, концентрацией ионов металлов и выходом по току каждого металла, а также четырехвалентного олова (рис. 3.3.1.1 и 3.3.1.2).

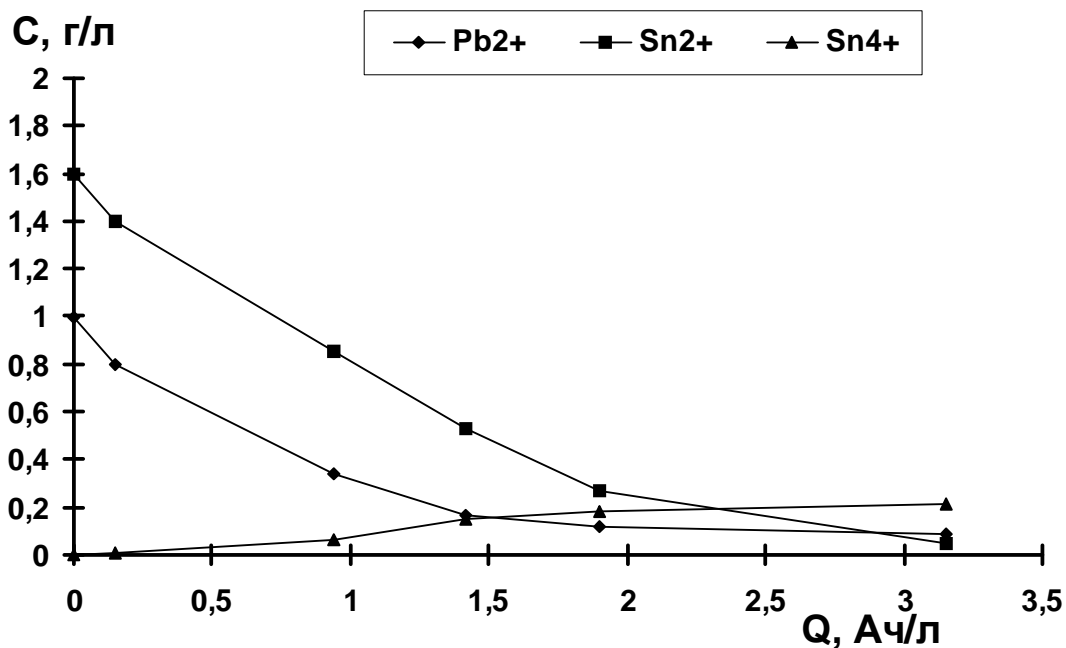


Рис. 3.3.1.1. Изменение концентрации ионов металлов в процессе электролиза без диафрагмы, $i_k = 50 \text{ А/м}^2$.

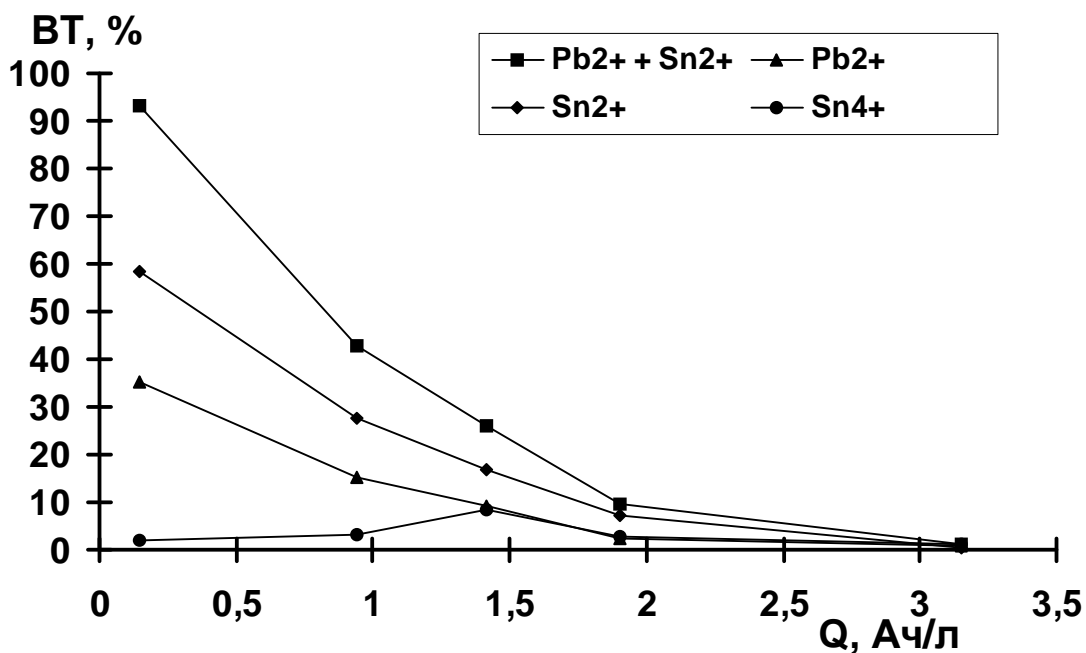


Рис. 3.3.1.2. Изменение дифференциального выхода по току металлов и ионов Sn(IV) в процессе электролиза без диафрагмы ($i_k = 50 \text{ А/м}^2$).

Для решения задачи эффективного извлечения ионов обоих металлов из ванны улавливания при столь низких плотностях тока потребуется, соот-

ветственно, весьма большая площадь катода. Конкретная ее величина будет зависеть от скорости поступления ионов металлов в ванну улавливания, т.е. от производительности данного участка ($\text{м}^2/\text{час}$).

Анализ раствора показал, что в процессе электролиза на графитовом аноде происходит окисление Sn(II) до Sn(IV) , причем обратного восстановления на катоде не происходит, так как концентрация Sn(IV) постоянно возрастает и выходит на плато (рис. 3.3.1.1), что может быть объяснено практически полной выработкой Sn(II) . В ходе проведенных экспериментов выделилось на катоде 91 % свинца и 84 % олова, содержавшихся в исходном растворе [187].

Из проделанных экспериментов можно сделать вывод, что электролиз без разделения катодного и анодного пространств позволяет извлечь из раствора практически весь свинец, однако, значительная часть олова необратимо окисляется до Sn(IV) и не восстанавливается на катоде до металла.

3.3.2. Извлечение олова и свинца методом электролиза с разделением катодного и анодного пространств с помощью анионообменной мембраны

Электролиз без разделения катодного и анодного пространств не позволяет добиться достаточной степени извлечения ионов олова из-за образования на аноде Sn(IV) . Кроме того, в процессе эксплуатации ванны улавливания в ней будет накапливаться свободная борфтористоводородная кислота, и, таким образом, через некоторое время ее вынос в сточные воды будет таким же, как и непосредственно из ванны покрытия. Ввиду этого дальнейшие опыты проводили в двухкамерной ячейке с анионообменной мембраной. Результаты представлены на рисунках 3.3.2.1-3.3.2.2. При электролизе с анионообменной мембраной концентрация борфтористоводородной кислоты в анодной камере (анод - графит) постепенно увеличивалась, а в катодной - уменьшалась (рис. 3.3.2.1) из-за миграции борфторид-ионов под

действием электрического поля из катодного пространства в анодное. Использование анионообменной мембраны позволяет получить в анодном пространстве раствор борфтористоводородной кислоты, которую можно использовать для корректировки рабочей ванны (рис. 3.3.2.1).

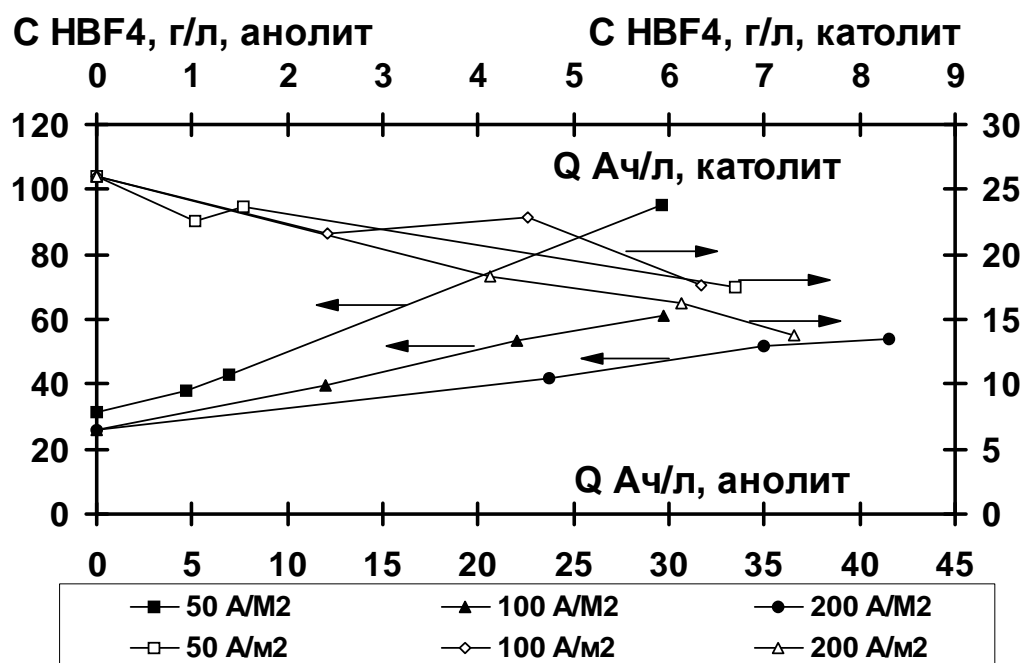


Рис. 3.3.2.1. Изменение концентрации борфтористоводородной кислоты в анолите и в католите в процессе электролиза. Указаны $i_{кат.}$.

Следует отметить (см. рис. 3.3.2.1), что скорость перехода борфтористоводородной кислоты ($K_{д1}=2,63 \times 10^3$ [237], [239], $K_{д1}=3,2 \times 10^{-1}$ [238]) из катодного пространства в анодное не изменяется строго пропорционально силе тока, а несколько отстает от изменения последней, возможно, из-за увеличения числа переноса ионов водорода через анионную мембрану при повышенных плотностях тока на мембране [188].

При сравнении степени извлечения свинца и олова в процессе электролиза при различных катодных плотностях тока (рис. 3.3.2.2), видно, что при одном и том же количестве пропущенного электричества с увеличением катодной плотности тока степень извлечения свинца и олова уменьшается, что обусловлено уменьшением катодного выхода по току.

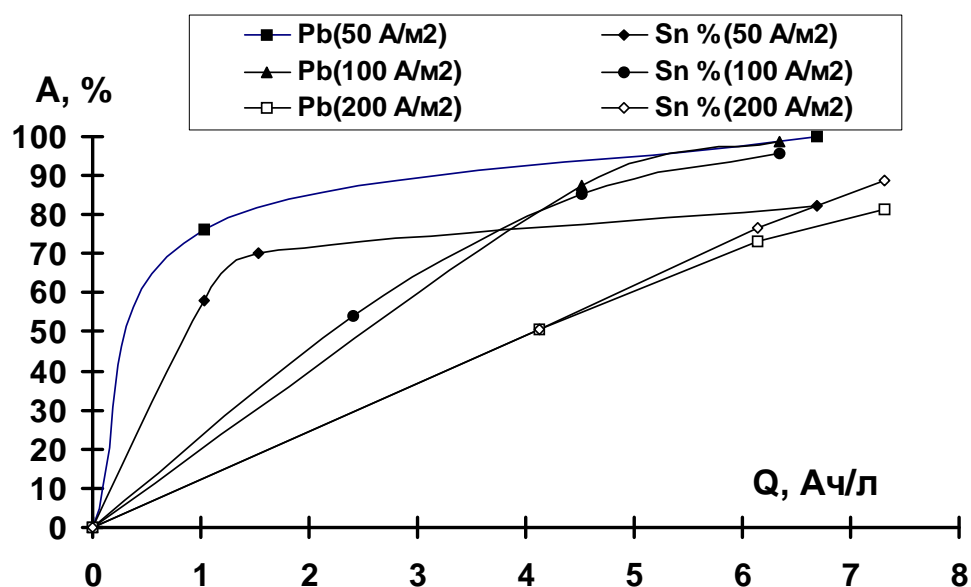


Рис. 3.3.2.2. Степень извлечения ионов свинца и олова из катодного пространства (раствора, моделирующего ванну улавливания) в зависимости от проработки католита при различных катодных плотностях тока.

Разделение катодного и анодного пространств позволяет предотвратить окисление двухвалентного олова на аноде, повысить катодный выход по току олова и свинца за счет снижения концентрации свободной борфтористоводородной кислоты в катодном пространстве. При проработке раствора в ванне улавливания более 6 Ач/л степень извлечения ионов олова и свинца превышает 70 % (рис. 3.3.2.2).

Используя более низкую плотность тока при той же или большей проработке промывной воды можно увеличить степень извлечения примерно до 95 %. Остаточная концентрация ионов металлов в растворе в этом случае будет равна 0,075 г/л для свинца и 0,13 г/л для олова. Образующийся на катоде осадок сплава олово-свинец после соответствующей обработки может быть повторно использован в качестве анода в рабочей ванне.

С другой стороны, более высокая плотность тока (100 А/м²) обеспечивает большую полноту извлечения олова из раствора. При эксплуатации мембранного электролиза в ванне улавливания концентрации ионов свинца, олова и борфторид-анионов желательно поддерживать на минимальном

уровне, который обеспечивается соответствующим выбором силы тока и размера катодов. Если принять степень извлечения 90 %, что соответствует 10-кратному снижению выноса ионов в сточные воды участка, и средний выход по току 5 %, то скорость извлечения ионов металлов из ванны улавливания составит около 0,3 г/Ач. Эту величину можно рассматривать как вполне приемлемую, поскольку она будет соответствовать удельному расходу энергии 20-30 квтч на 1 кг удаленного металла, а вынос 1 кг из ванны покрытия в ванну улавливания соответствует 200 м² покрываемой поверхности. Таким образом, в расчете на 1м² покрываемой поверхности, расход энергии в ванне улавливания составит 0,1-0,15 квтч.

3.3.3. Выбор материала для нерастворимого анода и исследование его устойчивости

Износ анодов изучали в растворе борфтористоводородной кислоты с концентрацией 26 г/л. Износ определяли по уменьшению массы анода после пропускания от 1,5 до 3 Ач (далее производили пересчет на 1 Ач). Для каждого эксперимента брали новые графитовые аноды. Результаты экспериментов приведены на рис. 3.3.3.1.

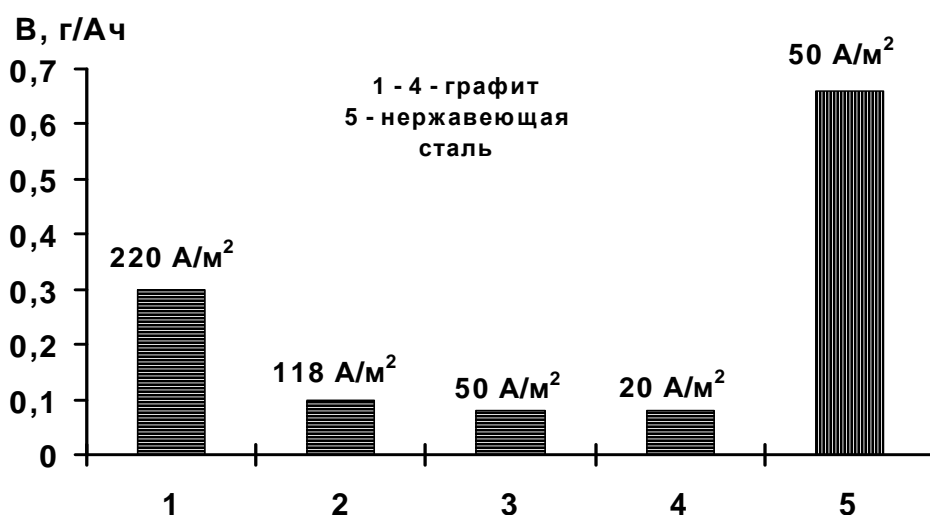


Рис. 3.3.3.1. Износ, В, г/А, графитового анода после пропускания 1 Ач при различной анодной плотности тока. 1 - 220 А/м²; 2-118 А/м²; 3 - 50 А/м²; 4 - 20 А/м², 5 - 50 А/м² - анод из нержавеющей стали.

Для сравнения приведены данные о разрушении анода из нержавеющей стали. Из рис. 3.3.3.1 видно, что нержавеющую сталь в качестве относительно дешевого материала (для возможной замены платино-титановых электродов) применять нецелесообразно. При уменьшении анодной плотности тока износ графитовых анодов уменьшается. Следовательно, можно сделать вывод, что целесообразно использовать графитовые аноды с развитой поверхностью, например, насыпные.

Использование двухкамерного мембранного электролизера с анионообменной мембраной для очистки промывной воды от ионов олова, свинца и борфторид-ионов при использовании катода из нержавеющей стали и нерастворимого анода PbO_2/Ti , разработанного автором, описано в [242].

Выводы.

1. Извлечение олова, свинца и борфтористоводородной кислоты из ванны улавливания после операции нанесения сплава олово-свинец из борфтористоводородного электролита целесообразно проводить при пониженной плотности тока, используя катоды и аноды с большой площадью поверхности.

2. Использование анионообменной мембраны для разделения катодного и анодного пространств позволяет более эффективно извлекать из ванны улавливания олово, свинец и борфтористоводородную кислоту с последующим их возвратом в производственный цикл.

3. Для длительной очистки промывной воды в ванне улавливания электролизом от соединений олова и свинца и борфторид-ионов необходим электрохимически стойкий нерастворимый анодный материал. Это также касается и обезвреживания с помощью электролиза отработанных борфтористоводородных электролитов нанесения покрытия олово-свинец.

Глава 4. МЕМБРАННЫЙ ЭЛЕКТРОЛИЗ В ГАЛЬВАНИЧЕСКОМ ПРОИЗВОДСТВЕ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ПРОМЫВНЫХ ВОД

4.1. Хлористо-аммонийный электролит кадмирования

4.1.1. Извлечение ионов кадмия из отработанных электролитов кадмирования на основе хлорида аммония

В промышленности применяются три типа электролитов кадмирования: цианидный, сернокислый и хлористо-аммонийный. Их использование приводит к выносу в промывные воды значительных количеств ионов кадмия, которые являются высокотоксичными. Применение хлористо-аммонийного электролита создает большие проблемы на стадии очистки сточных вод гальванического цеха ввиду образования растворимых комплексных соединений ионов тяжелых металлов, не разрушающихся при обезвреживании сточных вод реагентным методом. Обезвреживание реагентным методом отработанных концентрированных электролитов кадмирования на основе хлористого аммония и соответствующих промывных вод затруднено из-за образования растворимых комплексных соединений кадмия. Применение после кадмирования ванны непроточной промывки (ванны улавливания) для улавливания ионов кадмия без его непрерывного удаления из нее малоэффективно, т.к. концентрация ионов кадмия в ней быстро увеличивается и, соответственно, увеличивается их вынос в последующую проточную ванну промывки и в сточные воды. Долив из ванны улавливания в ванну кадмирования промывной воды, содержащей компоненты электролита кадмирования, также малоэффективно. Это связано с низкой скоростью испарения воды из электролита кадмирования, работающего при температуре 18-25°C. Для существенного уменьшения выноса ионов кадмия в сточные воды необходимо значительно снизить их концентрацию в ванне улавливания. С этой целью можно применить циркуляцию промывной воды через ионообменные установки или другие известные методы. Однако все они требуют дополнитель-

ного специального оборудования, т.е. свободных площадей и сопряжены со значительными затратами. Более простой в аппаратурном оформлении и не требующей дополнительных свободных площадей является электрохимическая обработка промывной воды непосредственно в ванне улавливания. Ионы кадмия можно удалять путем электролиза с нерастворимым анодом. Поскольку исходный электролит содержит значительную концентрацию хлорид-ионов, то и промывная вода тоже будет содержать хлорид-ионы. Электролиз такой промывной воды в ванне улавливания приведет к выделению в атмосферу значительных количеств хлора. Электролит содержит ряд серосодержащих добавок (см. табл. 4.1.1.1), которые окисляются на нерастворимом аноде с образованием нерастворимых соединений. Для того, чтобы удалить ионы кадмия из ванны улавливания и не допустить окисления органических добавок электролита на нерастворимом аноде, необходимо отделить катодное пространство - ванну улавливания от анодного - вспомогательного раствора серной кислоты с помощью катионообменной перфторированной мембраны. Этот способ пригоден для удаления ионов кадмия как из хлористо-аммонийного электролита кадмирования, так и из растворов, близких по составу к ванне улавливания, полученных путем разбавления электролита кадмирования.

В качестве объекта исследований использовали хлористо-аммонийный электролит кадмирования, который применяется в настоящее время в промышленности (табл. 4.1.1.1 и 4.1.1.2). Эксперименты проводили как в ячейке с неразделенными катодным и анодным пространствами, так и в двухкамерной ячейке с катионной мембраной. В последнем случае в катодное пространство заливали исследуемый электролит, а в анодное - 1,0 Н раствор серной кислоты. Катодом служила медная или никелевая пластина, анодом - сетчатый платино-титановый электрод. Катодная плотность тока составляла 50-500 А/м². Выход по току кадмия определяли по изменению массы катода. Концентрацию кадмия в католите определяли как титриметрически, так и с

помощью атомно-эмиссионной спектроскопии с плазменным источником возбуждения. Изменение концентрации кадмия в католите рассчитывали также по разности начального содержания кадмия в электролите и суммарного изменения массы катода.

Таблица 4.1.1.1. Состав хлористо-аммонийного электролита кадмирования:

Компонент	Концентрация	
	г/л	моль/л
CdCl ₂	40-50	0,22-0,27
NH ₄ Cl	200-280	3,7-5,2
NaCl	30-40	0,51-0,68
клей столярный	1-2	
(NH ₂) ₂ CS - тиомочевина	7-10	0,092-0,13
pH	5,5-6,5	

Таблица 4.1.1.2. Содержание ионов тяжелых металлов в образцах хлористо-аммонийного электролита кадмирования по данным атомно-эмиссионного спектрального анализа:

Компонент	Концентрация, г/л
Cd	21÷23
Zn	0,3÷0,5
Fe	0,01÷0,02
Cu	0,0015÷0,003

При непосредственном электролизе хлористо-аммонийного электролита кадмирования в электролите образуется взвесь, содержащая сульфид кадмия. При этом раствор сильно вспенивается. Эти процессы связаны с анодным окислением органических добавок - тиомочевины и столярного клея. Кроме того, на нерастворимом аноде через некоторое время после начала электролиза происходит выделение газообразного хлора. Для предотвращения окисления органических добавок и выделения токсичного газообразного хлора нерастворимый анод был отделен катионообменной мембраной, устойчивой к действию хлора, т.е. получилась двухкамерная ячейка с

катионной мембраной, которую использовали в последующих исследованиях, результаты которых приведены на рис. 4.1.1.1.

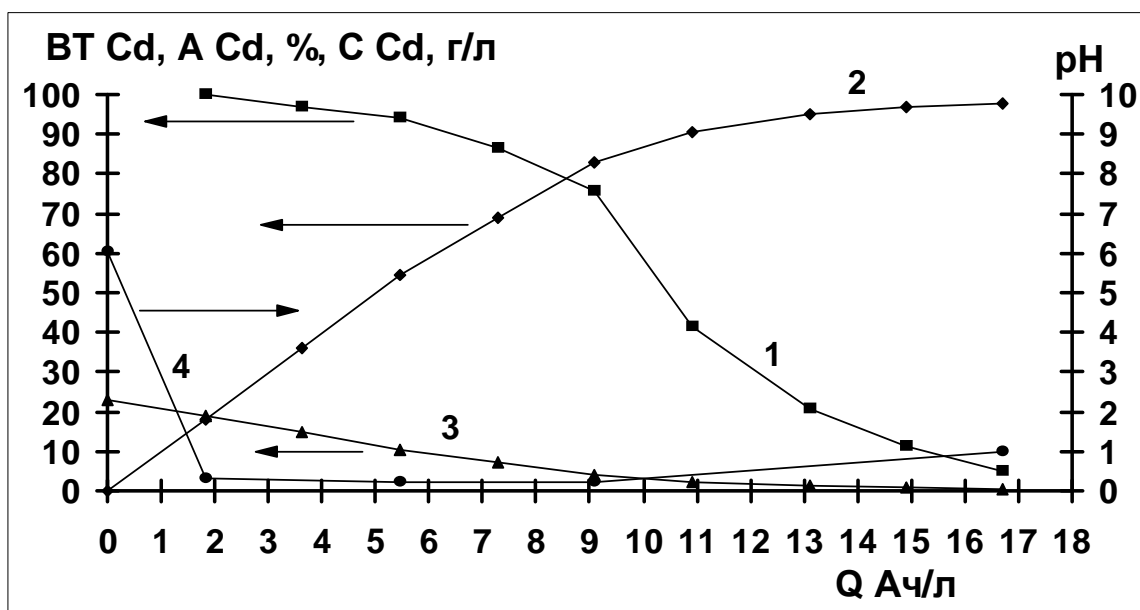


Рис. 4.1.1.1. Извлечение кадмия из католита - хлористо-аммонийного электролита (при i_k 50 А/м²) в двухкамерной ячейке с катионообменной мембраной в зависимости от количества пропущенного электричества. Анолит 1,06 Н. серная кислота. 1 - выход по току кадмия (ВТ Cd, %), 2 - выработка ионов кадмия (А Cd, %), 3 - концентрация ионов кадмия в католите (С Cd, г/л), 4 - pH католита.

Известно, что осаждение кадмия из хлористо-аммонийного электролита в производстве ведут при плотности тока ~ 100 А/м². Чтобы уменьшить диффузионные ограничения по ионам кадмия электролиз вели при катодной плотности тока 50 А/м². По окончании электролиза, после прохождения через катодную камеру 16,7 Ач/л, остаточная концентрация ионов кадмия по данным атомно-эмиссионного спектрального анализа составила 80 мг/л, т.е. из электролита удалено 99,6% имеющегося кадмия [189].

При прохождении через католит до 5 Ач/л (рис. 4.1.1.1) осаждалось мелкокристаллическое покрытие серебристого цвета. В интервале от 5 до 9

Ач/л покрытие становилось шероховатым и имело серую окраску, на краях появлялись дендриты, что указывало на появление существенных диффузионных ограничений скорости катодного осаждения кадмия из-за уменьшения концентрации ионов кадмия в католите. Наконец, в интервале от 9 до 17 Ач/л параллельно с резким падением выхода по току осадок переходил в губчатую форму. Переход компактных осадков в губчатые осадки обусловлен разрядом ионов кадмия на предельном диффузионном токе.

Значительное снижение рН в католите с 6 до 0,2 (рис. 4.1.1.1, кривая 4) после пропускания через католит 2 Ач/л не сказывалось существенно ни на выходе по току кадмия, ни на качестве покрытия. Это резкое уменьшение рН является результатом высокой скорости миграции ионов водорода из кислого анолита в католит в сочетании с незначительной скоростью их расхода путем разряда на катоде (выход по току водорода порядка 1%). Таким образом, в процессе электролиза в католите происходит постепенная замена ионов кадмия ионами водорода.

Снижение концентрации ионов кадмия в католите (рис. 4.1.1.1, кр. 1) вызывает перераспределение тока в пользу разряда ионов водорода, при этом выход по току кадмия уменьшается (кр. 3), а выход по току газообразного водорода на катоде увеличивается. Превышение скорости расхода ионов водорода в католите над скоростью их поступления из анолита приводит к возрастанию рН, которое наблюдается лишь после снижения выхода по току кадмия ниже 10%. По данным спектрального анализа концентрация ионов кадмия к этому времени в католите становится равной 0,08 г/л.

Внешний вид последнего образца - практически полное отсутствие на нем кадмия - также подтверждает чрезвычайно низкую концентрацию ионов кадмия в растворе.

4.1.2. Извлечение ионов кадмия из промывной воды ванны улавливания после операция кадмирования в хлористо-аммонийном электролите кадмирования

Дополнительные 2 серии экспериментов были проведены с разбавленными растворами, содержащими ионы кадмия и все остальные ионы в низких концентрациях, соответствующих ванне улавливания в начальный период работы. Для этого исходный электролит кадмирования разбавили в 50 раз водой. С целью интенсифицировать процесс выделения кадмия катодная плотность тока была увеличена до 100 А/м^2 . Результаты опытов приведены на рисунке 4.1.2.1.

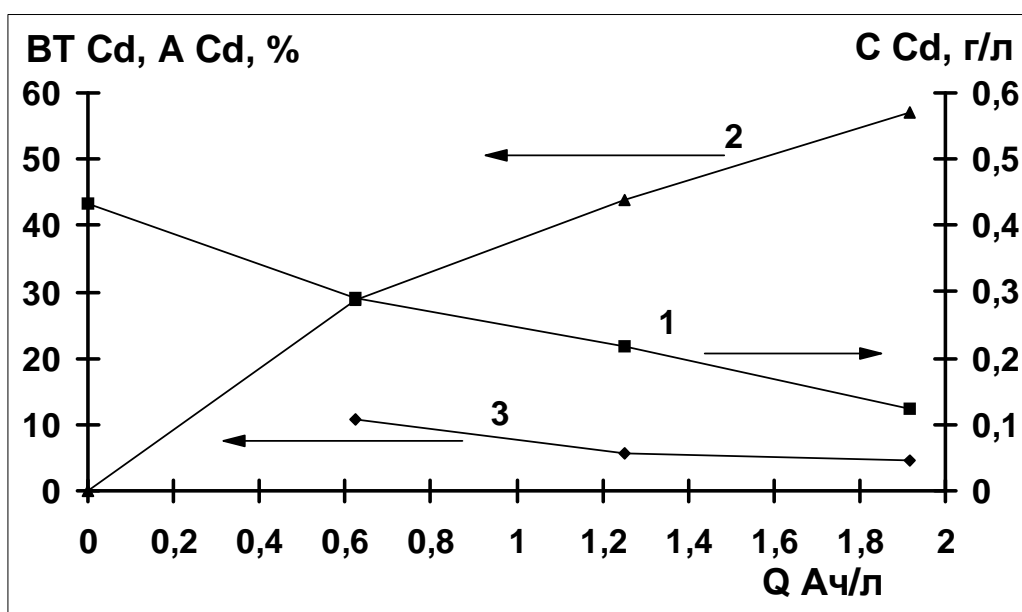


Рис. 4.1.2.1. Извлечение кадмия из хлористо-аммонийного электролита (при $i_k 100 \text{ А/м}^2$), разбавленного водой 1:50, в двухкамерной ячейке с катионной мембраной. Анолит 1,0 Н. серная кислота. 1. - концентрация ионов кадмия в католите (C Cd, г/л), 2. - выработка ионов кадмия (А Cd, %), 3. - выход по току кадмия (VT Cd, %) от проработки католита.

Кадмий удаляется из раствора с выходом по току около 10%. Значения выхода по току кадмия (рис. 4.1.2.1, кр. 3) и соответствующие ему концентрации кадмия (кр. 2) близки к тем, которые получаются при извлечении ионов кадмия непосредственно из электролита кадмирования после проработки

более 15 Ач/л (рис. 4.1.1.1). Это говорит о том, что на выход по току кадмия и, соответственно, на скорость его извлечения, в первую очередь влияет концентрация кадмия. 55% всего кадмия, присутствующего в растворе, удаляются за 2 Ач/л [189].

Для того, чтобы выяснить, как будет выделяться кадмий из раствора при его низкой концентрации и при низком рН, а также при каких условиях влияние низкого значения рН раствора будет на выход по току кадмия существеннее, чем уменьшение концентрации ионов кадмия в растворе, хлоридно-аммонийный электролит кадмирования был разбавлен в 100 раз 0,1N раствором соляной кислоты. Такие условия могут возникнуть при длительном извлечении кадмия из ванны непроточной промывки. Так как рН 0,1N раствора HCl равно 1,08, то создаются условия, близкие к возможным при длительной эксплуатации ванны улавливания.

Здесь также (см. рис. 4.1.2.2) с целью интенсифицировать процесс выделения кадмия, катодная плотность тока была увеличена до 200-500 А/м². В этих условиях кадмий продолжает выделяться на катоде с небольшим по абсолютной величине выходом по току - около 2%. Концентрация кадмия в растворе уменьшается и можно выделить до 70% всего кадмия, имеющегося в растворе за 16 Ач/л. Концентрация кадмия, оставшегося в растворе будет около 0,06-0,07 г/л.

Сопоставляя рисунки 4.1.2.1 и 4.1.2.2 видно, что в обеих сериях экспериментов процесс электроосаждения кадмия идет с пониженным выходом по току, что связано, в первую очередь, с низкой концентрацией ионов кадмия и высокой катодной плотностью тока. рН раствора в определенных пределах также может уменьшать выход по току кадмия, но в действительности оказывает не столь значительное действие. Поскольку основная задача процесса - удаление ионов кадмия с максимальной возможной скоростью (независимо от величины выхода по току), то повышение плотности тока позволило ин-

тенсифицировать процесс за счет перемешивающего действия выделяющегося на катоде водорода.

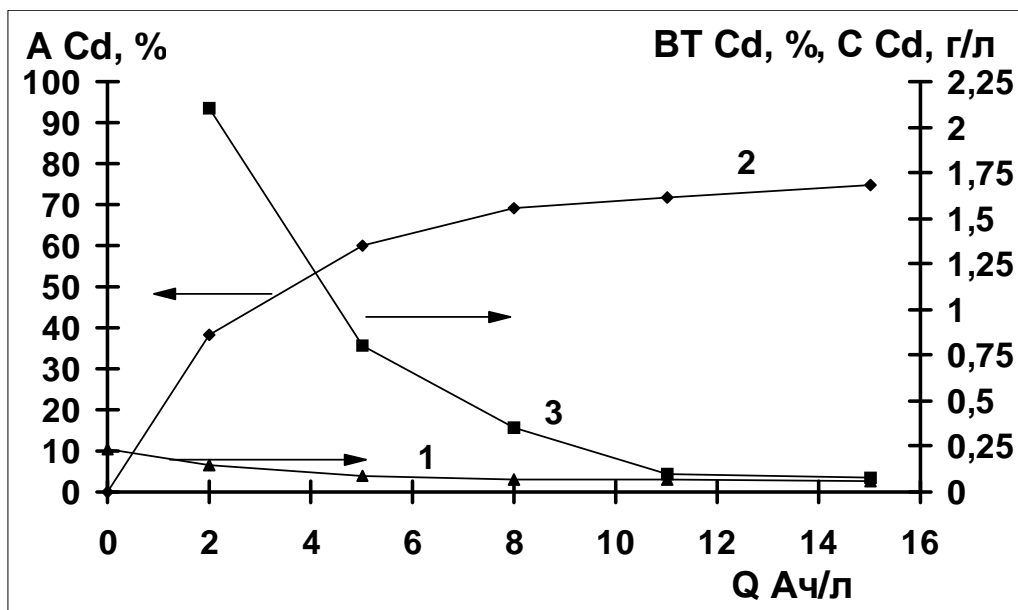


Рис. 4.1.2.2. Извлечение кадмия из хлористо-аммонийного электролита (при i_k 200-500 А/м²), разбавленного 0,1 Н. раствором соляной кислоты 1:100, в двухкамерной ячейке с катионной мембраной. Анолит 1,0 Н. серная кислота. 1. - концентрация ионов кадмия в католите (С Cd, г/л), 2. - выработка ионов кадмия (А Cd, %), 3. - выход по току кадмия (ВТ Cd, %)

Повышение содержания кислоты, см. рис. 4.1.2.2, уменьшает выход по току кадмия. Ввиду этого при концентрациях кадмия 0,1-0,5 г/л в ванне улавливания целесообразно контролировать рН среды, и, при необходимости, принимать меры для повышения рН.

Выводы.

Возможности и особенности применения мембранного электролиза при извлечении кадмия из хлористо-аммонийного электролита кадмирования и из промывной воды ванны улавливания:

1) при извлечении кадмия из электролита кадмирования или из промывной воды ванны улавливания достигается остаточная концентрация ионов кадмия около 0,1 г/л,

2) при извлечении кадмия из хлористо-аммонийного электролита кадмирования или из промывной воды ванны улавливания обнаружено, что выбранная катионообменная мембрана не может полностью предотвратить поступление хлорид-ионов в анодное пространство, следовательно, для практических целей необходима герметизация анодного пространства для сбора и последующего обезвреживания анодных газов, содержащих токсичный хлор,

3) при извлечении кадмия из хлористо-аммонийного электролита кадмирования обнаружен перенос воды из анолита в католит, что необходимо учитывать, во избежание переполнения катодного пространства и резкого падения уровня раствора в анодном пространстве, что может привести к увеличению анодной плотности тока, т.к. часть рабочей площади нерастворимого анода окажется выше уровня раствора в анолите.

3) уменьшение pH обрабатываемого раствора при электролизе влияет на выход по току кадмия слабее, чем уменьшение концентрации катионов кадмия,

4) применение ванны улавливания с мембранным электролизером после операции кадмирования в хлористо-аммонийном электролите позволит снизить вынос ионов кадмия в сточные воды в 100-200 раз.

4.2. Серноокислый электролит кадмирования

Серноокислый электролит кадмирования на основе сульфата кадмия и серной кислоты проще обезвреживается реагентным методом, поскольку не содержит катионов аммония. Электролит слабее разрушает оборудование, т.к. не содержит коррозионно-активных хлорид-ионов. Реагентным методом удастся обезвредить отработанный серноокислый электролит кадмирования, но объем образующихся твердых и жидких отходов может существенно превысить объем исходного электролита кадмирования. Хранение этих отходов потребует дополнительных площадей. Для экономии места целесообразно из

электролита кадмирования получить кадмий и хранить его в виде металлического слитка. Анионная составляющая электролита должна быть сконцентрирована в виде соответствующих соединений или обезврежена. Метод мембранного электролиза позволяет рекуперировать отработанный электролит кадмирования, т.е. получить из него металлический кадмий и раствор серной кислоты.

4.2.1. Извлечение ионов кадмия из отработанных сернокислых электролитов и из соответствующей промывной воды

В качестве объекта исследования был взят модельный раствор на основе сульфата кадмия (61,2 г/л) и серной кислоты (71,7 г/л) (без ПАВ), аналогичный по составу электролиту сернокислого кадмирования на основе сульфата кадмия и серной кислоты с добавкой ПАВ. Этот раствор использовался в качестве католита в двухкамерной ячейке с анионообменной мембраной марки МА-40, в качестве анолита был взят раствор серной кислоты (50,6 г/л). В качестве катода использовали титан, анода - платинированный ниобий. Катодная плотность тока 100 А/м². Анализ растворов на содержание серной кислоты и кадмия проводился титриметрическим методом. Результаты исследований приведены на рис. 4.2.1.1. Восстановление кадмия до металла идет с высоким выходом по току (~90%), и это приводит к снижению его концентрации в католите (рис. 4.2.1.1, кр. 1), несмотря на присутствие серной кислоты (70÷85 г/л), что связано с высоким перенапряжением выделения водорода на кадмии. Выход по току кадмия существенно уменьшается при снижении концентрации катионов кадмия менее 1 г/л. Первоначальный рост концентрации серной кислоты в католите (рис. 4.2.1.1, кр. 2) связан с превышением скорости образования серной кислоты в католите, из-за выделения на катоде металлического кадмия из сульфата кадмия, над скоростью миграции сульфат-анионов в анолит ($ВТ \text{ Cd} > t \text{ SO}_4^{2-}$). При удалении большей части катионов кадмия из католита $ВТ \text{ Cd} < t \text{ SO}_4^{2-}$, что приводит к сни-

жению концентрации серной кислоты в католите. В анолите концентрация серной кислоты в течение всего эксперимента непрерывно нарастает [190].

На катоде из титана металлический кадмий осаждается с минимальным сцеплением с основой, что позволяет механическим путем легко отделить накопившийся слой кадмия. Собранный порошок кадмия после промывки и сушки переплавляется в слиток.

Раствор серной кислоты из анолита можно использовать для корректировки применяемых в гальваническом производстве различных растворов и электролитов, содержащих серную кислоту, или подвергнуть данный раствор реагентному обезвреживанию.

Извлечение кадмия из отработанных сернокислых электролитов без использования анионообменной мембраны происходит аналогично (см. рис. 4.2.1.2). В начале процесса ВТ Cd превышает 90%, из раствора практически весь кадмий удаляется за 20-25 Ач/л [191]. При использовании безмембранного электролиза нет дополнительных расходов на мембранный электролизер, процесс требует меньшего расхода электроэнергии из-за более низкого напряжения на электродах, однако, следует учесть возможность некоторого снижения ВТ Cd при его извлечении из растворов, содержащих большее количество кислоты, чем это указано в номинальном составе электролита.

Оставшиеся в растворе после электролиза катионы кадмия могут быть удалены реагентным методом, например, осаждением в виде гидроксида кадмия. При использовании мембранного электролиза потребуется меньшее количество едкой щелочи для нейтрализации остатка имеющейся в растворе серной кислоты в сравнении с безмембранным электролизом.

Методом безмембранного электролиза извлекается кадмий из ванны улавливания после кадмирования в сернокислом электролите, рис. 4.2.1.3.

Аналогично, методом мембранного электролиза можно извлекать кадмий и серную кислоту из ванны улавливания после операции кадмирования из сернокислого электролита.

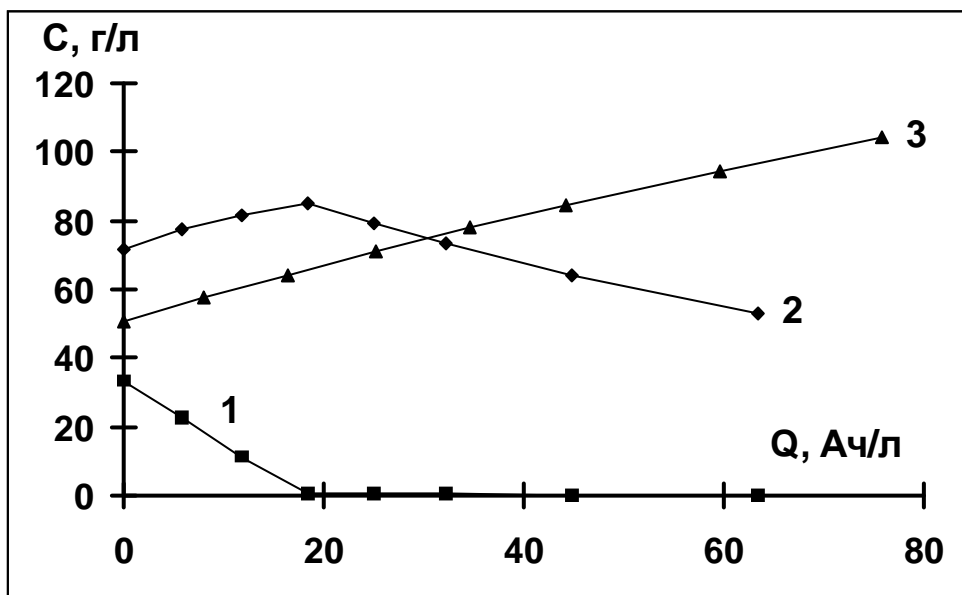


Рис. 4.2.1.1. Извлечение кадмия и серной кислоты из модельного раствора на основе сульфата кадмия и серной кислоты с помощью двухкамерной ячейки с анионообменной мембраной МА-40. Кривые 1 и 2 - концентрация (в г/л) кадмия и серной кислоты в католите, соответственно. Кривая 3 - концентрация (в г/л) серной кислоты в анолите.

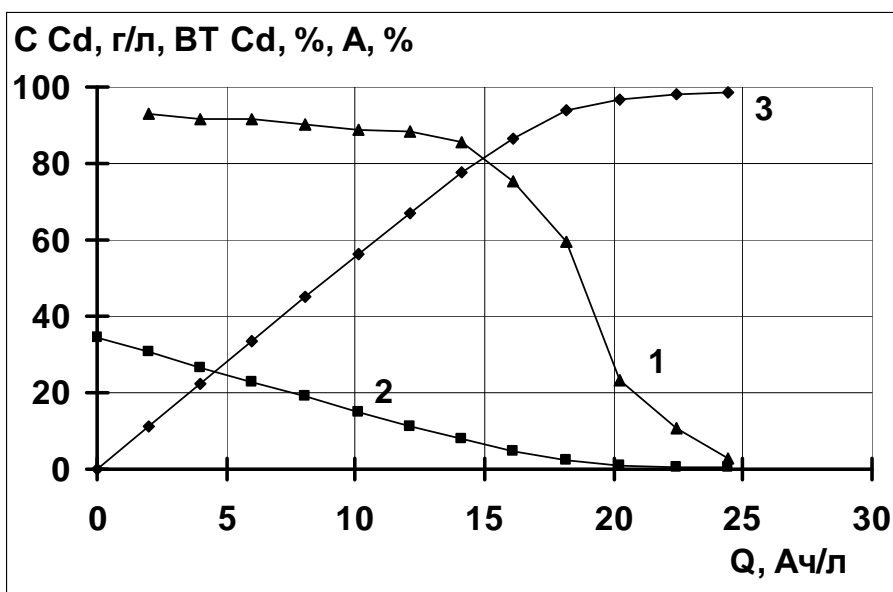


Рис. 4.2.1.2. Извлечение кадмия из раствора, содержащего: $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) 72,54 г/л, H_2SO_4 70 г/л электролизом в ячейке без разделения катодного и анодного пространств, $i_k=100 \text{ А/м}^2$, $U=3-4 \text{ В}$, катод Ni, S катода=10 см^2 , анод ПТА. 1 - VT Cd, %, 2 - C Cd, г/л, 3 - степень извлечения кадмия, A, %.

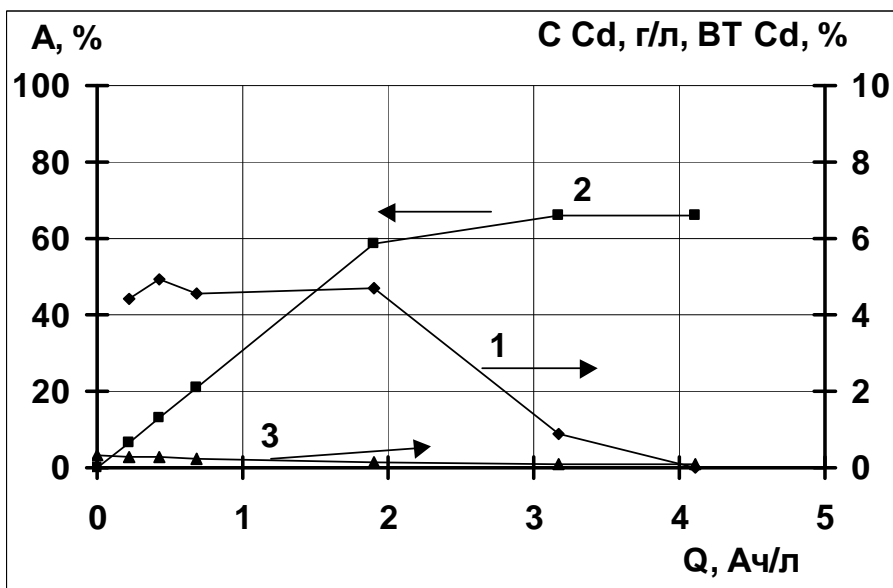


Рис. 4.2.1.3. Извлечение кадмия из раствора, содержащего: $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ 0,7254 г/л, H_2SO_4 0,70 г/л в ячейке без разделения катодного и анодного пространств из раствора, $i_k=10 \text{ А/м}^2$, $U=3-4 \text{ В}$, катод Ni, S катода=10 см^2 , анод ПТА. 1 – BT Cd, %, 2 – степень извлечения кадмия, A, %, 3 - C Cd, г/л.

В случаях на рис. 4.2.1.1 и рис. 4.2.1.3 остаточная концентрация ионов кадмия мала и равна 0,1 г/л ($Q=63 \text{ Ач/л}$ и $Q=4 \text{ Ач/л}$). Остаточная концентрации ионов кадмия при извлечении ионов кадмия из сульфатного электролита кадмирования безмембранным электролизом, рис. 4.2.1.2 больше и равна 0,47 г/л ($Q=24 \text{ Ач/л}$) из-за накапливающейся серной кислоты.

Выводы.

1. Достигнутые значения остаточной концентрации ионов кадмия при извлечении ионов кадмия из сульфатного электролита кадмирования мембранным электролизом и при очистке промывной воды безмембранным электролизом близки и представляют собой, соответственно, малые величины 0,09 и 0,108 г/л.

2. При использовании мембранного электролиза в анолите получается раствор серной кислоты, пригодный для приготовления нового электролита сернокислого кадмирования.

4.2.2. Оценка эффективности удаления ионов кадмия из ванны улавливания после сульфатно-аммонийного электролита кадмирования и из хроматного раствора пассивации кадмиевых покрытий

Исследованы подробно процессы удаления ионов кадмия из ванны улавливания после операции кадмирования в сульфатно-аммонийном электролите и из хроматного раствора пассивации кадмиевых покрытий. В первом случае кадмий осаждался на катоде непосредственно из промывной воды в ванне улавливания, а во втором - из вспомогательного раствора, отделенного от хроматного раствора катионитовой мембраной [192].

Для удаления ионов кадмия из ванны улавливания использовали двухкамерную ячейку с анионитовой мембраной. Катодная камера содержала 300 мл разбавленного в 10 раз электролита кадмирования. Анодная камера содержала 300 мл разбавленного раствора серной кислоты, концентрация которой постепенно росла из-за переноса из католита сульфат-ионов. Количественные данные, характеризующие процесс удаления ионов кадмия из раствора при электролизе, получали расчетным путем на основе результатов периодического взвешивания катода с осажденным на нем Cd [192].

Удаление ионов кадмия из хроматного раствора проводили в такой же ячейке, однако в данном случае исследуемый раствор представлял собой не католит, а анолит и был отделен от вспомогательного раствора – католита (разбавленной серной кислоты) катионитовой мембраной.

Катодом и анодом во всех опытах были соответственно, никелевые и свинцовые пластины. Электролиз проводили при комнатной температуре. Начальный состав растворов приведен в таблице 4.2.2.1 [192].

Таблица 4.2.2.1. Начальный состав исследуемых растворов.

Компонент	Кадмий, г/л	
	ванна улавливания	хроматный раствор
Cd ²⁺	2,6	0,74
(NH ₄) ₂ SO ₄	24-26	
Диспергатор НФ	0,005-0,01	
Уротропин	1,5-2	

OC-20	0,07-0,12	
Na ₂ Cr ₂ O ₇		175
H ₂ SO ₄		10

Для контроля хода процесса удаления ионов кадмия сопоставляли величину их концентрации в исходном растворе с результатами периодического взвешивания катода.

Удаление ионов кадмия из раствора в ванне улавливания

Предварительно были установлены минимальные значения катодной плотности тока, при которых электроосаждение кадмия происходило с максимально возможной скоростью, т.е. в режиме предельной плотности тока. Поэтому во всех последующих экспериментах скорость удаления ионов кадмия соответствовала предельной скорости диффузии их к катоду из объема раствора. Изменение концентрации ионов кадмия в ванне улавливания в ходе электролиза показано на рис. 4.2.2.1 [192].

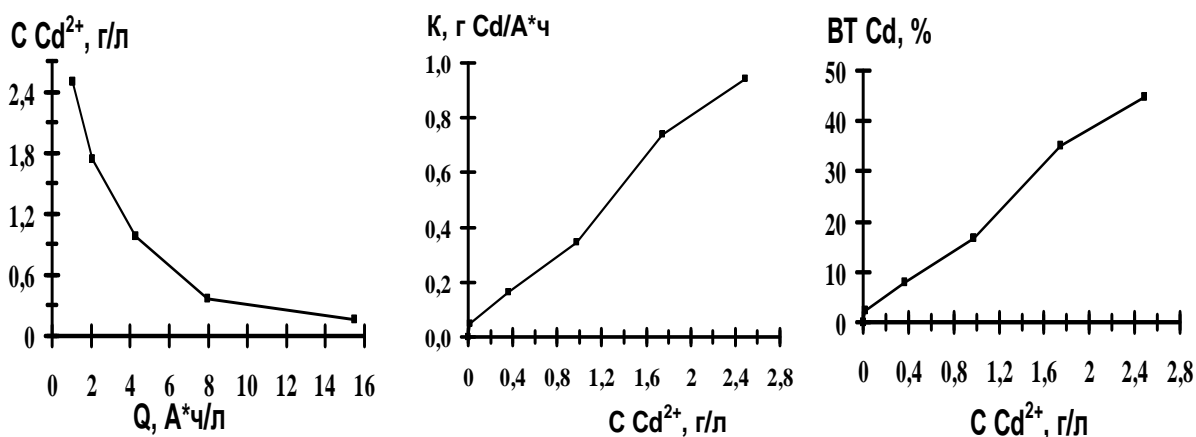


Рис. 4.2.2.1. Изменение концентрации ионов кадмия в ванне улавливания в процессе электролиза (рисунок слева).

Рис. 4.2.2.2. Зависимость скорости извлечения ионов кадмия из ванны улавливания от их концентрации (рисунок в центре).

Рис. 4.2.2.3. Зависимость выхода по току от концентрации ионов кадмия в ванне улавливания (рисунок справа).

На основе этих данных можно установить количественное соотношение между скоростью удаления ионов кадмия и их концентрацией (рис. 4.2.2.2.), на основе которого можно проводить расчеты производительности

очистной установки для удаления Cd^{2+} , если задана производственная программа участка кадмирования и экологические требования – предельный допустимый вынос ионов Cd^{2+} в сточные воды гальванического участка [192].

Для минимизации энергетических затрат катодную плотность тока рекомендуется регулировать в зависимости от фактической концентрации ионов кадмия. Иначе (при постоянной плотности тока) удельный расход энергии будет расти по мере уменьшения концентрации ионов кадмия в результате снижения его выхода по току (рис. 4.2.2.3) [192].

Побочный процесс - выделение водорода, хотя и увеличивает удельный расход электроэнергии, но, с другой стороны, способствует ускорению процесса электроосаждения кадмия. Газонаполнение в прикатодном слое раствора обеспечивает перемешивание промывной воды в ванне улавливания и удаление ионов кадмия из всей ванны улавливания, а не только из зоны, где находится катод.

Удаление ионов кадмия из раствора в ванне хроматной обработки кадмиевых покрытий

Данные об изменении концентрации ионов кадмия в хроматном растворе показаны на рис. 4.2.2.4 [192].

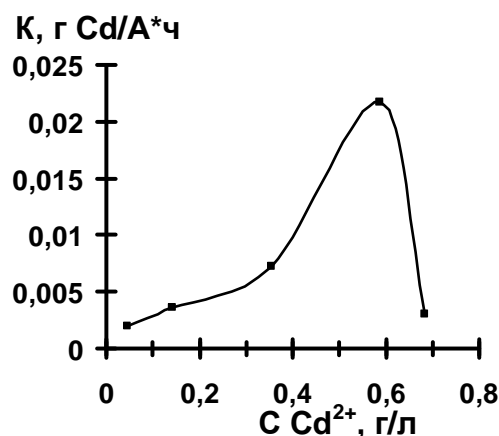
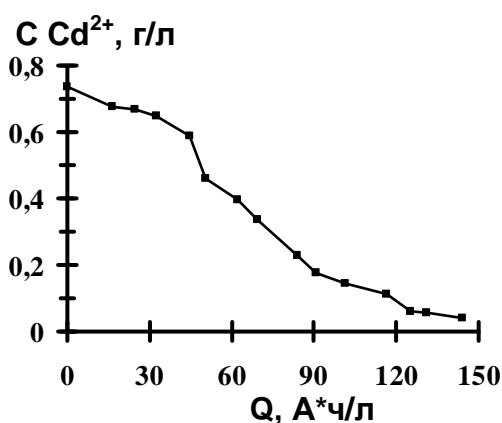


Рис. 4.2.2.4. Изменение концентрации кадмия в растворе хроматной пассивации в процессе электролиза (рисунок слева).

Рис. 4.2.2.5. Зависимость скорости извлечения ионов кадмия из хроматного раствора от их концентрации (рисунок справа).

Эти данные получены на основе данных о количестве кадмия, выделившегося на катоде из вспомогательного раствора – католита. Определенные таким способом значения неизбежно ”отстают” от реальных изменений концентрации ионов кадмия в хроматном растворе - анолите. Этим объясняются несколько замедленный темп уменьшения концентрации ионов кадмия на начальном участке кривой на рис. 4.2.2.4. Более четко, этот эффект ”запаздывания” проявляется на начальном участке кривой на рис. 4.2.2.5 [192].

Различие между абсолютными значениями скорости удаления ионов кадмия при их одинаковом содержании в двух растворах приближается к двадцатикратному и объясняется малыми значениями числа переноса ионов кадмия. В хроматном растворе начальная концентрация ионов кадмия близка к 0,014 н., в то время как суммарная концентрация катионов (кадмия, натрия и водорода) составляет около 1,5 н. Это означает, что число переноса ионов кадмия при миграции их через катионитовую мембрану должно приближаться к 0,01. Соответственно, ожидаемая скорость извлечения должна быть порядка 0,02 г/Ач [192]. Действительно, принимая число переноса ионов кадмия, $t_{Cd} = 0,01$, находим скорость их переноса через мембрану, v :

$$v = \frac{M_{Cd}}{2} \cdot \frac{t_{Cd^{2+}}}{F} = \frac{112}{2} \cdot \frac{0,01}{28,8} = 0,02 \text{ г/Ач.}$$

При необходимости увеличить скорость извлечения ионов кадмия из хроматного раствора, не повышая их концентрации в нем (т.е. не изменяя число переноса), следует просто увеличить в соответствующее число раз силу тока в цепи.

Выводы

1. Эффективность процесса извлечения ионов кадмия из технологических растворов с предварительным переносом их через мембрану значительно ниже, чем путем непосредственного электроосаждения.

2. Для увеличения скорости целесообразно, по возможности, использовать растворы с пониженной суммарной концентрацией ионных компонентов и применять более высокую силу тока.

3. Максимальная эффективность процесса в ванне улавливания, соответствующая режиму предельного диффузионного тока, значительно превосходит эффективность процесса удаления кадмия из хроматного раствора. Это различие связано с ролью переноса ионов кадмия через катионитовую мембрану. Скорость переноса весьма мала из-за низкой относительной концентрации ионов кадмия.

4.3. Извлечение катионов аммония из сернокислых растворов

Присутствие катионов аммония в растворах и электролитах гальванического производства затрудняет обезвреживание отработанных растворов и промывных вод реагентным методом, поскольку катионы аммония в нейтральной и щелочной области рН образуют относительно прочные растворимые комплексные соединения со многими катионами тяжелых металлов, например: меди, серебра, никеля, цинка и кадмия.

Для успешного обезвреживания реагентным способом отработанных растворов и промывных вод гальванического производства катионы аммония должны быть предварительно удалены из этих растворов. Наиболее перспективный метод их удаления является мембранный электролиз.

4.3.1. Извлечение катионов аммония из промывных вод и отработанных рабочих растворов

В качестве объекта исследований использовались модельные растворы сульфата аммония. Для изучения возможности значительного снижения концентрации сульфата аммония в модельном растворе использовали трехкамерную ячейку с одной катионообменной и одной анионообменной мембраной. В качестве катода использовали медь, $S_{\text{раб.}}=12 \text{ см}^2$, анода – пла-

тинированный ниобий, $S_{\text{раб.}}=12 \text{ см}^2$. Объем католита 35 мл, среднего пространства 40 мл, анолита 30 мл. В качестве католита был взят 1,0 М раствор серной кислоты, среднего пространства – 0,227 М раствор сульфата аммония, анолита – 0,1 М раствор серной кислоты. Электролиз проводили при фиксированной силе постоянного тока 0,3А и осуществляли контроль напряжения на ячейке во время электролиза. Растворы после проведения экспериментов анализировались титриметрическим методом. В каждом эксперименте использовали новый раствор сульфата аммония.

В первой части экспериментов в католите происходило увеличение концентрации сульфата аммония (рис. 4.3.1.1, кр. 2) и снижение концентрации серной кислоты (рис. 4.3.1.1, кр. 1), а в анолите концентрация серной кислоты увеличивалась (рис. 4.3.1.2, кр. 1). При достижении в анолите концентрации серной кислоты, близкой по значению к исходной концентрации в католите, эксперимент был прекращен.

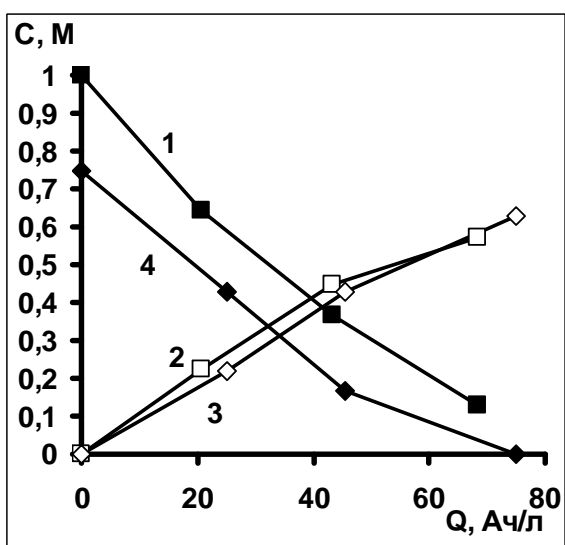


Рис. 4.3.1.1. Изменение концентрации H_2SO_4 (кр. 1 и 4) и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (кр. 2 и 3) в католите в ходе электролиза.

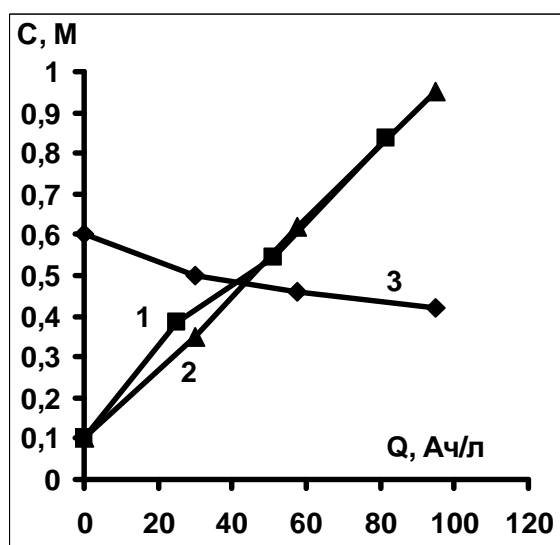


Рис. 4.3.1.2. Изменение концентрации H_2SO_4 (кр. 1 и 2) и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (кр. 3) в анолите в ходе электролиза.

Во второй части исследований в католит был залит раствор серной кислоты близкий по составу к раствору, полученному в анолите в первой части экспериментов, а в анолит раствор, полученный ранее в католите в первой части экспериментов. Аналогично, концентрация серной кислоты в католите

уменьшалась (рис. 4.3.1.1, кр. 4), а сульфата аммония увеличилась (рис. 4.3.1.1, кр. 3). В анолите наряду с увеличением концентрации серной кислоты (рис. 4.3.1.2, кр. 2) отмечается снижение концентрации сульфата аммония (рис. 4.3.1.2, кр. 3).

При проведении экспериментов выполнялся анализ раствора в среднем пространстве, который показал, что концентрация сульфата аммония в среднем пространстве может быть снижена до 0,0026-0,014 М [193]. Одновременно в среднем пространстве было обнаружено присутствие серной кислоты в концентрации 0,005-0,027 М. Значительное снижение концентрации сульфата аммония (до 0,0039 М) и серной кислоты (до 0,005 М) привело к уменьшению электропроводности раствора в среднем пространстве, что при использовании постоянной силы тока приводило к существенному росту напряжения на ячейке (до 31,7 В). Обнаружение серной кислоты в среднем пространстве происходит из-за того, что число переноса катионов аммония в католит больше, чем число переноса сульфат анионов в анолит. При проведении исследований было отмечено некоторое снижение концентрации сульфата аммония в анолите, что нежелательно, так как это приводит к повторному поступлению катионов аммония в среднее пространство – ванну улавливания, это происходит из-за имеющей место не идеальной селективности анионообменной мембраны к катионам аммония (рис. 4.3.1.2, кр. 3). Однако, несмотря на это в среднем пространстве происходит снижение концентрации катионов аммония, т.к. их скорость удаления за счет миграции через катионообменную мембрану больше, чем их скорость поступления через анионообменную.

Вывод.

Мембранный электролиз позволяет удалить сульфат аммония из промывной воды ванны улавливания. Сконцентрированный раствор сульфата аммония можно использовать для корректировки рабочей ванны аммонийно-сернокислого кадмирования или цинкования.

4.4. Раствор пассивации цинка на основе соединений трехвалентного хрома

Раствор пассивации цинка на основе соединений трехвалентного хрома был разработан в качестве замены более токсичного раствора пассивации цинка на основе соединений шестивалентного хрома. В процессе эксплуатации раствор пассивации цинка на основе соединений трехвалентного хрома постепенно выходит из строя и корректируется в основном по рН азотной кислотой, реже по органическим компонентам и по соединениям трехвалентного хрома. В отработанном растворе содержится определенная концентрация катионов цинка.

Обезвреживание отработанного раствора пассивации цинка на основе соединений трехвалентного хрома реагентным методом встречает ряд трудностей, поскольку раствор содержит сильный органический лиганд, который образует стойкие комплексные соединения с катионами цинка и трехвалентного хрома. Отработанный раствор содержит еще катионы аммония, которые также затрудняют обезвреживание раствора реагентным способом, поскольку при действии активных металлов – цинка или алюминия на слабый раствор азотной кислоты происходит восстановление нитрат-ионов до катионов аммония.

Методом мембранного электролиза можно регенерировать раствор пассивации цинка на основе соединений трехвалентного хрома.

4.4.1. Регенерация растворов пассивации цинка на основе соединений трехвалентного хрома методом мембранного электролиза

Регенерация отработанного раствора пассивации цинка на основе соединений трехвалентного хрома должна обеспечить уменьшение концентрации катионов цинка, а также восстановление рабочего значения рН раствора. Для регенерации раствора пассивации цинка на основе соединений трехвалентного хрома необходимо предотвратить катодное восстановление нитрат-

ионов и анодное окисление как органических добавок, так и соединений трехвалентного хрома. Также необходимо предотвратить контакт нитрат-ионов, азотной кислоты и органических и неорганических компонентов с материалом анода. С этой целью использован трехкамерный электролизер с двумя катионными мембранами, катодная, средняя и анодная камеры имели емкость по 30 мл (рис. 4.4.1.1). Катод - медная (16 см²), анод - платинированная ниобиевая (13 см²) пластины. Перед началом эксперимента в каждую камеру помещали 25 мл соответствующего раствора: в католит - 0,1-1,0 н раствор серной кислоты, в среднее пространство - раствор пассивации цинка на основе соединений трехвалентного хрома, в анолит - 1,0 н раствор серной кислоты. Для проведения регенерации использовали применяемый в промышленности раствор трехвалентного хроматирования фирмы "Экомет" (Табл. 4.4.1.1) в следующих вариантах: 1) бывший в эксплуатации раствор с концентрацией ионов цинка 2,1 г/л, 2) свежеприготовленный раствор, в который ввели ионы цинка до концентрации 5,1 г/л, 3) такой же раствор, но с более высокой концентрацией ионов цинка - 11,6 г/л. Концентрацию катионов цинка в растворе изменяли путем растворения как металлического цинка, так и оксида цинка. Следует отметить, что рекомендуемая разработчиками раствора "Экомет" предельная допустимая концентрация ионов цинка составляет 6-8 г/л. Таким образом, в растворе № 2 концентрация их несколько ниже, а в растворе № 3 - существенно выше предельной.

Выход по току цинка определяли гравиметрически, а концентрацию его ионов в регенерируемом растворе - титриметрически. Концентрацию ионов трехвалентного хрома в католите и в средней камере определяли также титриметрическим методом.

Таблица 4.4.1.1. Состав раствора пассивации цинка на основе соединений трехвалентного хрома [151].

Компонент	Концентрация
Композиция Экомет - ПЦ 01	50 мл/л (С Cr(III) 2,1 г/л)
HNO ₃	4,5-5,0 мл/л (до pH 1,3-1,7)

Согласно таблице 4.4.1.1. свежий раствор пассивации цинка содержит Cr(III) 0,040 М (0,121 н) и $C H^+ = 0,0316 M (0,0316 н)$.

В первой серии экспериментов были определены возможные потери ионов трехвалентного хрома в процессе регенерации раствора пассивации цинка. Для этого в среднее пространство трехкамерной ячейки заливали свежий раствор пассивации цинка с содержанием Cr(III) 2,1 г/л, а в катодное и анодное пространство - 1,0 н. раствор серной кислоты. После пропускания через катодит 36,7 Ач/л концентрация ионов Cr^{3+} в катодите составила 0,43 г/л, что объясняется их незначительным переносом через катионообменную мембрану в катодное пространство под действием электрического тока, что соответствует скорости переноса Cr^{3+} из средней камеры в катодит 0,012 г на 1 Ач, т.е. число переноса катионов трехвалентного хрома низкое, $tCr^{3+}=0,018$.

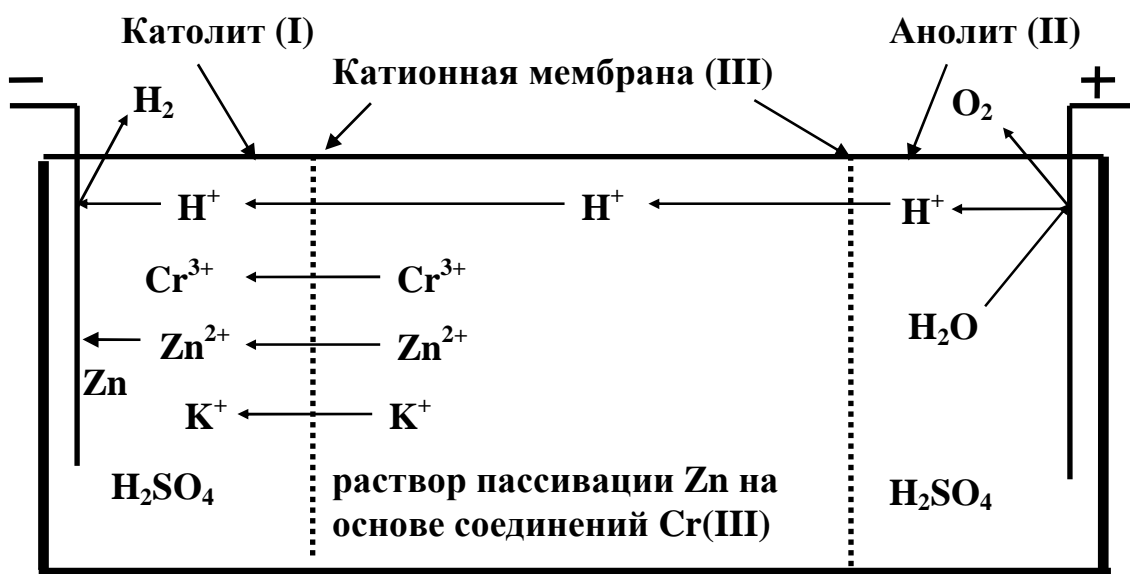


Рис. 4.4.1.1. Трехкамерный электролизер с двумя катионными мембранами для регенерации растворов пассивации цинка на основе соединений трехвалентного хрома.

В дальнейших экспериментах в среднюю камеру заливали один из трех растворов пассивации цинка. Результаты экспериментов по регенерации этих растворов приведены в таблицах 4.4.1.2-4.4.1.4.

Таблица 4.4.1.2. Регенерация промышленного раствора пассивации цинка на основе соединений трехвалентного хрома. Условия электролиза: сила тока 0,2-0,4 А, начальное напряжение на ячейке 8,8 В; начальная концентрация H_2SO_4 в католите 0,5 н.

ΣQ , Ач/л ^{*)}	Католит		Среднее пространство	
	ВТ Zn, %	С Zn, г/л	А, Zn, % ^{**)}	В, Zn ^{***)} , г/Ач
0	—	2,11	0	—
8	14,1	0,734	65,2	0,17
16	1,80	0,558	73,6	0,022
24	0,287	0,53	74,9	0,0035
32	0,984	0,434	79,4	0,012
40	0,410	0,394	81,3	0,005
52	0,164	0,37	82,5	0,002
68	0,287	0,314	85,1	0,0035

^{*)} - количество электричества, прошедшее через католит или среднее пространство; ^{**)} - процент удаления ионов цинка, (рассчитано, используя данные выхода по току цинка на катоде); ^{***)} - скорость извлечения цинка из регенерируемого раствора (рассчитано на основе данных о выходе по току цинка); аналогично для таблиц 4.4.1.3 и 4.4.1.4.

Таблица 4.4.1.3. Регенерация модельного раствора пассивации цинка. Начальная концентрация ионов цинка 5,1 г/л. Начальная концентрация H_2SO_4 в католите 0,5 н. Сила тока 0,2 А, напряжение на ячейке 7,82-10,6 В.

Католит		Среднее пространство			
ΣQ , Ач/л	ВТ Zn, %	ΣQ , Ач/л	С Zn, г/л	А Zn, %	В, Zn, г/Ач
0	—	0	5,1	0	—
1,33	6,1	1,33	5,0	1,96	0,075
2,67	10,6	2,67	4,83	5,33	0,13
5,33	23,2	5,33	4,07	20,2	0,28
8,0	10,7	8,0	3,72	27,0	0,13
12	6,5	12,3	3,38	33,7	0,079
16	2,9	16,7	3,23	36,7	0,035
20	8,4	21,0	2,78	45,4	0,10
24	3,6	25,4	2,59	49,1	0,044
28	7,1	30,7	2,10	58,8	0,094
32	2,6	35,9	1,93	62,1	0,032

Таблица 4.4.1.4. Регенерация модельного раствора пассивации цинка. Начальная концентрация ионов цинка 11,6 г/л. Начальная концентрация H_2SO_4 в католите 0,1 н. Сила тока 0,2 А, напряжение 4,9 - 10,4 В

Катодит		Среднее пространство			
ΣQ , Ач/л	ВТ Zn, %	ΣQ , Ач/л	С Zn, г/л	В, Zn, г/Ач	А Zn, %
0	—	0	11,6	—	0
0,267	0	0,267	11,6	0	0
1,6	6,4	1,6	11,5	0,065	0,897
2,93	15,7	2,93	11,2	0,088	3,10
4,27	14,8	4,27	11	0,056	5,17
6,93 ^{*)}	4,2	7,17	10,9	0,020	6,45
9,6	3,4	10,1	10,7	0,012	7,50
12,3	5,0	13,0	10,6	0,013	9,03
17,6	3,9	19,3	10,3	0,014	11,6
22,9	1,3	25,7	10,2	0,0038	12,5
28,3 ^{**)}	7,3	32,0	9,59	0,017	17,4
33,6	33,0	38,4	7,03	0,064	39,4
38,9	13,9	44,7	5,96	0,023	48,6
46,9	6,1	54,2	5,25	0,013	54,7
54,9	5,5	63,8	4,61	0,0098	60,2

^{*)} - в католите выпал осадок гидроксида цинка; ^{**)} - в католит добавлена концентрированная серная кислота до полного растворения выпавшего осадка гидроксида цинка

Из данных, приведенных в таблицах 4.4.1.2-4.4.1.4, видно, что ионы цинка эффективно извлекаются из растворов пассивации как с большей (11,6 г/л), так и с меньшей (5,1 и 2,1 г/л) концентрацией его ионов, чем допустимая (6-8 г/л). Так, при начальной концентрации ионов цинка в обрабатываемом растворе 2,11 г/л удастся извлечь 85 % цинка за 68 Ач/л (табл. 4.4.1.2). При извлечении ионов цинка из модельного раствора с начальной концентрацией ионов цинка 11,6 г/л за 38,4 Ач/л удастся снизить концентрацию ионов цинка до 7,0 г/л, т.е. до допустимой (табл. 4.4.1.4). Расчет на основании данных по изменению концентрации ионов цинка в обрабатываемом растворе в зависимости от количества пропущенного электричества (табл. 4.4.1.2-4.4.1.4), по-

казал, что концентрация ионов цинка в обрабатываемом растворе будет снижена с 11,6 г/л до 0,31 г/л за 158 Ач/л. Извлечение ионов цинка методом мембранного электролиза можно проводить не только с целью регенерации раствора пассивации, но и из растворов, подлежащих утилизации, а также из ванн улавливания после операции пассивации [194].

Рассматривая данные о выходе по току цинка, приведенные в табл. 4.4.1.3 и 4.4.1.4, можно констатировать, что максимальный выход по току цинка достигается не в начальной стадии электролиза. В то же время скорость удаления ионов цинка из раствора в средней камере должна быть максимальной именно в начальном периоде, когда их концентрация имеет наибольшую величину. Это противоречие является кажущимся, поскольку в начальной стадии концентрация цинка в католите растет, начиная от нуля и, соответственно, увеличивается дифференциальный (мгновенный) выход по току, начиная также от нуля. Позднее, в интервале 6,93-22,9 Ач/л, по мере снижения концентрации цинка в средней камере и уменьшения скорости поступления ионов цинка в католит, а следовательно и снижения концентрации ионов цинка в катодном пространстве, выход по току цинка начинает снижаться. Уменьшение концентрации ионов цинка в катодном пространстве связано и с выпадением гидроксида цинка при повышении рН католита. Все вышесказанное и является причиной того, что после пропускания 23 Ач/л электричества наблюдается практически полное прекращение процесса электроосаждения. Добавление серной кислоты в католит приводит к растворению гидроксида цинка, повышению концентрации цинка в католите и выходу по току металла.

Кислотность католита и, соответственно, величина рН зависят от концентрации ионов водорода в католите, которая, в свою очередь, определяется разностью прихода (миграции) ионов водорода из среднего пространства (число переноса ионов водорода t_{H^+}) в католит и их расходом (восстановлением) на катоде (выход по току водорода $ВТ_{H_2}$). Снижение кислотности

католита в процессе электролиза - закономерный результат дисбаланса между катодным выходом по току водорода (VT_{H_2}) и числом переноса ионов водорода, t_{H^+} . Только при их равенстве можно ожидать, что кислотность католита не будет существенно изменяться. При $t_{H^+} > VT_{H_2}$ она должна расти, а при $t_{H^+} < VT_{H_2}$ - снижаться.

В рассматриваемой системе католит отделен от регенерируемого раствора катионной мембраной. Миграция в католит катионов металлов, неспособных к восстановлению на катоде при заданных условиях, а также миграция из католита анионов (сульфат-анионов), определяемая селективностью катионообменной мембраны приводит к росту pH католита. Большая часть тока переносится через мембрану катионами водорода. В регенерируемом растворе присутствуют катионы водорода (pH 1,3 - 1,7), цинка, трехвалентного хрома и, скорее всего, какого-либо щелочного металла. В процессе электролиза t_{H^+} непрерывно увеличивается, т.к. уменьшается доля тока, переносимая конкурирующими ионами, в первую очередь, ионами цинка, в связи с уменьшением их концентрации в обрабатываемом растворе. В начальный момент электролиза VT_{H_2} в католите равен 100%, т.к. исходный католит содержит только раствор серной кислоты. Дисбаланс между приходом ионов H^+ в католит и их расходом является причиной снижения кислотности католита. Это явление сильнее всего проявилось в опыте с пониженной начальной концентрацией серной кислоты в католите и наиболее высокой концентрацией ионов цинка в растворе средней камеры (табл. 4.4.1.4). В этом опыте начальная концентрация серной кислоты в католите составляла 0,1 н. Выход по току Zn в слабокислых растворах цинкования составляет около 95-98%, т.е. в оптимальных условиях величина катодного выхода по току цинка превышает выход по току водорода, представленный в табл. 4.4.1.4. Следовательно, предельная потенциально возможная скорость восстановления ионов цинка на катоде больше скорости их миграции из среднего пространства в католит. При проведении электролиза (табл. 4.4.1.4) достигается

pH гидроксидообразования ионов цинка в католите после прохождения через электролит более 7 Ач/л. При этом выход по току цинка резко снижается, напряжение на ячейке возрастает с 6,1 до 10,4 В и в катодном пространстве появляется белый осадок гидроксида цинка. Падение выхода цинка по току связано с уменьшением концентрации его ионов в католите, а рост напряжения - со снижением проводимости католита и, возможно также, с блокировкой мембран гидроксидами. Вероятной причиной увеличения pH католита и выпадение в осадок гидроксида цинка, несмотря на относительно высокий (~15%) катодный выход по току цинка, является миграция в католит катионов щелочных металлов. После добавления концентрированной серной кислоты к католисту и растворения гидроксида цинка выход по току увеличился, а напряжение снизилось до ~ 5 В. Последующее снижение выхода по току является результатом падения концентрации ионов цинка в средней камере, соответствующего уменьшения скорости их переноса через мембрану и уменьшения концентрации цинка в католите.

Из табл. 4.4.1.2-4.4.1.4 видно, что в исследованном интервале концентраций ионов цинка 2,1-11,6 г/л средняя скорость их удаления из среднего пространства - регенерируемого раствора увеличивается с ростом концентрации. По мере снижения концентрации ионов цинка в регенерируемом растворе будет расти удельный расход электроэнергии. С целью уменьшения расхода электроэнергии целесообразно вести регенерацию при концентрации немного ниже предельной (которая дается фирмой "Экомет") 6-8 г/л. В этих условиях удельный расход электроэнергии на удаление 1 г ионов цинка составит около 100 Втч (рис. 4.4.1.4). В случае, если при обработке 1 м² поверхности оцинкованных деталей в раствор пассивации поступает 1 г ионов цинка, то на каждые 10 м² поверхности деталей для регенерации раствора потребуется около 1 кВтч электроэнергии.

Аналогичные исследования проведены в трехкамерной ячейке с двумя катионообменными мембранами, при этом в регенерируемом растворе кон-

центрация ионов цинка равна 10,8 г/л. С целью предотвращения выпадения в католите осадка гидроксида цинка начальная концентрация серной кислоты в католите была увеличена до 0,5 н. Изменение концентрации ионов цинка в регенерируемом растворе показано на рис. 4.4.1.2, изменение концентрации ионов цинка, серной кислоты и рН в католите представлено на рис. 4.4.1.3. Увеличение первоначальной концентрации серной кислоты в католите позволяет в несколько раз увеличить время его использования до последующей корректировки рН. Следует отметить снижение скорости уменьшения концентрации серной кислоты в католите во времени (рис. 4.4.1.3, кр. 2), а также уменьшение скорости прироста концентрации катионов цинка в католите (рис. 4.4.1.3, кр. 1.), что связано с увеличением скорости разряда катионов цинка на катоде, т.е. с увеличением выхода по току цинка. Увеличение рН католита (рис. 4.4.1.3, кр. 3) способствует возрастанию выхода по току цинка.

Основные преимущества разработанного процесса - уменьшение расхода химикатов на обезвреживание старого раствора пассивации и на приготовление нового раствора пассивации, а также возможность снижения выноса ионов цинка из раствора пассивации в сточные воды. Весь цинк, стравленный с поверхности деталей, возвращается в форме металла, осажденного на катоде. Процесс регенерации не сопряжен с расходом каких-либо химикатов, т.к. убыль серной кислоты в католите компенсируется ее накоплением в анолите, что позволит использовать анолит для поддержания требуемой кислотности католита. Применение трехкамерного электролизера с двумя катионными мембранами, где католит и анолит - раствор серной кислоты, позволяет извлекать ионы цинка из регенерируемого раствора - среднего пространства - до их остаточной концентрации в нем значительно ниже допустимой - 6-8 г/л, увеличивая при этом срок его службы. В процессе регенерации концентрация ионов цинка в катодном пространстве увеличивается, а серной кислоты падает (рН католита увеличивается) (рис. 4.4.1.3).

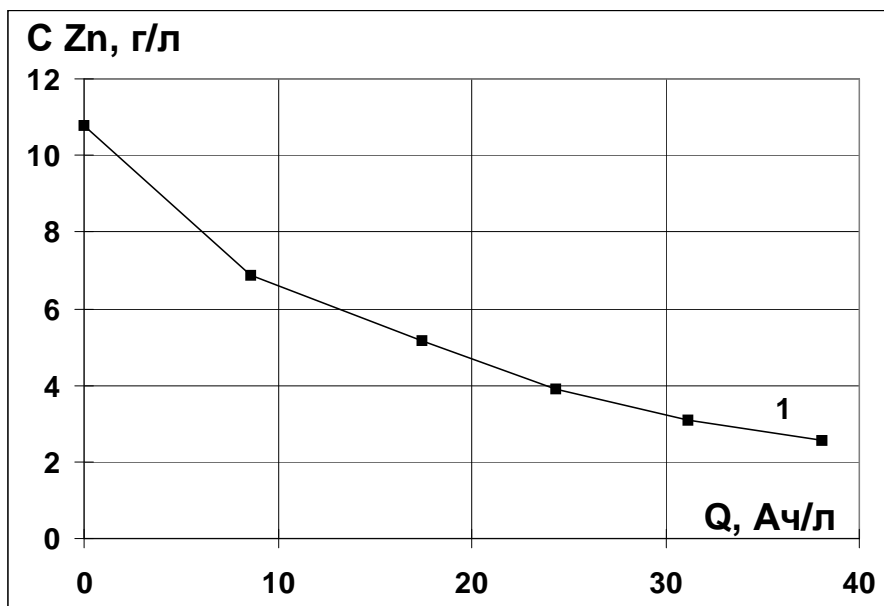


Рис. 4.4.1.2. Концентрация ионов цинка в среднем пространстве в зависимости от ампер-часов, пропущенных через 1 л раствора в среднем пространстве. Начальная концентрация ионов цинка в среднем пространстве (в г/л): 1 - 10,8.

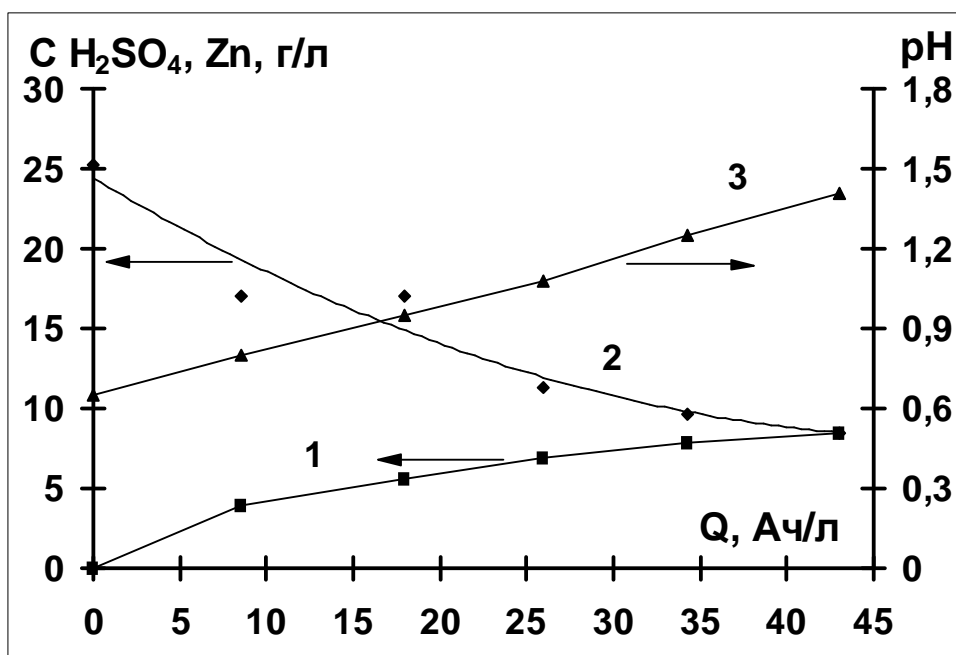


Рис. 4.4.1.3. Концентрация ионов цинка, серной кислоты и pH в католите в зависимости от количества ампер часов, пропущенных через 1 л католита. Первоначальная концентрация Zn^{2+} в среднем пространстве 10,8 г/л. 1 - Zn^{2+} ; 2 - H_2SO_4 ; 3 - pH.

Максимальный расход электроэнергии на процесс регенерации при снижении концентрации ионов цинка в регенерируемом растворе до 2 г/л составляет 250 Втч/г Zn (рис. 4.4.1.4), минимальный 100 Втч/г Zn.

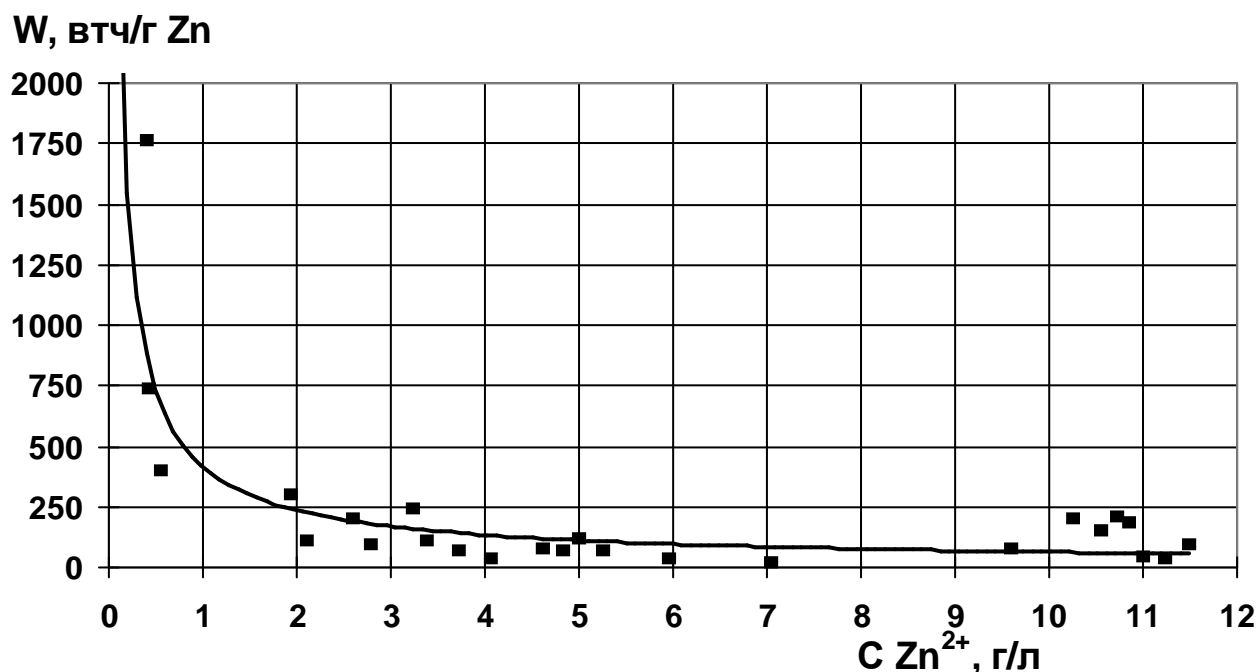


Рис. 4.4.1.4. Расход электроэнергии на процесс извлечения ионов цинка из раствора пассивации цинка на основе соединений трехвалентного хрома.

Для практических целей концентрацию ионов цинка в обрабатываемом растворе целесообразно поддерживать на уровне 4 - 5 г/л. Регенерация раствора пассивации позволяет значительно сократить поступление ионов цинка в сточные воды.

Выводы.

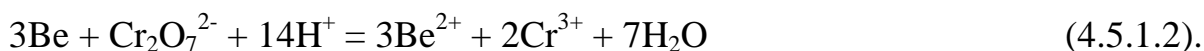
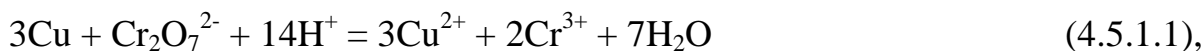
1. Методом мембранного электролиза возможно удаление ионов цинка из раствора пассивации цинковых покрытий на основе соединений трехвалентного хрома.
2. Скорость потери ионов трехвалентного хрома в 3-19 раз меньше скорости удаления ионов цинка.
3. Минимальный расход электроэнергии на процесс удаления ионов цинка: 100 Втч/г Zn.

4.5. Исследование процесса извлечения катионов бериллия методом мембранного электролиза

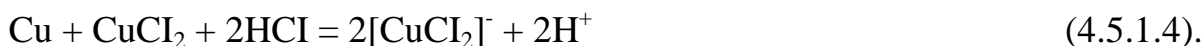
4.5.1. Извлечение катионов бериллия из модельных и производственных растворов

Бериллий входит в состав некоторых сплавов на основе меди и алюминия. Введение в медь и медные сплавы в качестве легирующего компонента бериллия способствует увеличению возможности выдержать повышенное число циклов динамической нагрузки некоторых изделий, например, пружин. Бериллиевая бронза содержит до 2% бериллия [195].

В процессе изготовления изделий из бериллиевых бронз по технологии требуется их обработка в различных растворах с целью проведения процессов травления, осветления и пассивации. Обработка проводится в кислых растворах, в том числе в растворах, содержащих соединения шестивалентного хрома [195]. В процессе травления катионы меди и бериллия переходят в раствор в результате протекания реакций:



В кислых растворах (раствор соляной кислоты), не содержащих соединений шестивалентного хрома, в качестве окислителя выступает кислород воздуха и двухвалентная медь, образовавшаяся согласно уравнению (4.5.1.3):



Бериллий способен растворяться в кислотах-неокислителях:



Травлению металла изделий предшествует растворение оксидной пленки, образовавшейся как при естественной коррозии изделий, так и получающейся в результате термической обработки. В этом случае получившиеся оксиды меди и бериллия растворяются в кислоте:



Приведенные уравнения показывают значительный расход кислоты, причем на растворение 1 моля оксидов расходуется 2 моля катионов водорода, а на растворение 1 моля металла в присутствии окислителя – бихромат-ионов расходуется $14/3=4,66$ моля катионов водорода. По мере расхода реагентов ванну травления необходимо корректировать для того, что избежать ухудшения качества обработки поверхности. Однако корректировка реактивами приводит лишь к временному восстановлению работоспособности ванны в связи с накоплением в растворе продуктов травления [195].

Сброс отработанного раствора на очистные сооружения приводит к необходимости расхода значительного количества химикатов на проведение процесса нейтрализации и обезвреживания, которое должно быть выполнено весьма тщательно, так как отработанный раствор содержит такие токсичные соединения, как шестивалентный хром и медь, ПДК которых для водоемов санитарно-бытового назначения составляет 0,1 и 0,1 мг/л соответственно. Особенно это касается бериллия, ПДК которого для водоемов санитарно-бытового назначения составляет 0,0002 мг/л. Для сравнения: ПДК для водоемов санитарно-бытового назначения для диэтилртути составляет 0,0001 мг/л, а ртути в составе неорганических соединений 0,005 мг/л [87]. Молекулярная масса хрома (52) и меди (63,5) заметно (в 6-7 раз) отличаются от молекулярной массы бериллия (9), однако ПДК бериллия меньше ПДК шестивалентного хрома и меди в 500 (!) раз. Приведенные данные показывают, что соединения бериллия являются крайне токсичными веществами.

Соединения бериллия, меди и шестивалентного хрома попадают в сточные воды гальванических предприятий не только при сливе отработанного раствора, но и при проведении операции промывки деталей в ванне проточной промывки.

Из сказанного выше следует, что бериллий, как наиболее токсичный компонент, должен быть извлечен не только из рабочего раствора, но и из ванны промывки деталей, и процессу удаления катионов бериллия должно быть уделено особое внимание.

Увеличение срока службы раствора травления, путем его регенерации методом мембранного электролиза, позволяет снизить поступление катионов бериллия в окружающую среду. Следует отметить, что при проведении регенерации извлекаются не только катионы бериллия, но и катионы меди и трехвалентного хрома.

Другим способом значительно снизить поступление токсичных катионов в сточные воды гальванического производства является проведение процесса промывки деталей в ванне непроточной промывки при непрерывном извлечении токсичных компонентов из этой ванны.

В качестве объектов исследования взяты раствор осветления (CrO_3 60-100 г/л, H_2SO_4 5-30 г/л) и травления (HCl 100-400 г/л, уротропин 40-50 г/л), а также ряд модельных растворов, содержащих в широком диапазоне используемых концентраций бериллий. Катионы бериллия из рабочих растворов и электролитов извлекались методом мембранного электролиза с использованием двух- и более камерных ячеек с ионообменными мембранами [195].

Бериллий в электрохимическом ряду напряжений металлов находится значительно правее водорода и принадлежит к тем металлам, которые не могут быть выделены в свободном виде путем электролиза водных растворов электролитов. Следовательно, для концентрирования катионов бериллия в локальном объеме, необходимо отделить катод от обрабатываемого раствора или электролита с помощью катионообменной мембраны, а в качестве катода использовать кислый раствор (раствор серной или соляной кислоты). Отделение катода от обрабатываемого раствора с помощью катионообменной мембраны позволяет решить сразу несколько проблем: а) катионообменная мембрана не препятствует миграции катионов бериллия в катодное про-

странство, б) катод защищен от действия агрессивного раствора (обрабатываемый раствор содержит соляную кислоту в большой концентрации или раствор хромового ангидрида подкисленный серной кислотой), в) исключена возможность нежелательного восстановления основных исходных компонентов обрабатываемого раствора (хромовый ангидрид в сильноокислой среде легко восстанавливается), г) предотвращено попадание в обрабатываемый раствор ионных компонентов, которых нет в исходном составе регенерируемого раствора, д) снижены потери кислоты католита за счет значительного уменьшения миграции анионной составляющей раствора катодного пространства [195].

В процессе электролиза в катодное пространство мигрируют катионы водорода, меди, бериллия, трехвалентного хрома, щелочных и щелочноземельных металлов (катионы щелочноземельных металлов являются примесями, катионы щелочных металлов могут входить в состав солей, используемых для приготовления растворов). Из указанных катионов только катионы меди восстанавливаются на катоде до металла, остальные компоненты накапливаются в катодном пространстве в виде солей, что приводит к дополнительному расходу кислоты в католите (увеличению рН католита).

Присутствие в растворе травления (соляная кислота 100-400 г/л) в большой концентрации хлорид-ионов приводит к необходимости отделения нерастворимого анода от обрабатываемого раствора с помощью катионообменной мембраны для того, чтобы предотвратить доступ хлорид-ионов к аноду и их окисления до токсичного газообразного хлора, а также окисления уротропина. Для раствора осветления на основе хромового ангидрида и серной кислоты, наоборот, необходим непосредственный контакт нерастворимого анода с обрабатываемым раствором. В этом случае, на нерастворимом аноде из платинированного титана, диоксида свинца и других подобным им материалов идет реакция окисления трехвалентного хрома в соединения шестивалентного по реакции:



Реакции (4.5.1.8) будет конкурировать с реакцией анодного окисления молекул воды:



Реакция (4.5.1.8) приводит к удалению из раствора трехвалентного хрома, накопление которого в больших количествах в технологическом растворе препятствует нормальному протеканию процесса осветления, причем за счет протекания реакции (4.5.1.8) образуется некоторое количество исходного реагента – бихромат-ионов и других полихромовых соединений, которые необходимы для осуществления процесса осветления. Кроме того, согласно реакции (4.5.1.8) образуются катионы водорода, которые являются основным компонентом раствора осветления. Их концентрация в технологическом растворе определяется эквивалентной концентрацией свободной кислоты, а их расход в технологическом процессе происходит согласно уравнению (4.5.1.1)-(4.5.1.7). Дополнительным источником катионов водорода является реакция (4.5.1.9).

Протекание реакции (4.5.1.8) приводит к относительно быстрому накоплению свободной кислоты, независимо от количества каких-либо других катионов, кроме катионов водорода, успевших мигрировать из регенерируемого раствора в католит. Это связано с образованием дополнительного количества анионов ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) и выполнения принципа электронейтральности раствора. После окисления всего имеющегося в регенерируемом растворе трехвалентного хрома скорость накопления свободной кислоты будет определяться исключительно миграцией всех остальных катионов-примесей, кроме катионов водорода. Такое положение обусловлено тем, что дополнительного количества каких-либо анионов не образуется, и идет процесс постепенного замещения имеющихся катионов металлов на катионы водорода. Скорость удаления катионов металлов из регенерируемого раствора определяется в первую очередь их концентрацией, а также концентрацией конкури-

рующих катионов, также принимающих участие в переносе электрического заряда через катионообменную мембрану. В кислых растворах основными конкурирующими катионами являются катионы водорода. Если прирост концентрации катионов водорода при протекании реакций (4.5.1.8) и (4.5.1.9) будет мал за весь процесс регенерации обрабатываемого раствора по сравнению с их исходной концентрацией в отработанном растворе, и, тем более, в свежем растворе, то, можно ожидать очень небольших значений чисел переноса катионов-примесей в течение всего процесса регенерации; их уменьшение в процессе регенерации будет напрямую зависеть от их текущей концентрации. Такая ситуация возможна для сильнокислых растворов, содержащих относительно малое содержание катионов металлов.

При использовании двухкамерной ячейки с катионообменной мембраной (католит – раствор кислоты) концентрация катионов водорода (свободной кислоты) в процессе регенерации в кислом обрабатываемом растворе (анолит) всегда будет увеличиваться в случае, если на нерастворимом аноде протекают только реакция (4.5.1.8) и (4.5.1.9). Необходимо также учесть характерную особенность реакции (4.5.1.8): эквивалентное (по заряду) количество катионов водорода в семь раз больше бихромат-анионов и на один пропущенный электрон образуется более одного катиона водорода, в отличие от реакции (4.5.1.9), в которой на один пропущенный через электрохимическую цепь электрон на аноде выделяется один катион водорода. В случае практически полного переноса электрического тока катионами водорода через катионообменную мембрану из анолита в католит (число переноса катионов водорода равно 100%), то при пропускании через электрохимическую цепь одного электрона, анодное пространство покинет один H^+ [195].

Низкая скорость удаления катионов примесей из кислых растворов обусловлена также значительно более высокой подвижностью катионов водорода по сравнению с другими катионами. Для нахождения скорости уда-

ления определенного катиона используют значения его числа переноса, которое определяется по формуле:

$$t_i = |z_i|u_i c_i / (\sum |z_i|u_i c_i) \quad (4.5.1.10),$$

где t_i – число переноса данного вида ионов, z_i – зарядовое число данного вида ионов, u_i – относительная подвижность ионов данного вида для определенного типа мембраны, c_i – молярная концентрация ионов в растворе из которого они мигрируют через выбранный тип мембраны.

В связи с тем, что концентрация катионов водорода больше, чем остальных катионов металлов вместе взятых, а также того, что подвижность катионов водорода больше, чем у любого катиона металла, то знаменатель формулы (4.5.1.10) будет определяться подвижностью катионов водорода и их концентрацией. Прирост концентрации катионов водорода в большинстве случаев мал по сравнению с исходной концентрацией катионов водорода в отработанном растворе, следовательно, в этом случае знаменатель (4.5.1.10) представляет собой постоянную величину. Числитель формулы (4.5.1.10) будет определяться c_i , так как u_i – изменяется слабо, а z_i – постоянная величина для каждого вида ионов. В этом случае должна наблюдаться прямая зависимость между t_i и c_i . Линейную зависимость t_i от c_i можно использовать для вычисления t_i при каком-либо заданном значении c_i . Зная t_i и напряжение на установке, определяется удельный расход электроэнергии на процесс извлечения выбранного катиона, т.е. t_i является основным параметром для определения эффективности извлечения ионов методом мембранного электролиза [195].

Для исследования процесса удаления катионов бериллия из кислого раствора на основе хромового ангидрида и серной кислоты использовали двухкамерную ячейку с катионообменной мембраной МК-40. Рабочий объем каждой из камер 50 мл. В качестве катода использовали медную пластину с рабочей площадью поверхности 12 см², анода – свинцовый анод с рабочим слоем из диоксида свинца, рабочая поверхность которого 12 см². Раствор

серной кислоты с концентрацией 1-2 н использован в качестве католита. В качестве анолита взяли исследуемый раствор.

Удаление катионов бериллия из кислого раствора травления на основе соляной кислоты осуществляли методом мембранного электролиза с помощью трехкамерной ячейки с двумя сульфокатионитовыми перфторированными мембранами марки МФ-4СК. Обрабатываемый раствор помещали в среднюю камеру объемом 50 мл. Католитом и анолитом служил раствор серной кислоты с концентрацией 1-2 н. Объем катодной и анодной камер 30 мл. Рабочая площадь медного катода 8 см^2 . В качестве анода использовали графитовые стержни с рабочей поверхностью 44 см^2 .

Для внедрения полученных далее (см. ниже) результатов в производство, где время электролиза и количество пропущенного электричества многократно превышают лабораторные, необходимо использовать более устойчивый анодный материал, например, платинированный титан. Если небольшое присутствие сульфат-ионов в растворе травления, состоящего в основном из соляной кислоты, допускается технологической инструкцией, то рекомендуется использовать в качестве католита раствор серной кислоты. В противном случае необходимо использовать раствор соляной кислоты эквивалентной концентрации, а также более устойчивый материал катода, например, графит или титан.

Состав длительное время работавших производственных растворов, взятых для экспериментов: раствор осветления CrO_3 70 г/л, H_2SO_4 12,6 г/л, Cu^{2+} 6 г/л; раствор травления HCl 205 г/л, Cu^{2+} 4,45 г/л. Бериллий в исследованных растворах определяли титриметрически и атомно-эмиссионной спектроскопией. Число переноса катионов бериллия в каждом опыте рассчитывали по результатам анализа католита и анолита или раствора в среднем пространстве. При расчетах учитывалось изменение объема электролитов в процессе электролиза, которое происходит за счет миграции молекул воды

совместно с катионами, осмоса, электрохимического разложения на электродах, уноса с выделяющимися на электродах газами и испарения.

Расчет числа переноса катионов бериллия произведен по формуле:

$$t_{Be^{2+}} = \frac{(C_{нач.} \times V_{нач.} - C_{кон.} \times V_{кон.})}{\left(\frac{Q}{n \times F}\right)} \quad (4.5.1.11),$$

где $t_{Be^{2+}}$ - число переноса катионов бериллия, $C_{нач.}$ и $C_{кон.}$ - начальная и конечная концентрация, моль/л, $V_{нач.}$ и $V_{кон.}$ - начальный и конечный объем, л, Q - количество пропущенного электричества, Кл, n - заряд катиона бериллия, $n=2$, F - число Фарадея, 96500 Кл/моль×экв.

Результаты исследований по изучению процесса извлечения катионов бериллия из раствора осветления и травления приведены в таблице 4.5.1.1 и 4.5.1.2, соответственно, [195].

Таблица 4.5.1.1. Извлечение катионов бериллия из раствора осветления.

№ оп.	ΔQ , Ач	$C_{кат. кон. Be^{2+}}$, г/л	$C_{ан. средн. Be^{2+}}$, г/л	$t_{кат. Be^{2+}}$	$A_{кат. Be^{2+}}$ мг/Ач	$t_{ан. Be^{2+}}$	$A_{ан. Be^{2+}}$ мг/Ач
1	3	0,00221	0,0023	$2,5 \times 10^{-5}$	0,11	$1,01 \times 10^{-5}$	0,0455
2	2,1	0,44	1,3	0,055	247,5	0,055	247,5
3	0,8	-	2,5	-	-	0,089	400
4	1,8	1,2	7,35	0,202	911	0,22	990

Таблица 4.5.1.2. Извлечение катионов бериллия из раствора осветления и травления.

№ оп.	ΔQ , Ач	$C_{кат. кон. Be^{2+}}$, г/л	$C_{ср. средн. Be^{2+}}$, г/л	$t_{кат. Be^{2+}}$	$A_{кат. Be^{2+}}$ мг/Ач	$t_{ср. Be^{2+}}$	$A_{ср. Be^{2+}}$ мг/Ач
1	2,7	0,00092	0,00193	4×10^{-5}	0,18	-	-
2	1,6	0,52	1,43	0,052	234	0,0455	205
3	1	-	2,11	-	-	0,0715	322
4	1,1	0,56	2,35	0,076	342	0,086	388
5	1,1	0,6	2,9	0,085	382	-	-
6	1,5	-	8,55	-	-	0,187	841,5

ΔQ – количество электричества, пропущенное за один эксперимент, Ач

$A_{Be^{2+}}$ - скорость удаления катионов бериллия, мг/Ач

Числа переноса катионов бериллия, полученные по данным анализа католита и технологического раствора, имеют близкие значения, что указывает на малые потери катионов бериллия при проведении эксперимента.

Для нахождения скорости миграции катионов бериллия от их концентрации в технологических растворах построена соответствующая зависимость (рис. 4.5.1.1). Построенная в логарифмических координатах зависимость близка к линейной. Полученные данные можно использовать для расчета эффективности удаления бериллия из технологических растворов с различной концентрацией катионов бериллия. Например, при уменьшении концентрации бериллия в технологическом растворе в 10 раз скорость его удаления путем миграции через катионообменную мембрану уменьшается в 10 раз.

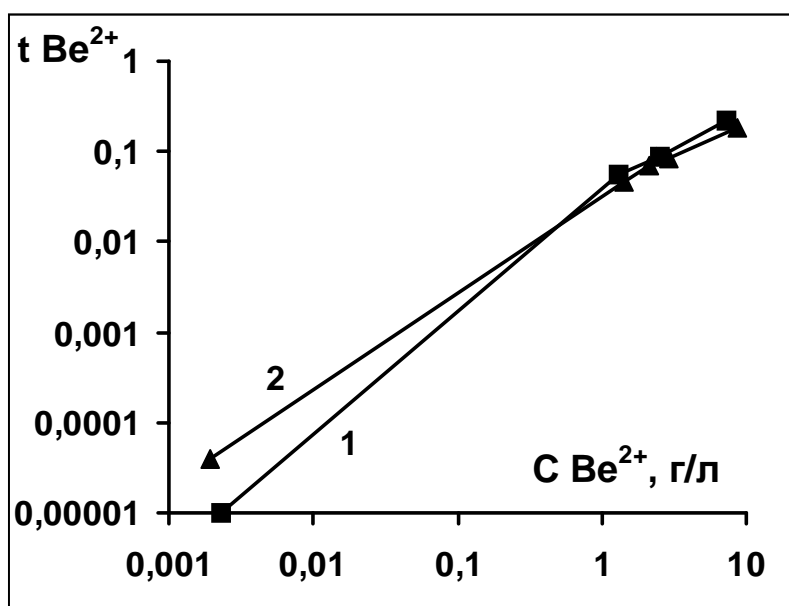


Рис. 4.5.1.1. Зависимость скорости миграции катионов бериллия от их концентрации в технологических растворах: 1 – раствор осветления, 2 – раствор травления.

Следовательно, в 10 раз возрастает удельный расход электроэнергии при прочих равных условиях. Из этого следует, что в условиях гальванического производства большая часть катионов бериллия должна быть извлечена непосредственно из технологического раствора, где его концентрация

по определению должна быть самая высокая. Оставшаяся часть должна быть извлечена из ванны улавливания, в которой концентрация бериллия меньше, как минимум, на порядок по сравнению с технологической ванной. В связи с высокой токсичностью катионов бериллия рекомендуется устанавливать не одну, а две и более ванны непроточной промывки (ванны улавливания), из которых катионы бериллия должны непрерывно извлекаться методом мембранного электролиза. При одинаковой степени извлечения и расходе электроэнергии в многоступенчатом процессе извлечения бериллия, количество извлеченного бериллия в каждой последующей ступени (ванне) уменьшается во столько же раз, во сколько раз уменьшается концентрация бериллия. Многоступенчатое извлечение катионов бериллия по сравнению с одноступенчатым позволяет при достижении одинаковой степени извлечения существенно сократить расход электроэнергии.

По мере накопления катионов бериллия в катодите, его заменяют на свежий. Из отработанного катодита катионы бериллия осаждают в виде карбоната при добавлении соответствующего количества карбоната натрия.

Вывод.

1. Метод мембранного электролиза позволяет проводить регенерацию раствора осветления и травления бериллиевой бронзы.
2. Скорость удаления катионов бериллия из кислых технологических растворов прямо пропорциональна их концентрации.

4.6. Метод регенерации стандартного электролита хромирования

Основными вредными примесями в стандартном электролите хромирования являются катионы двухвалентной меди и трехвалентного железа. При концентрации $Fe^{3+} > 10$ г/л и $Cu^{2+} > 5$ г/л качество хромовых покрытий ухудшается. Прекращение использования гальваническим производством стандартного электролита хромирования вызвано, в первую очередь, токсичностью соединений шестивалентного хрома, ограниченным сроком службы электро-

лита хромирования и отсутствием быстрых эффективных способов его очистки от вредных примесей – катионов двухвалентной меди и трехвалентного железа. При ренерации электролита хромирования предпочтительно сначала удалить Cu^{2+} , а потом Fe^{3+} .

4.6.1. Щавелевокислый метод очистки электролита хромирования от катионов двухвалентной меди

С наименьшими затратами удаление катионов металлов из сильно кислых, кислых и слабокислых растворов можно провести используя реакции осаждения по следующей схеме:



При протекании реакции (4.6.1.1) разрушается соль Me^+A^- кислоты H^+A^- , удаляются катионы металла Me в виде осадка MeB , и выделяется свободная кислота H^+A^- . Для протекания этой реакции необходимо, чтобы:

1) константа диссоциации кислоты H^+B^- была примерно того же порядка, что и константа диссоциации кислоты H^+A^- , либо $K_d \text{H}^+\text{B}^- \geq K_d \text{H}^+\text{A}^-$,

2) соединение MeB обладало малым значением произведения растворимости, $\text{ПР}_{\text{MeB}} \leq 10^{-5}$ (вещество осадка должно быть, как минимум, малорастворимым или, лучше, нерастворимым),

3) $K_d \text{Me}_x\text{A}_x \geq 10^{-2}$ (осаждаемый катион металла должен образовывать слабые комплексные соединения с анионами A^- или не образовывать их вообще),

4) Растворимость MeB не должна существенно увеличиваться при нагревании,

5) Соединения H^+B^- и MeB должны быть стойкими в течение всего времени осаждения и отстаивания (декантации) к действию вещества H^+A^- , которое может проявлять сильные окислительные свойства, например, когда H^+A^- это раствор HNO_3 или CrO_3 (в виде полихромовых кислот). Протеканию

реакции (7.1.1) будет мешать изначальное присутствие в больших количествах кислоты H^+A^- , возможность образования комплексных соединений между катионами металла Me^+ и анионами A^- , неполный распад соли Me^+A^- на отдельные ионы, окисление H^+B^- и MeB веществом H^+A^- , а также нагревание.

Классическими примерами реакции (4.6.1.1) являются осаждение хлорида серебра при действии раствора соляной кислоты на раствор нитрата серебра, а также осаждение сульфата бария при действии раствора серной кислоты на раствор хлорида бария. Данные реакции являются специфическими (качественными реакциями) и протекают даже при изначальном присутствии значительных количеств кислоты (азотной в нитрате серебра и соляной в хлориде бария).

Анализ данных патента [97] показал, что для извлечения меди из кислых растворов, обладающих слабыми окислительными свойствами можно использовать щавелевую кислоту. В то же время щавелевая кислота полностью разрушается с образованием нетоксичных соединений при действии сильных окислителей (перманганат калия) в кислой среде, однако для этого требуется повышенная температура и катализаторы, при комнатной температуре реакция окисления идет медленно. Константа диссоциации щавелевой кислоты ($HOOC-COOH$) ($K_1=5,6 \times 10^{-2}$, $K_2=5,4 \times 10^{-5}$) по первой ступени (K_1) сопоставима с константой диссоциации хромовой кислоты H_2CrO_4 ($K_1=1,6 \times 10^{-1}$, $K_2=3,2 \times 10^{-7}$) по первой ступени и константой диссоциации дихромовой кислоты $H_2Cr_2O_7$ ($K_2=2,3 \times 10^{-2}$) по второй ступени. $PP\ CuC_2O_4 = 3 \times 10^{-8}$ (0,00017 M). Растворимость щавелевой кислоты 3,42 г/100 г водного раствора при $0^\circ C$ и 45,8 г/100 г водного раствора при $80^\circ C$ [133].

Катионы двухвалентной меди осаждаются оксалат анионами согласно уравнению:



Экспериментальная проверка возможности использования щавелевой кислоты для извлечения катионов меди из электролита хромирования при комнатной температуре показала, что при введении 50% избытка щавелевой кислоты в электролит, содержащий Cu^{2+} 0,157М (10 г/л), CrO_3 2,5М и H_2SO_4 0,0255М конечная концентрация катионов меди составила Cu^{2+} 0,030М (1,94 г/л), т.е. степень извлечения меди, А, будет равна: $A=81,6\%$. В процессе извлечения меди наблюдается частичное окисление щавелевой кислоты и восстановление соединений шестивалентного хрома до соединений трехвалентного хрома. При 0°C из электролита хромирования содержащего Cu^{2+} 0,157М (10 г/л), CrO_3 2,5М и H_2SO_4 0,0255М при введении 10% избытка щавелевой кислоты по отношению к стехиометрическому количеству конечная концентрация катионов меди составила Cu^{2+} 0,0105М (0,66 г/л), т.е. степень извлечения меди, А будет равна: $A=93,3\%$. Из такого же раствора при $t=-9\div-3^\circ\text{C}$ и 8ч декантации осадка оксалата меди конечная концентрация катионов меди составила Cu^{2+} 0,0135М (0,86 г/л), степень извлечения меди, А равна: $A=91,4\%$ [196]. Использование низкой температуры тормозит процесс окисления щавелевой кислоты, однако, слишком низкая температура (рис. 4.6.1.1.) приводит к кристаллизации очищаемого электролита хромирования [197]. Нижний предел температуры следует ограничивать, тогда процесс осаждения CuC_2O_4 на дно емкости проходит без затруднений, рис. 4.6.1.2.



Рис. 4.6.1.1. Удаление катионов меди из электролита хромирования с помощью щавелевой кислоты при низкой температуре. Слишком низкая температура (ниже $t=-10^\circ\text{C}$) привела к кристаллизации получившегося раствора, что препятствует осаждению осадка оксалата меди на дно емкости.



Рис. 4.6.1.2. Удаление катионов меди из электролита хромирования с помощью щавелевой кислоты при низкой температуре. При температуре большей, чем $t=-10^{\circ}\text{C}$ (при $t=-9\div-3^{\circ}\text{C}$), образующийся осадок оксалата меди свободно осаждается на дно емкости.

Выпавший осадок оксала меди был отделен от электролита хромирования, тщательно промыт дистиллированной водой и высушен. Морфология полученного осадка была исследована под электронным микроскопом (рис. 4.6.1.3), а элементный состав проанализирован методом РФЛА (рис. 4.6.1.4).

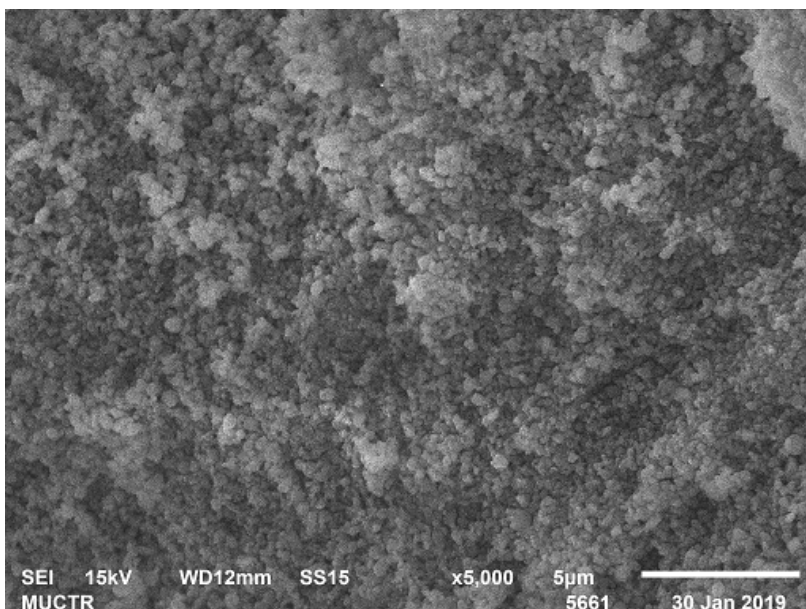


Рис. 4.6.1.3. Структура осадка оксалата меди под электронным микроскопом. Увеличение 5000 раз.

Осадок оксалата меди состоит из очень мелких кристаллов (рис. 4.6.1.3), поэтому для его отделения лучше использовать декантацию.

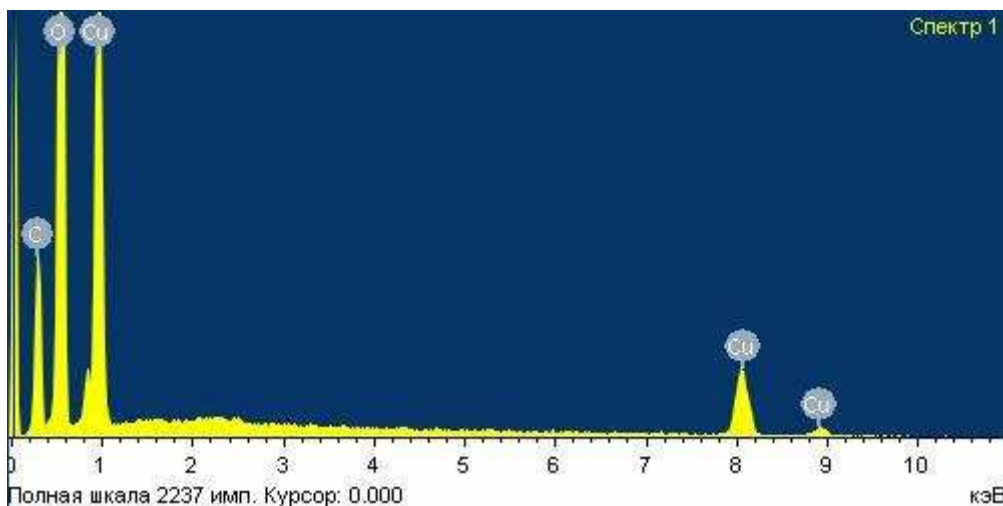
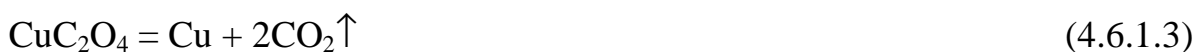


Рис. 4.6.1.4. Элементный анализ осадка оксалата меди методом РФЛА.

Элементный анализ осадка оксалата меди показал наличие пиков элементов меди, углерода и кислорода (рис. 4.6.1.4). Атомный состав, ат. %: Cu - 9,82, C - 31,1, O - 58,7 близок к теоретическому.

Рассмотренный выше метод удаления Cu^{2+} с помощью щавелевой кислоты из электролита хромирования запатентован автором [243].

С целью повышения экономической эффективности процесса необходимо из осадка оксалата меди извлечь цветной металл – медь. Наиболее простой способ извлечения меди из оксалата меди это нагревание. При нагревании в закрытом тигле до $300\text{ }^\circ\text{C}$ оксалат меди разлагается на Cu и CO_2 :



Выделяющийся углекислый газ создает инертную атмосферу, предотвращая окисление мелкодисперсного порошка меди кислородом воздуха. Порошок меди можно переплавить в слитки и сдать в пункт приема цветного металла, т.е. частично окупить затраты на приобретение щавелевой кислоты.

Выводы.

1. Показано, что охлаждение электролита хромирования позволяет удалить из него катионы двухвалентной меди с помощью раствора щавелевой кислоты до остаточной концентрации менее $1,0\text{ г/л Cu}^{2+}$.
2. Следует до минимума сократить время контакта полученного осадка оксалата меди и очищенного от катионов меди электролита хромирования.

4.6.2. Йодатный метод удаления катионов трехвалентного железа из стандартного электролита хромирования

Осаждение катионов трехвалентного железа непосредственно из электролита стандартного хромирования можно осуществить с помощью йодноватой кислоты (HIO_3) ($K_1=1,6 \times 10^{-1}$), растворимость $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3 = 3,6$ г/л (0,0062 М) (0,34 г/л по Fe^{3+}) (при $t=20$ °С) [236]. Растворимость йодноватой кислоты 236,7 (при 0°С) и 360,8 (при 80°С) г/100 г H_2O [133].

Для исследований были приготовлены модельные растворы с концентрацией, г/л: CrO_3 251,6 + H_2SO_4 2,48 + Fe^{3+} 19,1. Йодная кислота вводилась в исследуемый раствор в виде соответствующего количества водного раствора. При извлечении катионов трехвалентного железа из электролита хромирования с помощью йодноватой кислоты использовали нагревание. Осадок, содержащий катионы трехвалентного железа, отделяли фильтрованием. Фильтрат анализировали на содержание железа комплексонометрическим титрованием.

Удаление катионов трехвалентного железа из электролита хромирования с помощью йодат анионов происходит по уравнению:



Йодноватая кислота - сильная кислота, величина ее константы диссоциации имеет такую же величину, как константа диссоциации хромовой кислоты ($K_1=1,6 \times 10^{-1}$) и больше, чем вторая константа диссоциации дихромовой кислоты ($K_2=2,3 \times 10^{-2}$). Исходя из этих данных, можно предположить, что осаждение катионов трехвалентного железа при введении стехиометрического (согласно уравнению (4.6.2.1)) количества йодат анионов будет неполным и зависящим от разбавления электролита хромирования при добавлении раствора йодноватой кислоты.

Зависимость остаточной концентрация катионов трехвалентного железа в электролите хромирования от степени разбавления будет иметь минимум, обусловленный с одной стороны увеличением активности катионов во-

дорода и силы полихромовых кислот при увеличении концентрации хромового ангидрида в растворе, а с другой – при высокой степени разбавления электролита хромирования йодат трехвалентного железа, $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$, перестанет выпадать в осадок, так как $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ обладает заметной растворимостью.

Температурная обработка (длительное нагревание) раствора с осадком йодата трехвалентного железа будет способствовать быстрому достижению равновесия реакции (4.6.2.1) при распределении йодата трехвалентного железа в системе раствор-осадок, а также будет способствовать уменьшению растворимости йодата $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ за счет процесса “старения” осадка.

Для предотвращения попадания в электролит хромирования совместно с йодат анионами каких-либо дополнительных катионов металлов (или катионов аммония), отрицательно влияющих на процесс хромирования, необходимо использовать йодноватую кислоту, а не ее соли.

Кроме йодноватой кислоты можно использовать ангидрид йодноватой кислоты (пятиокись йода, I_2O_5), которая при растворении в воде образует йодноватую кислоту:



Предварительные исследования возможности использования раствора йодноватой кислоты для извлечения катионов трехвалентного железа подтвердили необходимость длительного нагревания электролита хромирования для осуществления полноты осаждения, поскольку, при осаждении йодата трехвалентного железа при комнатной температуре из профильтрованного раствора через некоторое время снова выпадает осадок йодата трехвалентного железа.

Для изучения возможности извлечения катионов трехвалентного железа из электролита хромирования провели следующие эксперименты. В плотно закрывающиеся колбы с одинаковыми пробками электролита хромирования, состава, в г/л: CrO_3 251,6 + H_2SO_4 2,48 + Fe^{3+} 19,1 добавлялось стехиометрическое (согласно уравнению (4.6.2.1)) количество концентрирован-

ного водного раствора йодноватой кислоты (полученного путем растворения соответствующего (согласно уравнению (4.6.2.2) стехиометрического количества пятиоксида йода в минимальном зафиксированном объеме воды) и далее в систему вводился дополнительный объем воды, так, чтобы суммарный объем полученных растворов увеличился в 1,15; 2; 3; 4; 5 и 6 раз по сравнению с исходным объемом проб электролита. После этого полученные пробы растворов в колбах были герметично закрыты пробкой, перемешаны и выдержаны на водяной бане в общей сложности сутки при температуре 60-80 °С. Периодически содержимое колб перемешивалось, охлаждалось до комнатной температуры, после чего снова нагревалось на водяной бане. После завершения нагревания пробы выдерживались сутки при комнатной температуре. Для анализа отбиралась осветленная проба раствора над осадком, и она дополнительно профильтровывалась через стеклянный фильтр с мелкими порами. Анализ фильтратов на Fe^{3+} показал, что в пробах содержится Fe^{3+} , в г/л, соответственно: 3,16; 1,30; 0,744; 0,545; 0,502 и 0,474. Пересчет концентрации Fe^{3+} на концентрацию, соответствующую стандартному электролиту хромирования (250 г/л CrO_3), дает следующие значения концентрации Fe^{3+} , в г/л, соответственно: 3,61; 2,58; 2,22; 2,17; 2,49 и 2,83. Приведенные результаты подтверждают сделанное выше предположение о том, что при извлечении катионов трехвалентного железа стехиометрическим количеством йодноватой кислоты при определенной степени разбавления электролита будет наблюдаться определенная минимальная остаточная концентрация катионов трехвалентного железа (после пересчета концентрации Fe^{3+} на концентрацию, соответствующую стандартному электролиту хромирования (250 г/л CrO_3)) [196].

Для изучения возможности извлечения катионов трехвалентного железа из неразбавленного электролита хромирования и из концентрата электролита хромирования поступили следующим образом. Две одинаковые пробы электролита хромирования, состава, в г/л: CrO_3 251,6 + H_2SO_4 2,48 +

Fe^{3+} 19,1 упариваются в 3 и в 2 раза соответственно. Далее, аналогично предыдущему эксперименту, к пробам добавлялся фиксированный объем раствора йодноватой кислоты и дополнительный объем воды, так, чтобы суммарный объем полученных проб изменился, соответственно, в 0,5 и 1 раз по сравнению с исходным объемом пробы электролита. После этого, аналогично предыдущему эксперименту, полученные пробы растворов в колбах подвергались длительной термообработке. После завершения нагревания пробы выдерживались сутки при комнатной температуре. Отбиралась осветленная проба раствора над осадком и дополнительно профильтровывалась через фильтр из пористого стекла. Анализ фильтратов на Fe^{3+} показал, что в пробах содержится Fe^{3+} , в г/л, соответственно: 8,93; и 3,91. Пересчет концентрации Fe^{3+} на концентрацию, соответствующую стандартному электролиту хромирования (250 г/л CrO_3), дает следующие значения концентрации Fe^{3+} , в г/л, соответственно: 4,44 и 3,89.

Результаты осаждения катионов трехвалентного железа из электролита хромирования, его концентратов и разбавленных растворов показаны на рис. 4.6.2.1, а зависимость остаточной концентрации катионов трехвалентного железа от степени предварительного разбавления при введении стехиометрического количества приведена на рис. 4.6.2.2 [198].

После отделения осадка йодата трехвалентного железа электролит хромирования содержит остаточное количество йодноватой кислоты, которая удаляется добавлением соответствующего избыточного количества гидроксида или карбоната бария. Выпавший осадок, содержащий смесь сульфата и йодата бария (ПР $\text{BaSO}_4 = 1,1 \times 10^{-10}$, ПР $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2 = 1,5 \times 10^{-9}$ [133]), отделяется от электролита хромирования. Избыток катионов бария удаляется введением стехиометрического количества H_2SO_4 . Далее осадок сульфата бария отделяется от электролита хромирования, а в электролит хромирования дополнительно вводится раствор H_2SO_4 до номинальной концентрации.



Рис. 4.6.2.1. Удаление катионов трехвалентного железа из электролита хромирования, его концентрата и разбавленных растворов с помощью йодноватой кислоты при нагреве при $t=60-80^{\circ}\text{C}$ в течение суток. Йодноватая кислота позволяет извлекать катионы трехвалентного железа: 1 - из концентратов электролита хромирования, 2, 3 - из электролита хромирования (фото до и после осаждения ионов Fe^{3+}) и 4 - из разбавленных электролитов хромирования.

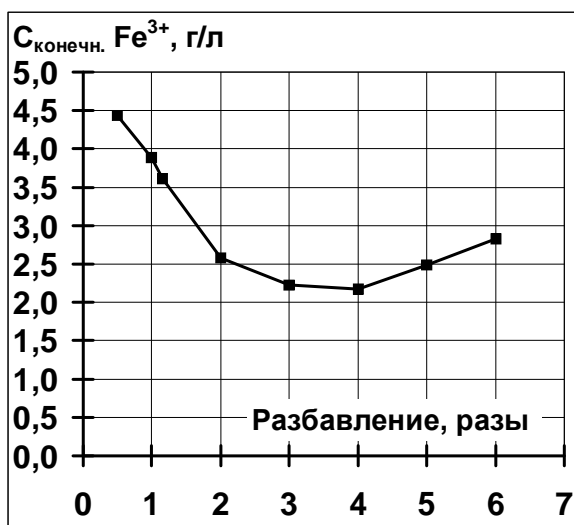


Рис. 4.6.2.2. Удаление катионов трехвалентного железа из электролита хромирования состава, г/л: CrO_3 251,6 + H_2SO_4 2,48 + Fe^{3+} 19,1, с помощью йодноватой кислоты, вводимой в стехиометрическом количестве, при нагреве при $t=60-80^{\circ}\text{C}$ в течение суток в зависимости от предварительного разбавления электролита хромирования.

Осадок, образующийся при удалении катионов трехвалентного железа из электролита хромирования с помощью йодноватой кислоты (способ запатентован автором [244]) был идентифицирован методом рентгенофазового анализа, РФА, рис. 4.6.2.3, как йодат трехвалентного железа.

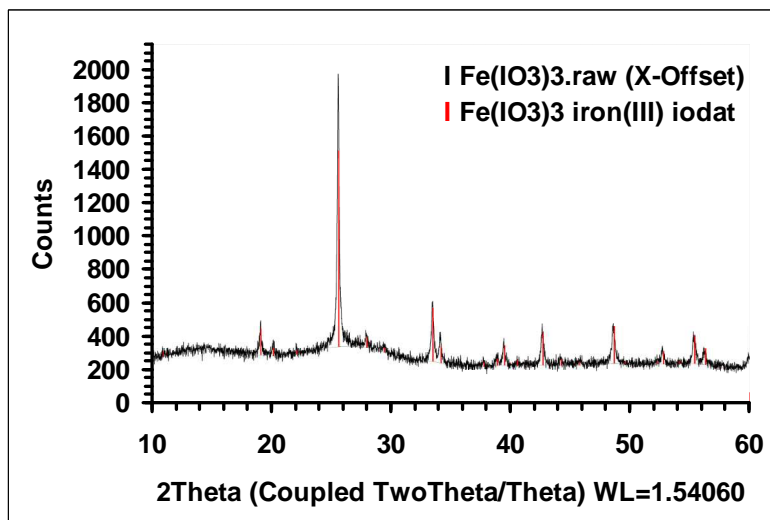


Рис. 4.6.2.3. Рентгено-фазовым анализом (РФА) осадок, выпавший из электролита хромирования состава, г/л: CrO_3 251,6 + H_2SO_4 2,48 + Fe^{3+} 19,1 при добавлении HIO_3 , идентифицирован как $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$: полученные пики выпавшего осадка и стандарта $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ из базы стандартов РФА совпадают.

Элементный состав осадка, выпавшего из электролита хромирования состава, г/л: CrO_3 251,6 + H_2SO_4 2,48 + Fe^{3+} 19,1 при добавлении HIO_3 , был определен методом рентгенофлуоресцентного анализа, РФЛА, рис. 4.6.2.4, и были получены данные весового состава, %: Fe - 9,3, I - 65,1, O - 24,1.

Элементный состав этого же осадка был определен за счет анализа продуктов его термического разложения при $t=450$ °C, протекающего по реакции:



Один из способов регенерации йодноватой кислоты из осадка йодата трехвалентного железа, $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$, заключается в том, что его нагревают до $t=450$ °C для разложения по реакции (4.6.2.3), пары йода конденсируют на

холодной поверхности в виде кристаллов. Твердый йод смешивают с концентрированной азотной кислотой и нагревают [154]:

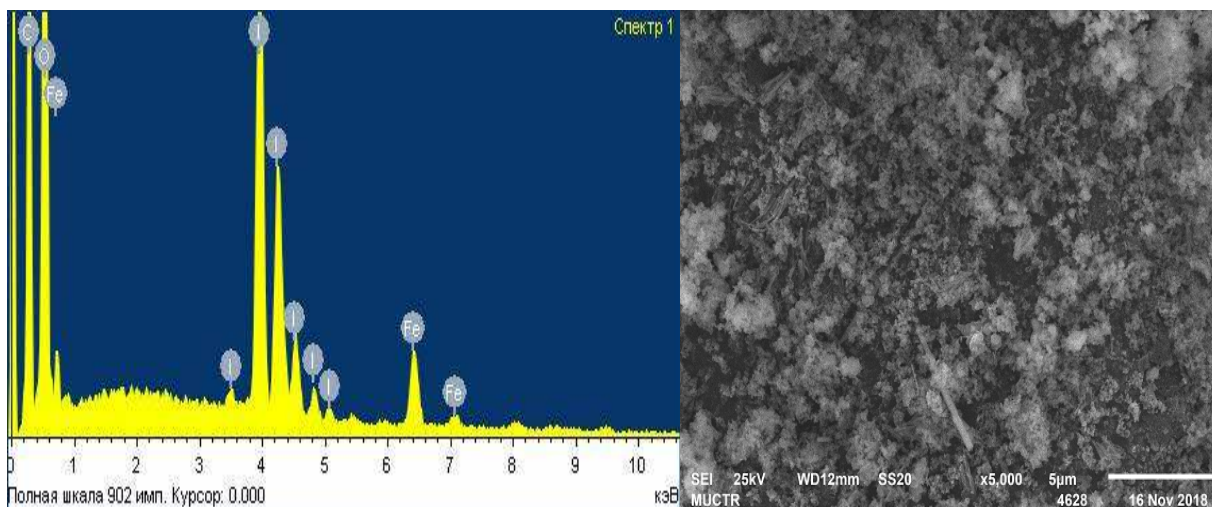
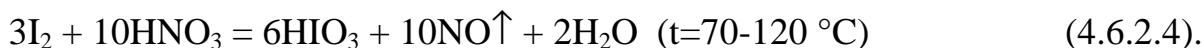


Рис. 4.6.2.4. Элементный состав осадка, выпавшего из электролита хромирования состава, г/л: CrO_3 251,6 + H_2SO_4 2,48 + Fe^{3+} 19,1 при добавлении HIO_3 , выполненный рентгенофлуоресцентным анализом, РФЛА: четко определены пики элементов - железа, йода и кислорода (слева) и фото этого осадка под электронным микроскопом, увеличение в 5000 раз (справа).

После обесцвечивания раствора жидкость полностью испаряют, а получившиеся кристаллы йодноватой кислоты нагревают до 240°C , при этом следы азотной кислоты, вредной для электролита хромирования, полностью удаляются, и образуется пятиокись йода, которая удобна для хранения, взвешивания и быстрого приготовления растворов йодноватой кислоты в широком диапазоне концентраций.

4.6.2.1. Регенерация йодноватой кислоты из йодата трехвалентного железа методом мембранного электролиза

Удаление катионов трехвалентного железа можно проводить реагентным методом с использованием йодноватой кислоты. Поскольку йодноватая кислота является относительно дорогим реагентом, так как содержит рассе-

янный элемент йод в связанном состоянии, то необходимо разработать малоотходный способ ее регенерации из йодата трехвалентного железа.

Действуя на йодат трехвалентного железа гидроксидами или карбонатами щелочных металлов или аммония можно получить соответствующие йодаты. Йодат анионы осаждают нитратом бария. Йодат бария разлагают раствором серной кислоты. При этом классическом способе образуются отходы: осадок сульфата бария и раствор нитрата щелочного металла или аммония.

Метод мембранного электролиза является безотходным, так как позволяет получить из раствора йодата щелочного металла раствор йодноватой кислоты и раствор гидроксида щелочного металла. Оба полученных продукта полностью возвращаются в производственный цикл очистки стандартного электролита хромирования от катионов трехвалентного железа: йодноватая кислота используется для осаждения катионов трехвалентного железа из стандартного электролита хромирования:



а гидроксид щелочного металла - для получения раствора йодата из осадка йодата трехвалентного железа:



Для электрохимического разложения раствора йодата методом мембранного электролиза предпочтительно использовать раствор йодата щелочного металла, а не аммония, поскольку аммиак будет легко испаряться при получении его водных растворов. Для проведения исследований по электрохимическому разложению растворов йодатов на раствор йодноватой кислоты и раствор щелочи методом мембранного электролиза был взят йодат калия и лития [198], поскольку из литературных данных йодат калия обладает меньшей растворимостью – 0,0377 моль (8,08 г) на 100 г H₂O (при 20 °С) по сравнению с йодатом натрия 0,0408 моль (8,08 г) на 100 г H₂O (при 20 °С), а йодат лития наибольшей, высокой растворимостью – 125 г на 100 г

H₂O (при 20 °С); растворимость йодноватой кислоты составляет 236,7 (при 0°С) и 360,8 (при 80°С) г/100 г H₂O [133].

Концентрацию йодат ионов в растворах йодата калия или лития определяли редоксометрическим титрованием. Концентрацию раствора гидроксида калия или лития, а также йодноватой кислоты определяли ацидометрическим титрованием. Концентрацию йодноватой кислоты дополнительно определяли редоксометрическим титрованием. Объем проб растворов, взятых для анализа, учитывался при дальнейших расчетах.

Для исследований использовали трехкамерную ячейку с катионообменной и анионообменной мембраной. В катодной камере расположен катод. Катодная камера предназначена для накопления раствора щелочи и отделена катионообменной мембраной от средней камеры, в которую заливают раствор йодата щелочного металла. Средняя камера отделена от анодной камеры анионообменной мембраной. В анодной камере расположен нерастворимый анод и накапливается раствор йодноватой кислоты.

В мембранном электролизере использовали ионообменные мембраны, марок МА-40Л и МК-40Л. В качестве катода использовали никелевую фольгу, $S_{\text{раб.}}=10 \text{ см}^2$, в качестве анода – платинированный ниобий, $S_{\text{раб.}}=10 \text{ см}^2$. Числа переноса ионов рассчитывали методом Гитторфа.

Получение раствора йодноватой кислоты и раствора гидроксида калия из раствора йодата калия.

В катодную камеру трехкамерной ячейки с катионообменной и анионообменной мембраной залили 29 мл 0,14М раствора КОН, в среднюю камеру - 29 мл 0,37М раствора КЮ₃ и добавили 20 г твердого КЮ₃ для поддержания постоянной концентрации КЮ₃ в процессе электролиза, в анодную - 29 мл 0,056М раствора НЮ₃. Электролиз вели при U=7,5-8,5 В, I=0,3 А, пропуская за каждый опыт количество электричества равное 0,6 Ач. Результаты экспериментов приведены в таблице 4.6.2.1.1.

Таблица 4.6.2.1.1. Концентрация гидроксида калия в катодной камере и йодноватой кислоты в анодной камере трехкамерного мембранного электролизера.

Катодная камера			Анодная камера		
Q, Ач/л	C, КОН, М	t K ⁺ , %	Q, Ач/л	C, НЮ ₃ , М	t IO ₃ ⁻ , %
0	0,14		0	0,056	
21,0	0,665	66,8	21,0	0,295	29,6
42,8	1,09	52,2	43,4	0,454	18,0
65,1	1,52	50,1	67,7	0,586	11,1
88,3	1,81	34,7	94,6	0,725	9,43

В процессе электролиза происходит увеличение концентрации гидроксида калия и йодноватой кислоты в соответствующих камерах мембранного электролизера. Уменьшение доли тока, переносимой катионами калия, объясняется ростом концентрации гидроксид ионов (гидроксида калия) в катоде, по отношению к которым селективность катионообменной мембраны является недостаточной. Увеличение концентрации сильной йодноватой кислоты приводит к снижению доли тока, переносимой йодат-ионами. Это связано с ростом концентрации катионов водорода, и, соответственно, приводит к увеличению доли тока, переносимой катионами водорода, обладающими высокой подвижностью. Данные таблицы 4.6.2.1.1 показывают низкую селективность анионообменной мембраны к катионам водорода.

Для увеличения относительной скорости получения раствора щелочи и кислоты из раствора соли необходимо увеличить долю тока, переносимую катионами щелочного металла и кислотным остатком. Один из способов решения данной проблемы при прочих равных условиях – увеличение концентрации используемой соли. Йодат лития, в отличие от йодата калия, обладает высокой растворимостью, поэтому он был взят для проведения дальнейших аналогичных экспериментов.

Получение раствора йодноватой кислоты и раствора гидроксида лития из раствора йодата лития.

В катодную камеру трехкамерной ячейки с катионообменной и анионообменной мембраной залили 34 мл 0,265М раствора LiOH, в среднюю камеру - 35 мл 3,78М раствора LiIO₃, в анодную 28 мл 0,145М раствора HIO₃. Электролиз вели при U=6,5-7,5В, I=0,3 А, пропуская за каждый опыт количество электричества равное 0,6 Ач. Результаты экспериментов приведены в таблице 4.6.2.1.2.

Таблица 4.6.2.1.2. Концентрация гидроксида лития в катодной камере и йодноватой кислоты в анодной камере трехкамерного мембранного электролизера.

Катодная камера			Анодная камера		
Q, Ач/л	C, LiOH, М	t Li ⁺ , %	Q, Ач/л	C, HIO ₃ , М	t IO ₃ ⁻ , %
0	0,265		0	0,145	
17,6	0,74	72,1	21,4	0,34	24,3
35,4	1,14	66,5	44,7	0,526	16,5
53,6	1,485	50,8	72,0	0,608	8,07
72,2	1,78	45,3	103,1	0,81	6,25

Результаты, приведенные в таблице 4.6.2.1.2, показывают, что при использовании более высокой концентрации раствора йодата щелочного металла в катодном пространстве наблюдается небольшое увеличение относительной скорости накопления гидроксида щелочного металла (гидроксида лития). Накопление йодноватой кислоты происходит примерно с такой же скоростью, что и при использовании раствора йодата калия. Необходимо отметить, что при накоплении в анолите йодноватой кислоты более 0,6 М (105,6 г/л) значение числа переноса йодат-ионов становится менее 10%.

Рекомендации по практическому использованию полученных результатов в промышленности

При стехиометрическом добавлении йодноватой кислоты для осаждения катионов трехвалентного железа из стандартного электролита хромиро-

вания и последующей тепловой обработке, остаточная концентрация катионов трехвалентного железа зависит от предварительного разбавления электролита хромирования. Минимум остаточной концентрации катионов трехвалентного железа наблюдается при предварительном разбавлении электролита хромирования в 4 раза, рис. 4.6.2.2. В этом случае, после отделения осадка йодата трехвалентного железа и последующего концентрирования разбавленного электролита хромирования до первоначального объема, в электролите хромирования будет 2,17 г/л Fe^{3+} и 20,5 г/л HIO_3 . Если при предварительном разбавлении электролита хромирования в 4 раза, ввести дополнительно 100% избыток йодноватой кислоты, по отношению к количеству йодноватой кислоты, находящемуся в равновесии с катионами трехвалентного железа и осадком йодата трехвалентного железа, то в осадок перейдет часть катионов трехвалентного железа присутствующих в растворе. Отделение осадка йодата трехвалентного железа и последующее концентрирование разбавленного электролита хромирования до первоначального объема даст остаточную концентрацию Fe^{3+} равную 1,11 г/л.

При исследовании процесса получения йодноватой кислоты методом мембранного электролиза было показано, что с ростом концентрации йодноватой кислоты в анолите доля тока, переносимая йодат-анионами резко падает, табл. 4.6.2.1.1 и 4.6.2.1.2. Вместе с тем, при осаждении катионов трехвалентного железа из стандартного электролита хромирования с помощью йодноватой кислоты процесс можно провести следующим образом: разбавить электролит хромирования раствором йодноватой кислоты. Например, если имеется 1 л электролита хромирования, содержащего 10 г/л катионов трехвалентного железа, то стехиометрическое количество йодноватой кислоты составит 94,6 г, которое должно содержаться в 3 л раствора для осуществления оптимального разбавления электролита хромирования в 4 раза. Следовательно, концентрация йодноватой кислоты в растворе, предназначенном для разбавления электролита хромирования, составит 31,5 г/л. Для

получения остаточной концентрации катионов трехвалентного железа в электролите хромирования 1,11 г/л потребуется 3 л раствора с концентрацией йодноватой кислоты 38,3 г/л. При получении в анолите йодноватой кислоты с концентрацией 30-40 г/л (0,17-0,23 М) доля тока, переносимая йодат-анионами составит не менее 30%. При удалении катионов трехвалентного железа методом мембранного электролиза непосредственно из электролита хромирования, доля тока, переносимая катионами трехвалентного железа через катионообменную мембрану, составляет 3-6% [140]. Сопоставляя значение величины доли тока, переносимой йодат-ионами и катионами трехвалентного железа, видно, что относительная скорость удаления катионов трехвалентного железа реагентно-мембранным методом больше мембранного метода не менее, чем в 5-10 раз.

После отделения осадка йодата трехвалентного железа, остатки йодноватой кислоты из электролита хромирования удаляют, вводя сначала карбонат бария, а затем карбонат свинца. Осадок йодата бария и свинца смешивают с карбонатом калия или лития. Полученные продукты – карбонат бария и свинца, а также йодат калия или лития используют повторно.

Выводы

1. При извлечении катионов трехвалентного железа из электролита хромирования с помощью раствора йодноватой кислоты требуется кратковременное нагревание и, при определенной степени разбавления электролита, наблюдается минимум остаточной концентрации катионов трехвалентного железа.

2. Предложен способ удаления остатков йодноватой кислоты из электролита хромирования и способ регенерации йодноватой кислоты из осадка йодата трехвалентного железа.

3. Показано, что реагентно-мембранный способ удаления катионов трехвалентного железа из электролита хромирования быстрее мембранного в 5-10 раз.

Глава 5. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ НЕРАСТВОРИМОГО АНОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ТИТАНА И ДИОКСИДА СВИНЦА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НЕКОТОРЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

5.1. Электрохимическая стойкость нерастворимых анодов из платинированного титана или ниобия при их использовании для обработки растворов гальванического производства

При эксплуатации нерастворимых анодов из платинированного титана или ниобия обнаружен их выход из строя в следующих процессах: удаление соединений Cr(VI) из промывной воды ванны улавливания для совмещенной промывки деталей после операции пассивации и осветления оцинкованных в хлористо-аммонийном электролите цинкования деталей, рис. 5.1.1 [199].

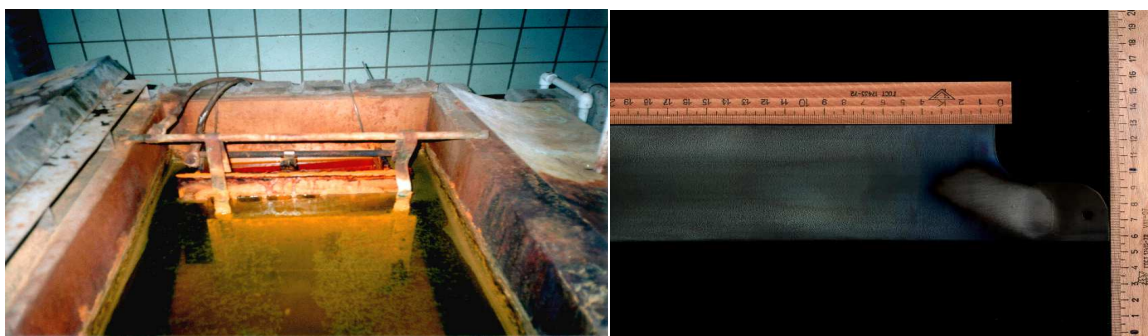


Рис. 5.1.1. Слева – мембранный электролизер для извлечения соединений Cr(VI) из промывной воды ванны улавливания после операции пассивации и осветления цинка (КБОМ, мембрана МА-40*). Раствор осветления, номинальный состав, г/л: CrO₃-300, H₂SO₄-15, HNO₃-140. Справа: разрушение нерастворимого анода из Pt/Nb при его работе в мембранном электролизере, предназначенном для извлечения соединений Cr(VI) из промывной воды ванны улавливания после операции пассивации и осветления цинка (КБОМ, мембрана МА-40*). Слой из платины ($h_{Pt}=3$ мкм) растворился за полгода, а ниобий покрылся непроводящей оксидной пленкой синеватого цвета. Экспериментально определено, что при $C\text{ HNO}_3 > 20$ г/л в анолите анод из Pt/Nb начинает разрушаться.

В условиях промышленной эксплуатации экспериментально определено, что при достижении концентрации азотной кислоты равной более 20 г/л в растворе, контактирующим с платинированным ниобием, последний выходит из строя – платинированный слой постепенно исчезает, а ниобиевая основа покрывается токонепроводящей оксидной пленкой синего цвета, что

приводит к полному прекращению протекания электрического тока через анодный материал, и, соответственно, к полной остановке процесса очистки промывной воды. Платинированный титан аналогично разрушается при концентрации азотной кислоты, в контактирующем с ним растворе, более 10 г/л.

При проверке пригодности платинированного титана в качестве нерастворимого анода для обезвреживания цианистых соединений, содержащихся в промывной воде ванны улавливания для цианистого цинкования в условиях промышленной эксплуатации, оказалось, что платинированный титан выходит из строя. Платиновый слой за полгода растворяется, а титановая основа покрывается неэлектропроводной пленкой синего цвета, рис. 5.1.2. Данный процесс приводит к прекращению обезвреживания (окисления) цианид-ионов, содержащихся в промывной воде [200].



Рис. 5.1.2. Слева: - мембранный электролизер для удаления CN^- из производственной ванны улавливания для цинкования в цианистом электролите. Справа: - в процессе удаления CN^- из ванны улавливания анод Pt/Ti полностью вышел из строя. Pt покрытие осталось только под местом электрического контакта (указано белой стрелкой).

При проверке пригодности платинированного ниобия в качестве нерастворимого анода для обезвреживания цианистых соединений, содержащихся в промывной воде ванны улавливания для цианистого кадмирования в условиях промышленной эксплуатации, оказалось, что платинированный ниобий выходит из строя. Платиновый слой растворяется, ее присутствие в промывной воде фиксируется результатами спектрального анализа,

рис. 5.1.3, а ниобиевая основа покрывается неэлектропроводной пленкой синего цвета, рис. 5.1.3а. Данный процесс приводит к полному прекраще-

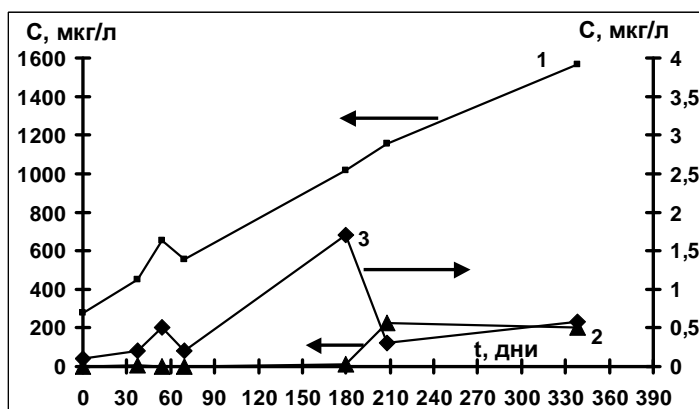


Рис. 5.1.3. Результаты спектрального анализа промывной воды ванны улавливания после цианистого кадмирования в зависимости от времени. Концентрация металлов дана в мкг/л: 1 – Pt, 2 – Cd, 3 – Nb.

нию обезвреживания (окисления) цианид-ионов, содержащихся в промывной

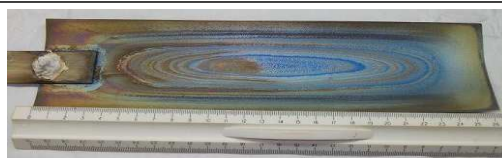
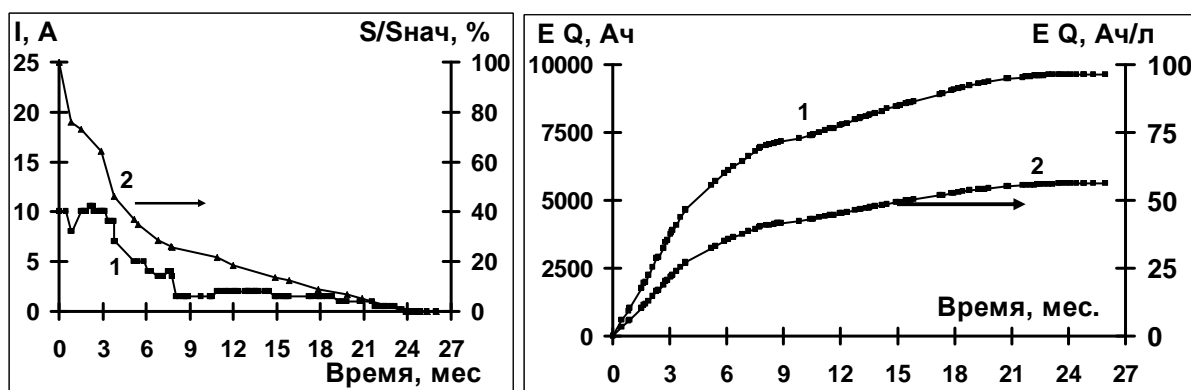


Рис. 5.1.3а. Эксплуатация нерастворимого анода из Pt/Nb ($h_{Pt}=2,5$ мкм) в промывной воде ванны улавливания для ванны цианидного кадмирования во времени. Слева: 1- сила тока, А, 2 – отношение оставшейся рабочей площади поверхности нерастворимого анода из платинированного ниобия к исходной, в %. Справа: 1 - количество пропущенного электричества, Q, Ач, 2 - удельное количество пропущенного электричества, Q, Ач/л. Фотографии: слева (1) – исходный анод, справа (2) – после 24 мес. работы при $i_a = 5-10$ А/дм², С NaCN=0,1-0,4 г/л. $S_{ан.} = 2$ дм².

воде, а также к прекращению очистки промывной воды от токсичных ионов кадмия. Анод из Pt/Nb ($h_{Pt}=2,5$ мкм) полностью вышел из строя за 24 месяца эксплуатации, рис. 5.1.3а [201]. Зная площадь и толщину платинового покрытия, а также количество электричества, пропущенного до полного растворения платины, был определен анодный выход по току платины: ВТ Pt = 0,0029% (при $n=2e^-$) и предельное количество электричества, которое можно пропустить на единицу площади платинового покрытия до его

полного растворения: 5000 Ач/дм^2 . Несмотря на крайне малый анодный выход по току процесса растворения платины, платинированный анод совершенно непригоден для длительной эксплуатации в промывной воде, содержащей малую концентрацию цианид-ионов [202].

Поскольку извлечение соединений Cr(VI), ионов кадмия и окисление цианид-ионов это важные для производственной экологии процессы, которые необходимы для предотвращения попадания токсичных и особо токсичных компонентов в окружающую среду, то необходимо разработать более устойчивый к воздействию таких растворов анодный материал, ремонтпригодный в условиях заводской лаборатории. Разработанный анодный материал должен быть стойким в условиях длительной эксплуатации не только в растворах ванн улавливания, но и в технологических растворах при их обработки (регенерации или обезвреживания) с целью либо увеличить их срок службы либо обезвредить их на месте, т.е. с целью не допустить их слива в сток предприятия и попадания высокотоксичных веществ в окружающую среду.

Выводы.

1. Ряд растворов гальванического производства, содержащих токсичные компоненты, можно было бы обезвредить, рекуперировать или регенерировать с помощью электролиза, однако это оказалось затруднительным из-за отсутствия подходящего электрохимически стойкого нерастворимого анодного материала.

2. Платинированные нерастворимые аноды, известные своей электрохимической стойкостью в различных растворах, при проверке их работоспособности в некоторых технологических растворах гальванического производства в производственных условиях оказались малопригодны, т.к. быстро выходят из строя.

5.2. Регенерация раствора осветления цинковых и кадмиевых покрытий

Для электрохимической регенерации раствора осветления цинковых и кадмиевых покрытий на основе серной, азотной и полихромовых кислот методом мембранного электролиза необходимо разделение катодного и анодного пространств, использование химически стойкой катионообменной мембраны и нерастворимого анода. Регенерация заключается в удалении из раствора катионов цинка и кадмия, а также в окислении катионов трехвалентного хрома в соединения Cr(VI). Для удаления катионов цинка и кадмия из регенерируемого раствора, обрабатываемый раствор отделяется от катода катионообменной мембраной. Это необходимо сделать также для того, чтобы предотвратить восстановление на катоде соединений Cr(VI) и азотной кислоты. Окисление соединений трехвалентного хрома до соединений Cr(VI) возможно только при непосредственном контакте подходящего нерастворимого анодного материала с обрабатываемым раствором. Имеющиеся доступные химически стойкие анодные материалы – платинированный титан или ниобий или свинец, покрытый диоксидом свинца, имеют ограниченный срок службы в этом растворе. Данные анодные материалы можно использовать только в качестве токоподводящих электродов в том случае, если их защитить от агрессивного действия раствора осветления с помощью дополнительной катионообменной мембраны. В этом случае регенерация раствора осветления тоже будет происходить, однако, катионы трехвалентного хрома будут удалены из раствора безвозвратно, вместо того, чтобы их окислить в соединения Cr(VI), которые являются одним из основных компонентов раствора осветления. *До разработки нового нерастворимого анодного материала, защита недостаточно стойкого нерастворимого анодного материала с помощью дополнительной катионообменной мембраны была единственным способом регенерации раствора осветления методом мембранного электролиза, сильно зависящим от ионоселективных свойств выбранной для защиты нерастворимого анода катионообменной мембраны.*

5.2.1. Выбор материала анода и его конструкция

В качестве химически стойкого электропроводящего материала взят диоксид свинца. Основой анода является титан. Технология изготовления и конструктивные особенности анода из титана со слоем из диоксида свинца заключается в том, что на очищенную поверхность титановой основы электрохимическим способом из концентрированных растворов нитрата свинца осаждается предварительный тонкий, не более 0,05-0,1 мм толщины, слой диоксида свинца. Электрический контакт в процессе электролиза осуществляется за свободный конец титанового электрода. Далее на поверхность диоксида свинца плотно наматывается тонкая медная проволока в пластмассовой химически стойкой изоляции (диаметром примерно 1,0 мм), например, из полиэтилена. Намотка осуществляется по всей поверхности электрода в один слой с шагом намотки, равном двум диаметрам проволоки. При осуществлении намотки в два слоя, намотка второго слоя поверх первого идет под острым углом к первому. Концы проволоки надежно изолируются и закрепляются. Далее продолжают процесс осаждения диоксида свинца электрохимическим способом из того же раствора, из которого получен первый слой, уменьшая силу тока во столько же раз, во сколько уменьшилась площадь видимой поверхности слоя из диоксида свинца на электроде. По мере зарастания проволоки слоем диоксида свинца силу тока увеличивают, для того, чтобы сохранить постоянное значение анодной плотности тока. В результате электролиза получается армированный слой диоксида свинца, обладающий повышенной прочностью, по сравнению с чистым монолитным слоем из диоксида свинца. Поверх армированного слоя необходимо осадить еще 2-3 мм основного рабочего слоя из диоксида свинца. Суммарная толщина слоя из диоксида свинца достигает 5-6 мм. При армировании изолированной проволокой слоя из диоксида свинца омическое сопротивление между титаном и рабочим слоем из диоксида свинца еще больше увеличивается. Электрический контакт к изготовленному таким образом электроду осуществляется

следующим образом. Часть поверхности из диоксида свинца плотно охватывается мягкой фольгой из металла, который сам либо не окисляется, либо его высшие оксиды обладают достаточно высокой электропроводностью. К таким металлам относятся платина, золото, серебро никель и ряд других металлов. Вместо никеля или серебра можно использовать никелированную или посеребренную фольгу из меди или из другого достаточно электропроводного металла. Поверх никелевой фольги плотно прикрепляется, например, путем намотки медная проволока, через которую осуществляется электрический контакт. Место контакта тщательно изолируется химически стойкой изоляцией, например, химически стойким силиконовым герметиком. После перехода слоя герметика в упругое состояние он дополнительно обжимается, например, путем намотки слоя изолированной медной проволоки, поверх которого наносится слой химически стойкого герметика. Подобная герметизация электрического контакта позволяет в случае необходимости полностью погружать электрод в обрабатываемый раствор на длительное время. Преднамеренное увеличение омического сопротивления между рабочим слоем из диоксида свинца и поверхностью титановой основы электрода и осуществление электрического контакта через диоксид свинца снаружи электрода приводит к тому, что практически весь подводимый к электроду электрический ток идет по рабочему слою из диоксида свинца. Этому способствует также относительно невысокая электропроводность титана. Описанная конструкция нерастворимого электрода позволяет использовать его в качестве анода в сильноокислых окислительных средах, содержащих нитрат-ионы. Химическая стойкость подложки электрода значительно увеличивается при замене титана на ниобий или тантал. В случае заметного износа рабочего слоя из диоксида свинца толщина последнего восстанавливается с помощью электролиза раствора нитрата свинца [203].

Армирование слоя из диоксида свинца (смесь $(\alpha+\beta)$ модификаций, полученная электролизом при $i_{\text{ан.}}=2-5 \text{ А/дм}^2$ из раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 300-500 г/л),

предотвращает его отслаивание от титановой (ниобиевой) подложки при электроосаждении. Армирование неэлектропроводным материалом уменьшает площадь поперечного сечения слоя диоксида свинца, что приводит к увеличению электрического сопротивления на границе титан – рабочий слой из диоксида свинца. Сверху на армированный слой осаждают рабочий слой диоксида свинца. Никелевая фольга (содержит по данным рентгено-флуоресцентного анализа, полученным в ОАО "НИМИ" на приборе марки Delta Series DP-2000, в масс. %: Ni - 99,6, Cu – 0,31, Co – 0,04, Fe – 0,01) используется для передачи электрического тока к внешнему (рабочему) слою из диоксида свинца от медного токоподвода. Полученный электрический контакт со всех сторон защищается от агрессивного действия растворов двумя контурами из химически стойкого силиконового герметика. При работе нерастворимого анода электрический ток протекает только в поверхностном слое из диоксида свинца. Этому способствует также известный факт - из-за того, что диоксид свинца сильный окислитель, наблюдается постепенное во времени увеличение электрического сопротивления на границе титан-диоксид свинца, наблюдаемое как при хранении, так и при работе нерастворимого анода PbO₂/Ti. Таким образом, при работе анода титан является основой электрода, но через титан ток практически не протекает, что позволяет использовать изготовленный анод в растворах, в которых титан (или ниобий) электрохимически нестойк, но стоек химически. Армирование диоксида свинца позволяет использовать анод в растворах, в которых титан (или ниобий) нестойк химически и электрохимически. Поверхность рабочего слоя из диоксида свинца под оптическим и электронным микроскопом не имеет трещин и представляет собой большое количество плотно соприкасающихся друг с другом мелких, хорошо отражающих свет кристаллов (рис. 5.2.1.1); рентгенофлуоресцентный анализ кристаллов диоксида свинца не обнаружил в заметных количествах (>0,1%) каких-либо дополнительных элементов, кроме свинца и кислорода [204].

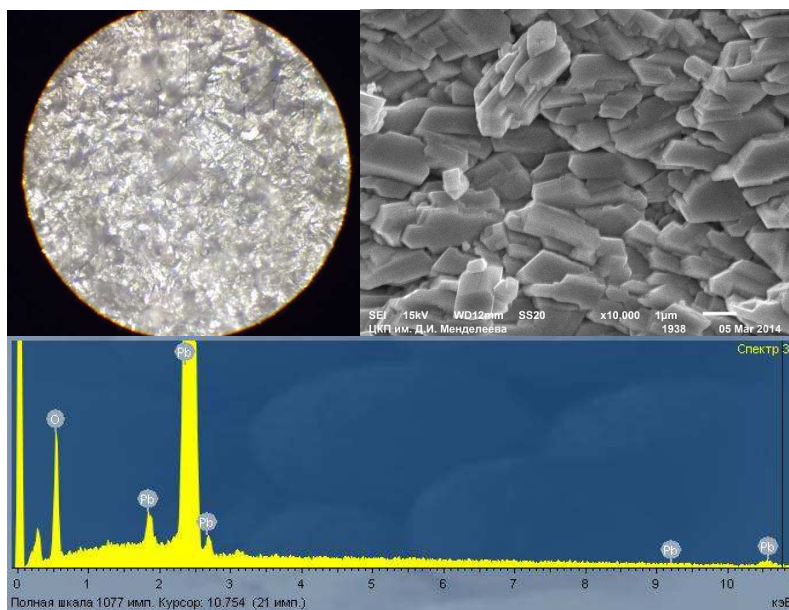


Рис. 5.2.1.1. Поверхность рабочего слоя из диоксида свинца под оптическим (x350) (фото слева) и электронным микроскопом (x10000) (фото справа) представляет собой плотно сцепленные кристаллы диоксида свинца. Фото внизу – результат спектрального анализа кристаллов диоксида свинца – видны четкие пики от свинца и кислорода, другие элементы не обнаружены.

Рентгенофазовый анализ, РФА, образца покрытия из диоксида свинца показал, что покрытие представляет собой смесь α и β модификаций диоксида свинца, рис. 5.2.1.2

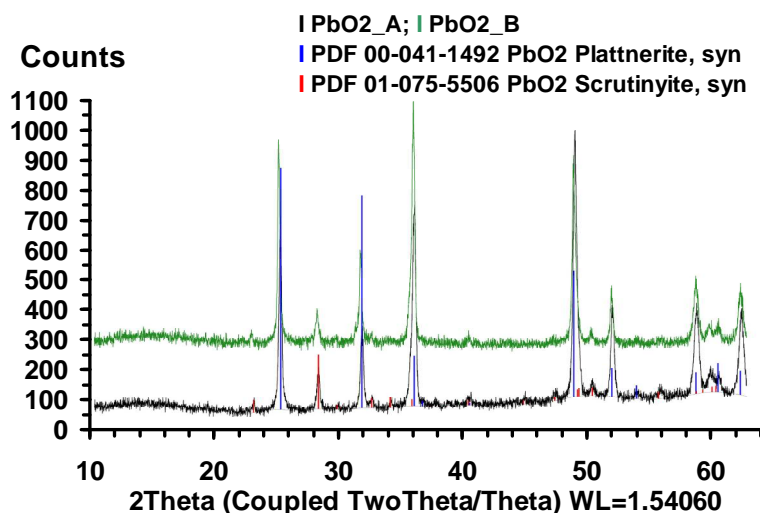


Рис. 5.2.1.2. Рентгенофазовый анализ (РФА) образца рабочего слоя из диоксида свинца выполненный в двух плоскостях, обозначенных как PbO2_A и PbO2_B. Фаза β -PbO2 обозначена как I PDF 00-041-1492 PbO2 Plattnerite, syn. Фаза α -PbO2 обозначена как I PDF 01-075-5506 PbO2 Scrutinyite, syn. Образец содержит смесь двух фаз (α и β PbO2), т.к. все обнаруженные пики образца совпадают со стандартами α -PbO2 и β -PbO2 из базы стандартов РФА.

Поперечный срез образца армированного покрытия из диоксида свинца нерастворимого анода PbO_2/Ti представлен на рис. 5.2.1.3.

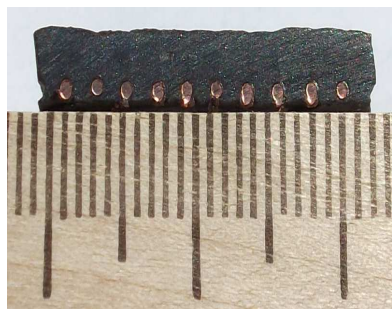


Рис. 5.2.1.3. От титановой основы образца нерастворимого анода PbO_2-Ti , предназначенного для промышленных целей, был отделен кусок армированного покрытия из диоксида свинца размерами 23x5 мм и получен его поперечный срез.

Схема нерастворимого анода PbO_2/Ti представлена на рис. 5.2.1.4.

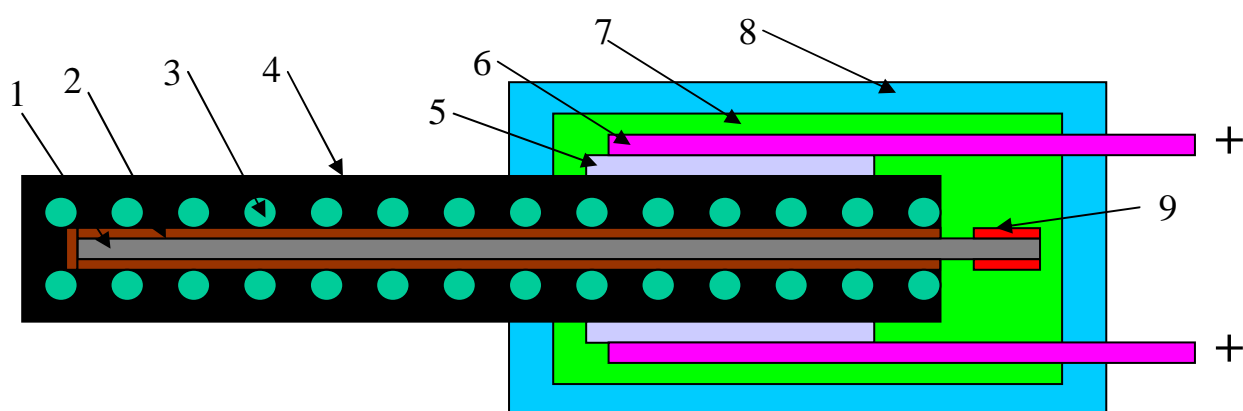


Рис. 5.2.1.4. 1 - Ti или Nb пластина, 2 – затравочный тонкий ($\sim 0,1$ мм) слой PbO_2 , 3 – химически стойкий неэлектропроводный армирующий материал, 4 – промежуточный (армированный) и рабочий слой из PbO_2 , 5 – электрический контакт из Ni фольги к рабочему слою из PbO_2 , 6 – токоподвод из Cu , 7, 8 – химически стойкий изолирующий материал, 9 – место для электрического контакта в процессе изготовления электрода.

Образец нерастворимого анода PbO_2/Ti для промышленных целей представлен на рис. 5.2.1.5. и 5.2.1.6.



Рис. 5.2.1.5. Образец нерастворимого анода PbO_2/Ti для промышленных целей.



Рис. 5.2.1.6. Образец нерастворимого анода PbO_2/Ti для промышленных целей (длина линейки 30 см).

Нерастворимые аноды PbO_2/Ti для промышленных целей могут быть изготовлены с толщиной покрытия из PbO_2 25 мм и более, токовой нагрузкой до 200 А при плотности тока 25 А/дм².

Исследование образца покрытия из диоксида свинца, проведенное в ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева, методом БЭТ, показало, что образец имеет единичное количество микротрещин и макропор, поскольку их удельная поверхность мала и составляет 0,81 м²/г. Следовательно, покрытие из диоксида свинца весьма монолитно. Необходимо отметить, что даже при доступе агрессивного раствора через возможные случайные единичные микротрещины и макропоры к титановой основе и ее разрушению, анод будет продолжать работать, поскольку будет представлять собой полую закрытую с одного конца трубку из армированного диоксида свинца с толщиной стенок 5-25 и более мм.

Выводы.

1. Конструкция и принцип работы разработанного нерастворимого анода PbO_2/Ti обеспечивает его высокую электрохимическую стойкость и достаточную механическую прочность рабочего покрытия из диоксида свинца.

5.2.2. Извлечение цинка и кадмия из раствора осветления методом мембранного электролиза

В качестве объекта исследования был взят раствор осветления цинка и кадмия, номинальный состав которого, в г/л: CrO_3 100-150, H_2SO_4 8-10, HNO_3 50-70. Исходный рабочий раствор осветления цинка и кадмия, взятый для экспериментов, по данным спектрального анализа содержит, в г/л: Zn 10,7, Cd 5,2, Fe 0,65, Cu 1,20. Анализ исходного рабочего раствора осветления, выполненный титриметрическим и гравиметрическим методом анализа показал, что в нем содержится, в г/л: CrO_3 106, H_2SO_4 6,17, HNO_3 25,3. Раствор содержит также 0,19 г/л хлорид-ионов. Электролиз проводили в двухкамерной ячейке с перфторированной катионообменной мембраной типа "Nafion". В качестве католита использовали 1,0 М раствор H_2SO_4 , анолита - рабочий раствор осветления. Начальный объем раствора в катодном пространстве равен 0,06 л, в анодном - 0,6 л. Рабочая площадь мембраны - 35 cm^2 , катода из титана - 70 cm^2 , нерастворимого анода - 34 cm^2 . При изменении силы постоянного тока, пропускаемого через ячейку от 0,5 до 5 А, напряжение на ячейке изменялось от 3,2 до 11 В. Ячейка охлаждалась холодной водой. В процессе электролиза определяли состав католита, анолита и катодного осадка спектральным методом анализа, при этом металл осадка предварительно растворялся в азотной кислоте. В процессе электролиза катионы цинка, кадмия, железа, меди, трехвалентного хрома и водорода мигрируют из анодного пространства - раствора осветления в катодное - 1,0 М раствор серной кислоты. Они способны как накапливаться в католите, так и разряжаться на катоде. Таким образом, изменение концентрации указанных катионов в катодном пространстве есть результат разности между приходом их из анолита за счет миграции и их расходом (выделением) на катоде за счет процесса их катодного восстановления. Концентрация веществ в католите изменяется также из-за увеличения его объема, равного $(0,62 \div 1,9) \times 10^{-3}$ л/Ач, благодаря переносу молекул воды, входящей в состав сольватной оболочки

катионов, при миграции их в катодит через катионообменную мембрану и испарению воды из катодита при его нагреве при пропускании электрического тока через ячейку.

Основной катодной реакцией является процесс восстановления катионов водорода. Катионы меди, значение стандартного электродного потенциала восстановления которых намного положительнее $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}$, чем у катионов водорода $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,00 \text{ В}$, разряжаются на катоде с выделением металлической меди практически сразу же по мере их поступления в катодит, поэтому их концентрация в катодите не превышает 0,1 г/л (см. табл. 5.2.2.1) [205].

Таблица 5.2.2.1. Условия электролиза, концентрация катионов металлов в катодите, в г/л и содержание металлов в катодном осадке, % масс.

Параметры электролиза	Эксперимент №							
	1	2	3	4	5	6	7	8
$i_{\text{кат.}}, \text{А/м}^2$	71,4	143	143	143	143	284	284	714
$I, \text{А}$	0,5	1	1	1	1	1,99	1,99	5
$U, \text{В нач}$	3,3	3,84	3,83	3,97	4,35	5,95	6,31	10,9
$U, \text{В кон.}$	3,19	3,56	3,57	3,84	3,95	4,83	5,19	6,6
$\Sigma t, \text{ч}$	4,13	8,8	14,3	21,5	29,5	34,3	38,4	42,4
pH конечн.	0,35	0,55	0,7	0,9	1,05	1,2	1,35	1,9
$\Sigma Q, \text{Ач}$	2,06	6,73	12,3	19,5	27,5	37,1	45,1	65,3
	Концентрация катионов металлов в катодите, г/л							
Cr^{3+}	2,5	4,85	7,05	8,2	8,6	8,7	8	6,7
Fe^{3+}	0,1	0,16	0,26	0,35	0,41	0,47	0,46	0,09
Cu^{2+}	0	0,07	0,02	0	0,01	0	0	0
Zn^{2+}	1,53	4,3	7,1	8,9	4,96	1,98	0,55	1,38
Cd^{2+}	0,25	0,09	0,25	0,07	0,24	0,12	0,05	0,06
	Состав катодного осадка, % масс.							
Cr	0,34	4,91	1,01	0,39	0,03	0,16	0,20	4,35
Fe	0	0,44	0,14	0,05	0,03	0,05	0,35	4,23
Cu	23,2	11,6	2,62	1,07	0,15	0,40	0,20	0,27
Zn	1,02	1,78	0,29	43,1	85,7	82,6	80,2	61,5
Cd	75,3	81,2	95,9	55,3	14,0	16,6	18,9	29,5
	Масса катодного осадка за каждый эксперимент, $m_{\text{кат.}}, \text{Г}$							
$m_{\text{кат.}}, \text{Г}$	0,0317	0,0829	0,0689	0,188	0,535	0,592	0,414	0,965

Катионы кадмия накапливаются в католите в большей концентрации - до 0,25 г/л. Поведение катионов кадмия аналогично поведению катионов меди, несмотря на отрицательное значение стандартного электродного потенциала восстановления катионов кадмия $E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 = -0,40 \text{ В}$. Это связано с высоким перенапряжением выделения водорода на этом металле. Катионы цинка, значение стандартного электродного потенциала восстановления которых намного отрицательнее $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$, чем у катионов водорода, накапливаются в католите до ~9 г/л. Увеличение скорости их разряда начинается при катодной плотности тока ~150 А/м² при одновременном достижении значения рН католита, равного 1. Катионы двухвалентного железа накапливаются в католите до концентрации 0,47 г/л, и их разряд на катоде с одновременным включением железа в катодный осадок происходит при увеличении катодной плотности тока до 700 А/м² и рН до 1,9. Катионы трехвалентного хрома, стандартный электродный потенциал восстановления которых до металла намного отрицательнее, чем у водорода и равен $E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^0 = -0,74 \text{ В}$, накапливаются в католите до концентрации ~9 г/л, но, в отличие от цинка, практически не разряжаются на катоде. Концентрация катионов трехвалентного хрома, а также значение катодной плотности тока рН католита оказываются недостаточными для интенсивного осаждения хрома в виде металла на катоде. Присутствие хрома в катодном осадке объясняется осаждением хрома на цинк и кадмий, как на металлы с высоким перенапряжением выделения водорода, с последующим осаждением на хром слоя цинка и кадмия. Из таблицы 5.2.2.1 видно, что в случае необходимости значительно снизить концентрацию ионов тяжелых металлов (кроме трехвалентного хрома) в католите, нужно увеличить катодную плотность тока и рН католита. В таблице 5.2.2.2 приведены значения катодного выхода по току каждого из металлов, входящих в состав катодного осадка. Максимальное значение выхода по току катодного осадка не превышает 5,2%, что связано с низким

значением pH, катодной плотности тока и концентрации катионов металлов, в католите в течение всего эксперимента.

Таблица 5.2.2.2. Катодный выход по току металлов.

Эксперим. №	1	2	3	4	5	6	7	8
Катодный выход по току металлов, %								
Cr	0,008	0,134	0,019	0,016	0,003	0,015	0,016	0,323
Fe	0	0,011	0,002	0,002	0,003	0,005	0,026	0,293
Cu	0,301	0,174	0,027	0,023	0,008	0,020	0,008	0,011
Zn	0,012	0,025	0,002	0,927	4,69	4,16	3,40	2,43
Cd	0,551	0,688	0,566	0,692	0,447	0,487	0,466	0,677

Используя данные о составе католита и катодного осадка, построена зависимость массы перенесенных в католит катионов металлов от количества пропущенного электричества (рис. 5.2.2.1).

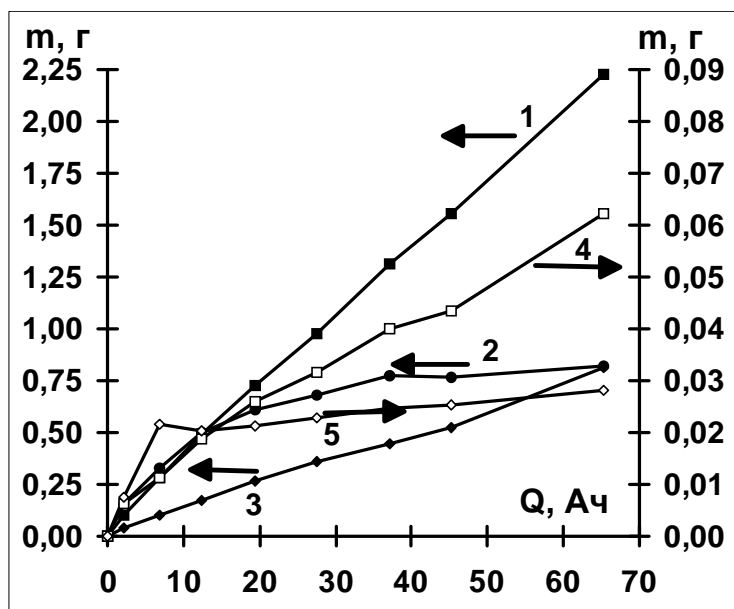


Рис. 5.2.2.1. Зависимость массы перенесенных в католит катионов металлов от количества пропущенного электричества. 1 - Zn²⁺, 2 - Cr³⁺, 3 - Cd²⁺, 4 - Fe³⁺, 5 - Cu²⁺.

Из рис. 5.2.2.1 видно, что изменение плотности тока по мембране не оказывает существенного влияния на перенос катионов цинка (кр. 1) и кадмия (кр. 3), так как эти кривые представляют собой практически прямые линии, тангенс угла наклона которых к оси x имеет постоянное значение, следовательно, число переноса катионов цинка и кадмия постоянны во всем эксперименте и равны, соответственно, 2,8 % и 0,60 %. Кривая железа (кр. 4)

представляет собой зависимость, отличающуюся от линейной. Для нее получено среднее значение числа переноса, равное 0,14 %. Кривая меди (кр. 5) и трехвалентного хрома (кр. 2) выходят на плато из-за возникающих ограничений по доставке катионов меди и трехвалентного хрома к поверхности катионообменной мембраны за счет диффузии.

Для кр. 2 это связано также с уменьшением концентрации катионов трехвалентного хрома в анолите за счет их окисления на нерастворимом аноде (рис. 5.2.2.2 кр. 6). На ход кривых рис. 5.2.2.1 оказывает влияние изменение концентрации данных катионов в анолите.

Зависимость изменения концентрации суммарного (трех- и шестивалентного) хрома, катионов трехвалентного хрома, железа, меди, цинка и кадмия в анолите от количества пропущенного электричества представлена на рис. 5.2.2.2.

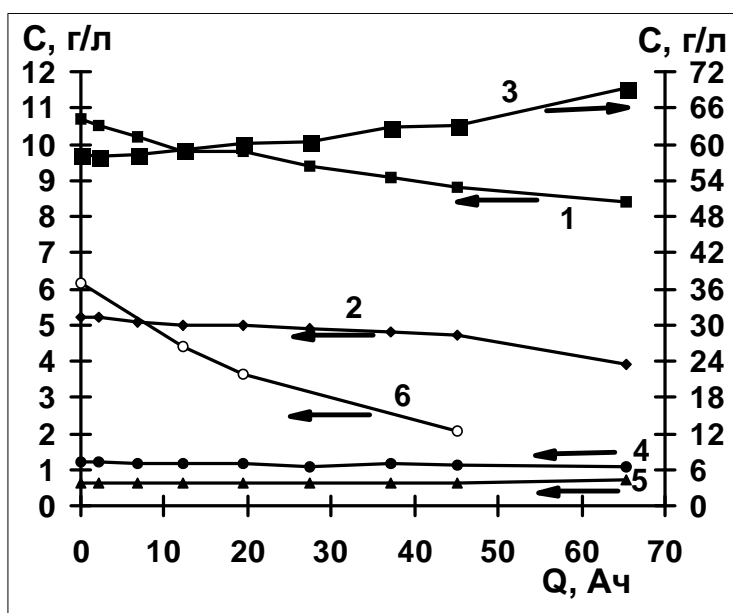


Рис. 5.2.2.2. Зависимость изменения концентрации катионов металлов в анолите от количества пропущенного электричества. 1 - Zn²⁺, 2 - Cd²⁺, 3 - Cr(III)+Cr(VI), 4 - Cu²⁺, 5 - Fe³⁺, 6 - Cr³⁺.

Из рис. 5.2.2.2 видно, что концентрация катионов железа (кр. 5) и меди (кр. 4) в анолите остается практически постоянной, несмотря на их миграцию в католит и осаждение на катоде (см. табл. 5.2.2.1 и 5.2.2.2). Концентрация цинка (кр. 1) и кадмия (кр. 2) уменьшается. Концентрация общего хрома

(Cr(III)+Cr(VI)) в анолите увеличивается, несмотря на миграцию катионов трехвалентного хрома в католит и их накопление в нем в значительной концентрации (см. табл. 5.2.2.1). Это объясняется тем, что при пропускании электрического тока объем анолита уменьшается по причинам, указанным выше (испарение воды, перенос молекул воды через мембрану). Концентрация трехвалентного хрома (кр. б) уменьшается в анолите как за счет миграции катионов трехвалентного хрома в католит, так и за счет окисления катионов трехвалентного хрома на нерастворимом аноде в соединения шести-валентного хрома со средним анодным выходом по току равным 3,2 %.

Используя данные таблиц 5.2.2.1 и 5.2.2.2 и значение объема католита после эксперимента №8, равное 0,077 л, определено относительное извлечение катионов металлов из раствора осветления по отношению к их исходному содержанию, в %: Zn 34,7, Cd 26,0, Fe 16,0, Cu 3,90.

Регенерированный раствор осветления цинка и кадмия по данным спектрального анализа содержит, в г/л: Zn 8,4, Cd 3,5, Fe 0,70, Cu 1,10. Анализ регенерированного раствора осветления, выполненный титриметрическим и гравиметрическим методом анализа, показал, что в нем содержится, в г/л: CrO₃ 131, H₂SO₄ 10,6, HNO₃ 46,7, а в исходном растворе было, в г/л: CrO₃ 106, H₂SO₄ 6,17, HNO₃ 25,3, при норме, в г/л: CrO₃ 100-150, H₂SO₄ 8-10, HNO₃ 50-70. Таким образом, регенерированный раствор осветления после небольшой корректировки по HNO₃ годен к повторному использованию.

В процессе регенерации раствора осветления цинковых и кадмиевых покрытий (см. выше) был исследован возможный износ нерастворимого PbO₂/Ti анода, который заключался в определении концентрации свинца и титана в анолите в конце каждого опыта (с 1-го по 8-й), см. рис. 5.2.2.3. В процессе электролиза к концу эксперимента концентрация катионов свинца в анолите возрастает (рис. 5.2.2.3, кр. 1). Это можно объяснить значительным увеличением к концу всего эксперимента анодной плотности тока (~15 А/дм²), концентрации HNO₃ (~50 г/л) и температуры (~47°C) [206].

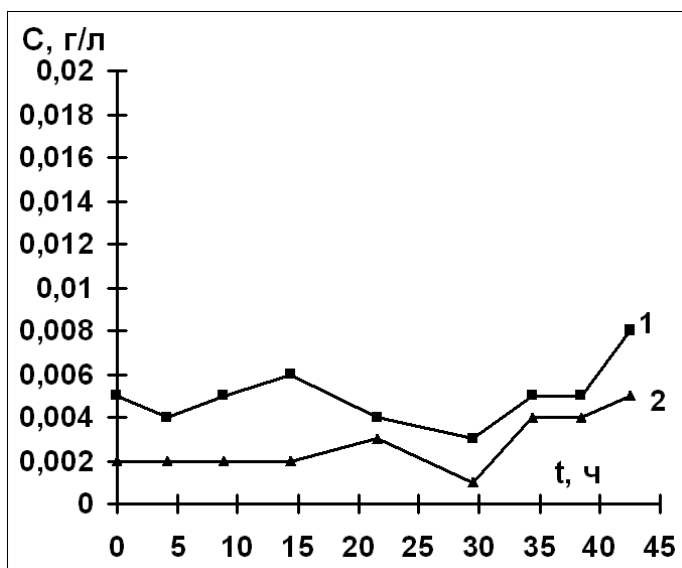


Рис. 5.2.2.3. Зависимость изменения концентрации катионов металлов в анолите (отработанный раствор осветления) от времени электролиза. 1 - Pb²⁺, 2 - Ti⁴⁺. Анодная плотность тока в течение электролиза увеличивалась от 150 до 1500 А/м².

Однако, следует отметить, что концентрация катионов Pb²⁺ за все время эксперимента не превышает 0,01 г/л. Эта концентрация меньше той, которая образуется при растворении PbSO₄, т.к. согласно ПР_{PbSO₄} рост концентрации катионов Pb²⁺ в анолите ограничен присутствием в растворе избытка анионов SO₄²⁻ в силу выполнения равенства ПР_{PbSO₄}=[Pb²⁺] \times [SO₄²⁻]=const=1,6 \times 10⁻⁸ и возможности миграции катионов Pb²⁺ в катодит наряду совместно со всеми другими катионами. Также следует отметить, что концентрация катионов свинца менее 0,01 мг/л, что составляет ~0,01 % от концентрации хромового ангидрида. Такое содержание свинца может содержаться в химикатах, используемых в промышленности.

Электрохимическая стойкость основы диоксид-свинцового титанового электрода показана на кривой 2 (рис. 5.2.2.3). Отсутствие шламообразования и низкая концентрация катионов свинца (менее 0,01 г/л, т.е. ниже ПР_{PbSO₄}) обнаруженная в конце эксперимента в анолите – отработанном растворе осветления указывает на возможность использования данного анодного материала для регенерации производственных растворов.

5.2.3. Расчет затрат на процесс регенерации

Приведем экономический расчет эффективности работы мембранного электролизера, предназначенного для регенерации раствора осветления цинкового и кадмиевого покрытий [207].

А). Расчет затрат на утилизацию отработанного раствора осветления и приготовление нового.

Раствор осветления в производственных условиях заменяется на новый 1 раз в год. Отработанный раствор обезвреживается реагентным методом.

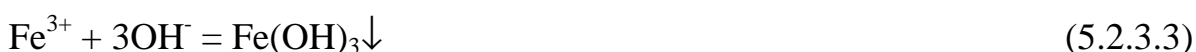
Расход реактивов на приготовление промышленной ванны осветления номинального состава, в г/л: CrO₃ 100-150, H₂SO₄ 8-10 и HNO₃ 50-70, содержащей 600 л раствора, их цена и стоимость приведена в табл. 5.2.3.1. Цену на эти и другие химикаты можно также посмотреть в [208] и [209].

Таблица 5.2.3.1. Расход реактивов на приготовление промышленной ванны осветления и их стоимость.

Компонент	Концентр., г/л	Масса, кг	Цена, руб/кг ^{*)}	Стоимость, руб.
CrO ₃	125	75	92,0	6900
H ₂ SO ₄	9	5,4	16,5	92,8 ^{**)}
HNO ₃	60	36	23,6	1348 ^{***)}
Итого, руб.				8340,8

^{*)} - взято из Прайс-листа ЗАО "Мосреактив" с учетом НДС (18 %) по состоянию на осень 2005 года, ^{**)} - в расчете на 96% кислоту, ^{***)} - в расчете на 63% кислоту.

Утилизация отработанного раствора осветления реагентным методом заключается в восстановлении шестивалентного хрома до трехвалентного (по реакции (5.2.3.1)) с последующим переводом соединений трехвалентного хрома в осадок (по реакции (5.2.3.2) и (5.2.3.3), согласно уравнениям:



Реагентный способ требует затрат на реактивы. Расход реактивов на утилизацию отработанной промышленной ванны осветления, объемом 600 л,

содержащей, в г/л: CrO₃ 106, H₂SO₄ 6,17 и HNO₃ 25,3 приведен в таблице 5.2.3.2.

Таблица 5.2.3.2. Расход реактивов на утилизацию отработанной промышленной ванны осветления и их стоимость.

Компонент	Масса, кг	Цена, руб/кг ^{*)}	Стоимость, руб.
Fe	35,4	1 ^{***)}	35,4
H ₂ SO ₄	171,4	16,5	2828 ^{**)}
NaOH	152,6	23,6	3602
Итого, руб.			6465,4

^{*)} - взято из Прайс-листа ЗАО "Мосреактив" с учетом НДС (18 %) по состоянию на осень 2005 года, ^{**)} - в расчете на 96% кислоту, с учетом уже имеющихся в отработанном растворе осветления серной и азотной кислот, ^{***)} - железная стружка (отходы производства) по цене металлолома

Таким образом, расходы на реактивы для утилизации отработанного и приготовления нового раствора осветления составляют 14806,2 руб., при условии замены раствора осветления 1 раз в год.

А). Расчет трудозатрат на приготовление и утилизацию раствора осветления.

Заработная плата корректировщика на гальваническом предприятии в среднем равна 10000 руб./мес. Приготовление новой ванны требует не менее 1 рабочего дня (загрузка свыше 100 кг опасных и токсичных реактивов и воды, перемешивание). Утилизация старой не менее 3 рабочих дней в три этапа: 1) перелить отработанный раствор в приготовленную емкость, загрузить реактивы для проведения реакции (5.2.3.1), 2) после окончания реакции (5.2.3.1) загрузить реактивы для проведения реакции (5.2.3.2) и (5.2.3.3), 3) выгрузка шлама (осадка) гидроксидов в отстойник.

Стоимость работ: $10000/30 \cdot 4 = 1333,3$ руб.

Итого: $14806,2 + 1333,3 = 16139,5$ руб.

Б) Расчет затрат на регенерацию отработанного раствора осветления

Из рис. 5.2.2.1, а также из данных табл. 5.2.2.1, следует, что в широком диапазоне плотностей тока по мембране от 142 до 1428 А/м², доля тока,

переносимая катионами кадмия постоянна и равна 0,006, при начальной концентрации катионов кадмия в анолите 5,2 г/л.

При использовании $i_{\text{мембр.}} = 570 \text{ А/м}^2$ напряжение на электродах не более 6,5 В. Для проведения регенерации установка (мембранный электролизер) должна иметь 20 дм^2 катионообменной перфторированной мембраны типа Nafion. Следовательно, ток, пропускаемый через установку, будет равен 114 А. Установка потребляет мощность 741 Вт. За 8 часов работы (1 рабочая смена в день) установки извлекается 11,46 г Cd и потребляется 5926 Втч электроэнергии. Раствор в ванне при отсутствии теплопотерь в окружающую среду нагреется на:

$\Delta t = 5926 * 3600 / (4200 * 600) = 8,4 \text{ }^\circ\text{C}$. Данное увеличение температуры раствора в ванне освещения за рабочую смену (8 ч) относительно невелико и вполне допустимо. За оставшееся время $24 - 8 = 16$ часов раствор в ванне, естественно, будет охлаждаться.

За год установка позволит выделить из раствора (при шестидневной односменной рабочей недели) $11,46 * 365 / 7 * 6 = 3585 \text{ г Cd}$, предотвратив его попадание в промывные и сточные воды гальванического предприятия. Данная скорость извлечения катионов кадмия (3585 г Cd/год) больше скорости его поступления в рабочий раствор: $600 * 5,2 = 3120 \text{ г Cd/год}$. Расход электроэнергии при этом составит 1854 кВтч, стоимость (при цене 2 руб. за 1 кВтч) равна 3708 руб.

Цена мембраны зарубежного производства составляет 30.000 руб./ м^2 . Отечественные аналоги стоят дешевле $\sim 10.000 \text{ руб./м}^2$. При использовании импортной мембраны (ее площадь равна 20 дм^2) ее стоимость составит 6000 руб. Срок службы мембраны импортного производства составляет несколько лет. Катод и анод не содержат драгоценных металлов или материалов. Срок службы катода - годы. Пластмассовый (из винипласта или полипропилена) корпус электролизера легко изготавливается самим предприятием самостоятельно и служит несколько лет. Источники постоянного тока (параметры: U

до 12 В, I до 125А) имеются практически в любом гальваническом цехе. Мембранный электролизер не требует непрерывного наблюдения.

Таким образом, минимальные расходы за первый год эксплуатации составляют $3708+6000=9708$ руб. Уже за первый год эксплуатации появляется положительный экономический эффект в размере $16139,5-9708=6431,5$ руб. При дальнейшей эксплуатации разница увеличивается, т.к. будет затрачиваться в основном только электроэнергия, т.е. в последующие годы эксплуатации основной статьёй расхода будет расход электроэнергии.

Не меньшее значение имеют также следующие проблемы, которые в известной степени решаются при использовании процесса регенерации раствора осветления цинка и кадмия методом мембранного электролиза:

а) значительное уменьшение нагрузки на очистные сооружения, б) уменьшение поступления токсичных ионов кадмия в сточные и промывные воды за счет их выноса из рабочей ванны осветления, в) снятие угрозы штрафных санкций и их последствий, причем величина штрафов за загрязнение окружающей среды, как известно, не идет ни в какое сравнение с расходами на регенерацию раствора осветления; в предельном случае предприятие просто могут закрыть.

5.2.4. Исследование электрохимической стойкости нерастворимого анода в свежем растворе осветления на основе азотной, серной и хромовой кислоты

При полной регенерации раствора осветления цинковых и кадмиевый покрытий (катионы тяжелых металлов полностью удалены, катионы трехвалентного хрома полностью окислены в соединения шестивалентного хрома) раствор осветления по составу становится близок к свежеприготовленному раствору осветления. В этом случае условия эксплуатации нового нерастворимого диоксид-свинцового титанового анода будут наиболее жесткими. Для возможности последующего промышленного внедрения данного анода не-

обходимо проверить его длительную работу в свежеприготовленном растворе осветления цинковых и кадмиевых покрытий. С этой целью анод был испытан в свежем растворе осветления Zn и Cd состава, г/л: CrO₃ 132,6, H₂SO₄ 9,0, HNO₃ 60. Для этого дальнейшая проверка электрохимической стойкости диоксид-свинцового анода производилась аналогично предыдущим экспериментам (в той же двухкамерной ячейке), однако, в качестве анолита использовали свежий (т.е. не содержащий катионов металлов) раствор осветления цинка и кадмия. Электролиз проводили при постоянной силе тока 1,99 А ($i_{ан}$ 5,80 А/дм²), U_{яч.} 3,7-5,3 В. Результаты по проверке устойчивости данного анодного материала приведены в табл. 5.2.2.3.

Таблица 5.2.2.3. Проверка устойчивости диоксид-свинцового титанового анода в свежем растворе осветления цинка и кадмия состава, г/л: CrO₃ 132,6, H₂SO₄ 9,0, HNO₃ 60.

Время электролиза	107 ч	212 ч
Компоненты	Концентрация в анолите, мг/л	
Pb ²⁺	13,6	12,7
Ti ⁺⁴	16,4	15,9

Как видно из данных, представленных в таблице 5.2.2.3, концентрация катионов Pb²⁺ не превышает 14 мг/л, что несколько больше, чем для аналогичных исследований, проведенных с отработанным раствором осветления. Это можно объяснить более высокой концентрацией азотной кислоты в свежем растворе осветления. Как и при исследовании устойчивости анода в отработанном растворе осветления концентрация катионов свинца в свежем растворе осветления меньше концентрации катионов свинца, рассчитанной по ПР_{PbSO₄}, благодаря наличию избытка сульфат-ионов. В экспериментах со свежим раствором осветления не отмечено каких-либо признаков разрушения (шламообразования) диоксид-свинцового титанового анода. Отсутствие шламообразования является положительным моментом и говорит о хорошей устойчивости диоксид-свинцового титанового анода, по сравнению, например, со свинцовым анодом, покрытым слоем диоксида свинца. Последний

интенсивно разрушается при его использовании в хромовокислых растворах, содержащих азотную кислоту за счет шламообразования.

При суммировании времени эксплуатации диоксид-свинцового анода в отработанном и свежем растворе осветления полученное значение составило более 250 часов, что намного больше (в 15 раз), чем время, затраченное авторами [125], которые работали с раствором, содержащим только 20 г/л азотной кислоты. Полученная величина времени эксплуатации (более 250 часов) обеспечивает возможность использования диоксид-свинцового титанового анода в гальваническом производстве [206].

5.3. Исследование электрохимической стойкости нерастворимого анода в свежем растворе осветления на основе азотной, серной и хромовой кислоты с добавлением фторида натрия

Особенности изготовления нового нерастворимого анода и его хорошая электрохимическая стойкость в свежем растворе осветления позволили предположить стойкость анода в кислых растворах с добавлением фторид-ионов. Новый анодный материал на основе титана и диоксида свинца испытывался в растворе осветления с добавкой фторида натрия, состава, г/л: CrO_3 130, H_2SO_4 9, HNO_3 60, NaF 22,1. Электролиз проводили в двухкамерной ячейке с перфторированной катионообменной мембраной типа "Nafion". Катодит - 1,0 М раствор H_2SO_4 , анолит – раствор осветления с добавкой фторида натрия. Начальный объем раствора в катодном пространстве равен 0,07 л, в анодном - 0,68 л. Рабочая площадь мембраны - 35 см^2 , катода из меди - 42 см^2 , нерастворимого диоксид свинцового титанового анода – $24,6 \text{ см}^2$. Электролиз проводили при постоянном токе равном 1,99А. Напряжение на ячейке изменялось от 4,1 до 5,2 В. В процессе электролиза (107 ч) не было отмечено каких-либо признаков разрушения анода, анолит прозрачный, без шлама. Согласно результатам спектрального анализа исходный анолит содержит 2,0 мг/л Pb^{2+} и 1,95 мг/л Ti^{4+} . После 107 ч электролиза в анолите со-

держится 0,41 мг/л Pb^{2+} и 24,6 мг/л Ti^{4+} [210]. В результате эксплуатации анода не произошло загрязнение анолита катионами свинца, их концентрация уменьшилась за счет миграции из анолита в католит. Четырехвалентный титан в растворе присутствует в виде отрицательно заряженных комплексных соединений, которые не могут мигрировать в католит через катионообменную мембрану. По этой причине, в случае доступа раствора к титановой основе электрода, концентрация титана в анолите будет увеличиваться. Однако, учитывая данные спектрального анализа, скорость накопления титана в анолите весьма мала и составляет 0,14 мг/ч, что указывает на практически полное отсутствие доступа агрессивного анолита к титановой подложке. В случае дальнейшего сохранения устойчивости предложенного нерастворимого анодного материала на основе титана и диоксида свинца, его можно будет рекомендовать для опытно-промышленного внедрения для обработки Cr(VI) кислых растворов, содержащих сильные окислители (азотная кислота) и фторид-ионы, для обработки кислых растворов, содержащих другие сильные окислители и фторид-ионы без соединений шестивалентного хрома, а также для иных кислых растворов с фторид-ионами, например, раствор серной и плавиковой кислоты.

Выводы.

1. Благодаря разработке нового нерастворимого анодного материала методом мембранного электролиза можно регенерировать раствор осветления цинка и кадмия на основе хромового ангидрида, серной и азотной кислоты, в том числе растворы аналогичного состава с добавлением фторид-анионов.

2. Высокая допустимая анодная плотность тока, около 1500 А/м², позволяет вести электролиз с высокой абсолютной скоростью. Затраты на мембранный электролизер и вспомогательное оборудование окупаются уже в первый год эксплуатации (см. выше, раздел 5.2.3).

5.4. Исследование возможности применения нерастворимого анодного материала на основе титана и диоксида свинца для работы в свежем растворе осветления алюминиевых сплавов, содержащем смесь азотной и плавиковой кислоты

Регенерация раствора осветления алюминиевых сплавов на основе азотной и смеси азотной и плавиковой кислоты методом мембранного электролиза сильно затруднена отсутствием устойчивого нерастворимого анодного материала. Из-за высокой концентрации азотной, и, тем более, смеси азотной и плавиковой кислоты, выбор устойчивого анодного материала встречает значительные трудности. Отделение нерастворимого анода от обрабатываемого раствора катионообменной перфторированной мембраной полностью не исключает возможность миграции нитрат- и фторид-ионов к аноду, и их последующее накопление в анолите и разрушение анодного материала. Нерастворимый анод можно попытаться отделить от агрессивного раствора не одной, а двумя и более катионообменными перфторированными мембранами, однако, это приводит к существенному удорожанию установки, повышенному расходу электроэнергии и рабочего времени на обслуживание установки для отслеживания критической концентрации нитрат- и фторид-ионов в растворе, отделенном от регенерируемого раствора и нерастворимого анода катионообменными мембранами (промежуточный раствор).

В связи с вышесказанным, в первую очередь, необходимо осуществить правильный научно обоснованный выбор нерастворимого анодного материала.

5.4.1. Исследование электрохимической стойкости нерастворимого анодного материала в свежем растворе осветления алюминиевых литейных сплавов

Предварительные эксперименты показали, см. рис. 5.4.1.1 фото 1 и 2, что титановая или ниобиевая основа нерастворимых электродов (анодов) ин-

тенсивно химически растворяется в смеси HNO_3 600 г/л + HF 100 г/л. Компактный вольфрам обладает достаточной устойчивостью к действию растворов азотной кислоты [211] и нерастворимые аноды из платинированного вольфрама, возможно, могут найти применение в азотнокислых растворах, однако, опыт показал, см. рис. 5.4.1.1 фото 3, что компактный металлический вольфрам химически растворяется в смеси HNO_3 600 г/л + HF 100 г/л.

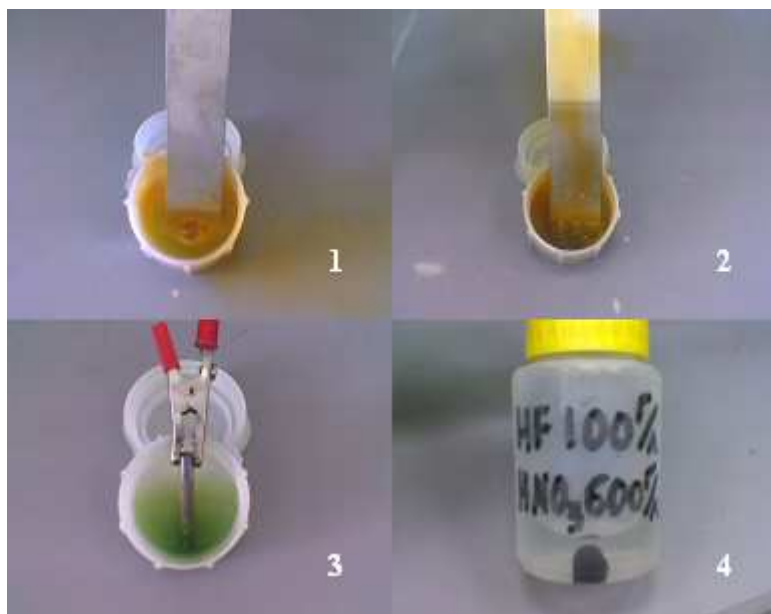


Рис. 5.4.1.1. Исследование действия смеси кислот HNO_3 600 г/л + HF 100 г/л на различные материалы. 1 – Ti пластина, 2 – Nb пластина (верхняя более светлая часть платиновое напыление), 3 – вольфрамовый пруток, 4 – кусок покрытия из диоксида свинца. Фото 1 и 2 – интенсивное газообразование, фото 1, 2 и 3 – изменение окраски травящего раствора. Фото 4 – отсутствие в течение длительного времени какой-либо реакции (нет изменения окраски раствора, нет выделения газов, нет уменьшения объема образца).

Агрессивные компоненты раствора действуют в первую очередь на покрытие основы – платину. Лучшим растворителем для платины считается “царская водка” – смесь азотной и соляной кислоты [212].

Растворение перечисленных выше металлов идет за счет процесса их химического окисления с одновременным комплексообразованием. При анодной поляризации роль “окислителя” выполняет соответствующее значение анодного потенциала при определенной плотности тока, а комплексооб-

разователями могут служить компоненты раствора, контактирующего с нерастворимым анодом. Известны комплексные соединения платины с фторид-ионами [154]. Кроме того, толщина напыленной на основу слоя платины мала, и составляет несколько мкм (около 2-3 мкм).

Исходя из изложенного выше, применение дорогостоящего платинированного титана, ниобия или вольфрама в качестве нерастворимого анода в среде HNO_3 600 г/л + HF 100 г/л приведет к его быстрому разрушению.

Нерастворимый анодный материал можно защитить от агрессивного действия раствора с помощью перфторированной сульфокатионитовой мембраны, однако, полностью исключить миграцию фторид- и нитрат-анионов в анолит нельзя в связи с не 100% селективностью катионообменной мембраны по отношению к анионам. Установка дополнительной мембраны для защиты нерастворимого анода существенно удорожает стоимость оборудования для регенерации подобных растворов.

Для решения проблемы, изложенной выше, необходимо найти подходящий дешевый и доступный нерастворимый анодный материал, не содержащий драгметаллов, устойчивый в растворе HNO_3 600 г/л + HF 100 г/л. Подбор такого устойчивого нерастворимого анодного материала позволит не использовать дополнительные дорогостоящие катионообменные мембраны для его защиты от агрессивного раствора.

Предыдущие исследования, связанные с проверкой работоспособности нерастворимого анода на основе титана и диоксида свинца в растворе осветления на основе хромовой, азотной и серной кислоты с добавкой фторида натрия (см. выше), показали его безотказную длительную работу при анодной плотности тока $\sim 800 \text{ А/м}^2$. Электрохимическая стойкость нерастворимого анода при большой анодной плотности тока в кислом растворе, содержащем сильные окислители с добавкой фторид-ионов, позволила использовать его для проверки в растворе на основе азотной и плавиковой кислоты.

Предварительными исследованиями (рис. 5.4.1.1, фото 4) было обнаружено отсутствие какой-либо реакции при химическом взаимодействии смеси HNO_3 600 г/л + HF 100 г/л с образцом электропроводного покрытия из PbO_2 .

Для проверки возможности использования данного анода для регенерации отработанного раствора осветления алюминиевого литья были проведены его испытания в свежем растворе осветления алюминиевого литья, содержащем HNO_3 600 г/л + HF 100 г/л (рис. 5.4.1.2) как наиболее химически агрессивном растворе.

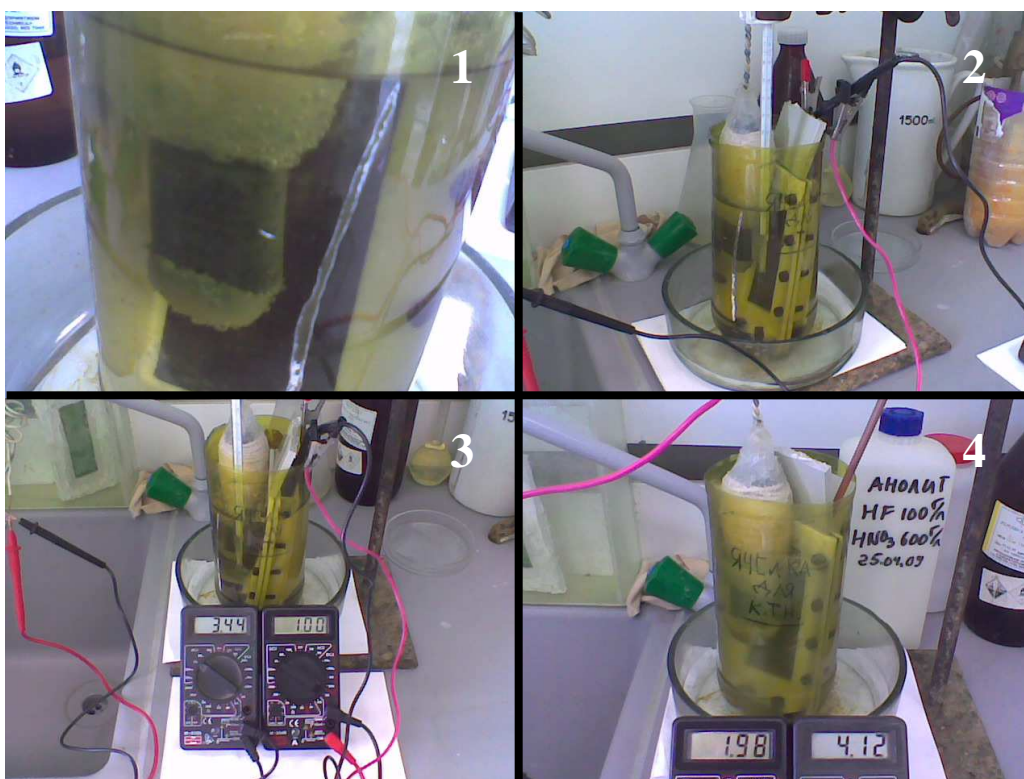


Рис. 5.4.1.2. Работа нового нерастворимого анодного материала из титана со слоем из диоксида свинца в лабораторной установке в свежем растворе осветления алюминиевых сплавов состава HNO_3 600 г/л + HF 100 г/л. Фото 1 – анод с близкого расстояния, фото 2, 3 и 4 - ток, пропускаемый через анод равен, соответственно, 0,5, 1,0 и 1,98 А.

Для исследования электрохимического взаимодействия смеси HNO_3 600 г/л + HF 100 г/л с электропроводным покрытием из PbO_2 на титане использовали двухкамерную ячейку с перфторированной катионообменной мембраной типа “нафион” [213]. В качестве католита использовали 1,0 М

раствор серной кислоты. Катод – медь, возможно также использование в качестве катодного материала графита или свинца. Анодная плотность тока от 275 до 1100 А/м², сила тока от 0,5 до 2,0 А, напряжение на электролизере от 3,4 до 4,3 В, температура 26 °С. Суммарное время электролиза равно 27,0 часов. По окончании электролиза не отмечено какого-либо заметного разрушения анодного материала, что указывает на возможность его применения для регенерации отработанного раствора осветления алюминиевого литья.

Вывод.

1. Успешно подобран и апробирован новый нерастворимый анодный материал, не содержащий драгметаллов, в растворе на основе смеси азотной (600 г/л) и плавиковой (100 г/л) кислоты.

2. Поскольку исследованный нерастворимый анодный материал химически стоек при его работе в свежем растворе осветления алюминиевых литейных сплавов состава HNO₃ 600 г/л + HF 100 г/л, то этот же материал можно использовать для работы в свежем растворе осветления алюминиевых сплавов состава HNO₃ 600 г/л.

3. Применение нового анодного материала позволяет удешевить процесс регенерации растворов осветления на основе азотной и плавиковой кислоты за счет не использования дополнительной перфторированной катионообменной мембраны для защиты анода.

5.5. Исследование возможности применения нерастворимого анодного материала на основе титана и диоксида свинца для обезвреживания цианид-содержащих растворов

В гальваническом производстве используется цианистый электролит цинкования, в котором C_{NaCN} 50-120 г/л. Для снижения поступления CN⁻ в сточные воды гальванического цеха используют ванну непроточной промывки деталей – ванну улавливания, из которой CN⁻ необходимо непрерывно или периодически удалять.

В [114] описано несколько способов удаления CN^- из раствора: хемосорбция анионообменными смолами, добавление окислителей – $NaClO$, H_2O_2 и др., а также избытка $FeSO_4$, окисление на графитовом и объемно-пористом углеграфитовом аноде. Для ускорения процесса окисления CN^- добавляют 5-10 г/л $NaCl$. В этом случае CN^- окисляются образующимися на аноде гипохлорит-ионами, ClO^- , до CNO^- при оптимальном $pH=10,5-12,5$.

Гидролиз CNO^- или их окисление избытком ClO^- или Cl_2 идет при оптимальных значениях pH равных $\leq 6,5$ и $6,6$, соответственно. Полное разрушение CN^- химическим способом требует слабокислых значений pH , что препятствует добавлению к реакционной смеси свежей порции раствора, содержащей CN^- .

Недостатки электрохимического способа при использовании графитового анода и введении Cl^- : 1) контроль pH раствора для предотвращения образования $ClCN$, 2) шламообразование графитового анода за счет реакции окисления на аноде OH^- и H_2O с выделением O_2 , 3) загрязненность очищенной воды Cl^- и ClO^- [114].

Вместо графита в работе [214] в качестве нерастворимого анода для окисления промывной воды, содержащей 0,2 г/л цианид-ионов при $pH=11$, был использован свинец с рабочим слоем из диоксида свинца. Процесс окисления проводили при $i_{ан.} = 3 \text{ А/дм}^2$ в присутствии 7,1 г/л сульфата натрия. Для ускорения окисления цианид-ионов в промывную воду добавляли 2,9 г/л хлорида натрия. Работоспособность нерастворимого анода из свинца с покрытием из диоксида свинца при окислении цианид-ионов в течение длительного времени практически не исследовалась, поскольку из данных, приведенных в [214], следует, что за все время электролиза, равное 3,2 ч, через нерастворимый анод из свинца, покрытый слоем диоксида свинца, было пропущено 7,5 Ач, а удельное количество электричества, пропущенное на единицу площади поверхности нерастворимого анода, равно $9,6 \text{ Ач/дм}^2$. В связи с этим, весьма вероятно, что длительная эксплуатация в этих условиях

нерастворимого свинцового анода с рабочим слоем из диоксида свинца приведет к его выходу из строя, особенно при перерывах в подаче электрического тока из-за вероятности протекания реакции химического окисления цианид-ионов покрытием из диоксида свинца, толщина которого на свинцовом электроде мала.

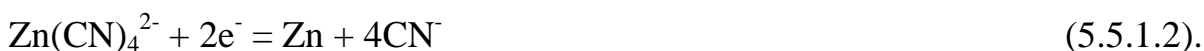
В гальваническом производстве требуется обезвреживать не только промывную воду, содержащую намного большую, чем 0,2 г/л концентрацию цианид-ионов, но и отходы разбавленного электролита цианистого цинкования. Промывная вода должна обезвреживаться с высокой скоростью и после обезвреживания не должна требовать какой-либо дополнительной обработки, например, удалению сульфат и/или хлорид-ионов. Увеличить абсолютную скорость окисления цианид-ионов без введения каких-либо реагентов, препятствующих в дальнейшем немедленному повторному использованию обезвреженной промывной воды, можно при постоянной площади поверхности нерастворимого анода только за счет увеличения анодной плотности тока. Особое внимание должно быть уделено электрохимической стойкости нерастворимого анода, от которого требуется сохранение работоспособности в течение длительного периода времени, исчисляемого сотнями тысячами часов работы. В связи с этим необходимо предложить электродные материалы, которые могут длительно работать при высокой анодной плотности тока в промывной воде, содержащей цианид-ионы. Высокая электрохимическая стойкость нерастворимого анода имеет большое значение, поскольку преждевременный выход из строя нерастворимого анода приводит к прекращению очистки промывной воды от высокотоксичных цианид-ионов и соединений тяжелых металлов.

При использовании более стойкого, чем графит, анодного материала и отсутствии СГ, контроль рН раствора необходим для предотвращения выделения HCN в атмосферу гальванического цеха. Поскольку изменение значения рН в объеме раствора является результатом совместного действия катод-

ных и анодных процессов, то возникает необходимость их дальнейшего рассмотрения. При практическом исследовании возможности применения нерастворимого анодного материала на основе титана и диоксида свинца для окисления цианид-ионов, необходимо обратить внимание на возможное химически агрессивное действие цианид-содержащих растворов, как растворов, содержащих вещества, которые достаточно легко могут быть окислены, на нерастворимый анодный материал, содержащий сильный окислитель – диоксид свинца.

5.5.1. Удаление цианид-ионов и цинка из промывной воды ванны улавливания после операции цинкования в цианистом электролите при использовании нового нерастворимого анодного материала

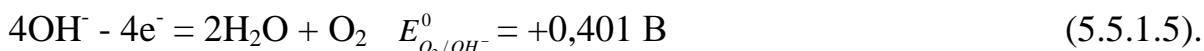
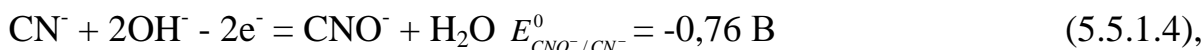
При электролизе растворов и электролитов, содержащих комплексные цианистые соединения Zn(II), без использования мембраны или диафрагмы на катоде протекают реакции (5.5.1.1) и (5.5.1.2):



В электролите цианистого цинкования некоторое количество Zn(II) находится в виде $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, которые восстанавливаются на катоде:

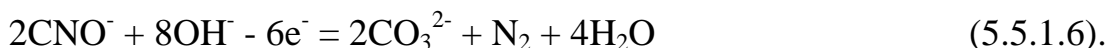


На нерастворимом аноде протекает процесс окисления CN^- и OH^- :



Сравнивая значения E^0 реакции (5.5.1.4) и (5.5.1.5), можно отметить, что, в первую очередь, будет протекать реакция (5.5.1.4).

Цианат-анионы, CNO^- , окисляются дальше:



Реакция окисления CN^- (5.5.1.4) и CNO^- (5.5.1.6) протекает с расходом OH^- , а реакция (5.5.1.1) и (5.5.1.3) приводит к их накоплению.

Полное окисление цианид ионов в растворе щелочи идет по уравнению:



При суммировании реакции (5.5.1.4) с реакцией (5.5.1.1), получим:



т.е. в суммарной реакции (5.5.1.7) нет расхода OH^- . Электролиз раствора, содержащего только NaCN , протекающий по реакции (5.5.1.7), приводит к уменьшению C_{NaCN} , при этом pH раствора останется сильнощелочным и определяется в основном C_{NaCN} , т.к. NaCNO подвержен гидролизу в меньшей степени, т.к. $K_{\text{д. HCNO}} = 2,7 \times 10^{-4}$, а $K_{\text{д. HCN}} = 5,0 \times 10^{-10}$.

При электролизе промывной воды ванны улавливания для ванны цианистого цинкования на катоде выделяется Zn^0 , как из цианистых, так и из гидроксидных комплексных соединений. В этом случае суммирование реакции (5.5.1.4) с (5.5.1.3) даст:



суммирование реакции (5.5.1.4) с (5.5.1.2) даст:



т.е. суммарная реакция может сопровождаться как расходом, так и выделением OH^- . Одновременное восстановление $\text{Zn}(\text{II})$ из эквивалентных количеств цианистых и гидроксидных комплексных соединений не сопровождается расходом OH^- , т.к. суммирование реакции (5.5.1.8) и (5.5.1.9) даст:



Если при окислении CN^- до CNO^- pH раствора в итоге изменяется слабо, то дальнейшее окисление CNO^- должно сопровождаться значительным расходом OH^- , т.к. при суммировании реакции (5.5.1.6a) и (5.5.1.1) получим:



Из уравнения (5.5.1.11) следует, что при полном окислении CN^- уменьшается C_{OH^-} , что можно определить, измеряя pH раствора. Изменение $C_{\text{CO}_3^{2-}}$ в растворе свидетельствует о том, что происходит полное окисление CN^- .

В качестве объекта исследования взята промывная вода ванны улавливания, служащая для промывки деталей после операции цинкования в цианистом электролите, содержащая, г/л (моль/л): Zn(II) 2,33 (0,0356), NaOH 4,15 (0,104), NaCN 5,61 (0,114), pH=12,55, V=0,33 л. $S_{\text{кат., Cu}}=24 \text{ см}^2$, I=0,25 и 0,5 А, $U_{\text{яч.}}=4,5-8,0 \text{ В}$. pH раствора корректировали твердым NaOH.

Для проведения исследований использовали ячейку без разделения мембраной или диафрагмой катодного и анодного пространств. В качестве нерастворимого анода взят новый нерастворимый анод PbO₂/Ti с $S_{\text{раб.}}=19,5 \text{ см}^2$. Контроль силы тока и напряжения осуществляли с помощью цифровых мультиметров М-830В. Концентрацию цианид-ионов, C_{CN^-} определяли argentометрически, концентрацию ионов цинка, $C_{\text{Zn(II)}}$ определяли, используя данные об изменении массы катода в ходе электролиза. Периодически измеряли pH раствора и его объем. При последующих расчетах учитывали объем проб раствора, взятый для анализа.

В процессе электролиза раствора ванны улавливания для операции цинкования в цианистом электролите на аноде протекает реакция окисления CN⁻ и C_{CN^-} в растворе уменьшается (рис. 5.5.1.1, кр. 1). Одновременно наблюдается уменьшение pH раствора. Для предотвращения выделения токсичного HCN, pH раствора дважды корректировалось твердым NaOH (рис. 5.5.1.1, кр. 2). В конце электролиза C_{CN^-} снижается до 0,00192 М (0,05 г/л). Максимальный выход по току окисления цианид-анионов составляет 45% (при $n=2e^-$ и $i_{\text{ан.}}=1,25 \text{ А/дм}^2$). Сопоставляя кривые 1 и 2 рис. 5.5.1.1, процесс удаления CN⁻ из порции раствора ванны улавливания можно разбить на три участка по изменению C_{CN^-} и pH в зависимости от проработки раствора, Q, Ач/л. Первый участок - Q=0-10 Ач/л – относительно небольшое снижение pH раствора при значительном снижении C_{CN^-} . На этом участке преимущественно идет процесс окисления CN⁻, как анионов, обладающих более сильными восстановительными свойствами, по сравнению с CNO⁻-анионами, которые отсутствуют

в растворе в начале эксперимента. Второй - $Q=10-25$ Ач/л – снижение C_{CN^-} происходит с заметно меньшей скоростью, по сравнению с первым участком, а pH раствора изменяется настолько сильно, что дважды требуется корректировка pH твердым NaOH. На этом участке наряду с окислением CN^- происходит процесс окисления CNO^- -ионов до CO_3^{2-} , что сопровождается значительным расходом OH^- и приводит к уменьшению pH раствора.

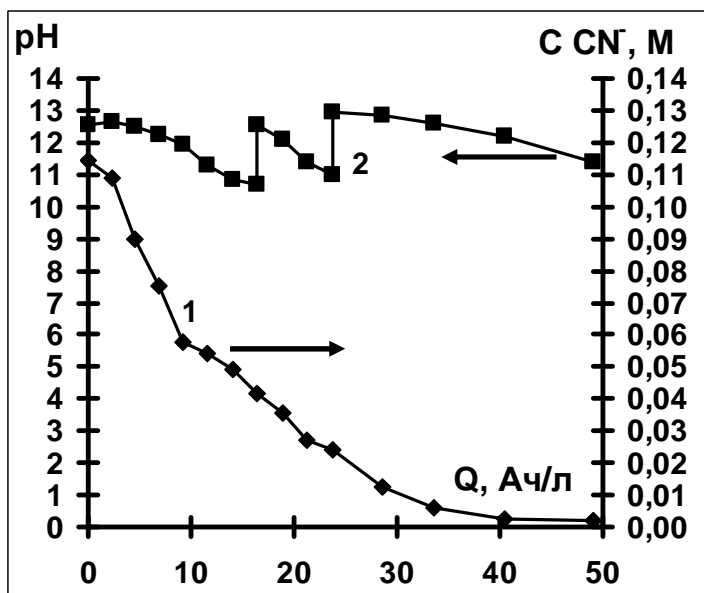


Рис. 5.5.1.1. Зависимость концентрации CN^- и pH раствора ванны улавливания от количества пропущенного электричества. 1 – концентрация CN^- , 2 – pH раствора. pH раствора корректировалось NaOH.

Третий участок – $Q=25-50$ Ач/л – происходит окисление остатков CN^- и CNO^- . C_{CN^-} в зависимости от проработки снижается медленно. Следует отметить, что pH раствора также уменьшается примерно в таком же диапазоне значений, как для 1-го и 2-го участков, однако, снижение заметно растянуто во времени. Это замедление можно объяснить существенным возрастанием доли тока, идущего на протекание побочной реакции – окисление OH^- и молекул H_2O на нерастворимом аноде. По окончании электролиза зафиксировано $\Delta C_{CO_3^{2-}} = 0,12$ М, что подтверждает протекание реакции окисления CN^- на нерастворимом аноде с образованием CO_3^{2-} . В процессе электролиза не обнаружено какого-либо разрушения анодного материала [215].

Одновременно с разрушением CN^- в процессе электролиза на катоде выделяется Zn^0 в виде компактного осадка (рис. 5.5.1.2).

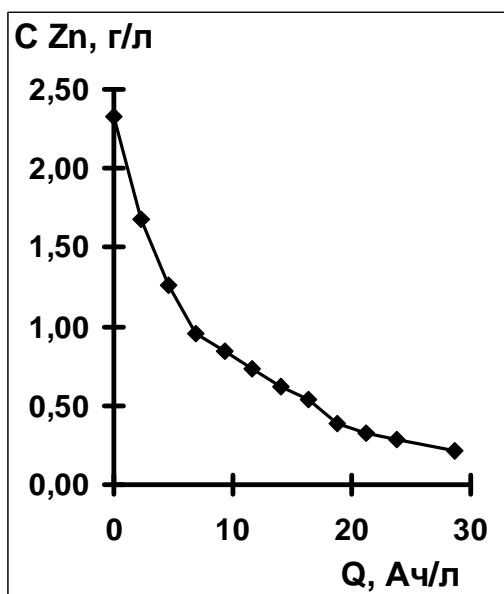


Рис. 5.5.1.2. Зависимость концентрации $Zn(II)$ в растворе ванны улавливания от количества пропущенного электричества.

Более 90% имеющихся соединений $Zn(II)$ извлекается из раствора за 30 Ач/л. Максимальный катодный выход по току Zn^0 достигает 23,5%. В промышленных условиях в качестве катода можно использовать листовой цинк. При осаждении слоя цинка определенной толщины на этот катод, его можно повесить на некоторое время в рабочую ванну цианистого цинкования в качестве анода для снятия слоя осадка из цинка. После чего использовать повторно в ванне улавливания в качестве катода. Периодически действуя таким образом, предотвращается вынос соединений тяжелых металлов, в частности, цинка, в сточные воды гальванического производства, а исходные материалы для ванны цинкования расходуются более экономно.

После лабораторных испытаний была проведена проверка работоспособности PbO_2/Ti анода в производственных условиях для удаления соединений цинка и окисления цианид-ионов в ванне улавливания после ванны цианистого цинкования. Результаты производственных испытаний приведены на рис. 5.5.1.3 [202].

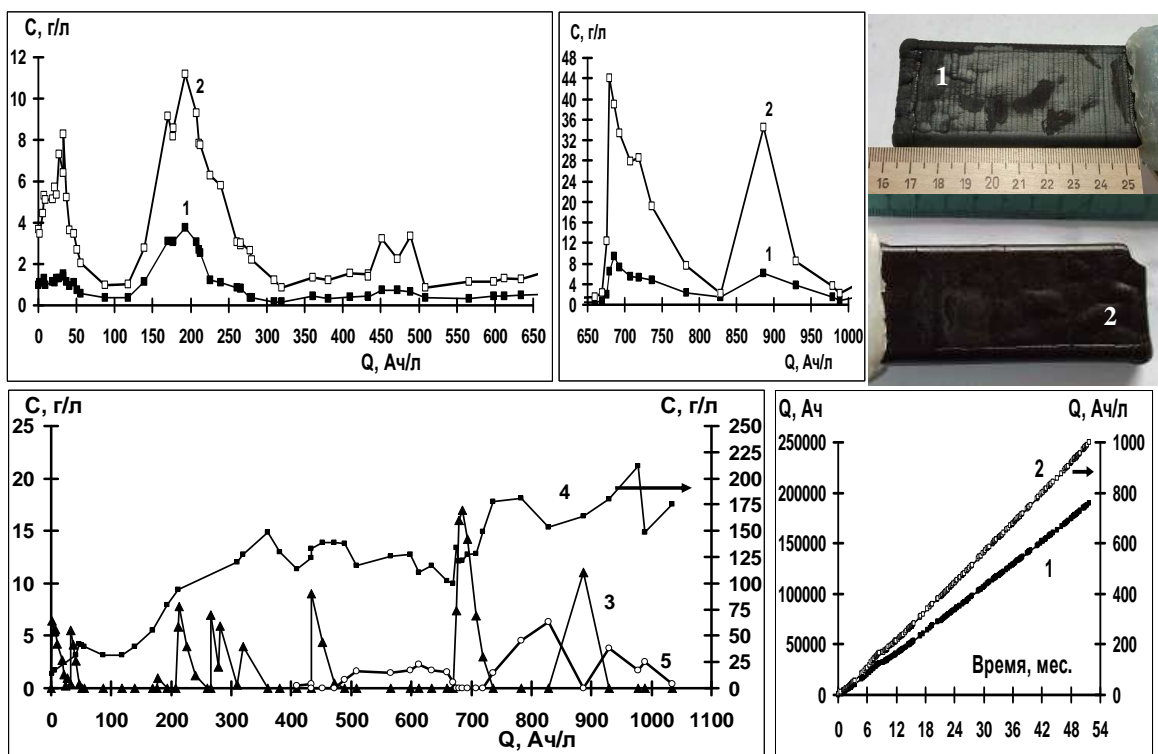


Рис. 5.5.1.3. Изменение концентраций веществ, г/л, в ванне улавливания от удельного количества пропущенного электричества. После $Q=650$ Ач/л идет обезвреживание отходов электролита цианистого цинкования. Рисунки в верхнем ряду слева и в центре: 1 - Zn(II), 2 - NaCN. Рисунок в нижнем ряду слева: 3 - NaOH, 4 - Na₂CO₃, 5 - NaHCO₃. Рисунок в нижнем ряду справа: зависимость от времени: 1 - удельного количества электричества, 2 - количества электричества. Фото справа в верхнем ряду: внешний вид PbO₂/Ti анода при эксплуатации: 1 - через 2 месяца, 2 – через 39 месяцев.

За время четырехлетних испытаний не было обнаружено каких-либо повреждений рабочего покрытия из диоксида свинца или основы из титана, приводящих к невозможности дальнейшего проведения электролиза. Напряжение на установке в процессе электролиза находилось в пределах 12-18 В при токе 20-25 А ($i_{ан.}=21-26,3$ А/дм²), что указывает на работоспособность электрода и целостность покрытия из PbO₂. Работоспособность электрода также подтверждается близкой к линейной зависимостью пропущенного количества электричества от времени. Нерастворимый анод из титана с рабочим слоем из диоксида свинца обладает высокой химической и электрохимической стойкостью в растворах, содержащих цианид-ионы, и не разрушается при пропускании 190000 Ач (200 кАч/дм² рабочей поверхности) в течение 8500 часов (52 мес. непрерывного контакта с ванной улавливания, содержащей цианид-ионы) и рекомендуется для обезвреживания электролизом

производственной промывной воды, содержащей цианид-ионы в промышленных условиях. В процессе электролиза в ванне улавливания была достигнута минимальная концентрация соединений цинка 0,145 г/л и цианистого натрия 0,871 г/л. Как было сказано выше, процесс окисления цианид-ионов может идти и при отсутствии свободной щелочи; необходимые гидроксид-ионы образуются при гидролизе карбоната натрия.

Появление максимумов на кривых концентраций ионов цинка и цианистого натрия, рис. 5.5.1.3 (верхний ряд, в центре), обусловлено поступлением в ванну улавливания залповых порций некондиционного электролита цианистого цинкования, подлежащего немедленному обезвреживанию. Уменьшение концентрации ионов цинка и цианистого натрия в промывной воде ванны улавливания связано с превышением скорости удаления (окисления, обезвреживания) этих соединений над скоростью их поступления в ванну улавливания при промывке деталей. Минимумы концентраций соединений цинка и цианистого натрия в промывной воде обусловлены равенством в этих точках скорости поступления и удаления соединений цинка и цианистого натрия.

Для практических целей наибольший интерес представляет собой определение выхода по току, ВТ, %, процесса удаления из ванны улавливания соединений цинка и цианистого натрия, а также расход электроэнергии, W, Втч/г, на данные процессы на падающих участках кривых, содержащих максимумы концентраций исследуемых компонентов, см. рис. 5.5.1.3 и табл. 5.5.1.1.

Таблица 5.5.1.1. Выход по току ВТ, %, процесса удаления из ванны улавливания соединений цинка и цианистого натрия, а также удельный расход электроэнергии W, Втч/г, на эти процессы.

Компонент	Q, Ач/л		C, г/л		ВТ, % ($n=2e^-$)	W, Втч/г	C NaOH, г/л	
	нач.	кон.	нач.	кон.			нач.	кон.
NaCN	33,1	40,9	8,27	3,62	65,2	30,1	5,51	2,6
NaCN	192	207	11,2	9,31	13,7	95,2	0	0
NaCN	679	693	44,0	33,3	83,6	13,0	16	14,2

NaCN	886	930	34,5	8,42	64,8	20,2	11	0
Zn(II)	33,1	40,9	1,52	0,94	6,09	242	5,51	2,6
Zn(II)	192	207	3,77	3,05	3,93	250	0	0
Zn(II)	685	693	9,39	7,26	21,8	37,5	17	14,2
Zn(II)	886	930	6,17	3,76	4,49	219	11	0

Минимальный удельный расход электроэнергии на процесс удаления ионов цинка составляет ~40 Втч/г, см. табл. 5.5.1.1. Максимальный выход по току цинка ~22%, максимальная удельная производительность по выделению металлического цинка равна 6,2 г/ч (при $\eta=22\%$). Необходимо отметить, что выход по току цинка уменьшается с уменьшением концентрации ионов цинка. Выделившийся на катоде металлический цинк можно повторно использовать в качестве цинкового анода в процессе цинкования в технологической ванне.

Выход по току процесса окисления цианид-ионов достаточно высок и составляет 65-83% ($n=2e^-$), максимальная удельная производительность по окислению цианида натрия равна 17,4 г/ч (при $\eta=83\%$), минимальный удельный расход электроэнергии составляет 10-30 Втч/г NaCN. Эти значения реализуются при наличии в промывной воде достаточного количества свободной щелочи, см. табл. 5.5.1.1. В отсутствие свободного гидроксида натрия процесс окисления цианид-ионов тоже происходит, однако, выход по току окисления цианид-ионов резко уменьшается, а удельный расход электроэнергии увеличивается.

Выводы.

1. При проведении безмембранного электролиза промывной воды в ванне улавливания с использованием нерастворимого анода из титана с рабочим слоем из диоксида свинца возможно максимальное снижение поступления соединений цинка и цианид-ионов в сточные воды предприятия, соответственно, в 180 и 98 раз. Процесс требует периодической корректировки pH и не требует введения хлорид-ионов для ускорения окисления цианид-ионов.

2. Платинированные аноды не могут быть использованы в качестве нерастворимых анодов в процессе очистки промывной воды, содержащей 0,4 г/л NaCN, от цианид-ионов, поскольку через 4500 Ач (~4 мес. эксплуатации) они теряют половину рабочей площади поверхности из платины. Через 10000 Ач (5000Ач/дм²) ниобиевые платинированные аноды полностью выходят из строя, что приводит к прекращению прохождения электрического тока через ванну улавливания, остановке электролиза и к прекращению очистки промывной воды от особо токсичных цианид-ионов и сильно токсичных соединений кадмия, см. раздел 5.1.

3. Нерастворимый анод из титана с рабочим слоем из диоксида свинца обладает высокой химической и электрохимической стойкостью в растворах, содержащих цианид-ионы, и не разрушается при пропускании 190000 Ач (200 кАч/дм² рабочей поверхности) в течении 8500 часов (52 мес. непрерывного контакта с ванной улавливания, содержащей цианид-ионы) и рекомендуется для обезвреживания электролизом производственной промывной воды, содержащей цианид-ионы в промышленных условиях.

4. Максимальный выход по току восстановления ионов цинка до металла 22%, окисления цианид-ионов 65-83%; минимальный удельный расход электроэнергии на удаление ионов цинка 40 Втч/г, цианистого натрия 10-30 Втч/г. Для увеличения эффективности окисления цианид-ионов желательно присутствие в обезвреживаемом растворе соответствующего количества гидроксида натрия.

5. Выделившийся на катодах металлический цинк (кадмий) могут использоваться повторно в виде растворимых цинковых (кадмиевых) анодов в технологической ванне цинкования (кадмирования).

5.6. Исследование возможности применения нерастворимого анодного материала на основе титана и диоксида свинца для обезвреживания растворов, содержащих сильные восстановители

Раствор химического никелирования используется в гальваническом производстве для нанесения покрытия сплавом Ni-P. В состав слабокислых растворов химического никелирования входит NiSO_4 и сильный восстановитель – NaH_2PO_2 . Регулирование значения pH раствора осуществляется введением CH_3COONa или CH_3COOH , которые также обладают комплексообразующими свойствами.

В процессе эксплуатации в растворе химического никелирования снижается $C_{\text{Ni}^{2+}}$ и $C_{\text{H}_2\text{PO}_2^-}$, уменьшается значение pH (5.6.1):



Для восстановления работоспособности раствор корректируют. Длительная работа раствора приводит к накоплению в нем продуктов реакций, которые ухудшают качество получаемых покрытий, поэтому требуется замена раствора.

При химическом никелировании алюминиевых сплавов, содержащих цинк, раствор служит один раз, так как накопление Zn^{2+} в растворе приводит к существенному снижению скорости химического осаждения никеля. Отработанный раствор химического никелирования содержит $C_{\text{Ni}^{2+}} \sim 10$ г/л, комплексообразующие соединения и восстановители – HPO_3^{2-} и H_2PO_2^- , которые необходимо извлечь, чтобы не допустить их попадания в сточные воды.

Реагентным способом раствор утилизируется, однако требуется значительный расход реагентов и образуется большой объем осадка, содержащего соединения Ni(II). Если в составе раствора химического никелирования имеются сильные комплексообразующие соединения, например, лимонная кислота, то реагентным способом обезвредить такой раствор труднее. В случае переработки отработанного раствора химического никелирования на ме-

таллический никель реагентным методом, то потребуются избыток восстановителя и большой расход тепловой энергии.

Раствор химического никелирования, содержащий относительно дорогой лиганд – аминоксусную кислоту, предложено рекуперировать методом электродиализа и ионообменным методом [216], а также используя последовательную обработку отработанного раствора реагентным методом, методом мембранного электролиза и электродиализа [217].

При полном обезвреживании отработанного раствора химического никелирования электрохимическим методом необходимо подобрать электрохимически стойкий нерастворимый анодный материал, способный работать в растворах, содержащих лиганды. В случае применения нерастворимого анодного материала на основе титана и диоксида свинца следует обратить внимание на присутствие в растворе сильного восстановителя – гипофосфит-ионов, которые могут разрушить слой из диоксида свинца, обладающий окислительными свойствами.

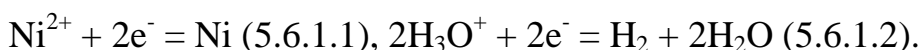
5.6.1. Извлечение катионов никеля из электролита химического никелирования безмембранным электролизом с помощью нерастворимого анодного материала

Электролиз позволяет получить Ni^0 , содержащий примесь Ni-P. Данный способ требует наличия химически стойкого, недорогого нерастворимого анодного материала. Анод PbO_2/Pb нестоек из-за присутствия в растворе CH_3COO^- . Анод из нержавеющей стали разрушается, продукты его коррозии загрязняют раствор. Анод Pt/Ti дорог и имеет ограниченный срок службы в связи с микронной толщиной слоя напыленной Pt и недостаточной стойкостью титана. Для защиты анодного материала от агрессивного действия раствора можно вести процесс в мембранном электролизере, отделив раствор от анода одной или несколькими катионообменными мембранами. При использовании катионообменных мембран нужно учитывать их селек-

тивность к анионам при их миграции и нейтральным частицам при их диффузии (при перерывах в электролизе). Неидеальная селективность катионообменной мембраны при длительном электролизе приведет к накоплению коррозионно-активных анионов в анодном пространстве. Установка мембраны (одной или нескольких) приводит к падению напряжения на каждой мембране, что увеличивает суммарное напряжение на клеммах электролизера и расход электроэнергии. Для снижения расходов на мембраны и электроэнергию нужно вести электролиз без мембран с использованием электрохимически стойкого нерастворимого анода.

Для проведения исследований взят бывший в употреблении уксуснокислый раствор химического никелирования, содержащий, г/л (моль/л): 7,39 (0,125) Ni^{2+} , 19,2 (0,295) H_2PO_2^- , 15,1 (0,188) HPO_3^{2-} , $\text{pH}=2,75$, начальный объем раствора, $V=0,33$ л. Электролиз проводили в ячейке без разделения мембраной или диафрагмой катодного и анодного пространств. Рабочая площадь катода из меди, $S_{\text{кат., Cu}}=34$ cm^2 , сила тока, $I=1,0$ А, напряжение на ячейке, $U_{\text{яч.}}=6,0-6,5$ В. pH раствора корректировали твердым NaHCO_3 . В качестве анода взят анод PbO_2/Ti , с $S_{\text{раб.}}=19,5$ cm^2 . Контроль силы тока и напряжения осуществляли с помощью цифровых мультиметров М-830В. $C_{\text{Ni}^{2+}}$ определяли комплексометрическим методом, $C_{\text{H}_2\text{PO}_2^-}$ и $C_{\text{HPO}_3^{2-}}$ - окислительно-восстановительным титрованием, $C_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$ - кислотнo-щелочным титрованием. Периодически замеряли pH раствора и его объем. При последующих расчетах учитывали объем проб раствора, взятый для анализа.

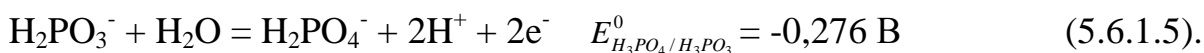
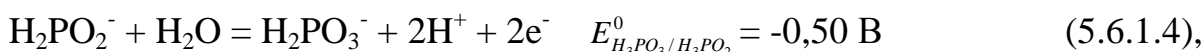
В процессе электролиза на катоде происходит восстановление Ni^{2+} до Ni^0 , а H_3O^+ до H_2 :



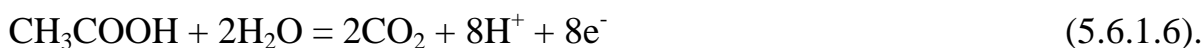
На PbO_2/Ti аноде основная реакция – окисление H_2O :



H_2PO_2^- – сильный восстановитель, поэтому на нерастворимом аноде идет процесс окисления H_2PO_2^- до H_2PO_3^- и, далее, до H_2PO_4^- :



Сравнивая значения E^0 , можно отметить, что на нерастворимом аноде будет сначала протекать реакция (5.6.1.4.), а затем (5.6.1.5). На PbO_2 , как на материале, обладающим высоким перенапряжением выделения O_2 , возможен процесс окисления CH_3COOH :



Реакции (5.6.1.3)-(5.6.1.6) приводят к поступлению в раствор H^+ . В то же время на катоде одновременно протекают процессы восстановления Ni^{2+} (реакция (5.6.1.1)) и H^+ (реакция (5.6.1.2)). Расход доли тока на восстановление Ni^{2+} до Ni^0 приводит к уменьшению $C_{\text{Ni}^{2+}}$ и pH раствора.

При электролизе раствора химического никелирования, $C_{\text{Ni}^{2+}}$ уменьшается (рис. 5.6.1.1), однако, при снижении $C_{\text{Ni}^{2+}}$ до 3 г/л выход по току Ni^0 уменьшается слабо, что связано с невысокой катодной плотностью тока.

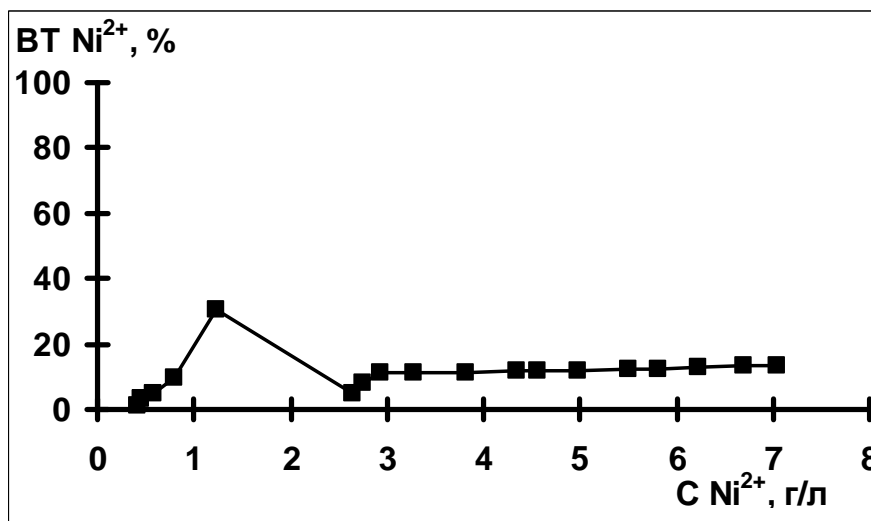


Рис. 5.6.1.1. Зависимость выхода по току никеля от его концентрации. При снижении $C_{\text{Ni}^{2+}}$ в растворе химического никелирования до 2,64 г/л pH электролита было увеличено с помощью NaHCO_3 с 1,75 до 4,60.

Уменьшение $C_{\text{Ni}^{2+}}$ ниже 3 г/л привело к резкому снижению выхода по току никеля из-за низкого значения pH раствора. Анализ раствора показал, что при $C_{\text{Ni}^{2+}}=2,64$ г/л, pH=1,75. Для увеличения катодного выхода по току

Ni^0 и дальнейшего снижения $C_{\text{Ni}^{2+}}$ рН раствора был скорректирован с помощью твердого NaHCO_3 до 4,60 и электролиз был продолжен. При новом значении рН выход по току Ni^0 увеличился, несмотря на имеющуюся к этому моменту небольшую $C_{\text{Ni}^{2+}}$ в растворе. При дальнейшем уменьшении $C_{\text{Ni}^{2+}}$ в растворе ВТ Ni уменьшался, что связано с уменьшением величины предельного диффузионного тока по Ni^{2+} , а не с изменением рН раствора, т.к. как рН раствора после корректировки изменилось слабо и составило 4,35. Повышение рН раствора химического никелирования в ходе электролиза оказалось весьма эффективным для интенсификации извлечения Ni^{2+} из растворов с низкой $C_{\text{Ni}^{2+}}$, т.к. обеспечило снижение $C_{\text{Ni}^{2+}}$ до 0,41 г/л. Состав раствора после электролиза, г/л (моль/л): Ni^{2+} 0,41 (0,00698), H_2PO_2^- 2,6 (0,04), HPO_3^{2-} 20,5 (0,257), H_2PO_4^- 10,6 (0,11). Обнаружение соединений фосфора, со степенью окисления +5, P(+5) (ВТ_{ср.} P(+5)=10,8%, $n=4e^-$), подтверждает возможность окисления H_2PO_2^- и HPO_3^{2-} на аноде PbO_2/Ti до анионов H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} и PO_4^{3-} . За время проведения эксперимента (27 часов) не обнаружено какого-либо разрушения или шламообразования PbO_2/Ti анода. Содержание Ni^{2+} в растворе снижено на 94,5% [215].

Обезвреживание раствора химического никелирования методом мембранного электролиза рассмотрено в авторском патенте [245].

Выводы.

1. Проведенные исследования показали возможность удаления катионов никеля и полного окисления токсичных гипофосфит-ионов в отработанном растворе химического никелирования без использования ионообменных мембран или диафрагм, благодаря высокой устойчивости нового нерастворимого анодного материала.

2. Для повышения эффективности процесса (повышения ВТ никеля, относительной скорости процесса и снижения расхода электроэнергии) рекомендуется проводить периодическую корректировку рН раствора в сторону его увеличения.

5.7. Исследование электрохимической стойкости PbO_2/Ti анода в сернокислом растворе, содержащем коррозионно-активные хлорид-ионы

В гальваническом производстве при промывке деталей в ванне непрочной промывки (ванне улавливания), после электроосаждения никелевых покрытий из сернокисло-хлоридного электролита, образуется промывная вода, содержащая токсичные ионы никеля. Для снижения поступления ионов никеля на очистные сооружения необходимо снизить их концентрацию в ванне улавливания.

При использовании электролиза без мембран особое внимание уделяется выбору электрохимически стойкого нерастворимого анодного материала, который должен длительно работать в сернокислой среде в присутствии хлорид-ионов. Нерастворимые аноды из графита быстро разрушаются, а оксидно-рутениевый титановый анод и диоксидно-марганцевый титановый анод имеют предельное значение анодного потенциала 1,5 и 1,7 В [126], а магнетитовый 1,6 В [218], при превышении которых наблюдается их быстрый выход из строя. Замена части рутения на иридий в оксидно-рутениевом титановом аноде позволяет увеличить время работы с 3 до 25 ч в в 1М растворе H_2SO_4 при анодной плотности тока $10000 A/m^2$ [219]. Нерастворимый анод из титана с рабочим слоем из смеси аморфных оксидов рутения и тантала позволяет вести электролиз раствора хлорида никеля, подкисленного соляной кислотой до $pH=1$, при меньшем напряжении, по сравнению с таким же анодом, имеющим рабочий слой из кристаллического оксида рутения и аморфного оксида тантала [220]. Свинцовые аноды используются в производстве никеля - для извлечения никеля из чистых сернокислых растворов [221]. На срок службы нерастворимого анода из свинца с пленкой из диоксида свинца, при его работе в сернокислых растворах, сильно влияют различные примеси, например, хлорид-ионы, а также протекание коррозионных процессов происходящих на границе свинец-диоксид свинца [57]. Титано-

вый анод с последовательно нанесенными тонкими слоями из диоксида марганца, смеси из оксидов олова и сурьмы и внешним рабочим слоем из диоксида свинца толщиной 34 мкм в результате испытаний в растворе серной кислоты 150 г/л при анодной плотности тока 12500 А/м^2 за 500 ч работы потерял 0,74 мкм толщины слоя диоксида свинца [222]. Нерастворимый анод из титана с гальваническим покрытием из платины толщиной 3 мкм показал хорошую работоспособность в производстве хлора и щелочи диафрагменным методом при $i_a=10-20 \text{ А/дм}^2$ с расходом платины 0,2-0,5 г/т хлора [223]. При электролизе морской воды с платиновым анодом анодный выход по току растворения платины за 1400 ч работы составил $2,0-2,7 \times 10^{-4} \%$ при $i_a=5-50 \text{ А/дм}^2$ [224]. Нерастворимый анод из платиновой проволоки использовался при извлечении ионов никеля мембранным электролизом на объемно-пористый графитовый катод из сточной воды, содержащей сульфат-ионы, хлорид-ионы и 0,1 г/л ионов никеля [225]. Промышленно выпускаемые платинированные аноды пригодны для работы во многих растворах, но также имеют некоторые ограничения, в первую очередь, по величине анодной плотности тока: Pt/Ti до 75 А/дм^2 , Pt/Nb до 100 А/дм^2 [226].

Согласно вышеприведенной информации аноды на основе оксида рутения будут иметь малый срок службы при их использовании в сернокислом растворе; в этом случае лучше использовать аноды с рабочим слоем из диоксида свинца, толщина которого должна быть достаточна для длительной работы в сернокислом растворе, содержащем малую концентрацию хлорид-ионов. Платинированные аноды не имеют явных ограничений к применению, однако, при их использовании следует учитывать толщину платинового покрытия и, соответственно, стоимость анода.

В следующем разделе приведены результаты сравнения электрохимической стойкости в условиях длительной промышленной эксплуатации: нерастворимого анода PbO_2/Ti и нерастворимого анода Pt/Nb и Pt/Ti в процессе очистки производственной промывной воды от ионов никеля.

5.7.1. Извлечение катионов никеля из промывной воды ванны улавливания после ванны сернокислого никелирования безмембранным электролизом с помощью нового нерастворимого анодного материала

В качестве объекта исследований использовали промывную воду в производственной ванне улавливания для ванны сернокислого никелирования (номинальный объем 170 л). Номинальный состав технологической ванны сернокислого никелирования, г/л: $\text{NiSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ 140-200, $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ 30-50, H_3BO_3 25-30, NaCl 5-10, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$ 50-70.

Исследование электрохимической стойкости электрода из титана с рабочим слоем из диоксида свинца осуществляли с помощью электролиза промывной воды ванны улавливания для ванны никелирования без разделения катодного и анодного пространств; нерастворимого анода из платинированного ниобия и титана - мембранным электролизом промывной воды ванны улавливания для ванны никелирования, в котором для отделения нерастворимого анода от промывной воды использовали катионообменную мембрану марки МК-40.

Катод в ванне улавливания для ванны сернокислого никелирования - пластина из нержавеющей стали с рабочей площадью поверхности 18 дм^2 .

В качестве нерастворимого анода в ванне улавливания для ванны сернокислого никелирования были исследованы: 1) платинированный (толщина платинового покрытия $h_{\text{Pt}}=2,5 \text{ мкм}$) титан с рабочей площадью поверхности равной $2,0 \text{ дм}^2$, 2) платинированный ($h_{\text{Pt}}=2,5 \text{ мкм}$) ниобий с рабочей площадью поверхности равной $2,0 \text{ дм}^2$ и 3) титан с рабочим слоем из диоксида свинца, армированного химически стойким материалом, который был изготовлен по технологии [203] и имеет рабочую площадь поверхности из диоксида свинца равную $2,1 \text{ дм}^2$.

В качестве источника питания использовали источник регулируемого постоянного тока, рассчитанный на ток до 30 А и напряжение до 30 В фирмы QJE марки PS3030. Электролиз вели по 8 ч в течение каждого рабочего дня

работы гальванического предприятия. Показания силы тока, напряжения и времени записывались и учитывались в дальнейших расчетах.

Снижение поступления ионов никеля в сточную воду рассчитывали по формуле:

$$K = \frac{C_1}{C_2} \quad (5.7.1.1),$$

где K – коэфф. снижения поступления ионов никеля в сточную воду, разы, C_1 – номинальная концентрация ионов никеля в технологической ванне, г/л, C_2 – концентрация ионов никеля в ванне улавливания, г/л.

5.7.1.1. Исследование электрохимической стойкости нерастворимого анода из платинированного титана и ниобия в процессе их работы в растворе ванны улавливания для ванны сернокислого никелирования

Исследование электрохимической стойкости нерастворимого анода из платинированного титана и ниобия осуществляли с помощью мембранного электролиза, где католит - промывная вода ванны улавливания, $V=142$ л, для ванны никелирования состава, в г/л: 13,2-11,1 Ni^{2+} , 0,07-0,15 $H^+_{св.}$, 0,8-1,0 Cl^- , а в анолит первоначально был залит раствор серной кислоты, $V=21$ л, с концентрацией 24 г/л. Результаты исследований приведены на рис. 5.7.1.1.1.

При электролизе на нерастворимом аноде в кислой среде идет процесс окисления молекул воды по реакции:



Катионообменная мембрана МК-40 препятствует миграции хлорид-ионов из католита в анолит, однако, из-за ее не 100% селективности по хлорид-ионам, последним удастся мигрировать в анолит, и их концентрация повышается до 0,23-0,4 г/л. По мере накопления хлорид-ионов в анолите они окисляются на аноде по реакции:



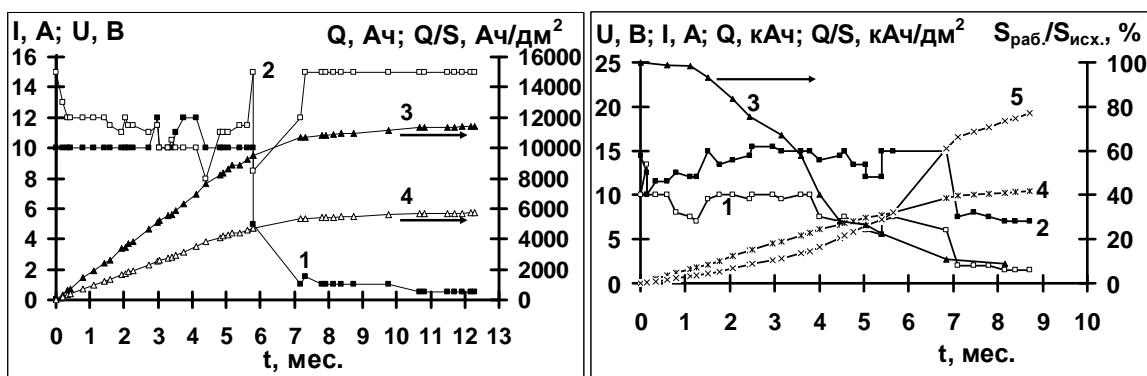


Рис. 5.7.1.1.1. Зависимости от времени эксплуатации: силы тока (1), напряжения на электролизере (2) для анода из Pt/Ti (слева) и Pt/Nb (справа), суммарного количества пропущенного электричества (3) и удельного количества пропущенного электричества на единицу исходной площади поверхности платинового покрытия (4) для анода из Pt/Ti (слева), а также отношения текущей поверхности платины к исходной (3), суммарного количества пропущенного электричества (4) и удельного количества пропущенного электричества на единицу текущей площади поверхности платинового покрытия (5) для анода из Pt/Nb (справа).

Как показали результаты производственных испытаний, присутствие даже в такой малой концентрации хлорид-ионов в анолите приводит к постепенному растворению платинового покрытия с образованием комплексного соединения платины по реакции:



Через 6 месяцев эксплуатации нерастворимый анод из платинированного титана стал резко терять работоспособность, а еще через месяц полностью вышел из строя. Суммарное количество электричества, которое смог выдержать анод за 2000 ч электролиза составило 11,4 кАч (5,7 кАч/дм² в пересчете на исходную площадь поверхности платины), см. рис. 5.7.1.1.1 (слева). Средний выход по току процесса растворения платины равен 0,0052 % ($n=4\text{e}^-$) [227]. После выхода из строя нерастворимого анода из платинированного титана он был заменен на платинированный ниобий, как электрод с

химически более стойкой подложкой, и электролиз был продолжен в тех же растворах. Для анода из платинированного ниобия были получены схожие результаты, см. рис. 5.7.1.1.1 (справа): после 7 мес. эксплуатации анод теряет более 85% рабочей поверхности платины, суммарное количество электричества, которое смог выдержать анод за 1500 ч электролиза составило 10,4 кАч. Средний выход по току процесса растворения платины равен 0,0056 % ($n=4e^-$) [227]. Более быстрый выход из строя анода из платинированного ниобия, по сравнению с платинированным титаном, связан с его эксплуатацией в сернокислом анолите, уже сразу содержащим хлорид-ионы, которые мигрировали туда ранее - во время исследования электрохимической стойкости нерастворимого анода из платинированного титана. Более высокое значение суммарного удельного количества электричества равно 19,2 кАч/дм² обусловлено расчетом удельного количества электричества на текущие значения оставшейся рабочей площади поверхности платины. Повышенный выход по току процесса растворения платины по сравнению с литературными данными [224] и, соответственно, более быстрый износ и выход из строя испытуемых анодов обусловлен более жесткими условиями эксплуатации - электролизом в более кислых растворах, а также меньшей толщиной платинового покрытия.

Вывод.

1. Согласно результатам проведенных исследований нерастворимый анод из платинированного титана или ниобия не рекомендуется использовать в промышленности для очистки электролизом производственной промывной воды ванны улавливания для ванны сернокислого никелирования из-за весьма ограниченного ресурса их работы.

2. В результате промышленных испытаний было определено, что срок службы нерастворимого анода из платинированного титана или ниобия не более 1500-2000 ч.

5.7.1.2. Удаление ионов никеля из ванны улавливания для ванны сернокислого никелирования безмембранным электролизом с использованием нерастворимого анода из титана с рабочим слоем из армированного диоксида свинца

После получения экспериментальных данных, показывающих непригодность применения нерастворимого анода из платинированного титана или ниобия в процессе очистки промывной воды ванны улавливания для ванны никелирования мембранным электролизом с использованием мембраны МК-40, см. разд. 5.7.1.1, было решено использовать в качестве нерастворимого анода титан с рабочим слоем из диоксида свинца, изготовленный согласно [203] и проводить электролиз без использования мембран.

При промышленной эксплуатации нерастворимого анода из титана с рабочим слоем из диоксида свинца, заданные электрические режимы электролиза - сила тока и напряжение, после кратковременной настройки, в течение длительного времени электролиза не выходили за выбранный диапазон значений, а зависимость суммарного количества электричества от времени имели линейный характер, что подтверждает электрическую стабильность работы нерастворимого анода PbO_2-Ti , рис. 5.7.1.2.1 (слева). Поскольку исследование электрохимической стойкости нерастворимого анода из титана с рабочим слоем из диоксида свинца вели безмембранным электролизом, то нерастворимый анод не был защищен катионообменной мембраной от агрессивного действия хлорид-ионов. Несмотря на это, результаты анализа раствора в ванне улавливания показали низкую концентрацию ионов свинца $<1,5$ мг/л и титана $<0,5$ мг/л, что подтверждает высокую электрохимическую стойкость нерастворимого анода из титана с рабочим слоем из диоксида свинца при его длительной работе при анодной плотности тока 12 А/дм² в кислом растворе с $pH=1,25-2,75$ в присутствии $0,08-0,26$ г/л хлорид-ионов, см. рис. 5.7.1.2.1. (справа).

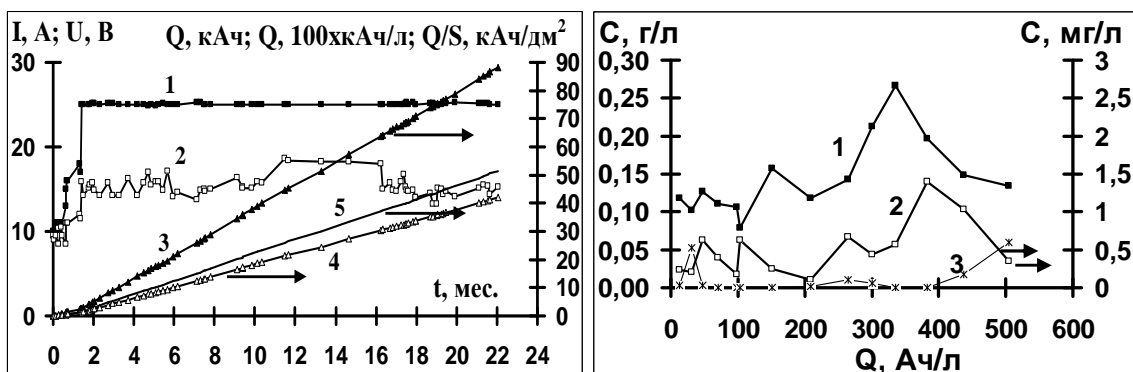


Рис. 5.7.1.2.1. Исследование электрохимической стойкости нерастворимого анода PbO_2-Ti при очистке электролизом промывной воды ванны улавливания от ионов никеля. Зависимость от времени: силы тока (1), напряжения (2), суммарного количества пропущенного электричества (3), суммарного количества пропущенного электричества на единицу рабочей площади поверхности из диоксида свинца (4), суммарного количества пропущенного электричества на литр раствора (5) (слева). Зависимость концентрации ионов: хлорид-ионов (1), свинца (2) и титана (2) от суммарного удельного количества пропущенного электричества (справа).

В результате почти двухлетних испытаний не было обнаружено каких-либо повреждений рабочего покрытия из диоксида свинца или основы из титана, приводящих к невозможности дальнейшего проведения электролиза. Нерастворимый анод из титана с рабочим слоем из диоксида свинца выдержал пропускание 88,1 кАч ($41,9 \text{ кАч/дм}^2$ рабочей поверхности) в течении 3600 часов электролиза (22 мес. непрерывного контакта с ванной улавливания для ванны никелирования, содержащей хлорид-ионы), и его рекомендуется использовать для очистки производственной промывной воды ванны улавливания от ионов никеля электролизом [227]. По сравнению с платинированными электродами, нерастворимый анод из титана с рабочим слоем из диоксида свинца эксплуатировался более интенсивно: время работы больше в 1,8-2,4 раза, анодная плотность тока больше в 2 раза, количество пропущенного электричества больше в 8,0-8,4 раза, удельное количество пропу-

щенного электричества на единицу рабочей площади поверхности больше в 2,2-7,3 раза, время непрерывного контакта с обрабатываемым раствором больше в 3 раза. Несмотря на более интенсивную эксплуатацию, нерастворимый анод из титана с рабочим слоем из диоксида свинца не получил каких-либо заметных повреждений и эксплуатируется дальше [248].

Суммарная реакция электролиза с нерастворимым анодом промывной воды ванны улавливания для ванны сернокислого никелирования представляет собой сумму двух реакций:



Протекание реакции (2.3.1) приводит к образованию серной кислоты, и, соответственно, к понижению рН раствора; рН раствора рекомендуется корректировать в сторону повышения для увеличения эффективности удаления ионов никеля из промывной воды.

Экспериментальные данные по удалению ионов никеля из промывной воды ванны улавливания для ванны сернокислого никелирования электролизом при катодной плотности тока $1,4 \text{ А/дм}^2$ с нерастворимым анодом приведены на рис. 5.7.1.2.2.

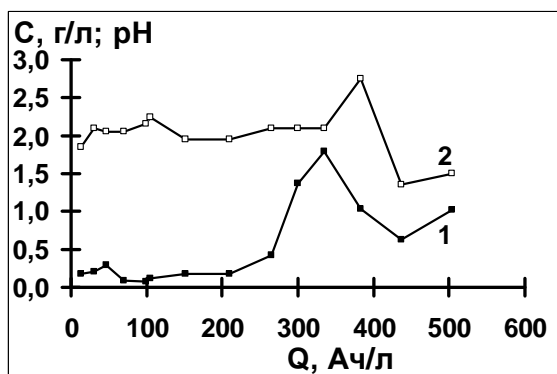


Рис. 5.7.1.2.2. Зависимость концентрации ионов никеля (1) и рН раствора в ванне улавливания (2) от суммарного удельного количества пропущенного электричества.

В процессе электролиза при пропускании удельного количества электричества на литр раствора в ванне улавливания, Q, на интервале 0-209 Ач/л,

концентрации ионов никеля была в пределах 0,07-0,3 г/л при поддержании рН в пределах 1,85-2,25, см. рис. 5.7.1.2.2. На этом участке электролиза скорость поступления ионов никеля в ванну улавливания при промывке деталей не превышала возможности электролизера по их удалению при имеющихся условиях. Однако, в дальнейшем, при увеличении скорости поступления ионов никеля в раствор в ванне улавливания, концентрация ионов никеля в промывной воде начала увеличиваться и достигла 1,8 г/л (участок электролиза на интервале $Q=209-335$ Ач/л). Для уменьшения концентрации ионов никеля в ванне улавливания рН раствора было скорректировано до 2,75. Данное действие обеспечило уменьшение концентрации ионов никеля с 1,8 до 0,63 г/л на протяжении последующих 101 Ач/л электролиза (до $Q=436$ Ач/л). Уменьшение значения рН с 2,75 до 1,35 связано с протеканием реакции (5.7.1.2.1). Повторный рост концентрации ионов никеля (при $Q>436$ Ач/л) с 0,63 до 1,0 г/л связан с недостаточной корректировкой слишком низкого значения рН промывной воды (с 1,35 до 1,5). Таким образом, для уменьшения концентрации ионов никеля в промывной воде желательно корректировать рН промывной воды в сторону увеличения. Используя данные рис. 5.7.1.2.2, кр. 1 и рис. 5.7.1.2.1 (слева), кр. 2, был определен максимальный выход по току никеля равный 1,46% и минимальный расход электроэнергии 1,06 кВтч на 1 г металлического никеля. Выделившийся на катоде металлический никель используется для корректировки производственной ванны никелирования по ионам никеля. Несмотря на повышенный расход электроэнергии, очистка промывной воды в ванне улавливания электролизом позволяет снизить поступление ионов никеля в сточные воды в 40-60 раз, что существенно снижает нагрузку на очистные сооружения предприятия. Максимальный выход по току токсичного газообразного хлора, выделяющегося на нерастворимом аноде согласно реакции (5.7.1.1.2), рассчитан по данным рис. 5.7.1.2.1 (справа), кр. 1, и равен 0,11%; это значение необходимо учитывать для расчета соответствующего вытяжного устройства.

Выводы

1. Платинированные аноды не могут быть использованы в качестве нерастворимых анодов в процессе очистки промывной воды ванны улавливания от ионов никеля в присутствии хлорид-ионов, так как ресурс работы платинированных электродов крайне недостаточен для длительной производственной эксплуатации: суммарное удельное количество электричества 5,7-19,2 кАч на 1 дм² рабочей поверхности из платины, срок службы до полного выхода их из строя: 1500-2000 ч электролиза.

2. Нерастворимый анод из титана с рабочим слоем из диоксида свинца обладает высокой электрохимической стойкостью в сернокислых растворах, содержащих небольшую концентрацию хлорид-ионов, и не разрушается при пропускании 88,1 кАч (41,9 кАч на 1 дм² рабочей поверхности) в течении 3600 часов электролиза (22 мес. непрерывного контакта с ванной улавливания, содержащей хлорид-ионы) и рекомендуется для очистки электролизом производственной промывной воды ванны улавливания, содержащей ионы никеля и хлорид-ионы в промышленных условиях.

3. Несмотря на повышенный расход электроэнергии, равный 1,06 кВтч на 1 г никеля, обеспечено снижение поступление ионов никеля в сточные воды предприятия в 40-60 раз.

5.8. Извлечение катионов тяжелых металлов методом мембранного электролиза из азотнокислого раствора, предназначенного для травления меди, осветления алюминиевых сплавов и удаления покрытия Sn-Bi с алюминиевых сплавов и способ определения электрохимической стойкости Ti как основы анода PbO₂/Ti в данном растворе в производственных условиях

При мембранном электролизе раствора травления меди и осветления алюминиевых сплавов в азотной кислоте была проверена в производственных условиях электрохимическая стойкость Ti как основы анода PbO₂/Ti в

данном растворе. С этой целью параллельно к аноду PbO_2/Ti была электрически подключена пластина из Ti ($h=1,38$ мм). Проверка электрохимической устойчивости Ti показала, что при напряжении на мембранном электролизере, $U, В$, ток, проходящий по титановой пластине, $I_{ан. Ti}$, равен:

$$1) U=6В, i_{ан. PbO_2/Ti}=10А/дм^2 \rightarrow I_{ан. Ti}=0,5ма, \text{ тогда } i_{ан. Ti}=0,00031А/дм^2,$$

$$2) U=9В, i_{ан. PbO_2/Ti}=20А/дм^2 \rightarrow I_{ан. Ti}=10ма, \text{ тогда } i_{ан. Ti}=0,00625А/дм^2.$$

В обоих случаях величина $I_{ан. Ti}$ и $i_{ан. Ti}$ незначительна и уменьшается со временем, поскольку Ti покрывается оксидной пленкой. Необходимо отметить, что $i_{ан. PbO_2/Ti}$ больше $i_{ан. Ti}$ в 3200 раз. U (Ti -раствор травления меди) мало: 4-6В, что недостаточно для пробоя пленки TiO_2 (обычно это несколько десятков вольт).

В процессе проведения эксперимента также были получены данные о переносе ионов тяжелых металлов из обрабатываемого раствора HNO_3 320 г/л, 125 л (анолит), через катионообменную перфторированную мембрану в раствор H_2SO_4 220 г/л, 3,2 л (католит) за 2,5 месяца наблюдений при частой эксплуатации ванны, таблица 5.8.1.

Таблица 5.8.1. Исследование процесса извлечения ионов тяжелых металлов из азотнокислого раствора, предназначенного для травления меди, осветления алюминиевых сплавов и удаления покрытия Sn-Bi с алюминиевых сплавов в производственных условиях.

Элемент	Католит, г/л		Анолит, г/л	
	до	после	до	после
Cu	0,14	0,069	7,9	6,71
Al	1,71	3,36	1,21	1,91
Zn	23,7	27	1,49	1,83
Pb	0,0025	0,004	0,166	0,21
Ti	0,0077	0,012	0,0034	0,004

Ионы меди, алюминия и цинка мигрируют в католит, где в сильно кислой сернокислой среде разряжаются до металла только ионы меди, см. табл. 5.8.1. Концентрация соединений титана в анолите весьма мала - единицы мг/л, что подтверждает как высокую электрохимическую стойкость титана в данном растворе, так и целостность покрытия из PbO_2 , которое затрудняет доступ раствора к титановой основе. Концентрация ионов свинца равна 0,21 г/л. Присутствие ионов свинца в анолите объясняется химическим взаимодействием ионов $Mn(II)$ с PbO_2 в азотнокислой среде при перерывах электролиза. Марганец входит в состав специальных алюминиевых сплавов для нужд оборонной техники и поступает в азотнокислый раствор при травлении этих алюминиевых сплавов. Перед использованием нерастворимого анода PbO_2/Ti в таких растворах элементы типа Mn должны быть удалены или необходимо использовать специальные электротехнические устройства, поддерживающие электролиз в нерабочее время (аккумуляторы с диодными или релейными электрическими цепями).

Выводы.

1. По результатам производственных испытаний скорость коррозии титановой основы нерастворимого анода PbO_2/Ti в азотнокислом растворе, в случае его доступа к титановой основе, крайне мала. Скорость коррозии уменьшается со временем из-за увеличения толщины пассивной пленки на титане.
2. Скорость миграции ионов тяжелых металлов из анолита в католит весьма мала, т.к. большую конкуренцию им составляют более подвижные катионы водорода, которые находятся в существенно большей концентрации.
3. Перед использованием нерастворимого анода PbO_2/Ti в азотнокислых средах необходимо проверить их на наличие элементов, таких как Mn . Эти элементы должны быть удалены или необходимо использовать специальные электротехнические устройства (аккумуляторы), поддерживающие электролиз в нерабочее время.

Глава 6. ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРАКТИЧЕСКОГО (ПРИКЛАДНОГО) МЕМБРАННОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА

6.1. Основные положения и приемы по проведению процессов регенерации, рекуперации и утилизации растворов и электролитов гальванического производства методом мембранного электролиза

Анализ и обобщение экспериментальных данных, изложенных в главах 3-5, позволяет предложить основные приемы и методы по проведению процессов регенерации, рекуперации и утилизации растворов и электролитов в гальваническом производстве мембранным электролизом [228].

Анализ и систематизация способов проведения электрохимических мембранных процессов для обработки методом мембранного электролиза растворов и электролитов, применяемых в гальваническом производстве, позволяет оценить возможности мембранного электролиза при постепенном ступенчатом усложнении простейшей электрохимической системы (цепи), состоящей из двух электродов и расположенного между ними одного электролита [229].

На основе анализа и систематизации способов проведения электрохимических мембранных процессов, используя различные сочетания электродов и мембран, можно гарантированно регенерировать практически любые типы промышленных растворов и электролитов.

Процесс мембранного электролиза основан на миграции ионов (катионов или анионов) через ионообменные (катионо- или анионообменные) мембраны, локализации извлеченных ионов в катодном или анодном пространстве и электрохимических реакциях, протекающих на катоде и аноде. Для успешного проведения процесса мембранного электролиза необходимо учитывать следующие некоторые его особенности.

1. Непосредственный контакт катода с обрабатываемым раствором приводит к возможности протекания реакции восстановления имеющихся компонентов с образованием растворимых, нерастворимых и газообразных (водород) продуктов реакций.

Непосредственный контакт катода, например, с раствором травления меди (см. рис. 6.1.1) приводит к восстановлению имеющегося окислителя – персульфат-анионов, восстановлению катионов меди и катионов водорода.

При отсутствии мембран обрабатываемый раствор одновременно контактирует с анодом, что приводит к возможности протекания реакций окисления компонентов обрабатываемого раствора, подробнее см. п 4.

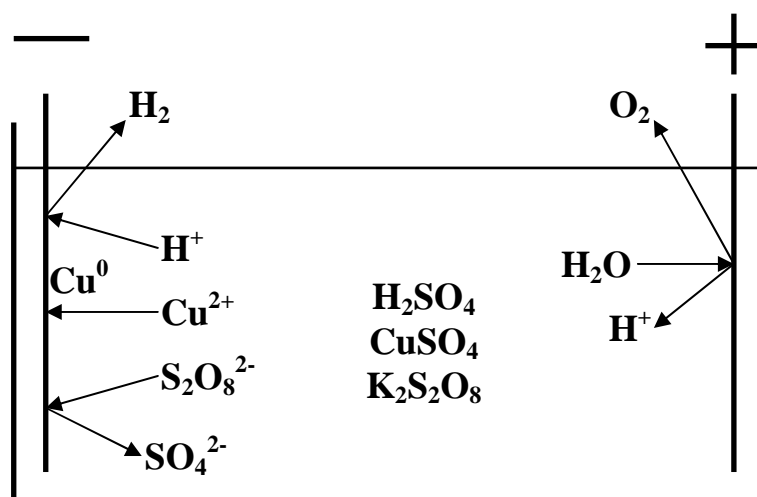


Рис. 6.1.1. Восстановление окислителя, катионов меди и катионов водорода на катоде.

Изменение pH обрабатываемого раствора при безмембранном электролизе зависит от баланса скорости расхода катионов водорода (или молекул воды) на катоде и их синтезе (приходе) на аноде.

Для предотвращения агрессивного воздействия на катод и катодный осадок обрабатываемого раствора (несмотря на катодную поляризацию), а также нежелательного восстановления каких-либо компонентов обрабатываемого раствора, катод отделяется ионообменной мембраной, подробнее, см. п.2.

2. Отделение катода от обрабатываемого раствора катионообменной мембраной приводит к миграции в католит катионов металлов (рис. 6.1.2). Если оба раствора кислые, то значительная часть тока через мембрану будет переноситься катионами водорода. Миграция в католит катионов металлов, не способных к разряду на катоде до металла ни при каких условиях, приводит к постепенному повышению значения pH католита. Миграция из анолита в католит катионов металлов приводит к уменьшению pH анолита. Отделение катода с помощью катионообменной мембраны предотвращает доступ к катоду анионной составляющей обрабатываемого раствора. Потеря анионной составляющей католита обуславливается селективностью мембраны и приводит к медленному росту pH католита.

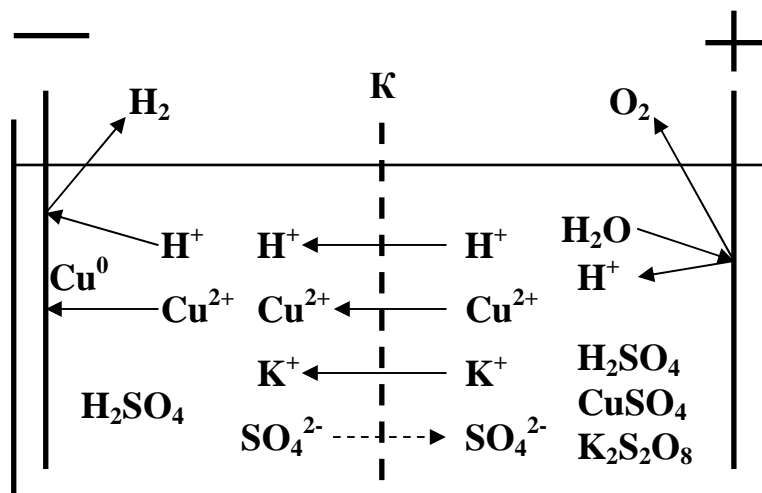


Рис. 6.1.2. Отделение катода от обрабатываемого раствора с помощью катионообменной мембраны предотвращает нежелательное восстановление окислителя – персульфат-анионов и одновременно способствует миграции в католит катионов, в том числе катионов меди.

Сохранение контакта обрабатываемого раствора с анодом приводит к возможности протекания реакций окисления компонентов обрабатываемого раствора, подробнее см. п 4.

3. Отделение катода от обрабатываемого раствора анионообменной мембраной приводит к переносу части тока через мембрану анионами, мигрирующими из католита в анолит (рис. 6.1.3). Если оба раствора кислые, то заметная доля тока через мембрану будет переноситься катионами водорода. Миграция в католит катионов металлов, не способных ни при каких условиях разрядиться на катоде до металла, равно как и удаление из католита за счет миграции каких-либо других анионов, кроме гидроксид анионов, приводит к росту рН католита. Миграция из католита в анолит анионов приводит к уменьшению рН анолита. Миграция в католит катионов металлов определяется селективностью анионообменной мембраны.

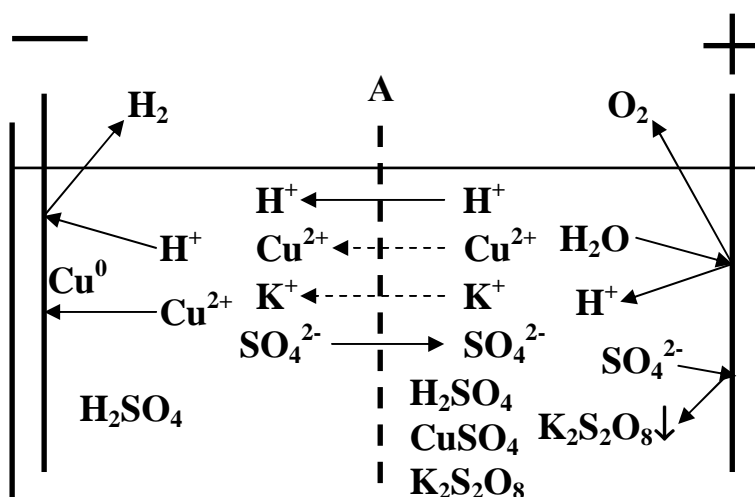


Рис. 6.1.3. Отделение катода от обрабатываемого раствора анионообменной мембраной затрудняет миграцию в католит катионов из обрабатываемого раствора, но способствует поступлению анионов в обрабатываемый раствор из католита.

Сохранение контакта обрабатываемого раствора с анодом приводит к возможности протекания реакций окисления компонентов обрабатываемого раствора, подробнее см. п 4.

4. Непосредственный контакт анода с обрабатываемым раствором приводит к возможности протекания реакций окисления имеющихся компонен-

тов, с образованием растворимых, нерастворимых и газообразных (кислород, азот, хлор) продуктов реакций, см. рис. 6.1.4.

Изменение pH обрабатываемого раствора при безмембранном электролизе зависит от баланса скорости расхода катионов водорода (или молекул воды) на катоде и их синтезе (приходе) на аноде.

При отсутствии мембран обрабатываемый раствор одновременно контактирует с катодом, что приводит к возможности протекания реакций восстановления компонентов обрабатываемого раствора, подробнее см. п 1.

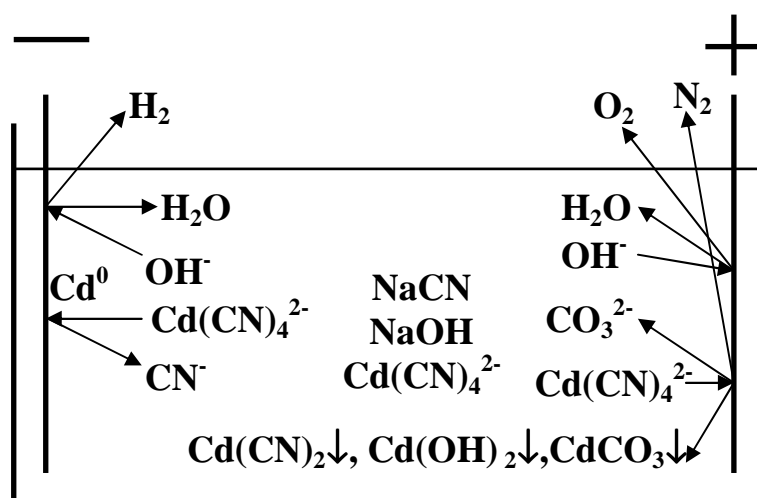


Рис. 6.1.4. Непосредственный контакт обрабатываемого раствора с нерастворимым анодом приводит к окислению компонентов обрабатываемого раствора.

Для предотвращения нежелательного окисления каких-либо компонентов обрабатываемого раствора анод отделяется ионообменной (катионообменной) мембраной, см. далее п. 5.

5. Отделение нерастворимого анода от обрабатываемого раствора катионообменной мембраной приводит к затруднению миграции в анолит анионов обрабатываемого раствора, рис. 6.1.5. Их поступление будет ограничиваться селективностью выбранной катионообменной мембраны. Если

оба раствора кислые, то подавляющая часть тока через катионообменную мембрану будет переноситься катионами водорода. Миграция из анолита в католит катионов, не способных к разряду на катоде ни при каких условиях, приводит к повышению pH католита. Миграция в анолит анионов, не способных к разряду на аноде ни при каких условиях, приводит к постепенному уменьшению значения pH анолита.

Сохранение контакта обрабатываемого раствора с катодом приводит к возможности протекания реакций восстановления компонентов обрабатываемого раствора, подробнее см. п 1.

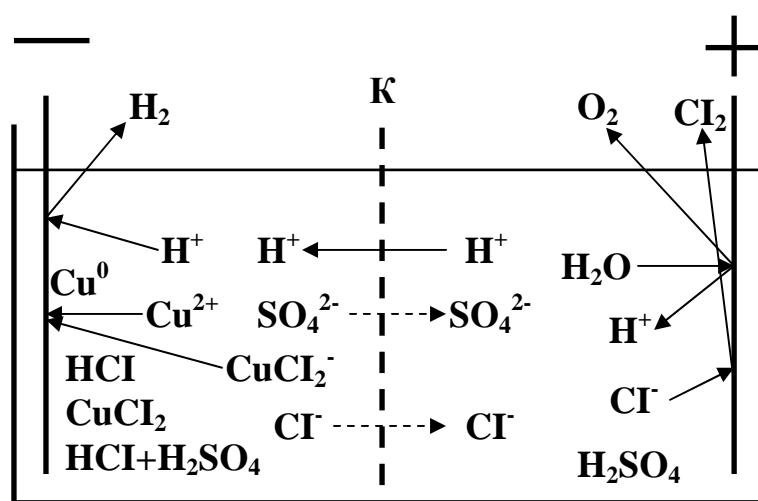


Рис. 6.1.5. Отделение нерастворимого анода от обрабатываемого раствора катионообменной мембраной приводит к затруднению миграции в анолит анионов обрабатываемого раствора, в то же время катионообменная мембрана не препятствует миграции в католит катионов из анолита.

6. Отделение нерастворимого анода от обрабатываемого раствора анионообменной мембраной приводит к переносу части тока через мембрану анионами, рис. 6.1.6. В случае кислых растворов большая часть тока будет переноситься катионами водорода. Миграция из католита в анолит анионов приводит к росту pH католита. Миграция в анолит анионов, неспособных ни при каких условиях разряжаться на аноде, приводит к уменьшению pH анолита, т.е. к накоплению кислоты в анолите. Миграция в католит катионов,

неспособных ни при каких условиях разряжаться на катоде, приводит к повышению pH католита. Миграция в анолит анионов определяется селективностью анионообменной мембраны, а также концентрацией кислоты (катионов водорода) в анолите.

Сохранение контакта обрабатываемого раствора с катодом приводит к возможности протекания реакций восстановления компонентов обрабатываемого раствора, подробнее см. п 1.

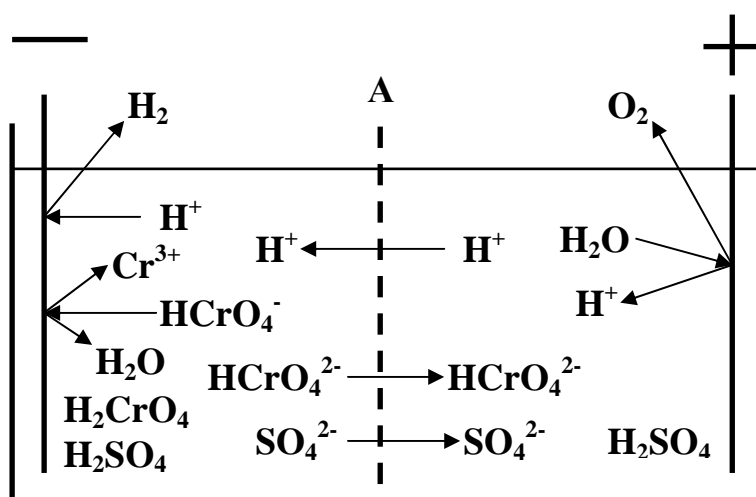


Рис. 6.1.6. Отделение нерастворимого анода от обрабатываемого раствора анионообменной мембраной приводит к переносу части тока через мембрану анионами, мигрирующими из католита в анолит.

7. Катод и/или анод отделяются от обрабатываемого раствора ионообменной мембраной, в случае, если компоненты раствора агрессивны по отношению к электродному материалу и/или к выделившемуся на нем осадку, или если необходимо предотвратить нежелательное восстановление и/или окисление некоторых компонентов раствора.

Одновременное отделение катода и анода от обрабатываемого раствора ионообменными мембранами (часто катионообменной и анионообменной, соответственно) используется для одновременного извлечения катионов и анионов из раствора. При таком расположении мембран в католите и/или в анолите концентрируются компоненты обрабатываемого раствора.

Часто такой способ используется для очистки промывной воды в ванне улавливания, например, от соединений шестивалентного хрома, рис. 6.1.7.

Отделение катода и анода ионообменной мембраной от обрабатываемого раствора может быть “противоположным”: катод отделяется анионообменной, а анод - катионообменной мембраной, соответственно. В этом случае при электролизе обрабатываемый раствор пополняется катионами и анионами.

Для одновременного отделения катода и анода от обрабатываемого раствора также можно использовать только катионообменные или только анионообменные мембраны.

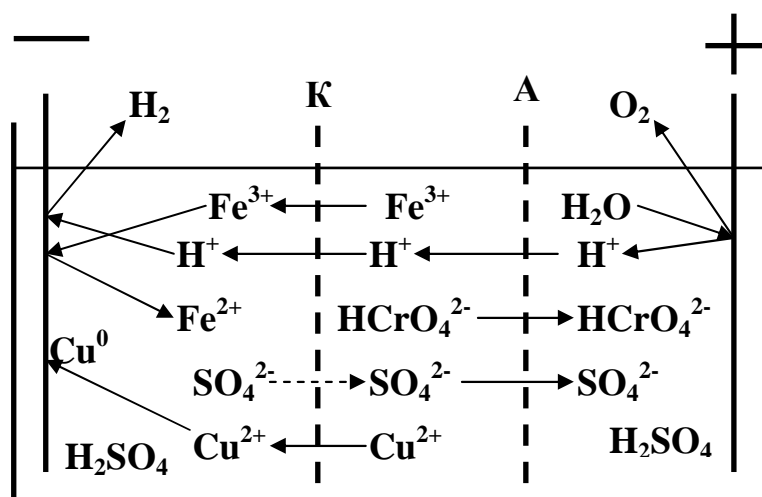


Рис. 6.1.7. Одновременное отделение обрабатываемого раствора от катода с помощью катионообменной мембраны и от анода с помощью анионообменной мембраны используется для извлечения катионов и анионов из раствора, например, для очистки промывной воды в ванне улавливания от соединений шестивалентного хрома

8. Отделение катода и/или анода от обрабатываемого раствора не одной, а двумя ионообменными мембранами позволяет мембранному электролизеру в большей степени приобрести функции электродиализатора, рис. 6.1.8, т.е. избирательного концентрирования в образовавшихся дополнительных камерах тех веществ или компонентов, которые имеются в обрабаты-

ваемом растворе в небольшой концентрации и контакт которых с катодом и/или с анодом исключается в связи с разрушением концентрируемого вещества и/или электродного материала.

Отделяя обрабатываемый раствор от катода с помощью двух анионообменных мембран, и от анода с помощью двух катионообменных мембран, можно добиться существенного замедления доступа определенных катионов к катоду и анионов к аноду, причем в этом случае требуется непрерывная или периодическая замена вспомогательного раствора в образовавшейся дополнительной (между двумя одинаковыми ионообменными мембранами) камере. Часто используется упрощенный вариант – отделение нерастворимого анода от обрабатываемого раствора с помощью двух катионообменных мембран, при этом контакт обрабатываемого раствора с катодом сохраняется. В описываемой системе возможно и другое расположение четырех мембран, соответственно, и возможности для обработки раствора будут другие.

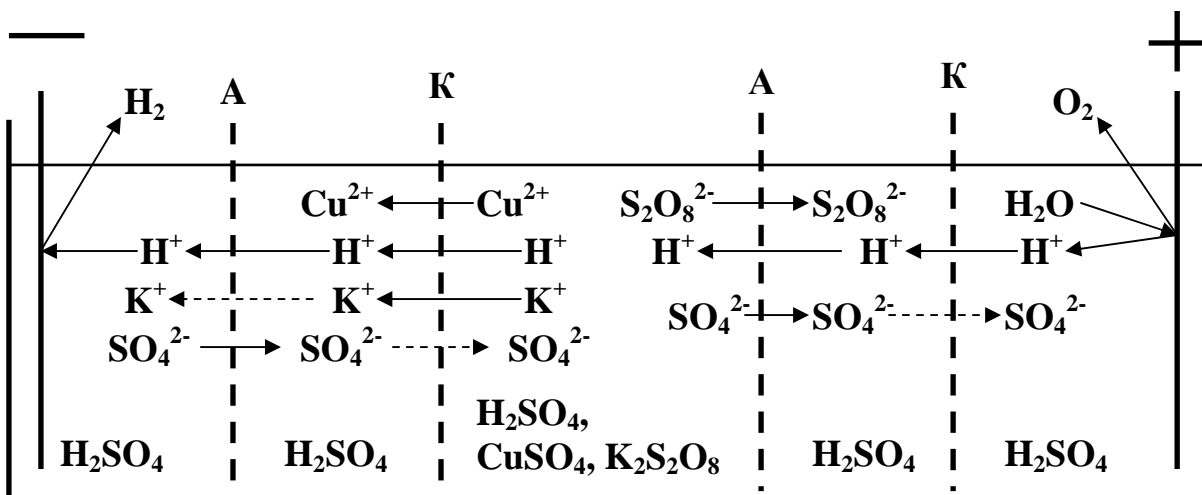


Рис. 6.1.8. Отделение катода и анода от обрабатываемого раствора не одной, а двумя ионообменными мембранами (всего четыре мембраны) позволяет мембранному электролизеру в большей степени приобрести функции электродиализатора. Упрощенный вариант данной системы – отделение нерастворимого анода от обрабатываемого раствора с помощью двух катионообменных мембран, при котором контакт обрабатываемого раствора с катодом

дом сохраняется, часто используется для существенного замедления доступа определенных анионов, например, хлорид-анионов, к нерастворимому аноду.

9. Одновременное использование нескольких ионообменных мембран, нескольких катодов и/или анодов с независимым или/и регулируемым подключением к одному или нескольким источникам питания для одного мембранного электролизера позволяет провести обработку растворов, когда условия протекания и скорости целевой катодной и анодной реакций могут привести к нежелательным побочным реакциям. Такая ситуация может возникнуть при обезвреживании промывной воды в ванне улавливания, предназначенной для промывки деталей после операции кадмирования в цианистом электролите. Если скорость окисления цианид-ионов будет существенно превышать скорость выделения металлического кадмия на катоде, то возможно образование осадка нерастворимой средней соли – цианистого кадмия. В этом случае на дне ванны будет скапливаться ядовитый осадок цианистого кадмия. При небольшом перемешивании содержимого ванны улавливания, возникающего, например, при промывке очередной порции деталей, осадок со дна переходит в объем раствора в виде взвеси. Далее, на поверхности промываемых деталей он переносится в проточную ванну промывки, что недопустимо. Поэтому необходимо строгое регулирование скорости окисления цианид-ионов и восстановления растворимых цианистых соединений кадмия до металлического кадмия. Для осуществления этого процесса предложена двухкамерная четырехэлектродная ячейка с катионообменной мембраной со специальной электрической схемой управления (см. ПРИЛОЖЕНИЕ 1, дополнительные материалы к главе 5, раздел 5.5.2., рис. 5.5.2.1.1).

Мембранный электролизер с несколькими ионообменными мембранами, несколькими (более двух) электродами с независимым и регулируемым питанием от одного или нескольких источников тока обладает боль-

шими возможностями для регулирования различных процессов, сочетающих в себе электролиз, электродиализ и мембранный электролиз, например, может использоваться в функциональной гальванотехнике для точного регулирования процесса осаждения хрома из электролита трехвалентного хромирования, который отличаются своей нестабильностью, неустойчивой работой и сложностью в управлении.

10. Параллельное или последовательное использование нескольких мембранных электролизеров требуется для последовательной обработки сложных (как правило, быстро выходящих из строя в свежеприготовленном состоянии) растворов по каждому из компонентов в отдельности, а также для полного извлечения каких-либо компонентов из концентрированных растворов или электролитов с минимальным расходом электроэнергии.

Пример использования нескольких мембранных электролизеров – см. рис. 3.1.4.1.

В промышленности возможности и области применения мембранного электролиза приведены на рис. 6.1.9.

Электролиз без мембран используется для утилизации некоторых растворов и электролитов, а также для очистки промывной воды в ваннах улавливания.

Двухкамерные и трехкамерные мембранные электролизеры применяются для регенерации, рекуперации и утилизации растворов и электролитов, а также для очистки промывной воды в ваннах улавливания.

Двухкамерные и трехкамерные мембранные электролизеры применяются для осаждения хрома из трехвалентных электролитов [230], [231].

Двухкамерные мембранные электролизеры могут использоваться, например, для построения различных типов мембранных химических источников тока [232], [233].



Рис. 6.1.9. Возможности и области применения мембранного электролиза в промышленности.

Для успешного осуществления процессов мембранного электролиза в гальваническом производстве нужно правильно выбрать способ обработки раствора или электролита, для чего необходимо учитывать возможности выбранного мембранного электролизера, которые зависят от числа установленных в нем мембран, от их типа (катионообменная или анионообменная), их расположения относительно катода и анода, от расположения самого обрабатываемого раствора внутри мембранного электролизера, от числа электро-

дов (катодов и анодов), от состава используемых вспомогательных растворов и их расположения и от ряда других факторов.

В первую очередь необходимо знать состав обрабатываемого раствора или электролита и знать какому процессу (регенерация, рекуперация или утилизация) его необходимо подвергнуть.

Ниже представлен определенный порядок действий, последовательно рассматривающий различные сочетания электродов (химически стойких нерастворимых катодов и анодов) и мембран, используемый при выборе способа обработки различных растворов и электролитов, применяемых в гальваническом производстве, с точки зрения возможностей получаемых электрохимических систем. Подбор сочетания мембран и электродов осуществляется исходя из основных положений проведения процесса мембранного электролиза (см. раздел 6.1). Описание алгоритма дается в порядке усложнения электрохимических систем.

При извлечении ионов должно выполняться правило электронейтральности раствора или электролита: суммарный заряд всех катионов и анионов раствора должен быть равен нулю. В процессе электролиза (мембранного электролиза) при удалении каких-либо заряженных частиц из системы они будут автоматически заменены на эквивалентное количество заряженных частиц (в общем случае других частиц) того же знака заряда, либо из системы будет удалено эквивалентное количество частиц противоположного знака заряда, либо оба процесса будут протекать одновременно, причем в общем случае количество замещенных частиц одного знака не обязательно должно совпадать с эквивалентным количеством удаленных частиц противоположного знака. Мембранный электролиз позволяет эти процессы сделать независимыми друг от друга и регулируемые. Подробности рассмотрения определенного порядка действий по выбору электрохимической системы и возможностям выбранной системы представлены в ПРИЛОЖЕНИИ 1. Там же приведены примеры его использования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан процесс регенерация кислых растворов травления меди на основе хлорида меди в двухкамерной ячейке с перфторированной катионной мембраной, где в качестве анолита используется раствор серной кислоты. Показано, что при разделении катодного и анодного пространств мембраной концентрация ионов меди в растворе травления уменьшается с 220 г/л до 90 г/л за 125 Ач/л, предотвращается доступ к нерастворимому аноду ионов Cu(I) и резко снижается доступ Cl^- , приводящий к выделению токсичного хлора с $\text{VT Cl}_2 < 2\%$.

2. Разработаны технологии регенерации сернокислых растворов травления меди, содержащих сильный окислитель - пероксид водорода или персульфат-анионы. Показано, что процесс регенерации этих растворов, заключающийся в удалении катионов меди, сохранении имеющегося окислителя и/или создании условий для его синтеза требует использования трехкамерного мембранного электролизера с двумя ионообменными мембранами. Скорость удаления катионов меди невелика, $t \text{Cu}^{2+} = 3-7\%$.

3. Разработан метод регенерации тартратного раствора химического меднения на основе его последовательной обработки в трех мембранных электролизерах, в результате чего удаляются формиат-ионы и вводятся ионы меди, с возможностью получения раствора химического меднения. Определены условия ($C_{\text{своб. NaOH}} = 0,4 \text{ н}$, $i_a \text{ Cu} = 40 \text{ А/м}^2$) при которых скорость увеличения концентрации ионов меди за счет анодного растворения меди в регенерируемом растворе превышает скорость ее расхода в процессе химического меднения в 5-20 раз. Показано, что скорость удаления формиат-ионов через анионообменную мембрану в 1-3 н раствор H_2SO_4 превышает скорость потери тартрат-ионов в 4-10 раз.

4. Разработан метод очистки промывной воды от ионов меди, кадмия, свинца, олова и борфторид-ионов с использованием двухкамерного мембранного электролизера, позволяющий вернуть в производственный

цикл цветные металлы и раствор борфтористоводородной кислоты. Показано, что из промывной воды, содержащей 25 г/л HBF_4 (католит) можно получить в анолите раствор HBF_4 95 г/л. Одновременно с этим концентрация свинца в католите уменьшилась до 0,075 г/л, олова до 0,13 г/л (степень извлечения тяжелых металлов 92-95 %).

5. Разработана мембранная технология регенерации раствора пассивации цинка на основе соединений Cr(III) (разработанного для замены токсичного хроматного раствора пассивации цинка), содержащего компоненты, контакт которых с катодом и анодом исключен. Показано, что процесс регенерации необходимо проводить в трехкамерном мембранном электролизере с двумя катионными мембранами. Расход электроэнергии в процессе удаления Zn^{2+} составляет около 100 Втч на 1 г Zn(II) при $\text{C Zn}^{2+}=4-5$ г/л в регенерируемом растворе.

6. Разработана реагентно-мембранная технология очистки стандартного электролита хромирования от ионов железа(III), позволяющая уменьшить в нем концентрацию ионов железа(III) до 1,1 г/л и продлить его срок службы.

7. Разработан нерастворимый анод на основе титана с рабочим электропроводным слоем из диоксида свинца. Нарботанный ресурс нерастворимого анода: 4 года работы, в том числе 8500 ч электролиза, 200кАч/дм^2 , $i_a=25$ А/дм². Характеристики образцов нерастворимых анодов: $S_{\text{раб.}}=2,0-2,5$ дм², полная масса до 8-12 кг.

8. Показана высокая электрохимическая стойкость PbO_2/Ti анода при регенерации раствора осветления цинковых и кадмиевых покрытий, содержащего смесь азотной (50-70 г/л), серной и полихромовых кислот. Показана высокая электрохимическая стойкость PbO_2/Ti анода в растворе осветления алюминиевых литейных сплавов на основе смеси HNO_3 (600 г/л) и HF (100 г/л) при $i_a=1000$ А/м².

9. Путем многолетних производственных испытаний доказана высокая надежность, высокая электрохимическая и химическая стойкость нерастворимого PbO_2/Ti анода при обезвреживании промывной воды в ванне улавливания и разбавленных электролитов, содержащих легко окисляемые вещества - цианид-анионы. На примере обезвреживания раствора химического никелирования показана работа нерастворимого PbO_2/Ti анода в среде, содержащей сильный восстановитель - гипофосфит-анионы. Двухлетними производственными испытаниями доказана высокая электрохимическая стойкость PbO_2/Ti анода при очистки от ионов никеля промывной воды ванны улавливания после ванны сернокислого никелирования, т.е. при работе в сернокислом растворе, содержащем коррозионно-активные хлорид-ионы.

10. Предложены основные принципы обработки практически любого раствора (известного состава) гальванического производства методом мембранного электролиза, основанные на анализе условий обработки раствора и возможностей мембранного электролизера: выяснении требуемого количества мембран и их типа, числа камер мембранного электролизера, количества электродов, расположения обрабатываемого и вспомогательного раствора относительно мембран.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Моделирование ионного переноса меди(2+) в облегченной жидкой мембране на носителе при использовании производного оксима типа МОС-55-ТД, в органическом растворителе "Iberfluid". Modelling of mass transfer in facilitated supported liquid membrane transport of copper(II) using МОС-55 TD in Iberfluid. Alguacil F.J., Alonso M., Sastre A.M. J. Membr. Sci. 2001. 184, № 1, с. 117-122, 3. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/16/ref0030.html>
2. Одновременная экстракция и очистка EDTA-хелатных металлических анионов четвертичным амином Aliquat 336 в полых волоконных контакторах. Simultaneous extraction and stripping of EDTA-chelated metallic anions with Aliquat 336 in hollow fiber contactors. Lin Su-Hsia, Juang Ruey-Shin. Chem. Eng. Sci. 2002. 57, № 1, с. 143–152. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/18/ref0216.html>
3. Селективный подъемный перенос меди сквозь блочную жидкостную мембрану, использующую Janus Green как анионное несущее устройство. A selective uphill transport of copper through bulk liquid membrane using Janus Green as an anion carrier. Safavi A., Peiravian F., Shams E. Separ. and Purif. Technol. 2002. 26, № 2–3, с. 221–226. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/18/ref0218.html>
4. Очистка сточных вод, содержащих цинк, с использованием жидких мембран. Treatment of Zn-containing acidic waste water by emulsion liquid membrane process. Wang Shizhu, He Peijiong, Hao Dongping, Zhu Yongjun. Tsinghua Sci. and Technol. 2002. 7, № 1, с. 91–94. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/17/ref0040.html>
5. Бездисперсионная жидкостная экстракция и десорбция цианида золота с помощью LIX79 и использования половолоконных контакторов: оптимизация и моделирование. Dispersion-free solvent extraction and stripping of gold cyanide with LIX79 using hollow fiber contactors: optimization and modeling. Kumar Anil, Haddad R., Benzal G., Sastre A.M. Ind. and Eng. Chem. Res. 2002. 41, № 3, с. 613-623. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/16/ref0167.html>
6. Интенсификация транспорта Au(CN)₂-и других металлсодержащих цианидных комплексов с использованием аминов. Facilitated transport of Au(CN)₂ and other methal-cyanide complexes using amines. Alguacil F. J..

(Centro Nacional de Investigaciones Metallurgicas) Rev. met. CENIM. 2002. 38, № 6, с. 419–425. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/20/ref0084.html>

7. Транспорт ионов золота (I) из цианидных растворов через фосфиноксиды Cyanex 921 и Cyanex 923. The phosphine oxides Cyanex 921 and Cyanex 923 as carriers for facilitated transport of gold(I) cyanide aqueous solutions. Alguacil F. J.. (Ciudad Universitaria, Avda, Gregorio del Amo 8, 28040 Madrid, Spain) Hydrometallurgy. 2002. 66, № 1–3, с. 117–123. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/20/ref0085.html>

8. Транспорт трехвалентного железа через иммобилизованные жидкие мембраны с подвижным носителем CYANEX 923. Permeation of iron (III) by an immobilised liquid membrane using Cyanex 923 as mobile carrier. Alguacil F.J., Martiinez S. J. Membr. Sci. 2000. 176, № 2, с. 249-255. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/10/ref0110.html>

9. Прохождение кадмия через жидкую мембрану, импрегнированную Cyanex 923. Permeation of cadmium through a supported liquid membrane impregnated with CYANEX 923. Alguacil F.J.*, Navarro P. Hydrometallurgy. 2001. 61, № 2, с. 137–142. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/13/ref0070.html>

10. Прохождение хрома (VI) через иммобилизованную жидкую мембрану на основе Cyanex 921 в качестве ионофора. Uphill permeation of chromium (VI) using cyanex 921 as ionophore across an immobilized liquid membrane. Alguacil F.J., Coedo A.G., Dorado M.T., Sastre A.M. Hydrometallurgy. 2001. 61, № 1, с. 13–19. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/13/ref0068.html>

11. Применение полимеров, импрегнированных экстрагентом, для разделения хрома(3+) и хрома(6+). Extractant impregnated polymers for chromium(III) and chromium(VI). Winstead-Allen Chereese D., Long Gary L. The Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, New Orleans, La, March 17-22, 2002: PITTCOON'2002 "Global Technical Conference and Exposition": Book Abstr. [New Orleans (La)]. 2002, с. 620. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/16/ref0218.html>

12. Удаление Cr(VI), Zn(II) и Cd(II) ионов путем транспортировки через полимер, включающий мембраны с основными иононосителями.

Removal of Cr(VI), Zn(II) and Cd(II) ions by transport across polymer inclusion membranes with basic ion carriers. Kozłowski Cezary, Apostoluk Wiesław, Walkowiak Władysław, Kita Andrzej. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 2002, № 36, с. 115–122. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/19/ref0052.html>

13. Экстракция азотной кислоты из редкоземельных растворов через диффузионную мембрану. Седнева Т.А., Ахметова Т.В. Ин-т химии и технол. редк. элементов и минерал. сырья Кольск. науч. центра РАН. Апатиты. 2000, 11 с., ил. Библ. 7. Рус. Деп. в ВИНТИ 19.09.2000, № 2440-B2000. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/10/ref0193.html>

14. Экстракция минеральных кислот из цирконийсодержащих растворов через диффузионную мембрану. Седнева Т.А., Ахметова Т.В., Филиппова Н.Б. Ин-т химии и технол. редк. элементов и минерал. сырья Кольск. науч. центра РАН. Апатиты. 2000, 24 с., ил. Библ. 6. Рус. Деп. в ВИНТИ 19.09.2000, № 2443-B2000. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/10/ref0195.html>

15. Мембранный транспорт неорганических кислот α -аминофосфорильными соединениями. Гарифзянов А.Р., Ширшова Н.В., Черкасов Р.А. Казанский государственный университет, Россия, 420008, Казань, ул. Кремлевская, 18. Журнал общей химии, 2005, т. 75, №4, с. 575-578.

16. Теоретические основы и технология кондиционирования воды. / Кульский Л.А. - 4-е изд., перераб. и доп. - Киев: Наук. думка, 1983, 528 с

17. Мембрана из неорганического материала и способ ее применения. Структура и динамика молекулярных систем: Сборник тезисов докладов и сообщений на 12 Всероссийской конференции “Яльчик - 2005”, Яльчик, 27 июня-2июля, 2005. Лопатюк Ю.Ю., Комягин Е.А., Мынин В.Н., Терпугов Г.В., Кабанов О.В., Кацерава О.В.. Йошкар-Ола. Изд-во МарГТУ и др., 2005, с. 263. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/30/ref0119.html>

18. Мембранные процессы на службе качества. Les procedes membranaires au service de la qualite. Nys Jacques, Rouillet Robert, Vivier Michel. *Liq. et. cond.* 2004. 35, № 311, с. 16-19. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/30/ref0087.html>

19. Пористая ацетатцеллюлозная мембрана на подложке и способ ее получения. Егорова И.С., Тарасов А.В., Ложкин В.Е., Дубяга В.П., Бон А.И.,

Горлова Г.Л., Мелехина Л.В. Пат. 2187360 Россия, МПК7 В 01 D 71/16. Дочерн. об-во ОАО Полимерсинтез - ЗАО Науч.-техн. центр "ВЛАДИПОР". № 2000129365/04; Заявл. 23.11.2000; Оpubл. 20.08.2002. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/18/ref0307.html>

20. Получение ацетата целлюлозы для мембран. Пятакина Н. К., Шишова И. И., Миронова Л. В., Бон А. И.. Эфиры целлюлозы и крахмала: синтез, свойства, применение: Материалы Всероссийской научно-технической конференции с международным участием, посвященной 45-летию направления "Эфиры целлюлозы" во ВНИИСС, Суздаль, 7-10 окт., 2002. Владимир: Посад. 2003, с. 91–92. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/20/ref0225.html>

21. Способ модификации мембран и их использование при подготовке воды. Composite semipermeable membrane, method for preparing the same and method for water treatment using the same. Ohara Tomomi, Hirose Masahiko, Kurata Naoki. Заявка 1382378 ЕПВ, МПК 7 В 01 D 71/56, С 02 F 1/44. Nitto Denko Corp.. №02702824.0; Заявл. 08.03.2002; Оpubл. 21.01.2004. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/26/ref0361.html>

22. Удаление из сточных вод аммонийного азота. Ammonium removal from aqueous solutions by reverse osmosis using cellulose acetate membranes. Bodalo Antonio, Gomez Jose-Luis, Gomez Elisa, Leon Gerardo, Tejera Maria. Desalination. 2005. 184, № 1–3, с. 149–155. Серия. Критические технологии. Мембраны, 2006, №4(32), с. 71.

23. Адсорбционные и поверхностные свойства ацетатцеллюлозных и полисульфонамидных мембран "Владипор". Хохлова Т. Д., Дзюбенко В. Г., Березкин В. В., Бон А. И., Первов Н. В., Шишова И. И., Дубяга В. П., Мчедлишвили Б. В.. Физико-химические основы новейших технологий XXI века: Международная конференция, посвященная 60-летию создания Института физической химии Российской академии наук, Москва, 30 мая-4 июня, 2005: Сборник тезисов. Т. 1. Ч. 1. М.:Граница. 2005, с. 164. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/29/ref0225.html>

24. Обработка сточных вод в процессе ультрафильтрации. Filtration of solution containing heavy metals and dyes by means of ultrafiltration membranes deposited on support made of Moroccan clay. Saffaj N., Loukili H., Alami Younssi S., Albizane A., Bouhria M., Persin M., Larbot A.. Desalination. 2004.

168, с. 301–306. <http://www.chem.msu.ru/rus/journals/membranes/29/ref0058.html>

25. Использование мембран при очистке производственных растворов и сточных вод. Гиганов Г.П. Ресурсы. Технол. Экон. 2005, №7, с. 5-9. <http://www.chem.msu.ru/rus/journals/membranes/30/ref0043.html>

26. Нанофильтрация концентрированных кислых растворов сульфата меди. Nanofiltration of concentrated acidic copper sulphate solutions. Tanninen J., Manttari M., Nystrom M.. Desalination. 2006. 189, № 1–3, с. 92–96. Серия. Критические технологии. Мембраны, 2007, №1(33), с. 59.

27. Удаление цианидов из сточных вод. Fouling and cleaning of gas-filled membranes for cyanide removal. Han Binbing, Shen Zhisong, Wickramasinghe S. Ranil. Separ. Sci. and Technol. 2005, 40, №6, с. 1169-1189. <http://www.chem.msu.ru/rus/journals/membranes/30/ref0063.html>

28. Использование мембран из Nafion-117 для термохимического расщепления водой связи S-I при первапорации воды из водных растворов HI. Pervaporation of water from aqueous HI using Nafion-117 membranes for the sulfur-iodine thermochemical water splitting process. Orme Christopher J., Jones Michael G., Stewart Frederick F.. J. Membr. Sci.. 2005. 252, № 1–2, с. 245–252. <http://www.chem.msu.ru/rus/journals/membranes/29/ref0130.html>

29. http://n-azot.ru/news.php?news_id=40&page=26&lang=RU (Дата обращения: 28.06.2012).

30. http://n-azot.ru/news.php?news_id=64&page=25&lang=RU (Дата обращения: 28.06.2012).

31. Физико-химические характеристики опытной партии гетерогенных ионообменных мембран. О.А. Козадерова, В.А. Шапошник, А.А. Резников, Т.И. Гаршина. Информационно-аналитический журнал "Критические технологии. Мембраны", 2008, №1(37), с. 3-8.

32. http://n-azot.ru/news.php?news_id=131&page=22&lang=RU (Дата обращения: 28.06.2012).

33. Развитие электродиализа в России. В.И. Заболоцкий, Н.П. Березина, В.В. Никоненко, В.А. Шапошник, А.А. Цхай. Информационно-аналитический журнал "Критические технологии. Мембраны", 1999, № 4. <http://www.chemnet.ru/rus/journals/membranes/4.html> (Дата обращения: 19.07.10).

34. <http://www.plastpolymer.com/about/science/ionmemb/> (Дата обращения: 28.06.2012).
35. Промышленный мембранный электролиз / Л.Ф. Мазанко, Г.М. Камарьян, О.П. Ромашин. –М.: Химия, 1989. 240с.; ил. http://www.chemnet.ru/rus/journals/membranes/4/st_1/zabo_tx4.htm (Дата обращения: 16.06.15)
36. В.И. Заболоцкий, В.В. Никоненко. Перенос ионов в мембранах. М., Наука, 1996 г., 393 с.
37. Механизмы электротранспорта в системах ионообменная мембрана - раствор аминокислоты. Кулинцов П.И., Бобрешова О.В., Аристов И.В., Новикова И.В., Хрыкина Л.А. Электрохимия. 2000. 36, № 3, с. 365-368. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/9/ref0165.html>
38. Расчет константы ионообменного равновесия сульфокатионитовой мембраны МК-40 по данным кондуктометрических измерений. Гнусин Н.П., Карпенко Л.В., Демина О.А., Березина Н.П. Ж. физ. химии. 2001. 75, № 9, с. 1697–1701. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/13/ref0171.html>
39. Оценка селективности модифицированных ионообменных мембран по величине потенциального барьера на поверхности. Котов В.В., Перегончая О.В. Всероссийский симпозиум "Современные проблемы хроматографии", посвященный 100-летию со дня рождения К.В. Чмутова, Москва, 18-22 марта, 2002: Программа. Сборник тезисов. М. 2002, с. 75. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/15/ref0121.html>
40. Потенциальный барьер на поверхности катионообменных мембран, модифицированных полиэлектролитом. Котов В.В., Перегончая О.В., Ткаченко С.В., Никулин С.С. Всероссийский симпозиум "Современные проблемы хроматографии", посвященный 100-летию со дня рождения К.В. Чмутова, Москва, 18-22 марта, 2002: Программа. Сборник тезисов. М. 2002, с. 76. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/15/ref0122.html>
41. Структурные и электроповерхностные характеристики перфторированных сульфокатионитовых мембран в растворах 1:1-зарядных электролитов. Ермакова Л.Э., Киприанова А.А., Сидорова М.П., Грибанова Е.В., Савина И.А., Тимофеев С.В. Коллоид. ж. 2001. 63, № 6, с. 768-774. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/16/ref0097.html>

42. Электротранспортные и структурные свойства перфторированных мембран Нафион-117 и МФ-4СК. Березина Н.П., Тимофеев С.В., Ролле А.-Л., Федорович Н.В., Дюран-Видадь С. Электрохимия. 2002. 38, № 8, с. 1009–1015. <http://www.chem.msu.ru/rus/journals/membranes/18/ref0019.html>

43. Взаимодействие поверхностно-активных органических веществ с гетерогенными ионообменными мембранами. Шишкина С.В., Ковязина Л.И., Масленикова И.Ю., Печенкина Е.С. Электрохимия. 2002. 38, № 8, с. 998–1001. <http://www.chem.msu.ru/rus/journals/membranes/18/ref0025.html>

44. Л. В. Карпенко, О. А. Демина, Г. А. Дворкина, С. Б. Паршиков, К. Ларше, Б. Оклер, Н. П. Березина. Сравнительное изучение методов определения удельной электропроводности ионообменных мембран. Электрохимия, 2001 г, №3, с. 328.

45. Электроэкстракция анионов из солей циркония и его гидратообразование в электромембранном процессе. Т.А. Седнева. Информационно-аналитический журнал "Критические технологии. Мембраны", 2007, №4(36), с. 41-48.

46. Электромембранная технология церия. Т.А. Седнева. Информационно-аналитический журнал "Критические технологии. Мембраны", 2006, №2(30), с. 17-21.

47. Электромембранная экстракция нитрат-ионов из цирконийсодержащих растворов. Седнева Т.А., Филиппова Н.Б. Ин-т химии и технол. редк. элементов и минерал. сырья Кольск. науч. центра РАН. Апатиты. 2000, 18 с., ил. Библ. 10. Рус. Деп. в ВИНТИ 19.09.2000, № 2442-B2000. <http://www.chem.msu.ru/rus/journals/membranes/10/ref0194.html> (Дата обращения: 19.07.2010).

48. Рекуперация азотной кислоты в мембранных процессах. Седнева Т.А., Тихомирова И.А., Ахметова Т.В. Ин-т химии и технол. редк. элементов и минерал. сырья КНЦ РАН. Апатиты. 2002, 16 с., ил. Библ. 4. Рус. Деп. в ВИНТИ 18.09.2002, № 1583-B2002 <http://www.chem.msu.ru/rus/journals/membranes/18/ref0214.html>

49. Влияние комплексообразования на электропроводность анионообменных мембран. Шишкина С. В., Печенкина Е. С., Черемисинова Н. А.. (Россия, Киров, ВятГУ) Всероссийская научно-техническая конференция "Наука-производство-технологии-экология", Киров, 2004: Сборник материа-

лов. Т. 3. ХФ. БФ. Киров: Изд-во ВятГУ. 2004, с. 82–84.
<http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/27/ref0259.html>

50. Применение мембранных методов в гальванотехнике. Шишкина С. В., Пестриков П. А.. (Россия, Вятский государственный университет 610000, Киров, Московская, 36, 8332 32-13-86) Всероссийская научно-практическая конференция и Выставка "Технологии и оборудование для нанесения износостойких, твердых и коррозионностойких покрытий", Москва, 6-8 апр., 2004. М.:Изд-во РХТУ. 2004, с. 153–154. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/27/ref0264.html>

51. Электромембранная очистка раствора гидроксида калия от хлорид-ионов. Т.А. Седнева, И.А. Тихомирова. Крит. технол. Мембраны. 2005. № 26, с. 3–9 <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/26/ref0400.html>

52. Извлечение никеля и марганца из сернокислых растворов методом мембранного электролиза. Левин А.М., Брюквин В.А., Ануфриева Г.И.. Цв. мет. 2000. № 2, с. 41-44. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/9/ref0140.html> (Дата обращения: 28.06.2012).

53. Влияние анионно-обменной мембраны на процесс электрокристаллизации марганца. Агдадзе Г., Коиави Н., Заридзе К.. Хим. ж. Грузии. 2005. 5, № 1, с. 44–46. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/29/ref0205.html>

54. Селективный транспорт соляной, азотной и серной кислот, а также хромат-ионов мембранами на основе триацетата целлюлозы, содержащими три-н-октиламин. Selective transport of hydrochloride, nitric, sulfuric acids and chromate ions by CTA membranes with tri-n-octylamine. Kozłowska Jolanta, Kozłowski Cezary A., Walkowiak Władysław. Proceedings of the 18 International Symposium on Physico-Chemical Methods of the Mixtures Separation "Ars separatoria 2003", Złoty Potok n. Częstochowa, June 2-5, 2003. Bydgoszcz etc.:Univ. Technol. and Agr. etc.. 2003, с. 140–143. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/22/ref0371.html>

55. Электрохимический метод удаления хлора, содержащегося в соляной кислоте. Elektrochemisches Verfahren zur Reduktion von in Salzsäure gelöstem Chlor. Bienhuls Christian, Kunzel Jürgen, Mayer Roland, Hartel Georg. Chem.-Ing.-Techn. 2001. 73, № 3, с. 266–270. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/11/ref0161.html>

56. Исследование транспортных свойств разделительных мембран МФ-4СК при щелочном электролизе воды. А. Н. Пономарев, Ю. Л. Москвин, С. Д. Бабенко. *Электрохимия*, 2007, т.43, № 3, с. 290-295.

57. Химические источники тока. Справочник. Под ред. Н.В. Коровина, А.М. Скундина. М. Изд. МЭИ, 2003 г., 740 с.

58. Изучение параметров реакции мембранного электролиза растворов сульфата натрия. *Badania warunkow przetwarzania roztworow siarczanu sodu metoda elektrolizy membranowej*. Pisarska Bozenna, Wicher Iona, Dylewski Rafal. *Przem. chem.* 2004. 83, № 4, с. 186–190. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/26/ref0064.html>

59. Применение технологии мембранного электролиза для получения кислоты и щелочи из жидких отходов аккумуляторного производства. Паршина Ю. И., Масалкова О. В., Колесников В. А., Ильин В. И.. *Оборон. комплекс - науч.-техн. прогрессу России*. 2003, № 2, с. 51–53. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/26/ref0131.html>

60. Влияние рифленых мембран на расщепление соли. The effect of corrugated membranes on salt splitting. Tzanetakis N., Таама W. M., Scott K., Jachuck R.J. *J. J. Appl. Electrochem.* 2003. 33, № 5, с. 411–417. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/26/ref0103.html>

61. Регенерация сернокислотных хромсодержащих растворов после их использования для обработки поверхностей. Персен Ф., Молена Ж. *Электрохимия*. 2002. 38, № 8, с. 1037–1039. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/18/ref0020.html>

62. Механизм переноса ионов через биполярные мембраны. Механізм переносу іонів крізь біполярні мембрани. Аксьонова О. Ф., Любавіна О. О., Михайленко В. Г.. *Вопр. химии и хим. технол.* 2003, № 2, с. 180–182, 193, 203. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/21/ref0161.html>

63. Получение кислоты и щелочи из хлорида натрия различных концентраций с использованием четырехкамерного электродиализатора с биполярными мембранами. Бобринская Г.А., Бобрешова О.В.. *Ж. прикл. химии*. 2000. 73, № 2, с. 230-233. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/9/ref0181.html> (Дата обращения: 28.06.2012).

64. Электродиализная конверсия хлорида цинка в сульфат цинка - новая концепция для решения проблемы очистки растворов от хлорид-ионов в

гидрометаллургии цинка. Conversion of zinc chloride to zinc sulphate by electro dialysis – a new concept for solving the chloride ion problem in zinc hydrometallurgy. Chmielarz A., Gnot W. Hydrometallurgy. 2001. 61, № 1, с. 21–43. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/13/ref0069.html>

65. Способ получения гидроксидов металлов, особенно LiOH. Verfahren zur Herstellung von Metallhydroxiden, insbesondere Lithiumhydroxid: Заявка 102004012334 Германия, МПК 7 С 25 В 1/16. BASF AG. Thate Sven, Putter Hermann. №102004012334.9; Заявл. 11.03.2004; Оpubл. 22.09.2005. Серия. Критические технологии. Мембраны, 2007, №1(33), 78.

66. Модификация поверхности ионообменной мембраны аминами. Surface modification of ion exchange membrane using amines. Swaminathan P., Disley P. F., Assender H. E. J. Membr. Sci.. 2004. 234, № 1–2, с. 131–137. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/27/ref0072.html>

67. Модификация ионообменной мембраны, используемой для разделения протонов и катионов металлов, и характеристика мембраны с помощью кривых ток-напряжение. Modification of ion-exchange membrane used for separation of protons and metallic cations and characterization of the membrane by current-voltage curves. Chamoulaud Gwenael, Belanger Daniel. J. Colloid and Interface Sci.. 2005. 281, № 1, с. 179–187. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/29/ref0074.html>

68. Поверхностное перфторалкилирование полимерных мембран. Гервиц Л.Л., Виленский А.И.. Высокомолекулярные соединения, 2005, 47, №10, с. 1896-1898. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/31/ref0026.html>

69. Рассмотрение способов химической модификации поверхности некоторых полимерных мембран Observation of chemical modification applied to the surface of some polymeric membranes. Kukovicic I., Soster R., Stropnik C., Brumen M. EUROMEMBRANE 2000: Conf., Jerusalem, Sept. 24-27, 2000: Program and Abstr. Tel Aviv: Target Tours. 2000, с. 262. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/10/ref0079.html> (Дата обращения: 28.06.2012).

70. Г.Ю. Лопаткова, Е.И. Володина, Н.Д. Письменская, Ю.А. Федотов, Д. Кот, В.В. Никоненко. Влияние химической модификации ионообменной мембраны МА-40 на ее электрохимические характеристики. Электрохимия, 2006, т. 42, № 8, с. 942-949.

71. Способ профилирования гетерогенных ионообменных мембран: Пат. 2284851 Россия, МПК 8 В 01 D61/52. ООО Инновац. предприятие Мембран. технол. Заболоцкий Виктор Иванович, Лоза Сергей Алексеевич, Шарафан Михаил Владимирович. №2005101531/15; Заявл. 24.01.2005; Оpubл. 10.10.2006.

72. Высокотемпературные протонопроводящие мембраны на основе композитов перфторированная ионообменная мембрана - ионная жидкость. High-temperature proton conducting membranes based on perfluorinated ionomer membrane-ionic liquid composites. Doyle Marc, Choi Susan K., Proulx Grant. J. Electrochem. Soc. 2000. 147, № 1, с. 34-37. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/9/ref0183.html> (Дата обращения: 28.06.2012).

73. Перенос анионов SO_4^{2-} через неорганические мембраны, модифицированные ионообменником. Ю.С. Дзясько, В.М. Линков, В.Н. Беляков. Электрохимия, 2009, т.45. №12, с. 1440-1447.

74. Получение гипохлорита натрия в электролизере с керамической мембраной. Баштан С.Ю., Гончарук В.В., Чеботарева Р.Д., Линков В.М. Электрохимия. 2001. 37, № 8, с. 912–915. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/13/ref0184.html>

75. Способ удаления ионов тяжелых металлов из растворов с помощью адсорбции и диализа. Method for the removal of heavy metals from aqueous solution by means of silica as an adsorbent in counter-flow selective dialysis: Пат. 6858147 США, МПК⁷ В 01 D 11/00. Dispersion Technology, Inc., Dukhin Andrei S., Dukhin Stanislav, Goetz Philip J.. №09/928014; Заявл. 03.08.2001; Оpubл. 22.02.2005; НПК 210/644. Серия. Критические технологии. Мембраны, 2006, № 2 (30), с. 62.

76. Способ и устройство для удаления из сточных вод ионов с использованием электрохимического метода. Equipment for electrochemical collection removal of ions. Пат. 6074537 США, МПК⁷ С 02 F 1/461. Compliance Consultants, Inc., Marks Robert E., Field Stephen D., Field Mary Madden. № 08/848154; Заявл. 29.04.1997; Оpubл. 13.06.2000; НПК 204/263. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/12/ref0306.html>

77. Электроэкстракция тяжелых металлов из разбавленных растворов с помощью комбинирования ионообменных смол и мембран. Electroextraction of heavy metals from diluted solutions by a process combining ion-exchange

resins and membranes. Smara Abdelaziz, Delimi Rachid, Poinsignon Christiane, Sandeaux Jacqueline. *Separ. and Purif. Technol.*. 2005. 44, № 3, с. 271–277. Серия. Критические технологии. Мембраны, 2006, No4(32), с. 84.

78. Извлечение свободных кислот и химических продуктов из растворов травления нержавеющей стали. Free acids and chemicals recovery from stainless steel pickling baths. Negro C., Blanco M.A., Lopez-Mateos F., DeJong A.M.C.P., LaCalle G., Van Erkel J., Schmal D. *Separ. Sci. and Technol.* 2001. 36, № 7, с. 1543–1556. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/13/ref0118.html>

79. Опыт эксплуатации комплексной установки для очистки сточных вод гальванического производства и регенерации концентрированных растворов. Капустенко А.Ф., Поворов А.А., Павлова В.Ф., Ерохина Л.В. Всероссийская научная конференция "Мембраны – 2001", Москва, 2–5 окт., 2001: Программа. Тезисы докладов. М.: Б. и. 2001, с. 31. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/13/ref0159.html>

80. Электрофлотомембранная установка очистки сточных вод от тяжелых металлов гальванических производств. Колесников В.А., Вараксин С.О., Ильин В.И., Крючкова Л.А. Ежегодная Всероссийская Научно-практическая Конференция и Выставка "Гальванотехника, обработка поверхности и экология - 2002", Москва, 2–4 апр., 2002. М.: Изд-во РХТУ. 2002, с. 60. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/17/ref0252.html>

81. Комплексные мембранные технологии для очистки сточных вод предприятий машиностроительного профиля. Поворов А. А., Павлова В. Ф., Ерохина Л. В., Шиненкова Н. А.. Экол. пр-ва. 2006, № 3, прил. *Металлургия и машиностроение*, с. 14–15. Серия. Критические технологии. Мембраны, 2007, №3(35), с. 58.

82. Свиридов В.В., Воробьева Т.Н., Гаевская Т.В., Степанова Л.И. Химическое осаждение металлов из водных растворов. Минск, 1987, 270с.

83. Г.И. Розовский, А.И. Вашкялис. Химическое меднение. Вильнюс, 1966, 55 с.

84. Вашкялис А.И. Химическая металлизация пластмасс. 3-е изд. Л., Химия, 1985, 144 с.

85. А.Н. Глебов, В.И. Булкин, В.В. Гинзбург. Гетероядерные, гетероваляентные комплексы переходных металлов в растворах технологии

изготовления печатных плат. Электроосаждение металлов и сплавов. Сборник научных трудов МХТИ, 1991, с. 102-110.

86. Головчанская Р.Г., Кругликов С.С., Морозова М.А. Кинетика автокаталитического восстановления меди и связь ее с микрораспределением металла по поверхности. Электроосаждение металлов и сплавов. Сборник научных трудов МХТИ, 1991, с. 31-49.

87. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод. Изд. 4-е, перераб. и доп., М., Химия, 1974, 336 с.

88. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство. / Под ред. проф. В.Н. Кудрявцева. - М.: Производственно-издательское предприятие "Глобус", 1998. - 302 с.

89. Виноградов С.С. Некоторые ограничения применения формалина в гальваническом производстве // Гальванотехника и обработка поверхности. Т.6, №1, 1998.

90. Кинетическое исследование экстракции меди (2+) из EDTA-содержащих растворов аликватом 336 с использованием мембранной ячейки. Kinetic studies of copper(II) extraction from EDTA-bearing solutions by aliquat 336 using a membrane cell. Juang Ruey-Shin, Huang I-Pyng. Separ. Sci. and Technol. 2000. 35, № 6, с. 869-881. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/9/ref0187.html> Дата просмотра 01.07.12.

91. Афонин Е.Г. Способ получения этилендиаминтетраацетата димеди (II). Патент РФ № 2235719, заявл. 20.11.2002, опубл. 10.09.2004.

92. Афонин Е.Г. Способ получения моногидрата этилендиаминтетраацетата меди (II). Патент РФ № 2243209, заявлено 27.01.2003, опубликовано 27.01.2004.

93. Ильин В. А. Химические и электрохимические процессы в производстве печатных плат. М. 1994. С. 141.

94. Continues Regeneration of an Electroless Copper Bath by Richard K Horn. Plating and surface finishing. October 1981 с. 50-52.

95. Справочник по печатным схемам. Под ред. К.Ф. Кумбаза Нью-Йорк, 1967. Перевод с английского, под редакцией Б. Н. Файзулаева и В.Н. Квасницкого; М., "Советское радио", 1972, 696 с.

96. Хоботова Э.Б. Изменение характеристик травления меди в зависимости от состава раствора на основе пероксодисульфата аммония. // Гальванотехника и обработка поверхности. Том VIII. №2, 2000 г. с. 43-45.

97. Афонин Е.Г., Львовский В.М. Способ получения оксалата меди (II). Патент РФ № 2234494, заявлено 28.11.2002, опубликовано 20.08.2004.

98. Афонин Е.Г. Способ получения дигидрата тетрахлоурокупрата (II) аммония. Патент РФ № 2247073, заявл. 13.02.2003, опубл. 27.02.2005.

99. Афонин Е.Г. Способ получения гексагидрата сульфата меди-аммония. Патент РФ № 2251527, заявлено 25.04.2003, опубликовано 10.05.2005.

100. Афонин Е.Г. Способ получения дигидрата диоксалатокупрата (II) аммония. Патент РФ № 2243206, заявл. 16.06.2003, опубл. 27.12.2004.

101. Исследования по активному транспорту ионов меди (II) из аммонийно-карбонатных растворов через жидкую мембрану, содержащую LIX 973 N. Mechanistic study of active transport of copper(II) from ammoniacal/ammonium carbonate medium using LIX 973N as a carrier across a liquid membrane. Alguacil F.J. Hydrometallurgy. 2001. 61, № 3, с. 177–183 <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/13/ref0072.html> Дата просмотра 01.10.12.

102. Применение технической ди-2-этилгексилфосфорной кислоты для мембранной экстракции меди (II) в условиях электролиза. Садырбаева Т. Ж., Пурин Б. А.. Latvijas Kimijas Zurnals. 2000, № 4, с. 47–52. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/23/ref0083.html>

103. Электродиализное разделение меди(II) и платины(IV) жидкими мембранами на основе ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты. Садырбаева Т. Ж.. (Институт неорганической химии Рижского технического университета, Саласпилс, Латвия) Ж. прикл. химии. 2005. 78, № 4, с. 581–585. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/29/ref0067.html>

104. Разделение меди и цинка с использованием жидкой мембраны и TOPs-99, как мобильного носителя. Separation of copper and zine by supported liquid membrane using TOPs-99 as mobile carrier. Sarandi K., Das R. P.. Hydrometallurgy. 2004. 71, № 3–4. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/25/ref0073.html>

105. Моделирование процесса транспорта ионов меди через жидкую мембрану, содержащую LIX 984. Modelling of copper ion transport through

supported liquid membrane containing LIX 984. Nuri Ata Osman. (Ataturk University, Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering, 25240 Erzurum, Turkey) Hydrometallurgy. 2005. 77, № 3–4, с. 269–277 <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/29/ref0077.html>

106. К вопросу о пригодности некоторых отечественных мембран для электродиализной очистки медьсодержащих растворов. Ковязина Л. И., Лужанина Н. Л. Всероссийская научно-техническая конференция "Наука-производство-технологии-экология", Киров, 2004: Сборник материалов. Т. 3. ХФ. БФ. Киров: Изд-во ВятГУ. 2004, с. 67–69. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/26/ref0298.html>

107. Удаление из сточных вод меди методом ультрафильтрации/комплексобразования. Removal and recovery of copper from wastewater by a complexation-ultrafiltration process. Petrov S., Nenov V.. Desalination. 2004. 162, с. 201–209. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/29/ref0136.html>

108. Кругликов С.С. Регенерация травильных растворов и рекуперация меди в производстве печатных плат. // Гальванотехника и обработка поверхности. Т.2., №4, 1993, с. 69-72

109. Фиошин М.Я., Смирнова М.Г. Электросинтез окислителей и восстановителей. Л., Химия, 1989, 212 с.

110. Химия и технология перекиси водорода. Под. Ред. Г.А. Сершцева. Л., Химия, 1984, 201 с.

111. Перекись водорода и перекисные соединения. Под ред. М.Е. Позина. Л. Химия, 1951, 476 с.

112. Перекись водорода. Под ред. А.И. Горбачева. М. 1958, 578 с.

113. Проницаемость аммиака и диоксида углерода через перфторированные сульфокатионитовые мембраны. Воробьев А.В., Бекман И.Н. Изв. РАН. Сер. хим. 2002, № 2, с. 262-268. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/15/ref0137.html>

114. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство. - М.: "Глобус". 2002, 352 с.

115. Электролизер для получения озона и способ его изготовления. Ozone generating electrolysis cell and method of fabricating the same. Koganezawa Akihisa. Заявка 1111095 ЕПВ, МПК7 С 25 В 9/00. Take-One Office

Ltd. № 00305283.4; Заявл. 22.06.2000; Опубл. 27.06.2001.
<http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/15/ref0192.html>

116. Сироткин В.И., Кругликов С.С. Комплексное решение экологических проблем участка кадмирования. “Гальванотехника и обработка поверхности”, т. XV, №1, 2007, М., с.40-44.

117. Транспортные свойства двухвалентного кадмия и цинка при их извлечении из соляной кислоты с использованием мембран на основе полых микропористых волокон. Transfer properties of cadmium(II) and zinc(II) from hydrochloric acid with НЕН/ЕНР using microporous hollow fiber membrane. Luo F., Jia Q., Li D.Q., Wu Y.L. ISEC‘2002: Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, Cape Town, 17-21 March, 2002, Vol. 1. Marshalltown: S. Afr. Int. Mining and Met. 2002, с. 718-723. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/16/ref0172.html>

118. Селективный транспорт двухвалентных ионов цинка и кадмия из сульфатных и хлоридных растворов через триацетатную мембрану с три-н-октиламином. Selective transport of Zn(II) and Cd(II) ions from sulphate and chloride solutions across triacetate membrane with tri-N-octylamine. Kozlowski Cezary A., Ulewicz Malgorzata, Walkowiak Wladyslaw. Proceedings of the 18 International Symposium on Physico-Chemical Methods of the Mixtures Separation "Ars separatoria 2003", Zloty Potok n. Czestochowa, June 2-5, 2003. Bydgoszcz etc.:Univ. Technol. and Agr. etc.. 2003, с. 144–147. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/22/ref0334.html>

119. Разделение ионов цинка и кадмия с использованием экстракции и полимерных мембран. Removal and separation of zinc and cadmium ions by amine solvent extraction and liquid membranes. Kozlowski Cezary Artur, Jablonska Jolanta. Przem. chem.. 2003. 82, № 1, с. 27–34. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/26/ref0054.html>

120. Перенос соединений хлорида Cd(2+) гибридной мультимембранной системой три-н-октиламин - вторичный октиловый спирт-керосин. Transfer of Cd(II) chloride species by a tri-n-octylamine - secondary octyl alcohol-kerosene multimembrane hybrid system. He Dingsheng, Liu Xinfang, Ma Ming. Solv. Extr. and Ion Exch.. 2004. 22, № 3, с. 491–510. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/27/ref0038.html>

121. Исследование транспорта двухзарядных ионов цинка через полимерные мембраны включения. Separation study of zinc(II) ions through a polymer inclusion membranes. Ulewicz Malgorzata, Pospiech Beata, Walkowiak Wladyslaw. Proceedings of the 18 International Symposium on Physico-Chemical Methods of the Mixtures Separation "Ars separatoria 2003", Zloty Potok n. Czestochowa, June 2-5, 2003. Bydgoszcz etc.:Univ. Technol. and Agr. etc.. 2003, с. 202–206. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/24/ref0262.html>

122. Выделение кадмия при переносе через эмульсионную жидкую мембрану с использованием гексадециламина в качестве подвижного переносчика. Chen Bing-Yi, Jin Hui-Xia, Li Quan-Min, Liu Guo-Guang. Yingyong huaxue. Chin. J. Appl. Chem.. 2004. 21, № 1, с. 54–57. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/26/ref0070.html>

123. Экстракция и разделение Cd(2+), Fe(3+), Zn(2+) и Eu(3+) растворами цианекс 302 на мембранных модулях с полыми волокнами. Extraction and separation of cadmium(II), iron(III), zinc(II), and europium(III) by cyanex302 solutions using hollow fiber membrane modules. Luo F., Li D. Q., Wu Y. L.. Solv. Extr. and Ion Exch.. 2004. 22, № 1, с. 105–120. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/27/ref0075.html>

124. Пшелусский Я.Б., Колбрецка К. Исследование возможности замены платиновых анодов электродами на основе нестехиометрического оксида титана. Гальванотехника и обработка поверхности. 1993 г, т. 2, №4, с. 53-58.

125. Гурина С.Г., Савич Ж.Д., Жарений И.М., Бершевиц О.А. О возможности электрохимической регенерации отработанных растворов пассивирования меди. Гальванотехника и обработка поверхности. 1993 г, т. 2, №4, с. 80-83.

126. Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. М. Химия 1977, - 266 с.

127. Борисова Т.Ф., Николаев В.П., Кичигин В.И. Поведение диоксидсвинцовых анодов в условиях электрохимического извлечения никеля из разбавленного электролита. Гальванотехника и обработка поверхности. 1996 г, т.4, №3, с. 44-48.

128. Горбачев А.К., Тульский Г.Г., Сенкевич И.В., Слабоспицкая Е.А. О возможности применения диоксидсвинцовых титановых анодов в про-

цессе хромирования. Гальванотехника и обработка поверхности. 1997 г, т. 5, №2, с. 32-37.

129. Влияние полимерной добавки Nafion на кинетику электроосаждения диоксида свинца. А. Б. Величенко, Т. В. Лукьяненко, Н. В. Николенко, Р. Амаделли, Ф. И. Данилов. Электрохимия, 2007, т. 43, №1, 121-124.

130. Электроосаждение композиционных материалов PbO_2-ZrO_2 . А.Б. Величенко, В.А. Кныш, Т.В. Лукьяненко, Д.Девильи, Ф.И. Данилов. Электрохимия, 2007, т. 43, №1, 121-124.

131. Электроосаждение композиционных материалов PbO_2-Ti и их физико-химические свойства. А.Б. Величенко, В.А. Кныш, Т.В. Лукьяненко, Ф.И. Данилов, Д. Девильи. Электрохимия, 2009, т. 45, №7, 834-839.

132. Электрохимическая регенерация хромового травильного раствора. Van Andel Y., Janssen L. J.J. J. Appl. Electrochem.. 2002. 32, № 5, с. 481–486. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/22/ref0262.html> Дата просмотра 01.07.12.

133. Краткий справочник по химии. Под редакцией академика АН УССР А. Т. Пилипенко. Киев, Наукова думка, 1987, с. 829.

134. «Гальванотехника». Справочник под ред. А.А. Гинберга, А.Ф.Иванова, Л.А. Кравченко. – М. Металлургия, 1987. –735 с.

135. Технологические особенности получения высокоэффективного сорбента для очистки хромсодержащих сточных вод. Данилова Г.Н. Сорбц. и хроматограф. процессы. 2001. 1, № 5, с. 830–833. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/13/ref0287.html>

136. Continuous treatment of chromium bearing waste water. Gus M. Griffin. US Patent 5,256,306. Filed: Oct. 7, 1991. Date of Patent: Oct. 26, 1993.

137. Method for reduction treatment of hexavalent chromium in heavy metal, waste liquid. Kakimoto Akira, Kubo Tomomi. JP Patent 2001121162. Date of filing: 29.10.99. Date of publication of application: 06.05.01.

138. Одрит Л., Огг Б. Химия гидразина. Нью-Йорк, 1951, 237 с.

139. Коровин Н.В. Гидразин. М. Химия, 1980, 272 с.

140. Тураев Д.Ю. Дисс...канд. техн. наук. Москва, 2002, с.159.

141. Влияние соединений хрома на свойства ионообменных мембран. Шишкина С.В., Желонкина Е.А., Кононова Т.В. Мембраны и мембранные технологии. 2013. Т. 3. № 1. С. 63.

142. П.П. Коростелев. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М. Наука, 1964, 399 стр.

143. Тураев Д.Ю. Способ модификации анионообменной мембраны МА-40. Патент RU 2 303 835 С2 Россия. Заявлено 26.09.05. Опубликовано 27.07.07 Бюл. №21.

144. Химия. Справочное руководство. Перевод с немецкого под ред. Ф.Г. Гаврюченкова, М.И. Курочкиной, А.А. Потехина, В.А. Рабиновича. Л. "Химия", 1975, 576 стр.

145. Volodina E., Pismenskaya N., Nikonenko V., Larchet C., Pourcelly G. // J. Colloid Interface Sci. 2005. V. 285/1. P. 247.

146. Способ извлечения хрома с применением жидкой мембраны. Supported liquid membrane process for chromium removal and recovery. Пат. 6171563 США, МПК7 С 01 G 37/00, В 01 D 15/04. Commodore Separation Technologies, Inc., W. S. Winston Но. № 09/235044; Заявл. 21.01.1999; Опубл. 09.01.2001; НПК 423/54. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/15/ref0292.html>

147. Транспорт ионов Cr(VI), Zn(II) и Cd(II) через полимер-инклюзионные мембраны с тридецилпиридиноксидом и три-н-октиламином. Transport of Cr(VI), Zn(II), and Cd(II) ions across polymer inclusion membranes with tridecyl(pyridine) oxide and tri-n-octylamine. Kozłowski Cezary A., Walkowiak Władysław. Separ. Sci. and Technol. 2004. 39, № 13, с. 3127–3141 <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/29/ref0092.html>

148. Очистка промывных растворов процесса хроматирования от Cr и Zn. Белобаба А. Г., Маслий А. И., Бочкарев Г. Р., Пушкарева Г. И.. Всероссийская научно-практическая конференция и Выставка "Технологии и оборудование для нанесения износостойких, твердых и коррозионностойких покрытий", Москва, 6-8 апр., 2004. М.: Изд-во РХТУ. 2004, с. 33–34. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/26/ref0286.html>

149. Горева Т.В., Хранилов Ю.П. Хромсодержащие отходы гальванических производств как сырьевая база для получения хромата свинца. Гальванотехника и обработка поверхности. 2006 г, т. 14, №4, с. 18-22.

150. Перенос ионов CrO_4^{2-} и Na^+ через керамическую ионообменную мембрану Дзязько Ю.С., Лапик Ф., Махмуд А., Беляков В.Н., Стефаняк Н.В..

Крит. технол. Мембраны. 2005. № 28, с. 30–34.
<http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/28/ref0105.html>

151. ЗАО "Экомет". Каталог технологических процессов и продуктов для гальванического производства. М. 2001., 18 с.

152. Мембранные методы и оборудование для регенерации электролитов и отработанных травильных растворов. Поворов А. А., Павлова В. Ф., Ерохина Л. В., Начева И. И., Шиненкова Н. А. Всероссийский научно-практический семинар и выставка "Современные решения экологических проблем гальванического производства", Москва, 29-31 окт., 2002. М.:Изд-во РХТУ. 2002, с. 66–67, <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/22/ref0359.html>. Дата просмотра 01.07.12.

153. Электромембранное концентрирование фтористоводородной кислоты. Т.А. Седнева, И.А. Тихомирова. Крит. технол. Мембраны. 2004. № 21, с. 35-39.

154. Руководство по неорганическому синтезу. Под ред. Брауэра Г. т. 3., М., Мир., 1985, 319 с.

155. Джафаров Э.А. Электроосаждение, свойства и применение двуокиси свинца. Изд-во АН АзССР, 1967. – 103 с.

156. Растворимость нитрата свинца в водных растворах азотной кислоты и нитрата цинка. С.В. Останова, С.В. Дроздов, В.В. Патрушев, А.В.Чубаров, А.А. Татаренко // ЖПХ. – 2002 - Т.75 - Вып.6 - С. 1042-1043.

157. Исследование растворимости нитрата свинца в водных растворах азотной кислоты и нитрата железа (III). С.В. Останова, С.В. Дроздов, Г.Л. Пашков, А.Г. Холмогоров, В.В. Патрушев, В.Г. Чумаков, А.В. Чубаров // ЖПХ. – 2001. - Т.74 - Вып.10 - С. 1701-1703.

158. Способ регенерации аммониевых солей для получения аммиака и кислот. Gestermann Fritz, Pinter Hans-Dieter, Speer Gerd, Weuta Peter, Gutknecht Wilfried. Заявка 10138966 Германия, МПК 7 С 25 В 1/22, С 25 В 9/08. Bayer AG, Н. С. Starck GmbH. №10138966.3; Заявл. 08.08.2001; Опубл. 20.02.2003. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/22/ref0437.html> Дата просмотра 01.07.12.

159. Электромембранная экстракция ионов аммония из растворов синтеза фторотанталата калия. Седнева Т.А., Филиппова Н.Б. Ин-т химии и технол. редк. элементов и минерал. сырья Кольск. науч. центра РАН. Апатиты.

2000, 10 с., ил. Библ. 6. Рус. Деп. в ВИНТИ 19.09.2000, № 2439-B2000. <http://www.chem.msu.ru/rus/journals/membranes/10/ref0192.html> Дата просмотра 01.07.12.

160. Очистка сточных вод, содержащих нитрат аммония. Sawa Toshio, Otsuki Atushi, Ueda Sadatoshi, Arai Yoshiaki, Sawamura Shinichi. Kankyo kenkyu. Environ. Res. Quart. 2002, № 127, с. 21–26. <http://www.chem.msu.ru/rus/journals/membranes/19/ref0161.html> Дата просмотра 01.07.12.

161. Предобработка аммоний нитратных сточных вод путем объединения мембранного электролиза и электродиализа. Ammonium nitrate wastewater treatment by coupled membrane electrolysis and electro dialysis. Gain E., Laborie S., Viers Ph., Rakib M., Durand G., Hartmann D. J. Appl. Electrochem. 2002. 32, № 9, с. 969–975. <http://www.chem.msu.ru/rus/journals/membranes/23/ref0132.html> Дата просмотра 01.07.12.

162. Кузнецов В.В., Винокуров Е.Г., Кудрявцев В.Н. Электрохимия, 2001. -37, №7, -С.821.

163. Азарко О.Е., Кузнецов В.В., Шахамайер С., Винокуров Е.Г., Кудрявцев В.Н. Гальванотехника и обработка поверхности. - 1997. -5, №4.- С.25.

164. Едигарян А.А., Полукаров Ю.М. Защита металлов.-1998.-34, №2.- С.117.

165. Добрыднев С.В., Ларьков А.П. Способ регенерации сульфатного электролита хромирования. Патент № 2175691. Заявл. 23.01.2001, опубл. 10.11.2001.

166. Добрыднев С.В., Ларьков А.П. Способ регенерации сульфатного электролита хромирования. Патент № 2197568. Заявлено 24.07.2001, опубликовано 27.01.2003.

167. <http://www.pro-phx.com/>

168. <http://www.sonis-co.ru/032.htm>

169. Способ получения высокомодульного жидкого стекла. Пат. 2157337 Россия, МПК 7 С 01 В 33/32, В 01 D 61/44. Ануфриев Николай Геннадиевич, Гончаров Виктор Леонидович, Олейник Сергей Валентинович. № 99125345/12; Заявл. 30.11.1999; Опубл. 10.10.2000.

170. Способ фильтрации и очистки водных растворов кислот. Filtration and purification method for aqueous acids. Пат. 6649064 США, МПК 7 В 01 D 61/14. Mykrolis Corp., Parekh Bipin S., DiLeo Anthony J., Deane Edward, Bruening Ronald L.. №10/058441; Заявл. 28.01.2002; Оpubл. 18.11.2003; НПК 210/651. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/25/ref0319.html>

171. Применение напорных электрокоагуляторов в схемах очистки хромсодержащих сточных вод. Г.А. Селицкий, В.И. Желтоножко. *Металлургия и машиностроение*. № 4, 2007, с. 13-15.

172. Методика расчета технологических параметров электрокоагуляционного способа очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. Селицкий Г. А. *Водоснабжение и канализация*. № 4, 2009, с. 72-78.

173. Гетерогенные ионообменные мембраны с упорядоченной структурой и высокой проводимостью Highly conductive ordered heterogeneous ion-exchange membranes. Oren Y., Freger V., Linder C.. (The Laboratory for Desalination and Water Treatment Research, The Institutes for Water Sciences and Technologies and The Department of Environmental Engineering, P.O. Box 653, Beer-Sheva 84105, Israel) *J. Membr. Sci.*. 2004. 239, № 1, с. 17–26. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/27/ref0173.html>

174. Керамические катион- и протонпроводящие мембраны, инфильтрированные ионной жидкостью, способ из изготовления и применение Kationen-/protonenleitende, mit einer ionischen Flüssigkeit infiltrierte keramische Membran, Verfahren zu deren Herstellung und die Verwendung der Membran. Hennige Volker, Hying Christian, Horpel Gerhard. Заявка 10061959 Германия, МПК 7 В 01 D 71/02, Н 01 М 8/02. CREAVIS Ges. für Technologie und Innovation mbH. №10061959.2; Заявл. 13.12.2000; Оpubл. 20.06.2002.

175. Катионная полисульфониевая мембрана в качестве сепаратора для цинк-воздушного элемента Cationic polysulfonium membrane as separator in zinc-air cell. Tsuchida E., Nishide H., Oyaizu K., Dewi E. L.. *J. Power Sources*. 2003. 115, № 1, с. 149–152. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/21/ref0182.html>

176. Drioli E., ed. *Membranes and membrane processes. Proceedings of the Europe-Japan congress on membrane processes held June 18-22 1984 in Stresa,*

Italy. N.Y, London, 1986, 647p. Zero Gap membrane cell and SPE (solid polymer electrolyte) cell technologies vs. current density scale up. A. Nidola. 281-298 p.p.

177. Pat. 4,714,663 US., US. Cl. 429/101; 429/107; 429/249. Int. Cl. H 01 M 6/24. Sulfonated Polysulfone Battery Membrane for Use in Corrosive Environments. Dec. 22, 1987

178. Ионообменные мембраны Ion exchange membranes. Morrissey Patrick John. Заявка 2363796 Великобритания, МПК7 С 08 J 5/22, С 08 F 20/04, 28/02, 30/02. Regenesys Technologies Ltd. № 0108891.3; Заявл. 09.04.2001; Опубл. 09.01.2002. <http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/17/ref0278.html>

179. Анализ гальванических ванн. О.Г. Жендарева, З.С. Мухина. Изд-во "Химия", М., 1970, 280 с.

180. Аналитическая химия. Химические методы анализа / Под ред. О.М. Петрухина. М.: Химия, 1992, 400 с.

181. Кругликов С.С., Тураев Д.Ю. Исследование процесса анодного растворения меди в щелочных тартратных растворах. "Гальванотехника и обработка поверхности" Том XII, № 3, 2004, МОСКВА, с. 36-46.

182. Д.Ю. Тураев, С.С. Кругликов. Регенерация раствора химического осаждения меди. Журнал прикладной химии. 2005 г. Т. 78. Вып. 4., с. 586-590.

183. С.С. Кругликов, Д.Ю. Тураев. Извлечение меди из растворов, содержащих пероксид водорода или персульфаты. Гальванотехника и обработка поверхности, 2000, т. 8, № 2, с. 53-60.

184. С.С. Кругликов, Д.Ю. Тураев. Электрохимическая регенерация травильных растворов на основе персульфата аммония. Гальванотехника и обработка поверхности, 2000, т. 8, № 3, с. 50-56.

185. Кругликов С.С., Тураев Д.Ю., Гулина В.В. Изучение катодных и анодных процессов при электрохимической переработке медно-хлоридного травильного раствора. "Гальванотехника и обработка поверхности" Том XI, № 4, 2003, МОСКВА, с. 24-34

186. Д.Ю. Тураев, С.С. Кругликов, А.В. Парфенова. Изучение процесса регенерации травильного раствора на основе хлорида меди с помощью мембранного электролиза. Журнал прикладной химии. 2005 г. Т. 78. Вып. 9., с. 1469-1474.

187. Кругликов С.С., Тураев Д.Ю., Бородулин А.А. Удаление из ванн улавливания токсичных компонентов электролита для нанесения покрытий сплавом олово-свинец. "Гальванотехника и обработка поверхности" Том XII, № 4, 2004, МОСКВА, с. 28-32.

188. Кругликов С.С., Тураев Д.Ю., Бородулин А.А. Экологически безопасный процесс нанесения гальванических покрытий сплавом олово-свинец. Защита Металлов, 2005, том 41, №6, с.637-639.

189. Тураев Д.Ю., Сироткин В.И., Кругликов С.С. Удаление ионов кадмия из промывных вод процесса кадмирования. 1. Хлористо-аммонийный электролит. Гальванотехника и обработка поверхности, 2001, т. 9, № 2, с. 45-50.

190. Д.Ю. Тураев. Применение мембранного электролиза для рекуперации кадмия и серной кислоты из отработанного электролита сернокислого кадмирования. Теория и практика современных электрохимических производств. Сб. Тезисов докладов. Том II. СПб., СПбГТИ(ТУ), 10-12 ноября 2010 г, Санкт-Петербург, стр. 33-34.

191. Тураев Д.Ю., Кругликов С.С. Удаление ионов кадмия из промывной воды в ванне улавливания после операции кадмирования в сернокислом электролите. " Успехи в химии и химической технологии ". Выпуск XV: Тезисы докладов. Часть 5 / РХТУ им. Д.И. Менделеева, М., 2001, С. 59.

192. Сироткин В.И., Кругликова Е.С., Бобылева Е.А., Тураев Д.Ю., Кругликов С.С. Сравнительная оценка эффективности удаления ионов кадмия из технологических растворов и ванн улавливания с помощью погружного электрохимического модуля. Гальванотехника и обработка поверхности. Том XIII, № 1, 2005, МОСКВА, с. 44-49.

193. Тураев Д.Ю. Извлечение катионов аммония из ванн улавливания электрохимическим методом. Научно-практическая конференция "Инновационные технологии в промышленности Уральского региона". Сб. тезисов докладов. 5-7 ноября 2008 г., Екатеринбург, РХТУ им. Д.И. Менделеева, стр. 84-86.

194. Кругликов С.С., Тураев Д.Ю., Кузнецова Н.С. Применение трехкамерного мембранного электролизера для удаления ионов цинка из технологических растворов. "Гальванотехника и обработка поверхности" Том XI, № 1, 2003, МОСКВА, с. 37-42

195. Кругликов С.С., Колотовкина Н.С., Тураев Д.Ю. Устранение выноса ионов бериллия в сточные воды после химической обработки бериллиевых бронз. "Гальванотехника и обработка поверхности" Том XIV, № 1, 2006, МОСКВА, с. 37-44

196. Тураев Д.Ю. Изучение возможности использования щавелевой и йодноватой кислот для извлечения катионов меди (II) и железа (III) из стандартного электролита хромирования. Оборонный комплекс – научно-техническому прогрессу России, 2012, №3, стр. 36-41.

197. Тураев Д.Ю. Современный метод удаления катионов меди и железа из стандартного электролита хромирования. Успехи в химии и в химической технологии, тез. докл., т. 26, №7, РХТУ им. Д.И. Менделеева, М., 2012, с. 111-116.

198. Тураев Д.Ю. Реагентно-мембранный метод очистки стандартного электролита хромирования от катионов трехвалентного железа. Оборонный комплекс – научно-техническому прогрессу России, 2014, №1, стр. 56-59

199. Д.Ю. Тураев. Опыт промышленной эксплуатации нерастворимых анодов из платинированного титана и ниобия в растворах гальванического производства и исследование возможности их замены на нерастворимый анод на основе титана и диоксида свинца. МКХТ-2014. Успехи в химии и в химической технологии, тез. докл., т. 28, №5, РХТУ им. Д.И. Менделеева, М., 2014, с. 105-108.

200. Тураев Д.Ю. Опыт промышленной эксплуатации нерастворимых анодов в процессе очистки воды в ванне улавливания от цианид-ионов электрохимическим методом. Гальванотехника и обработка поверхности, 2014, т.22, №1, стр. 51-55.

201. Тураев Д.Ю. Сравнение ресурса работы нерастворимого анода из Pt-Nb и PbO₂-Ti в процессе очистки цианид-содержащих ванн улавливания гальванического производства. Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии. Сб. тезисов докладов. 21.09-25.09.15 г, Плес, Ивановская область, Россия, стр. 190-191.

202. Тураев Д.Ю. Многолетний опыт промышленной эксплуатации нерастворимого анода из диоксида свинца в процессе очистки промывной воды от цианид-ионов // Оборонный комплекс – научно-техническому прогрессу России (ОКНТПР). 2018. №2. С. 40-48.

203. Патент RU 2318080. Опубликовано 27.02.08 Бюл. №6. Способ изготовления электрода из диоксида свинца.

204. Тураев Д.Ю. Многолетний опыт эксплуатации нерастворимого анода из диоксида свинца на титановой основе при обезвреживании промышленной ванны улавливания для ванны цианистого цинкования. МКХТ-2016. Успехи в химии и в химической технологии, тез. докл., т. 30, №3, РХТУ им. Д.И. Менделеева, М., 2016, с. 13-15.

205. Тураев Д.Ю. Излечение катионов тяжелых металлов из кислых растворов методом мембранного электролиза. Оборонный комплекс – научно-техническому прогрессу России, 2008, №3, стр. 59-64.

206. Тураев Д.Ю. Исследование устойчивости нерастворимого диоксидсвинцового титанового анода в процессе регенерации раствора осветления цинкового и кадмиевого покрытий методом мембранного электролиза. Гальванотехника и обработка поверхности, 2008, т.16, №2, стр. 34-37.

207. Тураев Д.Ю. Экономическая эффективность электрохимической регенерации раствора осветления кадмиевого покрытия. Научно-практич. конференц. "Коррозия металлов и антикоррозионная защита". Тез. докл. М. Издат. центр РХТУ им. Д.И. Менделеева, 4-6 декабря 2006 г., с. 73-75.

208. <http://www.labteh.com> (дата просмотра 05.12.2009)

209. http://www.sigmatec.ru/main/prod/sernaya_kislota/xch (дата просмотра 20.12.2009)

210. Тураев Д.Ю. Нерастворимый анодный материал для кислого раствора, содержащего сильные окислители и фторид-ионы. "Успехи в химии и в химической технологии", тез. докл., т. 22, №10, РХТУ им. Д.И. Менделеева, М., 2008, с. 61-62.

211. Денисов В.П. Производство электрических источников света. - М. Энергия, 1975. - 488 с.

212. Платина, ее сплавы и композиционные материалы. Васильева Е. В., Волкова Р. М и др. М. Металлургия, 1980.

213. Д.Ю. Тураев. Исследование устойчивости нового нерастворимого анодного материала на основе титана и диоксида свинца в растворе, содержащем азотную и плавиковую кислоту. Успехи в химии и в

химической технологии, тез. докл., т. 23, №10, РХТУ им. Д.И. Менделеева, М., 2009, с. 60-64.

214. Electrochemical treatment of diluted cyanide aqueous wastes. Pablo Canizares, Marly Diaz, Jorge A Domínguez, Justo Lobato, Manuel A Rodrigo. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2005, v.80, p. 565-573.

215. Д.Ю. Тураев. Излечение катионов никеля и цинка из растворов, содержащих гипофосфит- или цианид-анионы. Оборонный комплекс – научно-техническому прогрессу России, 2009, №3, стр. 66-70.

216. Физико-химические аспекты мембранно-сорбционной регенерации электролитов химического никелирования. Хазель М. Ю., Соцкая Н. В., Булавин А. А.. (Гос. университет, ВНЭЦ "Экотур", Воронеж, Россия). 16 Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: "Состояние и развитие производства химических продуктов. Материалы будущего и нетрадиционные химические технологии. Химические источники энергии", Москва, 1998. М.:ПИК ВИНТИ. 1998, с. 182–183. <http://www.chem.msu.ru/journals/membranes/20/ref0237.html>

217. Обратное снабжение процесса химического никелирования раствором глицина. Бабкин В. Ф., Паринов В. О. (Россия, Воронежский государственный архитектурно-строительный университет) *Изв. вузов. Стр-во*. 2003, № 4, с. 82–85. <http://www.chem.msu.ru/journals/membranes/27/ref0071.html>

218. Виноградов Е.И., Иванова О.В., Мекаева И.В., Румянцева К.Е., Станиславчик К.В., Хоришко Б.А. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2009. Т. 52. № 12, с. 52–55.

219. Пчельников И.В., Игнатенко С.И., Бабаев А.А., Фесенко Л.Н. // *Инженерный вестник Дона*. 2014. Т. 28. № 1. С. 30.

220. Патент RU 2561565. Опубликовано 27.08.2015 Бюл. № 24. Анод для выделения хлора.

221. Патент RU 2361967. Опубликовано 20.07.2009 Бюл. № 20. Способ электроизвлечения компактного никеля.

222. Патент RU 2577402. Опубликовано 20.03.2016 Бюл. № 8. Анод для выделения кислорода и способ его изготовления.

223. Веселовская И.Е., Ходкевич С.Д., Якименко Л.М. // *Электрохимия*, 1969, т.5, №8, с. 906-909.

224. Бибиков Н.Н., Люблинский Е.Я., Поварова Л.В. Электрохимическая защита морских судов от коррозии. Л. "Судостроение", 1971, 262 с.
225. Чернышова О.В., Чернышов В.И. // Вода: Химия и экология. Изд. дом "Вода: химия и экология". №: 5 (59), 2013, с. 29-35.
226. <http://www.metakem.de/ru/produkte/anoden/platiniertes-niob.html> (дата просмотра 18.02.2018).
227. Тураев Д.Ю. Исследование электрохимической стойкости нового нерастворимого анодного материала для очистки электролизом промышленной промывной воды от ионов никеля на участке никелирования гальванического производства. // Вода: химия и экология. 2018. №7-9. С. 127-136.
228. Д.Ю. Тураев. Основные приемы проведения регенерации, рекуперации и утилизации растворов и электролитов гальванического производства методом мембранного электролиза. "Успехи в химии и химической технологии." Тез. докл. Том XXI. № 9. РХТУ им. Д.И. Менделеева. М., 2007., с. 53-57.
229. Тураев Д.Ю. Анализ и систематизация способов проведения электрохимических мембранных процессов для обработки растворов и электролитов, применяемых в гальваническом производстве. 10-я Международная конференция Покрытия и обработка поверхности Сб. тезисов докладов. 26.03-28.03.13 г, Москва, СК Олимпийский, стр. 106-107.
230. В.В. Кузнецов, Д.Ю. Тураев, С.С. Кругликов, В.Н. Кудрявцев. Применение ионообменных мембран для стабилизации кислотности электролита хромирования на основе сульфата хрома (III). Электрохимия, 2004, том 40, №10, с. 1189-1194.
231. Кузнецов В.В., Анисимов С.М., Кругликов С.С., Тураев Д.Ю. Стабилизация процесса хромирования из электролитов на основе хлорида хрома (III). "Гальванотехника и обработка поверхности", том XII, № 2, 2004, МОСКВА, с. 34-38.
232. Д.Ю. Тураев. Применение ионообменных мембран в химических источниках тока. Журнал прикладной химии. 2005 г. Т. 78. Вып. 10., с. 1643-1647.

233. Тураев Д.Ю. Цинк-бромный щелочно-солевой мембранный химический источник тока // Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91. Вып. 7. С. 975-982.

234. Тураев Д.Ю. Перспективы применения гидразина и его солей для обезвреживания соединений шестивалентного хрома. Оборонный комплекс – научно-техническому прогрессу России, 2011, №2, стр. 46-51

235. Тураев Д.Ю. Новый реагент для полной очистки промывной воды в ванне улавливания после хромирования и в ванне улавливания после пассивации цинковых и кадмиевых покрытий от соединений Cr(VI). Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии. Сб. тезисов докладов. 19.09-23.09.16 г, Плес, Ивановская область, Россия, с. 151.

236. <http://www.ponics.ru/2009/03/solutable> (дата просмотра 01.02.2012)

237. <https://tehtab.ru/Guide/GuideChemistry/Solvents/DissociationKonstantNonOrganicAcids/> (дата просмотра 13.10.2018)

238. <https://infopedia.su/10x9bfc.html> (дата просмотра 13.10.2018)

239. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов. — СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2004. — 998 с. <http://www.fptl.ru/spravo4nik/konstanti-dissotciatcii-kislot-i-osnovanij.html>

240. Степаненко Е.К., Смирнов А.Л. Способ регенерации отработанных хромовых электролитов. Патент RU №2061802. Заявлено 06.12.1991. Опубликовано 10.06.1996.

241. Тураев Д.Ю. Способ обезвреживания водных растворов, содержащих соединения шестивалентного хрома. Патент RU 2433961 С2 Россия. Заявл. 04.02.10. Опубл. 20.11.11 Бюл. № 32.

242. Тураев Д.Ю. Способ очистки промывной воды в ванне улавливания от соединений свинца, олова и борфторид-анионов. Патент RU 2533890 С1 Россия. Заявл. 6.5.13. Опубл. 27.11.14 Бюл. № 33.

243. Тураев Д.Ю. Способ извлечения катионов меди из кислых растворов, содержащих сильные окислители. Патент RU 2436874 С1 Россия. Заявл. 31.05.10. Опубл. 20.12.11 Бюл. №35.

244. Тураев Д.Ю. Способ очистки электролита хромирования на основе соединений шестивалентного хрома от примеси катионов трехвалентного железа. Патент RU 2484186 С1 Россия. Заявлено 27.02.12. Опубликовано 20.06.13 Бюл. №16.

245. Тураев Д.Ю. Обезвреживание раствора химического никелирования методом мембранного электролиза (варианты). Патент RU 2545857 С2 Россия. Заявл. 12.8.13. Опубл. 10.4.15 Бюл. № 10.

246. Тураев Д.Ю. Способ обработки анионообменной мембраны МА-40 в растворе пероксида водорода. Патент RU 2554927 С1 Россия. Заявлено 30.7.2014. Опубликовано 10.7.2015 Бюл. № 19.

247. Тураев Д.Ю. Регенерация аммиачных растворов травления меди, содержащих хлорид- или сульфат-ионы, реагентно-электролизным методом // Успехи в химии и в химической технологии: Тез. докл. междунар. научн-практ. конф. - М., РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2018. Т.32. №3. С. 84-86.

248. Тураев Д.Ю. Состав и структура нерастворимого анода из диоксида свинца и его преимущество перед нерастворимыми платинированными анодами при очистке промывной воды оборонных предприятий. // Оборонный комплекс – научно-техническому прогрессу России (ОКНТПР). 2018. №4. С. 57-64.

Автор выражает благодарность работникам Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева за результаты анализа образцов, сотрудникам и преподавателям кафедры ТНВиЭП РХТУ им. Д.И. Менделеева за консультации и замечания по работе.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Пр1. Дополнительные материалы к главе 3.

К разделу 3.2.3.: Регенерация растворов травления меди на основе персульфата калия

Таблица 3.2.3.1. Влияние различных условий на синтез персульфата калия в анодном пространстве трехкамерной ячейки с двумя анионообменными мембранами. В катодите, среднем пространстве и анолите - раствор гидросульфата калия (получен смешением соответствующих количеств сульфата калия и серной кислоты). В анолит дополнительно введен сульфат меди.

№ эксперимента	1	2	3	4
Концентрация веществ, н в катодите				
K ₂ SO ₄ , нач.	3	2,64	2,7	0,9
H ₂ SO ₄ , нач.	3	2,64	2,7	0,9
H ₂ SO ₄ , кон.		2,17	1,55	0,06
Q, Ач/л	18	30,2	55	40
Концентрация веществ, н в среднем пространстве				
K ₂ SO ₄ , нач.	3	2,64	2,7	0,9
H ₂ SO ₄ , нач.	3	2,64	2,7	0,9
H ₂ SO ₄ , кон.		2,76	3	1
CuSO ₄ , кон.			0,01	0,01
Q, Ач/л	18	30,2	49,5	40
Концентрация веществ, н в анолите				
K ₂ SO ₄ , нач.	3	2,64	2,73	0,9
H ₂ SO ₄ , нач.	3	2,64	2,73	0,9
H ₂ SO ₄ , кон.	3,21	2,76	3,28	1,5
CuSO ₄ , нач.			0,21	0,2
CuSO ₄ , кон.			0,206	0,19
S ₂ O ₈ ²⁻ , кон.	0,08	0,074	0,07	0,16
Средняя скорость выпадения K ₂ S ₂ O ₈ в осадок				
г/ч	0,547	0,307	0,31	-
(моль·экв.)/(Ач)/л	2,24·10 ⁻⁴	1,5·10 ⁻⁴	1,58·10 ⁻⁴	-
Q, Ач	0,36	0,605	0,99	0,6
i, А/см ²	0,5	2,2	2,2	1,48
t _{ан.} , °С	27	24	28	22
ВТ _{ан.} S ₂ O ₈ ²⁻ , %	42,6	26,8	24,6	13,2
Удаление ионов K ⁺ вместе с K ₂ S ₂ O ₈ в % к исходному содержанию, А, %				
А, %	6,66	8,69	14,3	0
Q, Ач/л	18	30,2	49,5	30

К разделу 3.2.4.2.: Исследование процесса электроосаждения меди из травильного раствора.

Таблица 3.2.4.2.1. Исследование процесса электроосаждения меди из травильного раствора в двухкамерной ячейке с катионитовой мембраной с герметизацией анодного пространства. Катодная плотность тока 450-337 А/м². Начальный объем католита 210 мл, анолита 200 мл. Анод - графитовый стержень, окруженный дробленым коксом. Катод - титановая пластина с рабочей площадью 17 см².

№ опыта	Сила тока, А	Масса Cu, г	Q, Ач	Q, Ач/л	m Cu, $z_{Cu} / Ач$	BT_{Cl_2} , % (в анолите)
0	-	0	0	0	-	-
1	0,8	0,313	1,6	7,52	0,195	1,34
2	0,8	0,491	3,2	15,1	0,153	1,30
3	0,7	0,765	4,6	21,9	0,166	0
4	0,8	1,674	6,2	30,2	0,27	40,9
5	0,675	3,157	8,9	44,1	0,354	38,9
6	0,6	5,894	11,3	56,7	0,521	19,6
7	0,6	8,006	13,7	69,8	0,584	18,1
8	0,6	9,999	16,1	83,8	0,621	13,4
9	0,6	12,09	18,5	96,6	0,653	8,42
10	0,6	14,14	20,9	110,5	0,676	6,52
11	0,6	16,07	23,3	124,5	0,689	21,2

Для справок:

100% ВТ Cu (из ионов двухвалентной меди) эквивалентен 1,185 $z_{Cu} / Ач$

100% ВТ Cu (из ионов одновалентной меди) эквивалентен 2,370 $z_{Cu} / Ач$

К разделу 3.2.5.3.: Регенерация травильного раствора в двухкамерной ячейке, где католит - раствор травления меди, а анолит - 1,0 н. раствор серной кислоты.

Таблица 3.2.5.3.1. Исследование процессов в катодном пространстве электролизера. Катодная плотность тока 400 А/м^2 , начальный объем раствора 350 мл.

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
U, В		18,8	17,3	17	16,3	15,6	17,1	16,4	16,7	16,2	16,2
Q, Ач/л	0	2,86	5,78	8,77	11,8	14,9	18,4	21,7	25,1	28,8	32,4
$C_{\text{Cu}^{2+}}$, г/л	39,3	35,8	31,4	27,3	25,4	24,1	17,7	12,7	10,7	6,35	2,54
C_{Cu^+} , г/л	0	1,27	4,12	6,03	7,3	8,25	8,89	7,62	4,44	3,81	0,635
C_{Cu} , г/л	39,3	37,1	35,5	33,3	32,7	32,3	26,6	20,3	15,2	10,1	3,17
A Cu, %	0	3,67	7,9	13,5	20,2	27,7	35,7	44,2	48,4	51,8	54,6
BT Cu, %		42,6	49	65,3	77,3	88	92,7	98	49,1	39	32,1
W Cu, кВтч/кг		37,3	29,8	21,9	17,7	14,9	15,6	14,1	28,7	35	42,5
BT Cu ср, %		42,6	45,8	52,3	58,6	64,4	69,2	73,3	70,3	66,8	63,3
W Cu ср, кВтч/кг		37,3	33,3	28,5	25	22,2	20,7	19,5	20,33	21,2	22,3

Таблица 3.2.5.3.2. Исследование процессов в анодном пространстве двухкамерного электролизера с травильным раствором. Анодная плотность тока 400 А/м^2 , начальный объем раствора 350 мл.

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Q, Ач/л	0	2,86	5,8	8,82	11,9	15,1	18,4	21,85	25,4	29	32,7
C_{Cl^-} , моль/л			0,025	0,024	0,023	0,022	0,021	0,017	0,014	0,014	0,014
BT Cl_2 , %			2	1,5	1,3	1,1	0,95	0,925	0,91	0,898	0,88

Таблица 3.2.5.3.3. Исследование процессов в катодном пространстве электролизера. Напряжение на ячейке до 12 В, катодная плотность тока $240\text{-}200 \text{ А/м}^2$, за время одного эксперимента пропущено количество электричества - 1 Ач, начальный объем раствора 350 мл.

N	0	1	2	3	4	5
Q, Ач/л	0	2,86	5,78	8,77	11,8	14,9
U, В		12,2	11,8	10,5	10	10,6
$C_{\text{Cu}^{2+}}$, г/л	41,2	36,5	29,2	25,7	22,2	19,0
C_{Cu^+} , г/л	0	4,73	10,7	11,7	15,8	18,4

C_{Cu} , г/л	41,2	41,2	40,0	38,1	38,1	37,4
A Cu, %	0	0,110	0,249	0,894	4,43	9,87
BT Cu, %		1,34	1,68	7,84	43,1	66,0
W Cu, кВтч/кг		765,6	593,5	112,9	19,5	13,5
BT Cu ср, %		1,34	1,51	3,62	13,5	24,0
W Cu ср., кВтч/кг		765,6	670	268,3	69,6	38,7

Продолжение таблицы 3.2.5.3.3.

N	6	7	8	9	10	11
Q, Ач/л	18,4	21,7	25,1	28,8	32,4	36,0
U, В	10,1	10,3	10,2	10,4	9,76	9,76
$C_{Cu^{2+}}$, г/л	13,9	11,2	9,21	5,3	3,81	2,54
C_{Cu^+} , г/л	22,2	21,5	16,1	12,0	6,35	1,27
C_{Cu} , г/л	36,1	31,7	25,4	18,0	10,1	3,81
A Cu, %	18,9	29,2	40,4	52,0	59,2	68,3
BT Cu, %	110,3	125,5	136,2	140,2	87,8	111,3
W Cu, кВтч/кг	7,77	6,91	6,31	6,26	9,37	7,39
BT Cu ср, %	38,4	50,8	61,5	70,2	72,0	75,6
W Cu ср., кВтч/кг	23,9	17,9	14,7	12,8	12,4	11,7

Таблица 3.2.5.3.4. Исследование процессов в анодном пространстве двухкамерного электролизера с травильным раствором. Напряжение на ячейке до 12 В, анодная плотность тока 240-200 А/м², за время одного эксперимента пропущено количество электричества - 1 Ач, начальный объем раствора 350 мл.

N	0	1	2	3	4	5
Q, Ач/л	0	2,86	5,8	8,82	11,9	15,1
C_{Cl^-} , моль/л		0,00522	0,0087	0,014	0,014	0,0141
BT Cl ₂ , %		0,86	1,25	1,02	1,5	1,48

Продолжение таблицы 3.2.5.3.4.

N	6	7	8	9	10	11
Q, Ач/л	18,4	21,8	25,4	29	32,7	36,6
C_{Cl^-} , моль/л	0,0143	0,0145	0,0146	0,01	0,01	0,01
BT Cl ₂ , %	1,54	1,54	1,57	1,02	1,02	1,02

К разделу 3.2.5.4.: Исследование процесса извлечения меди из промывной воды ванны улавливания после операции травления меди в рабочей ванне.

Таблица 3.2.5.4.1. Исследование процесса электроосаждения меди из промывной воды в катодном пространстве двухкамерного электролизера с герметизацией анодного пространства. Катодная плотность тока 100 А/м². Начальный объем раствора в католите 350 мл.

N	0	1	2	3	4	5	6
Q, Ач/л	0	0,357	0,72	1,09	1,53	1,93	2,34
U, В		7,5	7,6	7,75	6,95	7,13	7,03
C _{Cu²⁺} , г/л	2,54	1,90	1,58	1,27	0,952	0,762	0,667
C _{Cu⁺} , г/л	0	0	0,317	0,381	0,444	0,508	0,476
C _{Cu} , г/л	2,54	1,90	1,90	1,65	1,39	1,27	1,14
A, Cu, %	0	11,1	20,2	28,9	36,8	42,1	47,7
ВТ Cu, %		66,6	55,0	52,2	47,0	31,9	33,4
W Cu, кВтч/кг		9,48	11,6	12,5	12,4	18,8	17,7
ВТ Cu, ср., %		66,6	60,8	57,9	55,2	50,5	47,7
W Cu, ср., кВтч/кг		9,48	10,4	11,0	11,3	12,3	12,9

Продолжение таблицы 3.2.5.4.1

N	7	8	9	10	11	12
Q, Ач/л	2,76	3,18	3,70	4,16	4,66	5,13
U, В	7,2	7,15	7,1	7,18	7,25	7,2
C _{Cu²⁺} , г/л	0,571	0,381	0,317	0,286	0,190	0,0953
C _{Cu⁺} , г/л	0,381	0,254	0,254	0,285	0,254	0,222
C _{Cu} , г/л	0,952	0,635	0,571	0,571	0,444	0,317
A, Cu, %	51,7	54,9	57,7	59,2	60,3	60,9
ВТ Cu, %	24,3	18,7	16,8	9,17	6,343	4,04
W Cu, кВтч/кг	24,9	32,1	35,5	65,9	96,4	150
ВТ Cu, ср., %	44,3	41,1	38,4	35,5	32,8	30,4
W Cu, ср., кВтч/кг	13,8	14,9	15,9	17,2	18,6	20,0

Таблица 3.2.5.4.2. \табл. 18\ . Исследование процесса в анодном пространстве двухкамерного электролизера. Анодная плотность тока 100 А/м². Начальный объем раствора в анолите 350 мл.

N	0	1	2	3	4
Q, Ач/л	0	1,07	1,81	3,3	4,1
C _{Cl⁻} , моль/л		0,001	0,0012	0,004	0,001
ВТ Cl, %		2,07	0,96	1,42	0,51

Пр2. Дополнительные материалы к главе 6.

6.1. Порядок действий по выбору электрохимической системы и возможности выбранной системы.

Задан исходный обрабатываемый раствор.

1. Необходимо извлечь (удалить):

а) только катионы, б) только анионы, в) катионы и анионы

Здесь необходимо сделать пояснение. Пункт 1 определяет задание. Дальнейшие пункты 2-6 последовательно описывают методы его выполнения и раскрывают потенциальные возможности предлагаемых электрохимических систем.

2. Отделить мембраной электрод от обрабатываемого раствора:

а) ни один не отделять, б) только один катод, в) только один анод, г) один катод и один анод, д) часть катодов, е) часть анодов, ж) часть катодов и анодов

3. Электрод(ы) от обрабатываемого раствора отделен(ы) мембраной:

а) одной, б) двумя, в) тремя и более

4. Для отделения электрода(ов) от обрабатываемого раствора используются ионообменные мембраны:

а) только катионные, б) только анионные, в) катионная и анионная, г) анионная и катионная, д) другая последовательность

5. Число используемых мембранных электролизеров:

а) один, б) два, в) три и более

6. Работа используемых мембранных электролизеров:

а) последовательная, б) параллельная, в) последовательно-параллельная

Примеры использования изложенного выше алгоритма рассмотрим для некоторых, наиболее часто встречающихся на практике случаев различной обработки (регенерации, рекуперации или утилизации) ряда растворов и электролитов, используемых в гальваническом производстве. В примерах даны наиболее оптимальные варианты обработки указанных растворов для конкретных выбранных электрохимических систем.

Сочетание 1 а) + 2 а) означает, что необходимо извлечь только катионы металлов, для чего решено использовать электролизер без мембран. Данная электрохимическая система пригодна для проведения процессов обработки растворов и электролитов (регенерация, рекуперация или утилизация) для определенных конкретных растворов и электролитов, которые перечислены после ука-

зания основного действия (регенерация, рекуперация или утилизация) над обрабатываемым раствором или электролитом.

Регенерация: щелочной раствор травления меди на основе аммиака.

Утилизация: обезвреживание кислых сернокислых растворов травления меди на основе персульфатов или пероксида водорода путем извлечения катионов меди, извлечение олова, кадмия из сернокислых растворов, а также из промывной воды после обработки деталей из этих растворов, извлечение цинка из электролита цинкатного цинкования и обезвреживание соответствующей промывной воды.

1 б) + 2 а) это извлечение (удаление) только анионов при проведении электролиза без мембран.

Область применения данной электрохимической системы:

Утилизация: обезвреживание растворов цианистого натрия (калия) и других солей органических кислот щелочных металлов.

1 в) + 2 а) - извлечение (удаление) катионов металлов и удаление (обезвреживание) анионов при использовании электролиза без мембран.

Основные области применения:

Утилизация: обезвреживание растворов химического серебрения, меднения, никелирования, цианистых электролитов серебрения, меднения, кадмирования, цинкования, а также электролитов на основе вышеперечисленных металлов, содержащих в качестве лигандов органические вещества, обезвреживание соответствующих промывных вод.

1 а) + 2 б) + 3 а) + 4 а) + 5 а) – эта последовательность означает, что из обрабатываемого раствора или электролита необходимо удалить катионы, для чего выбран электролиз в двухкамерной ячейке с одной катионообменной мембраной, при этом обрабатываемый раствор находится в анолите.

Области применения данной системы:

Регенерация: кислые, хром(VI) содержащие растворы пассивирования, осветления, травления меди, кадмия и цинка, электролита хромирования и анодирования алюминия, раствора полирования обычной и нержавеющей стали, азотнокислого раствора осветления алюминия и его сплавов, раствора осветле-

ния алюминиевых литейных сплавов на основе азотной и плавиковой кислоты, щелочного раствора травления алюминия и его сплавов.

1 а) + 2 в) + 3 а) + 4 а) + 5 а) – удаление катионов металлов из обрабатываемого раствора, для чего используется электролиз в двухкамерной ячейке с одной катионообменной мембраной, обрабатываемый раствор находится в католите.

Области применения:

Регенерация: солянокислые растворы травления на основе хлорида двухвалентной меди.

Обезвреживание: промывная вода после обработки меди в солянокислых растворах травления на основе хлорида двухвалентной меди, извлечение никеля из промывной воды для ванны никелирования.

1 а) + 2 г) + 3 а) + 4 а) + 5 а) – удаление катионов металлов из обрабатываемого раствора, для чего использован электролиз в трехкамерной ячейке с двумя катионообменными мембранами, обрабатываемый раствор находится в среднем пространстве.

Области применения данной системы:

Регенерация: раствор пассивации цинка на основе соединений трехвалентного хрома, раствор травления меди на основе серной кислоты и пероксида водорода.

1 б) + 2 в) + 3 а) + 4 б) + 5 а) - удаление анионов из обрабатываемого раствора, для чего используется электролиз в двухкамерной ячейке с одной анионообменной мембраной, обрабатываемый раствор находится в католите.

Области применения:

Утилизация: извлечение соединений шестивалентного хрома из промывной воды ванны улавливания.

1 в) + 2 г) + 3 а) + 4 в) + 5 а) – удаление из обрабатываемого раствора катионов и анионов, для чего используется электролиз в трехкамерной ячейке с одной катионообменной и одной анионообменной мембраной, обрабатываемый раствор находится в среднем пространстве и отделен от католита катионообменной мембраной, а от анолита анионообменной мембраной.

Области применения:

Рекуперация: хромовокислые растворы - пассивация, осветление, хромирование, полирование стали.

И т.д.

Из приведенных примеров можно сделать следующие выводы:

- электролиз без мембран позволяет осуществить лишь самые простые операции на уровне утилизации растворов, реже осуществить рекуперацию, регенерация наблюдается лишь в единичных случаях (единичные типы растворов или электролитов),

- использование одной ионообменной мембраны позволяет существенно расширить возможности мембранного электролиза: повышается число объектов - растворов и электролитов, которые можно регенерировать, рекуперировать или утилизировать,

- установка двух мембран приводит к осуществлению возможности различных видов обработки большинства растворов и электролитов,

- использование трех и более мембран, нескольких электродов и мембранных электролизеров – эти электрохимические системы имеют большие возможности и предназначены для тщательной переработки сложных растворов и электролитов.

При выборе варианта электрохимической системы следует руководствоваться подбором оптимального варианта, в противном случае обрабатываемый раствор невозможно будет обработать до конца, так как будут отсутствовать определенные возможности мембранного электролиза, либо возможности будут избыточны (не востребованы), что может отразиться на общей экономической эффективности процесса.

Общая таблица обработки наиболее часто встречающихся рабочих растворов и электролитов гальванического производства методом мембранного электролиза с использованием химически стойких нерастворимых электродов - катодов и анодов приведена ниже (таблица 6.1). Для растворов, электролитов и промывных вод в каждом конкретном случае приведены предпочтительные схемы обработки. Предложены наиболее предпочтительные способы. В таблице способы обработки растворов и электролитов гальванического производства распределены на регенерацию, рекуперацию и утилизацию, уточненные

определения которых приведены далее применительно к мембранному электролизу.

Регенерация – в процессе электролиза (мембранного электролиза) раствор или электролит полностью восстанавливает свои рабочие свойства без использования каких-либо дополнительных существенных операций после мембранного электролиза.

Рекуперация – из раствора (любой концентрации) или электролита в процессе мембранного электролиза извлекаются наиболее ценные компоненты, причем они преимущественно выделяются (получаются) в том виде, в котором они были в исходном растворе. Далее выделенные компоненты, по возможности, в первую очередь, используются в таком же растворе или электролите, в том же процессе, где использовался рекуперированный раствор или электролит.

Утилизация – в процессе электролиза из раствора (любой концентрации) или электролита извлекаются наиболее ценные компоненты в любой форме (осадки, растворы, металлические осадки на электродах, порошки металлов и т.д.), причем часто утилизация сопровождается переводом токсичных веществ в нетоксичные соединения или переводом токсичных веществ в малоопасную в обращении форму, например, из раствора, содержащего катионы кадмия, получается слиток металлического кадмия), в процессе утилизации возможна корректировка обрабатываемого раствора необходимыми химикатами и выполнение других необходимых дополнительных операций. Выделенные компоненты используются повторно в различных растворах и электролитах гальванического производства.

Обезвреживание – процесс обработки раствора (любой концентрации) или электролита (в общем случае не только электролизом) при которой токсичные и малотоксичные вещества превращаются в нетоксичные или переводятся в безопасную форму (в основном в осадки), дальнейшие операции с обезвреженным раствором или осадками проводятся на специальных предприятиях с целью выделения наиболее ценных компонентов.

Способ обработки промывной воды, как правило, часто похож на рекуперационный способ обработки соответствующего раствора или электролита.

Таблица 6.1. Общая таблица обработки рабочих растворов и электролитов.

Раствор/ электролит ¹⁾	Регенерация	Рекуперация	Утилизация обезвреживание и
Анодирование алюминия сернокислое	$\neg \text{всп. } \overset{\text{К}}{\text{р-р}} : \overset{\text{К}}{\text{р-р}} ^+$	$\neg \overset{\text{А}}{\text{р-р}} : \text{всп. } \overset{\text{А}}{\text{р-р}} ^+$	$\neg \overset{\text{А}}{\text{р-р}} : \text{всп. } \overset{\text{А}}{\text{р-р}} ^+$
Анодирование алюминия хромовокислое	$\neg \text{всп. } \overset{\text{К}}{\text{р-р}} : \overset{\text{К}}{\text{р-р}} ^+$	$\neg \overset{\text{А}}{\text{р-р}} : \text{всп. } \overset{\text{А}}{\text{р-р}} ^+$	$\neg \overset{\text{К}}{\text{р-р}} : \text{всп. } \overset{\text{К}}{\text{р-р}} ^+$, $\neg \overset{\text{А}}{\text{р-р}} : \text{всп. } \overset{\text{А}}{\text{р-р}} ^+$
Кадмирование сернокислое		$\neg \overset{\text{А}}{\text{р-р}} : \text{всп. } \overset{\text{А}}{\text{р-р}} ^+$	$\neg \overset{\text{А}}{\text{р-р}} : \text{всп. } \overset{\text{А}}{\text{р-р}} ^+$
Кадмирование хлористое		$\neg \overset{\text{К}}{\text{р-р}} : \text{всп. } \overset{\text{К}}{\text{р-р}} ^+$, $\neg \overset{\text{А}}{\text{р-р}} : \text{всп. } \overset{\text{К}}{\text{р-р}} : \text{всп. } \overset{\text{К}}{\text{р-р}} ^+$	$\neg \overset{\text{К}}{\text{р-р}} : \text{всп. } \overset{\text{К}}{\text{р-р}} ^+$
Кадмирование хлористо- аммонийное		$\neg \overset{\text{К}}{\text{р-р}} : \text{всп. } \overset{\text{К}}{\text{р-р}} ^+$, $\neg \overset{\text{А}}{\text{р-р}} : \text{всп. } \overset{\text{К}}{\text{р-р}} : \text{всп. } \overset{\text{К}}{\text{р-р}} ^+$	$\neg \overset{\text{К}}{\text{р-р}} : \text{всп. } \overset{\text{К}}{\text{р-р}} ^+$
Кадмирование цианистое		$\neg \text{всп. } \overset{\text{А}}{\text{р-р}} : \overset{\text{А}}{\text{р-р}} : \text{всп. } \overset{\text{К}}{\text{р-р}} : \text{всп. } \overset{\text{К}}{\text{р-р}} ^+$	$\neg \overset{\text{А}}{\text{р-р}} ^+$, $\neg \text{всп. } \overset{\text{А}}{\text{р-р}} : \overset{\text{А}}{\text{р-р}} ^+$, $\neg \text{всп. } \overset{\text{А}}{\text{р-р}} : \overset{\text{А}}{\text{р-р}} \text{---}^+$, $\neg \text{всп. } \overset{\text{К}}{\text{р-р}} : \overset{\text{К}}{\text{р-р}} \text{---}^+$, $\text{---} \overset{\text{К}}{\text{р-р}} \text{---}^+$ $\text{---}^+ \text{---} \text{всп. } \overset{\text{К}}{\text{р-р}} : \overset{\text{К}}{\text{р-р}} \text{---}$

Меднение сернокислое		$\begin{array}{l} \neg p-p \overset{\Delta}{:} \text{всп. } p-p ^+, \\ \neg \text{всп. } p-p \overset{\Delta}{:} p-p \overset{\Delta}{:} \text{всп. } p-p ^+ \end{array}$	$\neg p-p ^+, \neg p-p \overset{\Delta}{:} \text{всп. } p-p ^+$
Меднение цианистое		$\neg \text{всп. } p-p \overset{\Delta}{:} p-p \overset{\Delta}{:} \text{всп. } p-p \overset{\kappa}{:} \text{всп. } p-p ^+$	$\begin{array}{l} \neg p-p ^+, \neg \text{всп. } p-p \overset{\Delta}{:} p-p ^+, \\ \neg \text{всп. } p-p \overset{\Delta}{:} p-p \overset{-+}{-} ^+, \\ \neg \text{всп. } p-p \overset{\kappa}{:} p-p \overset{-+}{-} ^+, \\ \neg \overset{-}{-} \overset{+}{-} \text{всп. } p-p \overset{\kappa}{:} p-p \overset{-+}{-} ^+ \end{array}$
Никелирование сернокислое		$\neg p-p \overset{\Delta}{:} \text{всп. } p-p ^+$	$\begin{array}{l} \neg p-p \overset{\kappa}{:} \text{всп. } p-p ^+, \\ \neg p-p \overset{\Delta}{:} \text{всп. } p-p \overset{\kappa}{:} \text{всп. } p-p ^+ \end{array}$
Никелирование химическое	$\neg \text{всп. } p-p \overset{\Delta}{:} p-p \overset{\Delta}{:} \text{всп. } p-p ^+$	$\neg \text{всп. } p-p \overset{\Delta}{:} p-p \overset{\Delta}{:} \text{всп. } p-p ^+$	$\begin{array}{l} \neg p-p ^+, \neg p-p \overset{\kappa}{:} \text{всп. } p-p ^+, \\ \neg p-p \overset{\Delta}{:} \text{всп. } p-p ^+ \end{array}$
Оловянирование сернокислое		$\begin{array}{l} \neg p-p \overset{\Delta}{:} \text{всп. } p-p ^+, \\ \neg \text{всп. } p-p \overset{\Delta}{:} p-p \overset{\Delta}{:} \text{всп. } p-p ^+ \end{array}$	$\neg p-p \overset{\Delta}{:} \text{всп. } p-p ^+$
Оловянирование борфтористоводородное		$\begin{array}{l} \neg p-p \overset{\Delta}{:} \text{всп. } p-p ^+, \\ \neg \text{всп. } p-p \overset{\kappa}{:} p-p \overset{\Delta}{:} \text{всп. } p-p ^+ \end{array}$	$\neg p-p \overset{\Delta}{:} \text{всп. } p-p ^+$
Осветление алюминия на основе	$\neg \text{всп. } p-p \overset{\kappa}{:} p-p ^+$	$\neg \text{всп. } p-p \overset{\kappa}{:} p-p \overset{\Delta}{:} \text{всп. } p-p ^+$	$\neg \text{всп. } p-p \overset{\kappa}{:} p-p \overset{\Delta}{:} \text{всп. } p-p ^+,$

азотной кислоты			$\begin{array}{l} \bar{ \text{p-p}} \overset{\text{A}}{\vdots} \text{всп. p-p}^+ , \\ \bar{ \text{p-p}} \overset{\text{K}}{\vdots} \text{всп. p-p}^+ \end{array}$
Осветление алюминия на основе азотной и плавиковой кислоты	$\bar{ \text{всп. p-p}} \overset{\text{K}}{\vdots} \text{p-p}^+$	$\bar{ \text{всп. p-p}} \overset{\text{K}}{\vdots} \text{p-p} \overset{\text{A}}{\vdots} \text{всп. p-p}^+$	$\begin{array}{l} \bar{ \text{всп. p-p}} \overset{\text{K}}{\vdots} \text{p-p} \overset{\text{A}}{\vdots} \text{всп. p-p}^+ , \\ \bar{ \text{p-p}} \overset{\text{A}}{\vdots} \text{всп. p-p}^+ , \\ \bar{ \text{p-p}} \overset{\text{K}}{\vdots} \text{всп. p-p}^+ \end{array}$
Осветление хромовокислое	$\bar{ \text{всп. p-p}} \overset{\text{K}}{\vdots} \text{p-p}^+$	$\begin{array}{l} \bar{ \text{всп. p-p}} \overset{\text{K}}{\vdots} \text{p-p} \overset{\text{A}}{\vdots} \text{всп. p-p}^+ , \\ \bar{ \text{p-p}} \overset{\text{A}}{\vdots} \text{всп. p-p}^+ \end{array}$	$\begin{array}{l} \bar{ \text{всп. p-p}} \overset{\text{K}}{\vdots} \text{p-p} \overset{\text{A}}{\vdots} \text{всп. p-p}^+ , \\ \bar{ \text{p-p}} \overset{\text{A}}{\vdots} \text{всп. p-p}^+ \end{array}$
Пассивация хромовокислая	$\bar{ \text{всп. p-p}} \overset{\text{K}}{\vdots} \text{p-p}^+$	$\begin{array}{l} \bar{ \text{всп. p-p}} \overset{\text{K}}{\vdots} \text{p-p} \overset{\text{A}}{\vdots} \text{всп. p-p}^+ , \\ \bar{ \text{p-p}} \overset{\text{A}}{\vdots} \text{всп. p-p}^+ \end{array}$	$\begin{array}{l} \bar{ \text{всп. p-p}} \overset{\text{K}}{\vdots} \text{p-p} \overset{\text{A}}{\vdots} \text{всп. p-p}^+ , \\ \bar{ \text{p-p}} \overset{\text{A}}{\vdots} \text{всп. p-p}^+ \end{array}$
Полирование стали на основе фосфорной, серной и хромовой кислоты	$\bar{ \text{всп. p-p}} \overset{\text{K}}{\vdots} \text{p-p}^+$	$\begin{array}{l} \bar{ \text{всп. p-p}} \overset{\text{K}}{\vdots} \text{p-p} \overset{\text{A}}{\vdots} \text{всп. p-p}^+ , \\ \bar{ \text{p-p}} \overset{\text{A}}{\vdots} \text{всп. p-p}^+ \end{array}$	$\begin{array}{l} \bar{ \text{всп. p-p}} \overset{\text{K}}{\vdots} \text{p-p} \overset{\text{A}}{\vdots} \text{всп. p-p}^+ , \\ \bar{ \text{p-p}} \overset{\text{A}}{\vdots} \text{всп. p-p}^+ \end{array}$
Травление меди кислое сернокислое на основе:			
1) персульфата калия	$\bar{ \text{всп. p-p}} \overset{\text{K}}{\vdots} \text{p-p}^+$	$\bar{ \text{всп. p-p}} \overset{\text{K}}{\vdots} \text{p-p} \overset{\text{A}}{\vdots} \text{всп. p-p}^+$	$\bar{ \text{p-p}} \overset{\text{A}}{\vdots} \text{всп. p-p}^+$
2) персульфата аммония	$\bar{ \text{всп. p-p}} \overset{\text{K}}{\vdots} \text{p-p}^+ ,$	$\bar{ \text{всп. p-p}} \overset{\text{K}}{\vdots} \text{p-p} \overset{\text{A}}{\vdots} \text{всп. p-p}^+$	$\bar{ \text{p-p}} \overset{\text{A}}{\vdots} \text{всп. p-p}^+$

	$\neg \text{всп. } \overset{\text{К}}{\text{р-р}} \overset{\text{А}}{\text{:}} \overset{\text{А}}{\text{р-р}} \overset{\text{А}}{\text{:}} \text{всп. } \text{р-р} ^+$		
3) пероксида водорода	$\neg \text{всп. } \overset{\text{К}}{\text{р-р}} \overset{\text{К}}{\text{:}} \overset{\text{К}}{\text{р-р}} \overset{\text{К}}{\text{:}} \text{всп. } \text{р-р} ^+$	$\neg \text{всп. } \overset{\text{К}}{\text{р-р}} \overset{\text{А}}{\text{:}} \overset{\text{А}}{\text{р-р}} \overset{\text{А}}{\text{:}} \text{всп. } \text{р-р} ^+$	$\neg \overset{\text{А}}{\text{р-р}} \overset{\text{А}}{\text{:}} \text{всп. } \text{р-р} ^+$
Травление меди кислое хлористое на основе:			
1) хлорида меди(II)	$\neg \overset{\text{К}}{\text{р-р}} \overset{\text{К}}{\text{:}} \text{всп. } \text{р-р} ^+$	$\neg \overset{\text{А}}{\text{р-р}} \overset{\text{К}}{\text{:}} \text{всп. } \overset{\text{К}}{\text{р-р}} \overset{\text{К}}{\text{:}} \text{всп. } \text{р-р} ^+$ $\neg \text{всп. } \overset{\text{А}}{\text{р-р}} \overset{\text{А}}{\text{:}} \overset{\text{А}}{\text{р-р}} \overset{\text{К}}{\text{:}} \text{всп. } \overset{\text{К}}{\text{р-р}} \overset{\text{К}}{\text{:}} \text{всп. } \text{р-р} ^+$	$\neg \overset{\text{К}}{\text{р-р}} \overset{\text{К}}{\text{:}} \text{всп. } \text{р-р} ^+$, $\neg \overset{\text{А}}{\text{р-р}} \overset{\text{К}}{\text{:}} \text{всп. } \overset{\text{К}}{\text{р-р}} \overset{\text{К}}{\text{:}} \text{всп. } \text{р-р} ^+$
2) хлорида меди(II) и хлорида аммония	$\neg \overset{\text{К}}{\text{р-р}} \overset{\text{К}}{\text{:}} \text{всп. } \text{р-р} ^+$	$\neg \text{всп. } \overset{\text{К}}{\text{р-р}} \overset{\text{К}}{\text{:}} \text{р-р} ^+$, $\neg \overset{\text{А}}{\text{р-р}} \overset{\text{К}}{\text{:}} \text{всп. } \overset{\text{К}}{\text{р-р}} \overset{\text{К}}{\text{:}} \text{всп. } \text{р-р} ^+$	$\neg \overset{\text{К}}{\text{р-р}} \overset{\text{К}}{\text{:}} \text{всп. } \text{р-р} ^+$, $\neg \overset{\text{А}}{\text{р-р}} \overset{\text{К}}{\text{:}} \text{всп. } \overset{\text{К}}{\text{р-р}} \overset{\text{К}}{\text{:}} \text{всп. } \text{р-р} ^+$
3) пероксида водорода и соляной кислоты	$\neg \text{всп. } \overset{\text{К}}{\text{р-р}} \overset{\text{К}}{\text{:}} \overset{\text{К}}{\text{р-р}} \overset{\text{К}}{\text{:}} \text{всп. } \text{р-р} ^+$	$\neg \text{всп. } \overset{\text{К}}{\text{р-р}} \overset{\text{А}}{\text{:}} \overset{\text{А}}{\text{р-р}} \overset{\text{К}}{\text{:}} \text{всп. } \overset{\text{К}}{\text{р-р}} \overset{\text{К}}{\text{:}} \text{всп. } \text{р-р} ^+$	$\neg \overset{\text{К}}{\text{р-р}} \overset{\text{К}}{\text{:}} \text{всп. } \text{р-р} ^+$, $\neg \overset{\text{А}}{\text{р-р}} \overset{\text{К}}{\text{:}} \text{всп. } \overset{\text{К}}{\text{р-р}} \overset{\text{К}}{\text{:}} \text{всп. } \text{р-р} ^+$
Хромирование стандартное	$\neg \text{всп. } \overset{\text{К}}{\text{р-р}} \overset{\text{К}}{\text{:}} \text{р-р} ^+$	$\neg \text{всп. } \overset{\text{К}}{\text{р-р}} \overset{\text{А}}{\text{:}} \overset{\text{А}}{\text{р-р}} \overset{\text{А}}{\text{:}} \text{всп. } \text{р-р} ^+$, $\neg \overset{\text{А}}{\text{р-р}} \overset{\text{А}}{\text{:}} \text{всп. } \text{р-р} ^+$	$\neg \overset{\text{А}}{\text{р-р}} \overset{\text{А}}{\text{:}} \text{всп. } \text{р-р} ^+$, $\neg \text{всп. } \overset{\text{К}}{\text{р-р}} \overset{\text{А}}{\text{:}} \overset{\text{А}}{\text{р-р}} \overset{\text{А}}{\text{:}} \text{всп. } \text{р-р} ^+$
Хромирование на основе соединений трехвалентного хрома	$ ^+ \text{всп. } \overset{\text{К}}{\text{р-р}} \overset{\text{А}}{\text{:}} \overset{\text{А}}{\text{р-р}} \overset{\text{А}}{\text{:}} \text{всп. } \text{р-р} ^+$, $ ^+ \text{всп. } \overset{\text{А}}{\text{р-р}} \overset{\text{А}}{\text{:}} \overset{\text{А}}{\text{р-р}} \overset{\text{А}}{\text{:}} \text{всп. } \text{р-р} ^+$		

1) Обозначения, примененные в таблице.

$\bar{}$ - катод, $|^+$ - анод, p-p – обрабатываемый раствор,

всп. p-p – вспомогательный раствор, может использоваться в качестве католита, анолита или находиться между мембранами,

$\bar{}$ | p-p $|^+$ - электролиз без использования мембран, обрабатываемый раствор находится между электродами (катодом и анодом),

$\bar{}$ | всп. p-p $\overset{\text{К}}{\vdots}$ p-p $|^+$ - электролиз в двухкамерной ячейке с катионообменной мембраной, обрабатываемый раствор находится в анолите,

$\bar{}$ | p-p $\overset{\text{К}}{\vdots}$ всп. p-p $|^+$ - электролиз в двухкамерной ячейке с катионообменной мембраной, обрабатываемый раствор находится в католите,

$\bar{}$ | p-p $\overset{\text{А}}{\vdots}$ всп. p-p $|^+$ - электролиз в двухкамерной ячейке с анионообменной мембраной, обрабатываемый раствор находится в католите,

$\bar{}$ | всп. p-p $\overset{\text{А}}{\vdots}$ p-p $|^+$ - электролиз в двухкамерной ячейке с анионообменной мембраной, обрабатываемый раствор находится в анолите,

$\bar{}$ | всп. p-p $\overset{\text{А}}{\vdots}$ p-p $\overset{+}{-}$ - электролиз в двухкамерной ячейке с анионообменной мембраной, обрабатываемый раствор находится в анолите, используются два катода и один анод, при этом один катод отделен от раствора анионообменной мембраной,

$\bar{}$ | всп. p-p $\overset{\text{К}}{\vdots}$ p-p $\overset{+}{-}$ - электролиз в двухкамерной ячейке с катионообменной мембраной, обрабатываемый раствор находится в анолите, используются два катода и один анод, при этом один катод отделен от раствора катионообменной мембраной,

$\overset{-}{+}$ $\overset{+}{-}$ всп. p-p $\overset{\text{К}}{\vdots}$ p-p $\overset{+}{-}$ - электролиз в двухкамерной ячейке с катионообменной мембраной, обрабатываемый раствор находится в анолите, используются два катода и два анода, при этом один катод и один анод отделены от раствора катионообменной мембраной, электролиз ведут с использованием специальной схемы электрического питания,

$\bar{p}-p \overset{A}{:} \text{всп. } p-p \overset{K}{:} \text{всп. } p-p|^{+}$ - электролиз в трехкамерной ячейке с анионообменной и катионообменной мембраной, обрабатываемый раствор находится в католите, католит отделен от среднего пространства анионообменной мембраной, анолит отделен от среднего пространства катионообменной мембраной,

$\bar{p}| \text{всп. } p-p \overset{K}{:} p-p \overset{A}{:} \text{всп. } p-p|^{+}$ - электролиз в трехкамерной ячейке с одной катионообменной и одной анионообменной мембраной, раствор находится в среднем пространстве, катод отделен катионообменной мембраной, анод – анионообменной.

$\bar{p}| \text{всп. } p-p \overset{A}{:} p-p \overset{K}{:} \text{всп. } p-p|^{+}$ - электролиз в трехкамерной ячейке с одной катионообменной и одной анионообменной мембраной, раствор находится в среднем пространстве, катод отделен анионообменной мембраной, анод – катионообменной.

$|^{+} \text{всп. } p-p \overset{K}{:} p-p \bar{p} \overset{A}{:} \text{всп. } p-p|^{+}$ и $|^{+} \text{всп. } p-p \overset{A}{:} p-p \bar{p} \overset{A}{:} \text{всп. } p-p|^{+}$ - трехкамерные электролизеры с одной катионообменной и одной анионообменной мембраной, с двумя анионообменными мембранами, соответственно. Рабочий раствор помещается в среднюю камеру. Используется два анода и один катод. Эти схемы используются для поддержания работоспособности электролита хромирования на основе соединений трехвалентного хрома в течение длительного времени. В данном случае одновременно идут процессы электроосаждения металла, и стабилизации работы электролита эти процессы протекают неразрывно друг от друга.

Анализ и систематизация способов проведения электрохимических мембранных процессов для растворов и электролитов, применяемых в гальваническом производстве позволяет представить методику многоуровневого электролиза (каждый уровень которого имеет определенные возможности), который можно представить в следующем виде:

Уровень 1: Безмембранный электролиз (или электролиз в однокамерной ячейке).

Пригоден для простейших операций с растворами и электролитами гальванического электролиза, когда допускается контакт обрабатываемого раствора с катодом и с анодом. Чаще всего используется для утилизации растворов и электролитов, с, как правило, выделением металлов на катоде (медь, кадмий,

свинец, олово, никель, цинк). В подавляющем большинстве случаев не может быть использован для извлечения анионной составляющей раствора или электролита. Имеет много ограничений на использование, связанных с возможностью протекания побочных (особенно, анодных) реакций.

Уровень 2: Электролиз в двухкамерной ячейке с одной ионообменной мембраной.

Имеет более широкие возможности по сравнению с однокамерной ячейкой. Одна из возможностей двухкамерной ячейки – рабочий раствор может находиться либо в катодном пространстве, либо в анодном, и (редко) в обоих камерах одновременно (в основном, для первоначального запуска установки). Часто используется, когда не допускается контакт раствора или электролита с катодом или с анодом по отдельности. Применяется для регенерации, рекуперации и утилизации растворов и электролитов. Позволяет выделить катионные примеси (в виде металлического порошка или в виде концентрата) или извлечь (в том числе и обезвредить, т.е. без выделения в свободном виде) анионную составляющую раствора (в виде соответствующих кислот).

Возможности двухкамерного мембранного электролизера существенно возрастают при последовательном применении двух разнородных мембранных электролизеров, как с одинаковыми, так и с разными мембранами. Такая возможность часто используется, например, на линии хромирования (регенерация рабочего электролита и извлечение полихромовых кислот из ванн улавливания), в процессах переработки рабочих растворов и промывных вод для обработки поверхностей металлов: травления, осветления и пассивации таких металлов, как медь, кадмий, цинк, железо, при использовании в гальванических линиях, содержащих цианистые электролиты, для удаления токсичных компонентов (катионов кадмия и цианид-ионов) из промывных вод.

Одновременное параллельное использование двух разнородных двухкамерных мембранных электролизеров в одной ванне имеет свои особенности, в частности, возможность плавного регулирования процесса. Возможно использование для стабилизации процесса хромирования из трехвалентных электролитов и в цианистых линиях цинкования или кадмирования для удаления токсичных ионов. Применяется совместно со специальными электрическими схемами для регулирования долей токов, приходящихся на каждый электрод.

В двухкамерных электролизерах может использоваться трехэлектродная система. В таких случаях появляются дополнительные возможности, характерные для безмембранного электролизера. Трехэлектродная система находит

применение для очистки промывной воды в линиях цианистых электролитов и требует электрической схемы для регулирования доли тока, приходящегося на электроды.

Электролиз в двухкамерной ячейке отвечает процессу заряда мембранных ХИТ.

Уровень 3: Электролиз в трехкамерной ячейке с двумя ионообменными мембранами.

Имеет возможности электродиализатора. Может использоваться как для процессов обессоливания, так и для процессов концентрирования веществ. Используется также для обработки растворов или электролитов, непосредственный контакт которых с катодом и с анодом нежелателен. Наиболее часто применяется для регенерации и рекуперации растворов и электролитов. Имеет возможность выделения катионов металлов в виде металла или в виде концентратов, а также извлечения анионной составляющей раствора в виде соответствующих кислот.

Используется для регенерации нестойких растворов в сложных системах совместно с двухкамерными электролизерами.

Уровень 4: Электролиз в четырехкамерной ячейке с тремя ионообменными мембранами.

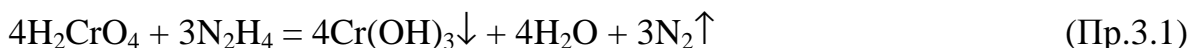
Имеет ярко выраженные функции электродиализатора. Сохраняет все возможности мембранного электролиза в трехкамерном электролизере. Используется как основной электролизер при регенерации нестойких растворов в сложных системах совместно с двухкамерными и трехкамерными электролизерами. Применяется в основном в экспериментальных работах по мембранному электролизу и электродиализу, может использоваться в гальваническом производстве.

Уровень 5: Электролиз в пяти- и более камерной ячейке с четырьмя и более ионообменными мембранами.

Имеет все функции и возможности электродиализатора. Широко используется в процессах промышленного и лабораторного электродиализа. Применяется в экспериментальных исследованиях по электродиализу. В гальваническом производстве может найти применение в процессах подготовки чистой воды.

Пр.3. Очистка промывной воды в ванне улавливания после ванны хромирования и пассивации цинка и кадмия от соединений Cr(VI) гидразином

Очистка промывной воды в ванне улавливания после ванны хромирования и в ванне улавливания после ванны пассивации цинка и кадмия от соединений Cr(VI) гидразином [234], [235], [241] основана на реакции:



Согласно уравнению (Пр.3.1) очищенная промывная вода может использоваться повторно многократно, поскольку извне не вносятся какие-либо дополнительные ионы. При отсутствии катализатора (соединений Co(II)) скорость реакции определяется согласно таблице Пр.3.1:

Таблица Пр.3.1. Скорость протекания реакции (Пр.3.1) в зависимости от концентрации хромовой кислоты в растворе (в пересчете на CrO₃).

С CrO ₃ , г/л	1,0	0,1	0,01
Время для завершения реакции (Пр.3.1), ч	4	24	72

Для полноты протекания процесса в производстве рекомендуется использовать две последовательно установленные ванны улавливания. Также, согласно данным таблицы, низкая скорость протекания реакции (Пр.3.1) при одновременной низкой концентрации в растворе, как хромовой кислоты, так и гидразина имеет большое значение - не происходит повреждение хроматной пассивационной пленки на отхроматированных деталях при их промывке в ванне улавливания, куда периодически добавляется гидразин, из-за огромной разницы во времени, требуемого для промывки деталей (15-60 с) и для протекания реакции (Пр.3.1) по данным таблицы Пр.3.1.

Рекомендуемый избыток гидразина против стехиометрии уравнения (Пр.3.1): <1 % при С CrO₃>1,0 г/л и <30 % при С CrO₃<0,01 г/л. Рекомендуемая периодичность добавления гидразина - 1 раз в неделю, в конце рабочей недели.

Поскольку гидразин является слабым основанием, то при его добавлении в ванну улавливания, содержащей раствор хромовой кислоты, уже происходит повышение рН раствора. Дальнейшее повышение рН раствора в ванне улавливания происходит за счет протекания реакции (Пр.3.1), в результате чего значение рН обрабатываемой воды становится равным 6-9 (зависит от количества добавленного гидразина), оптимально 7-8. Практически не требуется дополнительной корректировки рН обрабатываемой воды. Ионы тяжелых металлов в этих условиях осаждаются:




При небольшом избытке гидразина реакция (Пр.3.1) протекает практически до конца: Скон. Cr(VI) < 0,012 мг/л - проба с дифенилкарбазидом отрицательна. Остатки гидразина окисляются кислородом воздуха, катализатором реакции являются следовые количества ионов железа и меди.

На одном из оборонных предприятий расход гидразин гидрата ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) для очистки промывной воды в ванне улавливания после операции хромирования и в ванне улавливания после операции пассивирования от соединений Cr(VI) составляет за 1 рабочую неделю по 50 мл на 180 л раствора в каждой ванне улавливания.

По результатам производственных испытаний получены положительные результаты по очистке промывной воды в ванне улавливания после ванны хромирования и пассивации цинка и кадмия от соединений Cr(VI) гидразином.

Пр4. Акты внедрения разработанных технологий в производство

“УТВЕРЖДАЮ”
Проректор по научной работе
Д.И. Менделеева
проф. В.А. Колесников
_____ 2005г.



“УТВЕРЖДАЮ”
Генеральный директор ВНИИРТ
Белкин А.Н.
_____ 2005г.



АКТ ВНЕДРЕНИЯ

Оборудования технологии регенерации растворов пассивации цинка и кадмия, извлечения ионов шестивалентного хрома и кадмия из ванн непроточной промывки (ванн улавливания).

Мы, нижеподписавшиеся представители ВНИИРТ и РХТУ им. Д.И. Менделеева составили настоящий акт о том, что в гальваническом цехе ВНИИРТ (г. Москва) после проведенных испытаний внедрены на производственной линии цинкования и кадмирования разработанные в РХТУ им. Д.И. Менделеева процессы электрохимической регенерации методом мембранного электролиза раствора пассивации цинка и кадмия и процесс извлечения ионов шестивалентного хрома и кадмия из ванн непроточной промывки после технологических операций.

Разработанные процессы и оборудование позволяют, не менее, чем в 10 раз увеличить срок службы раствора пассивации цинка и кадмия, уменьшить вынос ионов шестивалентного хрома и кадмия в промывные воды, поступающие в систему общецеховых стоков.

Извлеченные из ванн металлический кадмий и цинк, а также раствор щелочи и хромовой кислоты могут быть возвращены в производство.

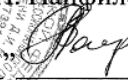
Внедрение данных процессов позволит сократить расходы на реактивы для приготовления новых растворов, сократить расход воды на промывку деталей в ваннах проточной промывки, значительно уменьшить поступление токсичных ионов кадмия и шестивалентного хрома в окружающую среду.


От РХТУ им. Д.И. Менделеева


К.Т.Н.,
н.с. Тураев Тураев Д.Ю.

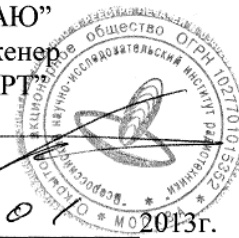
От ВНИИРТ

Зам. главного
технолога Ю.А. Калинин

“УТВЕРЖДАЮ”
Проректор по научной и
инновационной деятельности
РХТУ им. Д.И. Менделеева
проф. В.И. Панфилов

2013г.



“УТВЕРЖДАЮ”
Зам. Главный инженер
ОАО “ВНИИРТ”
О.И. Мареев

“ 30 ” 0 / * МО 2013г.



АКТ ВНЕДРЕНИЯ

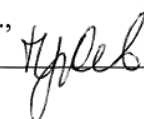
Технологии очистки промывной воды ванны непроточной промывки (ванны улавливания) для ванны хромирования от ионов шестивалентного хрома с помощью раствора гидразина.

Мы, нижеподписавшиеся представители ОАО “ВНИИРТ” и РХТУ им. Д.И. Менделеева составили настоящий акт о том, что в гальваническом цехе ОАО “ВНИИРТ” (г. Москва) после проведенных испытаний внедрена на производственной линии хромирования технология очистки промывной воды ванны непроточной промывки (ванны улавливания) для ванны хромирования от ионов шестивалентного хрома с помощью раствора гидразина.

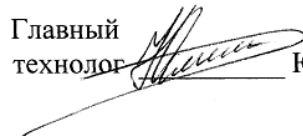
Разработанная технология позволяет, не менее, чем в 100 раз уменьшить вынос ионов шестивалентного хрома в промывные воды, поступающие в систему общецеховых стоков. Очищенная вода может быть повторно использована в ванне улавливания для промывки деталей после операции хромирования.

Внедрение данной технологии позволит сократить расход воды на промывку деталей в ванне проточной промывки, значительно уменьшить поступление токсичных ионов шестивалентного хрома в окружающую среду.

От РХТУ им. Д.И. Менделеева

К.Т.Н.,
н.с.  Тураев Д.Ю.

От ОАО “ВНИИРТ”

Главный
технолог  Ю.А. Калинин

“УТВЕРЖДАЮ”

Проректор по научной и
инновационной деятельности
РХТУ им. Д.И. Менделеева
проф. В.В. Панфилов

“ _____ июля 2013г.”



“УТВЕРЖДАЮ”

Главный инженер
ОАО “ВНИИРТ”
О.И. Мареев

“ _____ июля 2013г.”



АКТ ВНЕДРЕНИЯ

Технологии очистки промывной воды ванны непроточной промывки (ванны улавливания) для ванны цианистого цинкования от цианид-ионов и соединений цинка с помощью нерастворимого анодного материала на основе титана и диоксида свинца.

Мы, нижеподписавшиеся представители ОАО “ВНИИРТ” и РХТУ им. Д.И. Менделеева составили настоящий акт о том, что в гальваническом цехе ОАО “ВНИИРТ” (г. Москва) после проведенных испытаний внедрена на производственной линии цианистого цинкования технология очистки промывной воды ванны непроточной промывки (ванны улавливания) для ванны цианистого цинкования от цианид-ионов и соединений цинка с помощью нерастворимого анодного материала на основе титана и диоксида свинца.

Разработанная технология позволяет, не менее, чем в 30 раз уменьшить вынос цианид-ионов в промывные воды, поступающие в систему общецеховых стоков. Производственные испытания показали высокую электрохимическую устойчивость нерастворимого анода на основе титана и диоксида свинца при $i_{ан.} = 20 \text{ А/дм}^2$ в процессе обезвреживания цианид-анионов в ванне улавливания для ванны цианистого цинкования.

Технология очистки промывной воды от цианид-анионов и соединений цинка позволяет повторно использовать промывную воду в ванне улавливания для промывки деталей после операции цианистого цинкования. Внедрение данной технологии позволит сократить расход воды на промывку деталей в ванне проточной промывки, значительно уменьшить поступление токсичных цианид-ионов и соединений цинка в окружающую среду.

От РХТУ им. Д.И. Менделеева

К.Т.Н.,
н.с. Тураев Д.Ю.

От ОАО “ВНИИРТ”

Главный
технолог Ю.А. Калинин

“УТВЕРЖДАЮ”

Проректор по научной и
инновационной деятельности
РХТУ им. Д. И. Менделеева
проф. В.И. Павфилов



“УТВЕРЖДАЮ”

Главный инженер
ОАО “ВНИИРТ”
О.А. Мареев



АКТ ВНЕДРЕНИЯ

Технология электрохимической очистки раствора азотной кислоты от катионов тяжелых металлов методом мембранного электролиза с помощью нерастворимого анодного материала на основе титана и диоксида свинца внедрена на гальваническом участке ОАО “ВНИИРТ”.

Мы, нижеподписавшиеся представители ОАО “ВНИИРТ” и РХТУ им. Д.И. Менделеева составили настоящий акт в том, что в гальваническом цехе ОАО “ВНИИРТ” (г. Москва) после проведенных испытаний на производственной линии травления меди, осветления алюминия и его сплавов, снятия никелевого покрытия с деталей из алюминиевых сплавов внедрена технология электрохимической очистки раствора азотной кислоты от катионов тяжелых металлов методом мембранного электролиза с помощью нерастворимого анодного материала на основе титана и диоксида свинца.

Разработанная технология предотвращает накопление катионов меди в концентрации более 12 г/л в производственной ванне травления меди, содержащей 270-320 г/л азотной кислоты, что привело к снижению в 3 раза выноса катионов меди в промывные воды, поступающие в систему общецеховых стоков, по сравнению с исходным длительно работающим раствором травления меди. Производственные испытания нерастворимого анода на основе титана и диоксида свинца при $i_{ан.} = 10-15 \text{ A/дм}^2$ показали его высокую электрохимическую стойкость: в процессе очистки раствора азотной кислоты от катионов тяжелых металлов электрические параметры установки ($U=5-7 \text{ В}$ и $I=10-15 \text{ А}$) в течение всего времени эксплуатации находились в указанных пределах, что подтверждает целостность нерастворимого анода и его работоспособность. В результате шестимесячных производственных испытаний нерастворимый анод на основе титана и диоксида свинца не получил каких-либо повреждений, а из регенерируемого раствора травления меди и осветления алюминия и его сплавов удалось извлечь 413 г катионов меди в виде металла, 78 г катионов цинка, 10 г катионов алюминия, 17 г катионов железа и 6,4 г катионов никеля в виде соответствующих сернокислых солей.

Внедрение технологии электрохимической очистки раствора азотной кислоты от катионов меди, цинка, алюминия, железа и никеля позволило повторно использовать ванну, предназначенную для травления меди, осветления алюминия и его сплавов, снятия никелевого покрытия с деталей из алюминиевых сплавов, а также уменьшить поступление катионов металлов в окружающую среду за счет предотвращения накопления в растворе травления меди катионов меди, цинка, алюминия, железа и никеля более 12; 1,6; 0,59; 0,47 и 1,80 г/л соответственно.

От РХТУ им. Д.И. Менделеева

К.Т.Н.,
н.с. *Тураев Д.Ю.* Тураев Д.Ю.

От ОАО “ВНИИРТ”

Главный
технолог *Ю.А. Калинин* Ю.А. Калинин

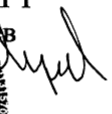
“УТВЕРЖДАЮ”
И.о. Профессора и научного
инновационного директора
РХТУ им. Д.И. Менделеева
К.Х.М. 

“ _____ 2016 г.



“УТВЕРЖДАЮ”
Главный инженер
АО “ВНИИРТ”




_____ апреля 2016г.

АКТ ВНЕДРЕНИЯ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ

Технологии очистки промывной воды ванны непроточной промывки (ванны улавливания) для ванны цианистого цинкования от цианид-ионов и ионов цинка с помощью нерастворимого анодного материала на титановой основе с рабочим покрытием из диоксида свинца в течение трех лет.

Мы, нижеподписавшиеся представители АО “ВНИИРТ” и РХТУ им. Д.И. Менделеева, составили настоящий акт о том, что в гальваническом цехе АО “ВНИИРТ” (г. Москва) на производственной линии цианистого цинкования внедрена технология очистки промывной воды ванны непроточной промывки (ванны улавливания) для ванны цианистого цинкования от цианид-ионов и ионов цинка с помощью нерастворимого анодного материала на титановой основе с рабочим слоем из диоксида свинца и проведены трехлетние производственные испытания данной технологии.

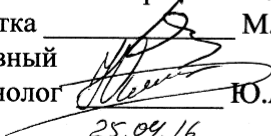
Разработанная технология позволяет уменьшить в промывной воде ванны улавливания концентрацию цианид-ионов до 0,46 г/л, ионов цинка до 0,15 г/л, снизить вынос цианид-ионов в 30-100 раз, ионов цинка в 50-120 раз в промывные воды, поступающие в систему общецеховых стоков. Трехлетние производственные испытания показали высокую электрохимическую и химическую стойкость нерастворимого анода из титана с рабочим слоем из диоксида свинца при $i_{ан.} = 20-25 \text{ А/дм}^2$ в процессе обезвреживания цианид-анионов в ванне улавливания для ванны цианистого цинкования. Нерастворимый анод из титана с рабочим слоем из диоксида свинца выдержал трехлетний непрерывный контакт с промывной водой ванны улавливания, содержащей, г/л: цианид-ионов 0,46-5,94, ионов цинка 0,15-3,7 при пропускании количества электричества 130000 Ач в течение 6000 рабочих часов без заметного изменения состояния рабочей поверхности нерастворимого анода и без ухудшения его электрических характеристик. За время работы установки было обезврежено 10,3 кг цианида натрия ($ВТ_{ср. NaCN} = 8,7\%$, для $n=2e$) и извлечено 2,5 кг цинка ($ВТ_{ср. Zn} = 1,5\%$). Нерастворимый анод из титана с рабочим слоем из диоксида свинца пригоден и для обезвреживания отходов разбавленного электролита цианистого цинкования, содержащего, г/л: 23,3 цианид-ионов, ионов цинка 6,45.

Технология электрохимической очистки промывной воды от цианид-анионов и соединений цинка не использует добавление в промывную воду хлорсодержащих соединений и позволяет повторно практически сразу же использовать промывную воду в ванне улавливания для промывки деталей после операции цианистого цинкования, а также сократить расход воды на промывку деталей в ванне проточной промывки и уменьшить поступление токсичных цианид-ионов и соединений цинка в окружающую среду.

От РХТУ им. Д.И. Менделеева

К.Т.Н.,
н.с.  Тураев Д.Ю.

От ОАО “ВНИИРТ”

Начальник малярно-гальванического участка _____ М.Н. Князева
Главный технолог  Ю.А. Калинин
25.04.16