

Конкурсна робота

на тему:

**«ВИВЧЕННЯ МЕМБРАННОГО ЕЛЕКТРОЛІЗУ ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦІЇ
ХРОМОВМІСНИХ РОЗЧИНІВ»**

АНОТАЦІЯ

під шифром «МЕМБРАННИЙ ЕЛЕКТРОЛІЗ»

Конкурсна робота: 26 с., 8 рис., 2 табл., 21 джерело.

Об'єктом вивчення є процеси регенерації гальванічних розчинів мембранними електрохімічними пристроями за допомогою постійного електричного струму.

Метою даної роботи є дослідження закономірностей процесів регенерації гальванічних розчинів електрохімічними мембранними пристроями, які призначені для вилучення іонів важких металів, що забруднюють технологічні розчини, та пов'язані з цим процеси якісного відновлення складу гальванічних ванн, що містять хромат та дихромат іони.

Запропоновані мобільні електрохімічні пристрої з іонообмінними мембранами, що здатні працювати в складі гальванічної лінії без будь-якої реконструкції діючих технологічних ванн. Визначено конструктивні співвідношення та ефективні параметри роботи даних електрохімічних пристроїв. Вивчені фактори, що впливають на процес відновлення металів при роботі пристрою. Доказано, що завдяки роботі двокамерних електрохімічних пристроїв відбувається постійне очищення ванн освітлення та пасивації від йонів важких металів.

Запропонований пристрій дозволить багаторазово збільшити час експлуатації гальванічних ванн, та сприятиме запобіганню попадання токсичних йонів Cr^{+6} в навколишнє середовище.

Ключові слова: електроліз, катіонообмінна мембрана, хромовмісний розчин, катіони, католіт, аноліт

ЗМІСТ

ВСТУП	4
РОЗДІЛ 1. СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ РЕГЕНЕРАЦІЙ ГАЛЬВАНІЧНИХ РОЗЧИНІВ	6
1.1 Хромовмісні гальванічні розчини	6
1.2 Технології очищення стоків від сполук шестивалентного хрому	7
1.3 Цілі та задачі	10
РОЗДІЛ 2. ВИВЧЕННЯ ПРОЦЕСІВ, ЩО ВІДБУВАЮТЬСЯ ПРИ РОБОТІ МЕМБРАННОГО ЕЛЕКТРОЛІЗЕРА.	11
2.1. Матеріали та устаткування	11
2.2 Вольт-амперні характеристики модуля	13
РОЗДІЛ 3. ОБГОВОРЕННЯ ОТРИМАНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ	16
3.1 Електрохімічні процеси , що відбуваються на електродах при роботі модуля	16
3.2 Вивчення продуктів катодного відновлення при роботі лабораторного та промислового модулів	17
3.2.1 Лабораторні випробування	17
3.2.1 Промислові випробування	19
3.3. Вплив середовища на процеси катодного відновлення	20
ВИСНОВКИ	23
ЛІТЕРАТУРА	24

ВСТУП

В останні роки доволі гострими постали проблеми, пов'язані з забрудненням навколишнього середовища, зокрема, водних об'єктів. Однією з головних причин стало скидання неочищених побутових та промислових стічних вод. Постійні викиди токсичних речовин шкодять навколишньому середовищу та всім живим істотам, що мешкають на забрудненій території. Це приводить до серйозних екологічних проблем, погіршенню стану поверхневих та підземних вод, ґрунтів, накопиченню йонів важких металів в організмах рослин та тварин. Для зменшення негативного впливу токсичних речовин на природні об'єкти розробляються технології, що дозволяють зменшити, або взагалі унеможливити потрапляння токсичних речовин у природне середовище. Сучасні технології спроможні очистити стоки підприємств до будь-якого ступеню чистоти, але впровадження таких технологій досить часто вимагає великих фінансових витрат, або суттєвої реконструкції діючих технологічних ліній, що стає перешкодою з економічної точки зору.

Актуальність теми: Гальванічне виробництво характеризується значним споживанням води, а його стоки та відходи вважаються найбільш токсичними і шкідливими, тому розробка замкнутих універсальних схем (процесів) з використанням технологічного обладнання, робота яких заснована на фізико-хімічних, та електрохімічних принципах, пов'язаних з регенерацією та одночасним уловлюванням цінних компонентів представляється безперечно актуальною. Метод, що пропонується, дозволяє не тільки перешкодити забрудненню середовища, шляхом залпових скидів токсичних стоків, але і багаторазово регенерувати технологічні розчини в умовах виробництва без додаткових капітальних вкладень.

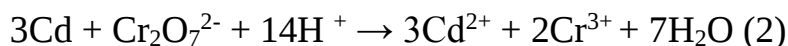
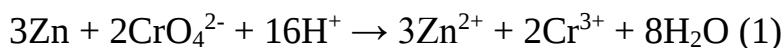
Мета дослідження. Дослідити закономірності процесів регенерації гальванічних розчинів електрохімічними мембранними пристроями, які призначені для вловлювання компонентів та пов'язані з ними процеси якісного відновлення складу технологічних гальванічних ванн.

Методи дослідження. Робота проведена із застосуванням сучасних методів дослідження. Аналіз вмісту іонів металів у розчинах проводили методами фотоколориметрії та титрометричним методом. Для характеристики осадів, що утворювалися внаслідок роботи електрохімічних пристроїв застосовували методи рентгенівської дифрактометрії та растрової електронної мікроскопії з функцією рентгенівського мікроаналізу. Для характеристики електродних процесів застосовували вольт-амперну характеристику мембранного електролізера. Обробку експериментальних даних здійснювали за допомогою комп'ютерної техніки, використовуючи пакет програм Microsoft Excel.

РОЗДІЛ 1. СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ РЕГЕНЕРАЦІЙ ГАЛЬВАНІЧНИХ РОЗЧИНІВ

1.1 Хромовмісні гальванічні розчини

В даній роботі розглядаються процеси регенерації гальванічних розчинів на основі хромат та дихромат іонів. Висока агресивність розчинів на основі шестивалентного хрому в стічних водах гальванічних виробництв створює значну екологічну небезпеку [1]. Сполуки Cr^{6+} мають токсичні властивості, виявляють мутагенну і канцерогенну дію на живі організми [2]. Джерелами таких забруднень є не тільки промивні води, але й відпрацьовані концентровані розчини технологічних ванн. Прикладами таких розчинів можуть бути розчини ванн пасивування і освітлення, що містять до 100-200 г/л сполук шестивалентного хрому. Дані розчини використовуються для нанесення захисних плівок на цинкове, кадмієве, та ін. покриття. Оцинковані вироби, оброблені в ваннах пасивування, краще зберігаються, не підлягають корозії, мають привабливий, декоративний вигляд. Процес обробки в ваннах пасивування, пов'язаний із тим, що шестивалентний хром з хромат (CrO_4^{2-}) і дихромат ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) іонів відновлюється до Cr^{+3} , а нанесене цинкове або кадмієве покриття частково розчиняється. В результаті в розчинах накопичуються іони тривалентного хрому і розчиненого металевого покриття, відповідно до рівнянь реакцій:



В результаті активної експлуатації таких ванн в їх складі відбувається зменшення вмісту шестивалентного хрому, натомість іони металів із покриття накопичуються в значних кількостях [3,4]. При цьому в ваннах змінюється співвідношення основних компонентів і, як наслідок, постає проблема їх коригування шляхом додавання нових порцій реагентів. Але, як видалити постійно зростаючий в розчині ванни вміст іонів металів з покриття? Збільшення вмісту іонів цинку та кадмію в таких ваннах приводить до

забруднення розчинів, що в свою чергу, призводить до нестабільної роботи ванн, падіння якості нанесеного покриття, збільшення браку. Для усунення зазначених недоліків, вміст ванн підлягає заміні, а відпрацьовані концентровані розчини доводиться скидати у відстійники. Залповий характер таких скидів не дозволяє очисним спорудам повністю нейтралізувати токсичні відходи, і створюється небезпека забруднення навколишнього середовища[5,6].

1.2 Технології очищення стоків від сполук шестивалентного хрому

Для очищення стоків від сполук хрому (VI) розроблено велику кількість методів: реагентний, електрокоагуляційний, гальванокоагуляційний, іонообмінний, електрофлотаційний, електродіалізний, ультрафільтраційний, рідинної екстракції, біологічний і ін. [1,5,6]. До істотних недоліків перерахованих методів відносяться: низький ступінь очищення, використання великої кількості різноманітних дефіцитних реагентів, збільшення загального солевмісту в стоці в результаті передозування реагентів, утворення значної кількості осаду, що погано зневоднюється, втрата цінного продукту - сполук шестивалентного хрому. Відзначимо також, що застосування ряду відомих методів вимагає дорогого устаткування, великих площ, кваліфікованого персоналу, точного дотримання параметрів стоків (концентрація, рН і ін.), що практично нездійсненно в умовах гальванічного виробництва [4].

Проведений аналіз існуючих методів очищення стічних вод від сполук шестивалентного хрому свідчать про те, що велика їх частина спрямована на відновлення шестивалентного хрому в тривалентний з подальшим осадженням і переведенням його в відхід, який вимагає подальшої утилізації. У зв'язку зі зростанням вимог до природоохоронних заходів, необхідно розробити таку систему заходів, яка б забезпечила найбільш повне використання хромовмісних розчинів і не приводила до утворення додаткових відходів. Тому, особливий інтерес представляють способи рекуперації хромовмісних розчинів, що дозволяють зменшити їх скиди, а також дають можливість їх довгострокового

використання в технологічних операціях. З цієї причини, найбільш раціональним може бути спосіб, заснований на вибіркового вилученню певного компонента методом мембранного електролізу - електродіалізу [1-2,5]. Електродіаліз, здійснюється, як правило, в багатокамерних мембранних електролізерах, в яких електроди розміщуються тільки в крайніх камерах, а пристрої містять у своєму складі значну кількість камер, розділених мембранами на катодні і анодні блоки. Метод електродіалізу застосовується для знесолення водних розчинів, виділення (регенерації) цінних компонентів із висококонцентрованих стічних вод, відпрацьованих травильних та інших технологічних розчинів, які утворюються при хімічній чи електрохімічній обробці сталі або кольорових металів. В результаті видалення з цих розчинів катіонів металів чи аніонів кислот можна одержати розчини лугів або кислот та знову їх використовувати у виробництві. При цьому в стічні води не потрапляють шкідливі речовини, що не потребує проводити їх нейтралізацію, осадження, тощо.[5-6]

В літературі і в наукових публікаціях процеси мембранного електролізу активно і широко обговорюються. Особливість процесів, що протікають в цих апаратах, полягає в тому, що поділ компонентів йде за допомогою аніонітових і катіонітових мембран, в складі електролітичного модуля. Мембрани - це тонкі плівки, виготовлені з подрібненої в порошок іонообмінної смоли, в яку додають порошок полімерного матеріалу (поліетилен, полістирол, фторопласт і ін). В електролізері іонообмінна мембрана діє як своєрідний іонний фільтр, що пропускає через себе з однієї камери в іншу лише ті іони, знак заряду яких збігається зі знаком заряду рухливих (обмінних) іонів іонообмінної смоли, з якої виготовлена мембрана. Регенерація здійснюється в електролізерах періодичної дії з іонообмінними мембранами відомих марок (МК-40, МА - 40 (Росія)[7-11]. Традиційно розрізняють такі основні типи іонообмінних мембран: катіонообмінні, аніонообмінні, біполярні, змішані або мозаїчні. Катіонообмінні мембрани переносять за допомогою електричного струму катіони, аніонообмінні мембрани - аніони. Біполярні мембрани складаються з двох

шарів: катіонообмінного та аніонообмінного і не можуть пропускати катіони та аніони, а пропускають іони гідроксонію та гідроксид-аніони утворюючи при цьому розчини кислот та лугів по різні сторони мембрани [12-14].

Для використання в гальванічному виробництві використовують моделі електрохімічних пристроїв, з іонообмінними мембранами, що мають в своєму складі дві чи три камери, розділених мембранами на катодні і анодні блоки. В цих блоках містяться розчини електролітів, які відповідно мають назви – католіт і аноліт. В катодні і анодні камери занурені електроди, на які подається постійний електричний струм. В якості католіта і аноліта використовують робочі розчини ванн промивання або розчини сірчаної кислоти в залежності від типу електролізера і бажаного результату. Електроліз проводять з використанням анодів і катодів, виготовлених з різних матеріалів (платинованого титану, свинцю, сталі та ін.) [7-11].

Процеси, що відбуваються в електролізері з іонообмінними мембранами, залежать від різних параметрів. Серед яких, слід зазначити умови ведення електролізу: густина струму, напруга, температура, вплив концентрацій розчинених речовин в католіті та аноліті, значення кислотності середовища та ін. Важливими є також конструкційні характеристики самого приладу, розташування та розміри електродів, матеріал із якого виготовлені електроди, характеристики мембран, та ін. Відомі роботи в яких розглядаються певні особливості таких процесів. В роботах [7,10,11] обговорюється вплив середовища на процес вилучення іонів металів з аноліту, обговорюється використання металів в якості анодів та катодів, склад анолітів та католітів. Однак, використання мембранного електролізу в кожному конкретному випадку пов'язано із особливостями матеріалів, типів мембран, концентрацій та якісного складу електролітів, температури ведення процесів та ін..

1.3 Цілі та задачі

Проведений аналіз існуючих методів очищення стічних вод від сполук шестивалентного хрому та можливих процесів регенерації таких розчинів, свідчать про те, що велика їх частина спрямовані на відновлення шестивалентного хрому в тривалентний з подальшим осадженням і переведенням його в відхід, який вимагає подальшої утилізації. У зв'язку зі зростанням вимог до природоохоронних заходів, необхідно розробити таку систему заходів, які забезпечили б найбільш повне використання хромовмісних розчинів і не створювали б додаткових відходів.

Тому, для досягнення поставленої мети сформульовано **такі задачі:**

- розробити модель мембранного електрохімічного пристрою, що дозволить ефективно регенерувати гальванічні розчини;
- експериментально дослідити умови ефективної регенерації гальванічних розчинів та встановити оптимальні умови ведення процесу;
- запропонувати технологію регенерації гальванічних розчинів, що містять сполуки шестивалентного хрому.

РОЗДІЛ 2. ВИВЧЕННЯ ПРОЦЕСІВ, ЩО ВІДБУВАЮТЬСЯ ПРИ РОБОТІ МЕМБРАННОГО ЕЛЕКТРОЛІЗЕРА.

2.1. Матеріали та устаткування

Для вивчення впливу різноманітних параметрів на процес регенерації хромовмісних розчинів була виготовлена установка двокамерний електролізер – модуль електрохімічний катіонний, що включає анодну та катодну камери (Рис. 1), розділені катіонообмінною мембраною [15-19]. Зовнішній анод був занурений в анодну камеру, яка імітувала ванну пасивації. Катіонообмінну мембрану RALEX®CM-PES 11-66 встановлювали таким чином, щоб вона утворювала одну із стінок катодної камери з боку аноду. Впритул до мембрани з боку аноду прикріплювали фільтрувальну тканину. Наявність фільтрувальної тканини перешкоджає швидкому засміченню мембрани [20]. Матеріал анода – свинець (марки С2), матеріал катода – титан. Площі катода та анода відповідно: $S_K = 0,3 \text{ дм}^2$ $S_A = 0,72 \text{ дм}^2$. Анодна камера об'ємом 10 дм^3 була заповнена хромовмісним розчином з концентрацією (г/л): $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - 50, H_2SO_4 – 10. З метою моделювання виробничих умов експлуатації ванни, в розчин аноліту добавляли сполуки, що містять катіони відповідних металів: Zn^{2+} , Cd^{2+} та Cr^{3+} . Вміст доданих йонів в аноліті відповідав концентрації 2,5 г/л для кожного йона. Катодна камера, об'ємом 1 дм^3 заповнювалась католітом – 1% розчином сульфатної кислоти. Електроліз проводили при густині струму $0,3 \div 3 \text{ А/дм}^2$ та напругою $3 \div 9 \text{ В}$. На протязі всього процесу контролювали рН католіту. Осад, що виділився на катоді досліджували з використанням методу растрової електронної мікроскопії.

Схема модуля приведена на Рисунку 1.

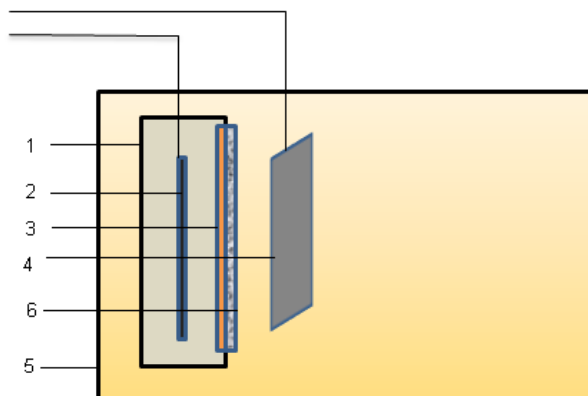


Рисунок 1. Схема мембранного електролізера із зовнішнім анодом.

- 1 – корпус катодної камери; 2 – внутрішній електрод - катод;
 3 – йонообмінна мембрана; 4 – зовнішній електрод - анод;
 5 – камера із хромовмісним розчином; 6 – фільтрувальна тканина.

Для вивчення процесу регенерації хромовмісних розчинів за допомогою мембранного електролізера, було виготовлено ще один прилад – промисловий електролізер [20,21]. В лабораторному мембранному електролізері (ЛМЕ) вивчалися закономірності перебігу електрохімічних реакцій, тоді як промисловий мембранний електролізер (ПМЕ) було використано для дослідження ефективності роботи в реальних виробничих умовах.

Таблиця 1. Порівняльна характеристика мембранних електролізерів.

електролізер	ЛМЕ	ПМЕ
характеристика		
Матеріал катода	Титан ВТ-1	Титан ВТ-1
Площа катода S , дм^2	0,3	0,7
Мембрана	RALEX®CM-PES 11-66	RALEX®CM-PES 11-66
Католіт	1%-ний розчин сульфатної кислоти	1%-ний розчин сульфатної кислоти
Матеріал анода	Свинець (марка С2)	Свинець (марка С2)
Площа анода S , дм^2	0,72	2,1
Аноліт, г/л	Натрій дихромат $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – 50 Кислота сульфатна H_2SO_4 – 10	1) ванна освітлення: Ангідрид хромовий CrO_3 ...80-110 H_2SO_4 ...3-5

	Йони Zn^{2+} , Cd^{2+} та Cr^{3+} по 2,5 г/л кожного	2) ванна пасивації: Натрій дихромат $Na_2Cr_2O_7$... 150-200 Кислота сульфатна H_2SO_4 ... 8-12 Вміст йонів Zn^{2+} , Cd^{2+} та Cr^{3+} не визначався
Об'єм католіту, dm^3	1	4,5
Об'єм аноліту, dm^3	10	150
Напруга, В	3-9	3-9
Густина струму, А/ dm^2	0,3-2	1-5

2.2 Вольт-амперні характеристики модуля

В якості основного методу дослідження електровідновлення йонів металів, що присутні в хромовмісному розчині використаний метод вольтамперометрії з лінійним розгортанням потенціалу. Вольтамперограми записували в гальванодинамічному режимі з допомогою імпульсного потенціостату ПИ-50-1.1 та мультиметра Victor VC88C. Для вимірювання потенціалу на електродах використовували хлорсрібний електрод порівняння. Результати проведених вимірювань представлені на Рис. 2.

Як показали дослідження, при збільшенні сили струму, потенціал аноду змінювався незначно (не більше 0,1 -0,2 В). Анодний процес супроводжувався виділенням кисню та окисненням йонів трьохвалентного хрому в $Cr_2O_7^{2-}$. Такому процесу сприяє наявність аноду, виготовленого з свинцю (марка С2). Даний метал, не тільки виявляє стійкість у вказаному окисному середовищі, але і сприяє окисненню йонів трьохвалентного хрому у шестивалентний.

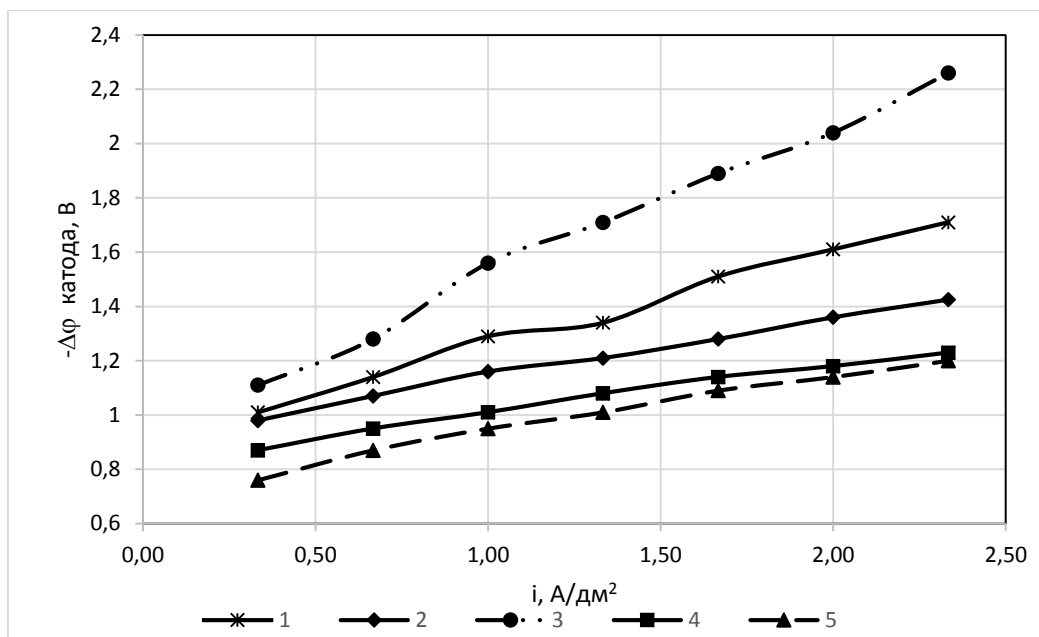


Рисунок 2. Вольтамперограми електровідновлення металів на катоді при їх міграції через катіонообмінну мембрану: при температурі електроліту 14 °С криві - 1,2,3; при температурі 30°С криві - 4,5; 1 - аноліт не містить йонів металів, здатних виділятися на катоді; 2- аноліт додатково містить йони Zn^{2+} (2,5 г/л); 3- аноліт додатково містить йони Zn^{2+} (2,5 г/л) та Cd^{2+} (2,5 г/л); 4 - аноліт не містить йонів металів, здатних виділятися на катоді; 5 - аноліт додатково містить йони Zn^{2+} (2,5 г/л).

Вольтамперограми процесу відновлення металів цинку та кадмію на катоді в катодній камері, представлені на Рисунку 2. Як впливає з графіків зміни потенціалу катоду від густини струму, присутність домішки катіонів цинку знижує перенапругу на катоді (криві 2,4,5). Однак, слід зазначити, що внесок кожного із присутніх йонів металів в зміну потенціалу катоду не однакове. На Рисунку 3 представлені вольтамперограми для електролітів, що містять окремо катіони цинку (1) і кадмію (2) та одночасної присутності йонів Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} (3). Як бачимо, наявність йонів кадмію в розчині аноліту призводить до значної поляризації катоду. Ця ж закономірність спостерігається і при одночасній присутності Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} в складі аноліту (Рис.3 крива 3). Це можна пояснити тим, що проходить адсорбція йонів катіонообмінною мембраною, причому йони кадмію адсорбуються мембраною найсильніше.

Також на процес, що проходить на катоді впливає температура (Рисунок 2). При підвищенні температури зростає електропровідність розчину електроліту. Це пов'язано з тим, що в'язкість розчину зменшується, а рухливості йонів навпаки збільшуються. Також, при підвищенні температури зростає число активних йонів. Цьому сприяє зменшення ефективних радіусів йонів внаслідок дегідратації їх оболонок. Збільшення електропровідності сприяє зменшенню поляризації катоду (Рисунок 2. криві 4 і 5) та більш активному виділенню продуктів на електроді.

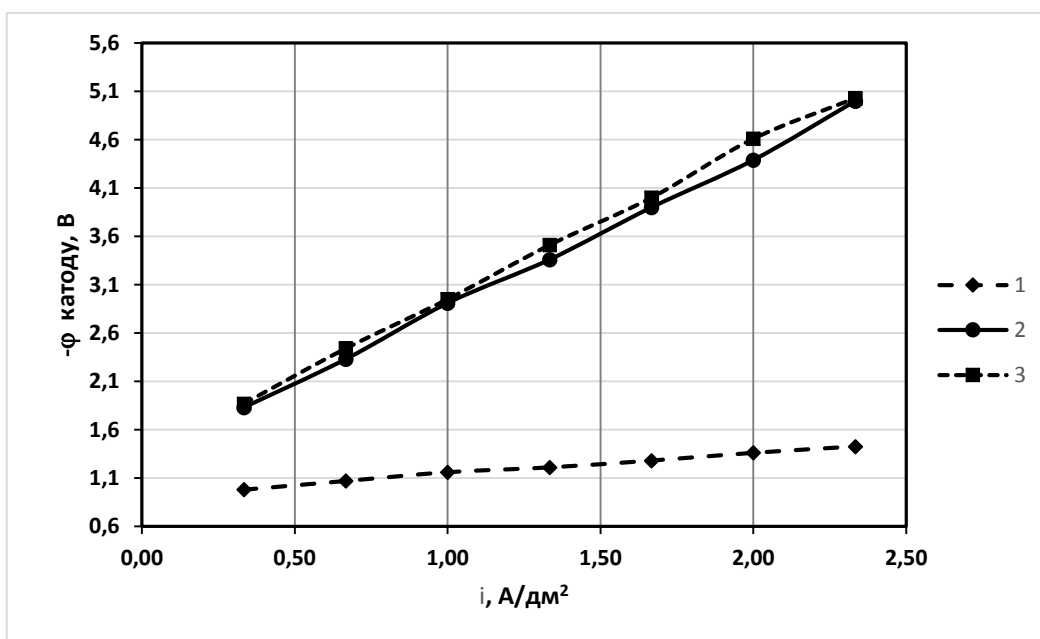


Рисунок 3. Вольтамперограми електровідновлення металів на катоді при їх міграції через катіонообмінну мембрану при температурі електроліту 14 °С

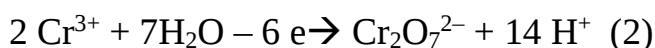
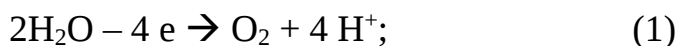
1- аноліт містить йони Zn^{2+} (2,5 г/л); 2- аноліт містить йони Cd^{2+} (2,5 г/л); 3- аноліт містить йони Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} (по 2,5 г/л кожного).

РОЗДІЛ 3. ОБГОВОРЕННЯ ОТРИМАНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ

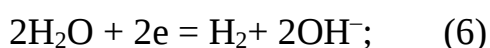
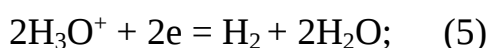
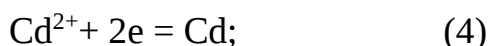
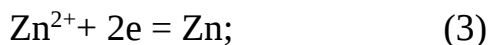
3.1 Електрохімічні процеси , що відбуваються на електродах при роботі модуля

Розглянемо хімізм процесу, що проходять на електродах, та запишемо схеми таких реакцій, з урахуванням можливих продуктів, які утворюються.

Так, на аноді і в аноліті під час проходження електричного струму протікають реакції, пов'язані із процесами окиснення води із виділенням кисню (реакція 1), та за умови присутності в розчині іонів трехвалентного хрому, на аноді відбувається окиснення цих іонів в хромат та дихромат іони (реакція 2):



Одночасно, на катоді і в католіті під час проходження електричного струму відбуваються процеси відновлення металів, що присутні в католіті у вигляді примісних іонів (реакція 3,4), та відновлення іонів гідроксонію та води з утворенням водню (реакції 5,6):



Йони трьохвалентного хрому, які утворюються в процесі хроматування покриттів в розчині аноліту (реакції 1,2), практично не повинні переходити в католіт та виділятися на катоді [10]. Для підтвердження цього ми додатково ввели в склад аноліту 2,5 г/л іонів Cr^{3+} , який уже містив йони кадмію та цинку. Як показали наші дослідження мізерні кількості сполук хрому все-таки можуть мігрувати до катоду, але їх присутність складає не більше 1 % від загальної кількості виділеного катодного осаду (Рис.5).

Як бачимо, реакції (5) і (6) впливають на зміну рН середовища в католіті. Зміна кислотності католіту, його зсув в лужну сторону призводить до падіння

електропровідності розчину та виникненню нерозчинних гідроксидів металів у вигляді пластівців. В результаті ефективність роботи модуля зменшується до повного припинення виділення металів на катоді.

3.2 Вивчення продуктів катодного відновлення при роботі лабораторного та промислового модулів

3.2.1 Лабораторні випробування

Для встановлення елементарного складу продуктів, що виділяються на катоді, використовували метод електронної мікроскопії. Зразки досліджуваних катодних осадів поміщали на двосторонню вуглецеву липку стрічку. Підготовані зразки поміщували в електронний мікроскоп "РЭМ-106-и" (виробництво ВАТ «SELMІ», Україна) та досліджували при прискорюючій напрузі 20 Кв в режимі вторинних електронів в діапазоні електронно-оптичного збільшення від 600 до 6000 крат. Програмне забезпечення мікроскопу дозволило провести встановлення складу зразків рентгенофазовим аналізом на рентгенівському дифрактометрі ДРОН - 1- УМ в кобальтовому $K\alpha$ - випромінення зі швидкістю 1 град / хв. Масову частку елементів в локальних ділянках зразків та усереднену з поля огляду визначали на "РЭМ-106-и" методом рентгенівського мікроаналізу за величинами енергій характеристичних рентгенівських піків кожного хімічного елемента. Результати представлені на Рисунках 4, 5.

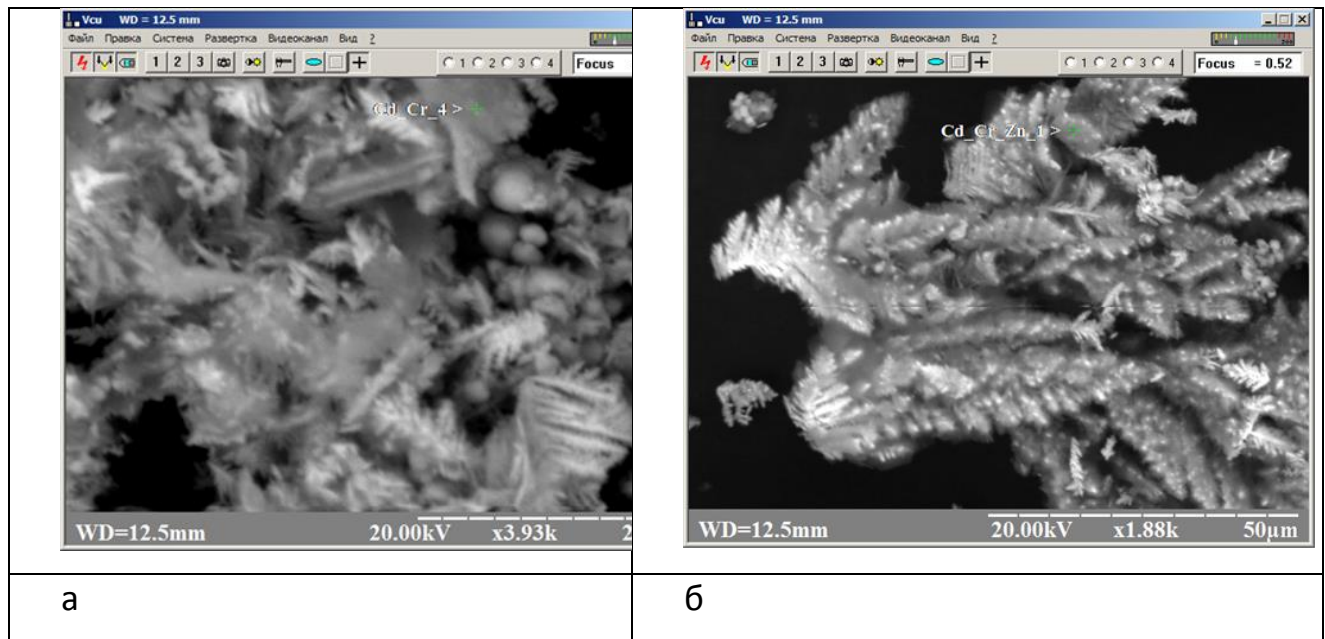


Рисунок 4. РЕМ-фотографія зразків осадів на катоді при роботі модуля: а) - аноліт містить йони Cd^{2+} (2,5 г/л), x3930; б) - аноліт містить йони Zn^{2+} (2,5 г/л) и Cd^{2+} (2,5 г/л), x1880.

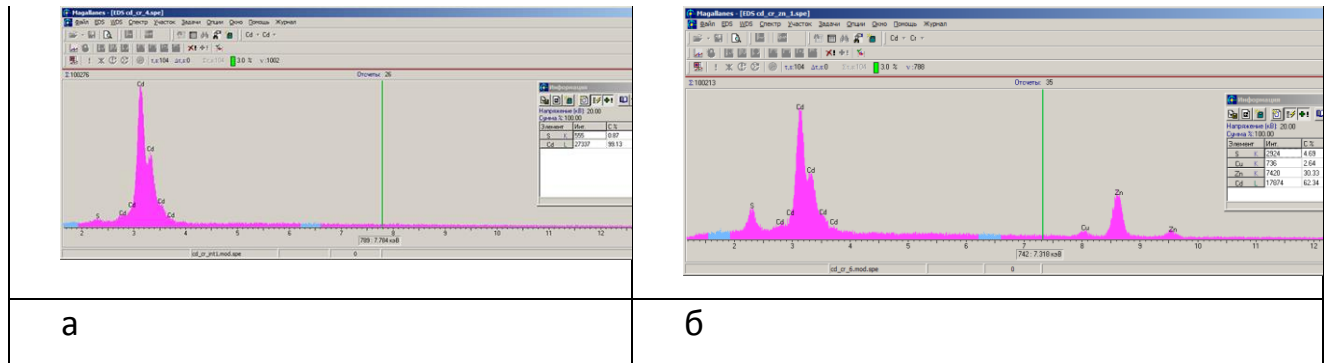


Рисунок 5. Спектрограми зразків катодних осадів та результати мікроаналізу: а - аноліт містить йони Cd^{2+} (2,5 г/л) (Рисунок 4 а); б - аноліт містить йони Zn^{2+} (2,5 г/л) та Cd^{2+} (2,5 г/л) (Рисунок 4 б).

Проведений аналіз катодних осадів, що утворилися при роботі модуля, за допомогою методів електронної мікроскопії показав, що в складі осадів присутні атоми металів, яких на початку процесу в складі католіту не було. На спектрограмах присутні метали, які були добавлені в розчин аноліту, а саме,

кадмій та цинк. Їх відсотковий вміст в осаді досягає 95-98%. Присутність хрому в складі осаду можна вважати несуттєвим (менше 1 %).

3.2.1 Промислові випробування

На Рисунку 6 наведені данні рентгенофазового аналізу зразків осадів шлама з катодної камери промислового модуля, що працював в умовах діючої гальванічної дільниці [21]. Даний аналіз був проведений на автоматизированном дифрактометрі ДРОН - 4 - 07 (при съёмке использовалось излучение $\text{CuK}\alpha$ (длина волны 0,154 нм), фокусировка по Бреггу - Brentano $\theta - 2\theta$ (2θ - брегговского угол). Значение тока и напряжения на рентгеновской трубке составляли 20 мА и 40 кВ. Съёмка образцов проводилась в режиме непрерывной регистрации (скорость $1^\circ/\text{хв}$), диапазон углов 2θ от 15° до 105°).

Як показав рентгенофазовий аналіз, у складі осаду в катодній камері та на катоді наявні сполуки металів, що забруднювали ванну пасивації та погіршували якість хроматного розчину. Серед сполук, присутніх в осаді наявні метали кадмію та цинку, карбонати кадмію, незначний вміст оксиду Феруму Fe_3O_4 , а також незначна кількість (менше 3%) піску.

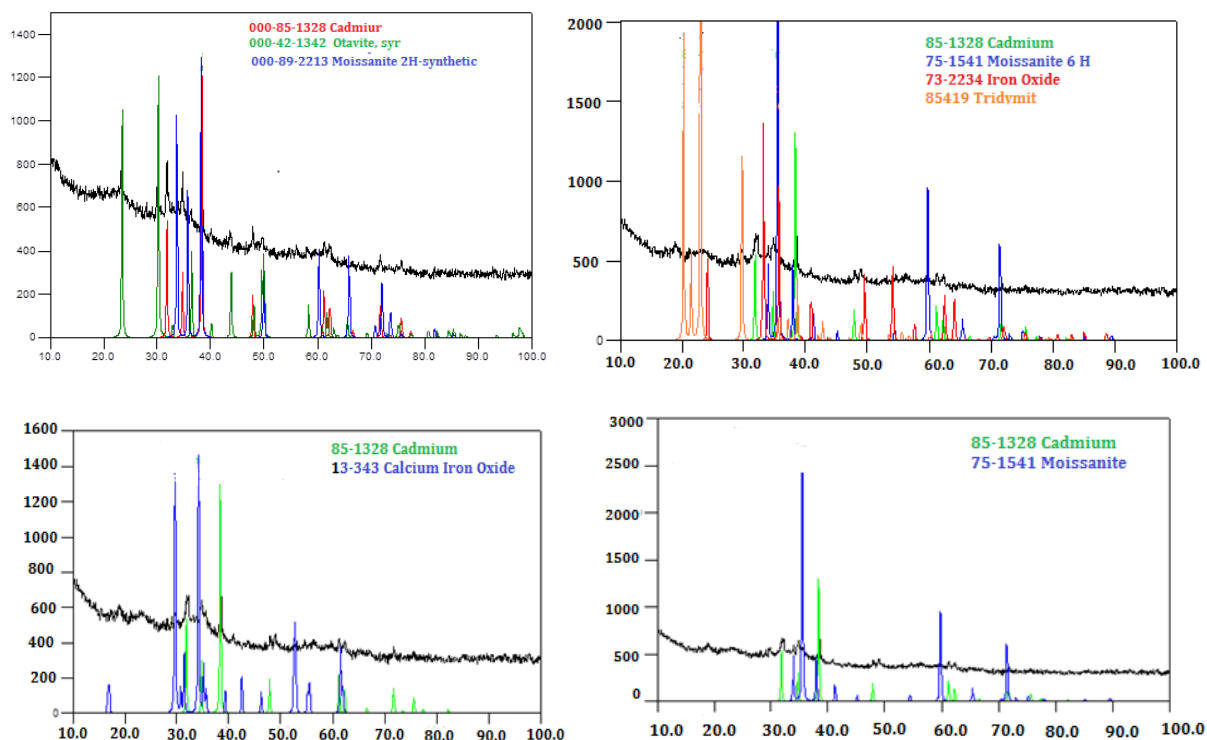


Рис. 6. Рентгенофазовий аналіз зразків осаду з катодної камери промислового модулю

На Рисунку 7 представлені результати накопичення мас катодних осадів при роботі промислового зразку протягом 18 годин. З урахуванням особливостей проведення промислових випробувань (в момент випробувань на гальванічній ділянці в основному проходив процес нанесення кадмієвих покриттів на залізні зразки), в ванах пасивації присутні були в більшій мірі іони кадмію ніж цинку. Тому на рентгенограмах катодних осадів присутні піки саме металу кадмію та його сполук. Окрім того, промислові умови не виключають певних домішок у складі ванн у вигляді оксидів феруму та піску. Все це присутнє на рентгенограммах та у масовому співвідношенні на графіку (Рисунок 7).

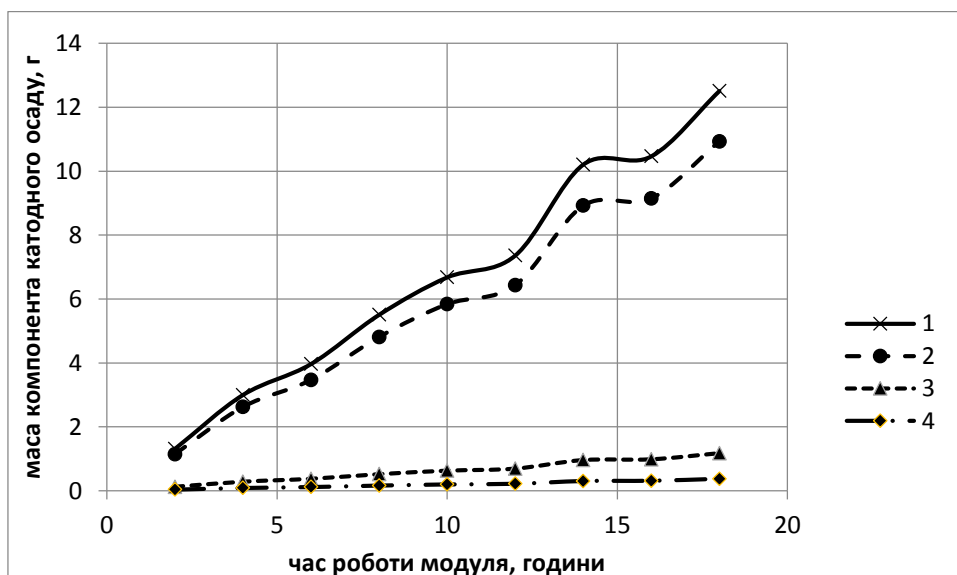


Рисунок 7. Накопичення осаду в катодній камері промислового модуля за 18 годин роботи модуля. 1 – загальна маса осаду; 2 – маса Кадмію та кадмій карбонату; 3– маса ферум оксиду Fe_3O_4 ; 4 – маса силіцій оксиду.

3.3. Вплив середовища на процеси катодного відновлення

З метою встановлення оптимальних значень рН в розчині католіту для ефективної роботи лабораторного модуля, досліджували зміну кислотності розчину за час електролізу. Одночасно досліджували продукти виділення на

катоді у вигляді осадженого металу при силі струму 0,7 А, на протязі від 1 до 12 годин. Результати представлені в таблиці 2.

Таблиця 2 Зміна кислотності середовища в католіті та маса виділених металів на катоді при роботі електрохімічного модуля

Час робот и модуля	Значення рН католіту		Маси металів на катоді	
	Аноліт з домішкою лише Cd^{2+}	Аноліт з домішка ми Zn^{2+} , Cd^{2+} Cr^{3+}	Аноліт з домішкою лише Cd^{2+}	Аноліт з домішками Zn^{2+} , Cd^{2+} Cr^{3+}
1	1	1	0	0
3	1,3	1,3	0,02	0,02
6	1,41	1,5	0,08	0,15
9	1,61	1,65	0,253	0,37
12	2,07	1,86	0,333	0,47

Із представлених в таблиці даних, слід виділити області значень рН розчину католіту, при яких спостерігається найбільш ефективно виділення металу на катоді та регенерація хромовмісного розчину. Діапазон значень рН від 1,5 до 1,8 є оптимальним для даного процесу. При рН менше 1,5 на катоді активно відновлюється водень, що заважає процесу виділення металів, а при рН більше 1,8 -2 в католіті починають утворюватися нерозчинні гідроксиди металів, що також заважає процесу. Збільшення рН католіту за 12 годин роботи модуля незначне. Слід відмітити, що протягом наступних 3 годин (13,14 та 15 година) рН зростає різко зразу до 5-6. При цьому виділення металу на катоді практично

припиняється, а зростає присутність нерозчинних гідроксидів в католіті. Співставлення виходу металу за струмом в результаті електролізу протягом кожних 3-х годин зі зміною рН католіту представлені на діаграмі (Рисунок 8).

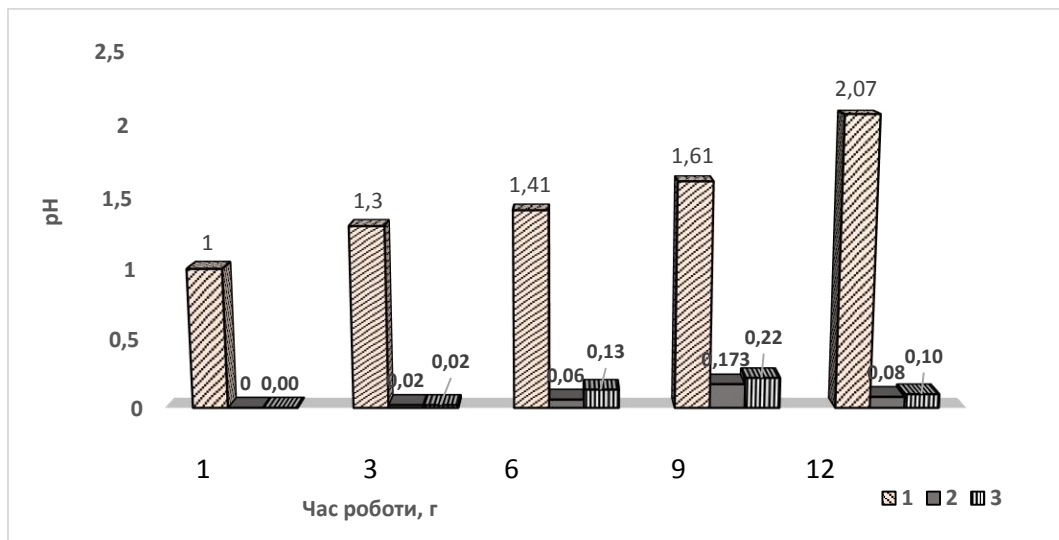


Рисунок 8. Зміна рН католіту та маси металів, що виділилися на катоді в періоди роботи модуля: 1, 3, 6, 9, 12 годин при температурі електроліту 14 °С

1- рН католіту; 2 - аноліт містить йони Cd^{2+} (2,5 г/л); 3- аноліт містить йони Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} (по 2,5 г/л)

Представлені в таблиці 21 і на діаграмі (Рисунок 8) дані, дають можливість розрахувати числа переносів йонів металів із розчину, що регенерується (аноліту), в католіт. Числа перенесення йонів металу із аноліту в католіт через катіонообмінну мембрану розраховували з урахуванням зміни об'ємів цих розчинів. В процесі електролізу об'єм католіту дещо збільшувався, а аноліту - зменшувався, що пов'язано з міграцією води. Числа перенесення йонів для кадмію, і для суміші катіонів складають 0,011 та 0,009 відповідно. За 12 годин роботи модуля видалено близько 13% кадмію та 11% йонів кадмію та цинку при їх сумісній присутності в аноліті.

Висновки.

Дослідження електролізу хромовмісних розчинів з використанням модуля із катіонообмінною мембраною показали, що даний процес дозволяє регенерувати данні системи шляхом вилучення йонів металів, що його забруднюють. Вивчення окремих показників і характеристик даного процесу показало наступне:

- Вольтамперні характеристики, які були зняті в гальваностатичному режимі, свідчать про значну перенапругу на катоді в присутності йонів металів (особливо йонів Cd^{2+}), що пов'язано із опором мембрани.
- На потенціал катоду впливає температура. При підвищенні температури поляризація катоду зменшується, що сприяє більш ефективному проходженню процесу та виділенню металу.
- Методом електронної мікроскопії з функціями рентгенофазового мікроанализу встановлено, що у складі осадів на катоді присутні атоми металів кадмію та цинку, які знаходились в аноліті в якості домішок.
- Проведені промислові випробування приладу показали, що і в діючій гальванічній ванні модуль достатньо ефективно працює, незважаючи на присутні в ванні інших речовин (пісок, оксиди феруму, та ін..)
- Відновлення металів на катоді залежить від кислотності середовища. В ході досліджень був встановлений інтервал рН, при якому процес електролізу йде найбільш інтенсивно, він відповідає значенням 1,5-1,8. При подальшому підвищенні рН провідність електроліту падає через утворення в складі католіту нерозчинних гідроксидів. Крім того, слід зазначити, що виділення металу ускладнюється паралельною катодною реакцією - виділенням водню особливо при рН менше 1,3.
- Показники ефективності вилучення йонів кадмію та цинку із хромовмісних розчинів дозволяють підтримувати стабільний склад ванн та повністю виключають скидання токсичних речовин, сполук важких металів в стічні води.

Список літератури

1. Долина Л.Ф. Современная техника и технологии для очистки сточных вод от солей тяжелых металлов: Монография. – Дн-вск.: Континент, 2008. 254 с.
2. Chaudhary AJ, Ganguli B, Grimes SM.: Chemosphere, 2006, 62, 841–846. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.04.074>
3. С.С. Виноградов. Промывные операции в гальваническом производстве./Под редакцией проф. В.Н. Кудрявцева.– М.: Глобус, 2007. – 144 с.
4. С.С. Виноградов. Экологически безопасное гальваническое производство. /Под редакцией проф. В.Н. Кудрявцева.– Изд. 2-е, перераб. и доп.; "Глобус". М., 2002. – 352 с.
5. Запольський А. К., Мішкова-Клименко Н. А., Астрелін І. М., Брик М. Т., Гвоздяк П.І., Князькова Т. В. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод. Підруч-ник. – К.: Лібра, 2000.-552 с.
6. Канализация населенных мест и промышленных предприятий: Справочник проектировщика / Под общ. ред. В. Н. Самохина. – М.: Стройиздат, 1981.-639 с.
7. Кругликов С.С. Применение ионообменных мембран при электроосаждении хрома из электролитов на основе солей трехвалентного хрома./ Тураев Д.Ю., Кудрявцев В.Н., Ярлыков М.М. //Гальванотехника и обработка поверхности. -2001.-9, №4. -С.39.
8. Кругликов С.С. Применение трехкамерного электролизеров для рекуперации хромовой кислоты. /Колотовкина Н.С., Казакова К.В., Кругликова Е.С., Романенкова А.А. //Гальванотехника и обработка поверхности. -2008.т-16, №1. -С.34.
9. Кругликов С.С., Колотовкина Н.С. Применение погружных электрохимических модулей для очистки электролитов хромирования от

- ионов железа Гальванотехника и обработка поверхности. -2013.т-21, №3. -С.63
10. Тураев Д.Ю. Опыт применения мембранного электролиза в гальваническом производстве на участке цинкования и кадмирования. Гальванотехника и обработка поверхности. -2006.т-14, №3. -С.28
 11. Turaev, D. Yu. Use of Membrane Electrolysis for Recovery of Heavy Metal Ions. Russian Journal of Applied Chemistry, 2007, Vol. 80, No. 1, pp. 83-86.
 12. Xu, Tongwen. Ion exchange membranes: State of their development and perspective. Journal of Membrane Science. 2005, 263, pp 1–29.
 13. Amir M, Ashrafi. Nupur, Gupta, David ,Neděla. An Investigation through the Validation of the Electrochemical Methods Used for Bipolar Membranes Characterization. *Journal of Membrane Science*.
 14. Roni ,Fábio, Dalla, Costa. Marco, Antônio, Siqueira, Rodrigues. Jane, Zoppas ,Ferreira.Transport of Trivalent and Hexavalent Chromium through Different Ion-Selective Membranes in Acidic Aqueous Media. SEPARATION SCIENCE AND TECHNOLOGY1998, 33(8), pp. 1135-1143.
 15. Зайцева К.О., Данилов Д.В., Большанина С.Б. ІОНООБМІННІ МЕМБРАНИ В ГАЛЬВАНІЧНИХ ПРОЦЕСАХ / Сучасні технології у промисловому виробництві: матеріали та програма V Всеукраїнської міжвузівської науково-технічної конференції (м. Суми, 17 – 20 квітня 2018 р.) / редкол. О.Г. Гусак, І. В. Павленко. - Суми: Сумський державний університет, 2018. - С. 260.
 16. V. O. Serdiuk, V. I. Sklavbinskyi, S. B. Bolshanina, V. D. Ivchenko, M. N. Qasim, K. O. Zaytseva. Membrane Processes during the Regeneration of Galvanic Solution / // Journal of Engineering Sciences. – Sumy : Sumy State University, 2018. – Volume 5, Issue 2. – P. F1-F6.
DOI: 10.21272/jes.2018.5(2).f1S.
 17. Bolshanina, V. Serdiuk, L. Ponomarova, A. Yanovska, A. Ableev. ION EXCHANGE MEMBRANES FOR REGENERATION OF HYDROCHLORIC ACID FROM ETCHING SOLUTIONS // Колективна монографія

- «Membrane and Sorption Materials and Technologies: Present and Future» - під ред. докт. хім. наук Ю. С. Дзязько, канд. хім. наук Т.В. Пліско, М.О. Чабан — 88 с.
18. Сердюк В. О., Склабінський В. І., Зайцева К. О. Особливості застосування мембранної регенерації хромовмісних розчинів. // Теоретичні та прикладні аспекти розвитку науки: X Міжнародна науковопрактична інтернет-конференція: тези доповідей, Дніпро, 26 жовтня 2018 р. – Ч. 1.– Дніпро: НБК, 2018– 134 с. С.26-30.
 19. V.O. Serdiuk, K.O. Zaytseva, V.I. Sklabinsky, V.D. Ivchenko, L.M. Ponomarova LABORATORY AND INDUSTRIAL TESTING OF MEMBRANE ELECTROCHEMICAL DEVICES FOR PURIFICATION AND REGENERATION OF CHROMIUMCONTAINING GALVANIC SOLUTIONS // Колективна монографія «Membrane and Sorption Materials and Technologies: Present and Future» - під ред. докт. хім. наук Ю. С. Дзязько, канд. хім. наук Т.В. Пліско, М.О. Чабан — 88 с.
 20. Пат. 109623 Україна, МПК (2006.01) C02F 1/46. Спосіб електролітичної регенерації хромовмісних розчинів/ Большанина С.Б., Аблєєва І.Ю., Кириченко О. М., Алтуніна Л. Л., Кліманов О. Б., Сердюк В. О.; заявник та патентовласник Сумський державний університет. - № u 2016 02830; заявл. 21.03.2016; опубл. 25.08.2016, бюл. № 16.
 21. Большанина С. Б. Хромсодержащие технологічні відходи. Підвищення ефективності регенерації /Сердюк А. В., Воробйова І. Г.// Науково-виробничий журнал "Хімічна промисловість України" № 1 (132), 2016.