

УДК 502.174

Я. Ю. Тевтуль¹, О. В. Нечипоренко¹, С. Гутт²

¹ Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського, 2, м. Чернівці, 58012, Україна,
E-mail: y.tevtul@chnu.edu.ua

² Сучавський «Штефан чел Марє» університет,
вул. Університетська, 13, м. Сучава, Румунія

МЕМБРАННИЙ ЕЛЕКТРОЛІЗЕР ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ ІОНІВ КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ З ВІДПРАЦЬОВАНИХ ТЕХНОЛОГІЧНИХ РОЗЧИНІВ

Зроблено аналіз методів зменшення шкідливих речовин — катіонів кольорових металів у об'єкти довкілля. Увага зосереджена на процесі електрохімічної регенерації деяких відпрацьованих розчинів травлення міді. Для цього створено мембранний електролізер. Встановлено умови вилучення іонів купруму з відпрацьованих розчинів й отримання щільних чи порошкових осадів міді. Показано можливість створення не тільки екологічно безпечного, але й ресурсозберігаючого процесу травлення міді у використаних розчинах.

Ключові слова: шкідливі викиди, регенерація, ресурсозбереження, екологічна безпека.

Зменшення викидів шкідливих речовин у об'єкти довкілля — важливе завдання сьогодення. Зокрема це стосується попередження забруднення природних вод і ґрунтів сполуками кольорових металів. Мідь, нікель, кобальт та їх сплави широко використовуються у приладо-, і машинобудуванні. Особливої уваги заслуговують відпрацьовані технологічні розчини, які утворюються після травлення поверхні металів і сплавів, хімічного і електрохімічного осадження металів.

Методи обробки відпрацьованих технологічних розчинів переважно марнотратні, адже при цьому витрачається велика кількість реагентів і практично втрачаються цінні сполуки, які входять до складу гальванічних шламів. Найчастіше застосовують реагентні методи, які дозволяють знешкоджувати іони важких металів, переводячи їх у нерозчинні сполуки. Актуальними є питання створення екологічно безпечних ресурсозберігаючих технологічних процесів шляхом регенерації відпрацьованих розчинів, утилізації їх цінних компонентів, створення замкнених циклів з використанням робочих електролітів.

Мембранний електролізер пропонуємо використовувати для регенерації відпрацьованих технологічних розчинів травлення міді та її сплавів, вилучення цінних металів з розчинів хімічного і електрохімічного осадження металів, зокрема нікелю та кобальту [1]. Його можна застосовувати для поновлення властивостей розчинів травлення на основі гідроген пероксиду і хлоридної кислоти, купрум(II) хлориду, калій хлориду і хлоридної кислоти чи інших.

Мета роботи — дослідження процесів вилучення йонів кольорових металів в мембранному електролізері.

Для створення екологічно безпечного, ефективного та маловідходного процесу травлення міді досліджено свіжовиготовлені розчини складу, г/л: $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — 160 ÷ 200, KCl — 250 ÷ 300, HCl — 9 ÷ 12. Вміст йонів Купруму у відпрацьованих розчинах травлення міді дорівнював 70 ÷ 91 г/л у складі комплексних сполук купруму(I) і купруму(II). Досліджено вилучення йонів Кобальту з розчину хімічного кобальтування складу, г/л: $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — 35,50; NaH_2PO_2 — 16,72; NH_4Cl — 42,80; лимонна кислота — 28,80. Вміст йонів Кобальту у відпрацьованих розчинах становив 2,48 ÷ 6,27 г/л.

Зроблено аналіз складу комплексних сполук Купруму, що утворюються у свіжовиготовлених хлориднокислих розчинах травлення міді. Хлоридні комплекси Cu(II) вивчались багатьма дослідниками [2–4], проте немає єдиної думки щодо складу, стійкості та будови комплексних сполук у хлориднокислих розчинах. З огляду на вміст та співвідношення компонентів, у свіжоприготовлених розчинах травлення Купрум міститься у формі аквахлоридних комплексів Cu(II) , переважно таких типів $[\text{CuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^-$, $[\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ і $[\text{CuCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$.

Кінетику та механізм утворення комплексних йонів купруму(I) в системі Cu^0 — CuCl_2 — KCl — H_2O описано [4]. Під час контакту міді з іонами Cu^{2+} у 2 М розчині калій хлориду утворюються комплексні аніони $[\text{CuCl}_2]^-$ і $[\text{CuCl}_3]^{2-}$. Купрум(I) таких іонів, за участі кисню, перетворюється у Cu^{2+} та Cu^0 . Можна припустити — відпрацьований купрум-хлоридно-кислий розчин травлення міді містить комплексні сполуки купруму(I) і купруму(II).

Проведено спектрофотометричне вивчення свіжоприготовлених та відпрацьованих розчинів травлення міді. Можна було очікувати більші значення оптичної густини D відпрацьованого розчину травлення. Максимум оптичної густини розчинів травлення міді фіксували в діапазоні довжин хвиль 720 — 740 нм, для свіжоприготовленого розчину $D = 1,015$, а для відпрацьованого розчину — $D = 0,824$. Порівняння залежностей D свіжоприготовлених та відпрацьованих розчинів травлення міді від довжини хвилі λ , показало деяке зменшення оптичної густини, що може бути зумовлено наявністю комплексних сполук купруму(I) у відпрацьованому розчині. Підтвердженням таких міркувань є наявна у літературі інформація [6].

Для прогнозу параметрів процесу відновлення йонів металів з відпрацьованих розчинів в гальваностатичному режимі у мембранному електролізері проведено вольтамперні (ВА) вимірювання. Запис потенціодинамічних кривих проводили для швидкостей розгортки потенціалу (v) $1 \cdot 10^{-2}$ ÷ $5 \cdot 10^{-1}$ В/с.

На ВА залежностях відновлення йонів Купруму спостерігали дві хвилі, що характерне для двостадійного електрохімічного процесу. Зміна концентрації складових розчинів травлення не вплинула суттєво на потенціали початку та піку ВА залежностей відновлення йонів Купруму. Підвищення концентрації розчинів відобразилося на збільшенні величин густин струму піків ВА залежностей.

Для оцінювання впливу концентрації йонів кобальту(II) на параметри ВА залежностей проведено ВА дослідження вихідного розчину ко-

бальтування, фонового електроліту та відпрацьованих розчинів. Обробка ВА залежностей дозволила встановити, що вони описуються рівнянням $\varphi = A + B \cdot \ln(I/I_n - I)$, де I_n — струм піку ВА кривих, φ та I — поточні значення потенціалу і відповідного йому струму, і зробити висновок, що швидкість дисоціації комплексних іонів велика і не гальмує електродний процес.

Закономірності відновлення йонів Купруму використано для електрохімічної регенерації відпрацьованих розчинів травлення міді у створеному електролізері. Пропонований нами пристрій для електрохімічного вилучення йонів кольорових металів з відпрацьованих розчинів, включає ванну, розділену іонообмінною мембраною МК-40; аноліт (10 % розчин натрій сульфату) і католіт (відпрацьований розчин травлення); анод нерозчинний — титан, покритий рутеній(IV) оксидом чи манган(IV) оксидом, катод мідний. Особливість мембранного електролізера полягає в тому, що він додатково містить встановлений під катодом піддон з неелектропровідного, кислотостійкого матеріалу, внутрішня частина якого покрита листовою міддю з закріпленим провідником для приєднання до джерела напруги постійного струму. Піддон такої конструкції запобігає розчиненню порошкових металів, які утворюються на катоді і осипаються під час інтенсивного вилучення йонів металу за великих густин струму. Це дозволяє збільшити ефективність вилучення йонів металів з відпрацьованих розчинів.

Регенерацію відпрацьованих розчинів травлення міді проведено за густин струму $6 \div 25$ А/дм². Використовуючи відпрацьований розчин травлення міді і мідний катод для невеликих густин струму ($1 \div 5$ А/дм²) виявили зменшення маси катоду електролізеру [7]. Це, очевидно, зумовлено тим, що за вказаних умов швидкість хімічного розчинення міді у розчині травлення перевищує швидкість її електрохімічного осадження. Розчинення міді у купрум-хлоридно-кислому розчині травлення описують реакцією диспропорціонування з утворенням купрум(I) хлориду [5]. Купрум(I) хлорид, який утворюється — нерозчинний, проте у присутності йонів хлору, у складі HCl, NH₄Cl, NaCl чи KCl, утворюються добре розчинні комплекси.

Збільшення маси осадженої міді спостерігається за густин струму більших 5 А/дм². За густин струму $6 \div 8$ А/дм² отримували світлі, щільні, добре зчеплені з основою осади. У діапазоні густин струму $8 \div 9$ А/дм² утворювалися темні кристали металу, при $10 \div 12$ А/дм² — дендрити, а в межах $12 \div 25$ А/дм² — порошоків осади. Вилучення йонів Купруму проводили до досягнення їх вмісту у свіжоприготовлених розчинах травлення міді.

Розраховано кількісні параметри процесу вилучення йонів Купруму з відпрацьованих розчинів: вихід за струмом міді, швидкість осадження міді і питому витрату електроенергії.

Збільшення густини струму до 12 А/дм² призводить до зростання виходу за струмом міді; при подальшому збільшенні густини струму вихід за струмом зменшується. Це, можливо, пов'язано з початком утворення порошкових осадів металу, які погано зчеплені з основою та осипаються під час електролізу. Для процесу осадження міді з відпрацьованого розчину

травлення збільшення виходу за струмом від 19 до 68 % корелює зі зменшенням питомої витрати електроенергії.

Відновлення йонів кобальту проводили за густин струму від 0,19 до 26,13 А/дм². За невеликих густин струму 0,19 ÷ 0,28 А/дм² осади світлі, гладкі. Потемніння осаду краями електроду спостерігали за густин струму 4,87 А/дм² та більших значень.

Досліджено вплив густини катодного струму на вихід за струмом кобальту під час його осадження з відпрацьованого розчину хімічного кобальтування. Збільшення густини катодного струму від 0,19 до 26,13 А/дм² призводить до зменшення виходу за струмом кобальту від 58,45 % до 3,55 %. Встановлено, що зі збільшенням густини струму збільшується питома витрата електроенергії, тому доцільно вилучати йони кобальту за малих густин струму 0,22 ÷ 0,28 А/дм². Вилучення йонів Кобальту із розчину, що містив 6,25 г/л йонів металу, проводили при густинах струму 0,24 ÷ 0,26 А/дм²; середній вихід за струмом становив 33 %.

Після вилучення йонів Купруму з відпрацьованих розчинів отримано регеновані розчини, з концентрацією йонів Купруму 37 ч 54 г/л відповідно, які використано для травлення міді. Швидкість травлення міді залежить від концентрації йонів Купруму. Зі збільшенням концентрації йонів Купруму в розчині до 61 г/л спостерігається збільшення швидкості розчинення металу. Це може бути зумовлено тим, що збільшення концентрації йонів купруму(II) призводить до збільшення швидкості реакції диспропорціонування та зміщення рівноваги в сторону утворення йонів купруму(I): $Cu^0 + Cu^{2+} + 4Cl^- = 2CuCl_2$. При подальшому травленні та збільшенні вмісту йонів купруму(I) у розчині спостерігається поступове зменшення швидкості травлення металу, яке, очевидно, зумовлене зменшенням концентрації йонів купруму(II) у розчині.

Середня швидкість травлення міді у свіжоприготовленому розчині дорівнює 0,49 г/хв·дм², а у регенованому — 0,48 г/хв·дм². Порівняння швидкості травлення міді у свіжоприготовленому і регенованому розчинах травлення, дозволяє говорити, що ці величини одного порядку і відпрацьований розчин травлення міді після електрохімічного вилучення йонів Купруму в подальшому придатний до використання.

В результаті регенерації відпрацьованих розчинів травлення в діапазоні густин струму 12 ÷ 25 А/дм² отримали порошкові осади міді. Для визначення розміру частинок порошку міді використано седиментаційний аналіз. Аналіз проводили із застосуванням водного розчину гліцерину (43,5 % (мас.)). Розміри частинок міді змінюються у межах від 50 до 200 мкм. Такий широкий діапазон розмірів частинок міді пов'язаний із різними густинами струму, за яких регенерували розчини.

Отже, використання мембранного електролізера дозволяє не тільки попередити викиди йонів кольорових металів у об'єкти довкілля, але й створити ресурсозберігаючий процес хімічної металізації, замкнутий за травником, практично безвідходний процес травлення кольорових металів та їх сплавів.

Література

1. Декларацийний патент на корисну модель № 11856, Україна, 11856 МПК (2006) G01N 25/20 C25D 17/00, Тевтуль Я. Ю., Храб О. В., 16.01.2006. Бюл. № 1.
2. Ларин Г. М., Минин В. В., Левин Б. В. [та ін.] Комплексообразование в системе CuCl_2 — HCl — H_2O // Известия академии наук СССР. Серия химическая. — 1989. — № 6. — С. 1223–1228.
3. Хоботова Э. Б., Ларин В. И., Егорова Л. М. и др. Химическое растворение меди и ее сплавов в растворах различного состава и оптимизация технологических процессов травления металлов — Харьков: ХНАДУ. — 2008. — 224 с.
4. Шевчук Т. С., Борина А. Ф., Антипова-Каратаева И. И., Ляценко А. К. Особенности координации иона меди(II) в водных растворах // Журнал неорганической химии. — 1990. — Т. 32. — Вып. 11. — С. 2955–2960.
5. Козин В. Ф., Омельчук А. А., Буряк Н. И. Образование хлоридных комплексов одновалентной меди // Укр. хим. журн. — 2004. — Т. 70. — № 1. — С. 12–15.
6. Исаева В. В., Краснов В. Л., Кучеренко В. И. [та ін.] Спектрофотометрическое изучение взаимодействия ионов меди(II) и (I) в концентрированных хлоридных растворах // Изв. вузов. Химия и хим. технология. — 1978. — Т. 21. — № 24. — С. 470–473.
7. Крейзер И. В., Тутукина И. Д., Зарцын И. Д. [и др.] Растворение меди при катодной поляризации в кислых хлоридных средах // Защита металлов. — 2002. — Т. 32 — № 3 — С. 261–267.

Я. Ю. Тевтуль¹, О. В. Нечипоренко¹, С. Гутт²

¹Черновицкий национальный университет имени Юрия Федьковича, ул. Коцюбинского, 2, г. Черновцы, 58012, Украина,

²Сучавский «Штефан чел Маре» университет, ул. Университетская, 13, г. Сучава, Румыния

МЕМБРАННЫЙ ЭЛЕКТРОЛИЗЕР ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

Резюме

Сделан анализ методов уменьшения выбросов вредных веществ — катионов цветных металлов в объекты окружающей среды. Внимание сосредоточено на процессе электрохимической регенерации некоторых отработанных растворов травления меди. Для этого создан мембранный электролизер. Определены условия извлечения ионов Купруму из отработанных растворов и получения плотных или порошковых осадков меди. Показана возможность создания не только экологически безопасного, но и ресурсосохраняющего процесса травления меди в используемых растворах.

Ключевые слова: опасные выбросы, регенерация, сохранение ресурсов, экологическая безопасность

Ya.Yu. Tevtul', O. V. Nechiporenko, S. Gutt

Chernivtsy national university named after Yuriy Fed'covich,
Kocybinskogo st., 2, Chernivtsy, Ukraine.
University "Stefan cel Mare" of Suceava,
Universitetskaya st., 13, Suceava, Romania

MEMBRANE ELECTHOLISER FOR EXTRACTION OF NON-FERROUS METALS IONS OUT OF USED TECHNOLOGICAL SOLUTIONS

Summary

Analysis of methods of decreasing of harmful substances wastes — cations of non-ferrous metals into the objects of surrounding was done. Attention was focused on the process of electrochemical regeneration of some used solutions of etching copper. Membrane electrolyzer was made for that purpose. Conditions of extraction of Cuprum ions out of used solutions and setting hard or powder copper electrodeposition were found out. Possibility of formation not only safe but resource-reserved process of etching copper in used solutions was shown.

Key words: hazardous wastes, regeneration, preservation of resources, ecological safety.