

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МЕМБРАННОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

© Д.Ю.Тураев

Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, Москва

Поступило в Редакцию 30 марта 2007 г.

*Исследовано применение метода мембранного электролиза для извлечения ионов тяжелых металлов на участке цинкования и кадмирования из цианидных электролитов с последующей обработкой оцинкованных или кадмированных изделий в растворах, содержащих соединения Cr(VI).*

Метод мембранного электролиза позволяет регенерировать раствор пассивации цинка и кадмия, уменьшить поступление ионов кадмия, соединений Cr(VI) и цианид-ионов в сточные воды гальванического участка.

Требования ПДК для рыбохозяйственных водоемов составляют для кадмия 0.005, Cr(VI) – 0.02 и цианид-ионов – 0.05 мг·л<sup>-1</sup> [1].

Для уменьшения поступления ионов тяжелых металлов в сточные воды гальванического цеха предложено увеличить срок службы раствора пассивации цинка и кадмия путем его регенерации методом мембранного электролиза. Регенерация предотвращает залповый или периодический слив раствора пассивации цинка и кадмия. Извлечение ионов тяжелых металлов – кадмия и Cr(VI), а также цианид-ионов из ванн улавливания (ванн непроточной промывки) поддерживает их низкую концентрацию и уменьшает поступление в сточные воды гальванического цеха [2, 3].

### Экспериментальная часть

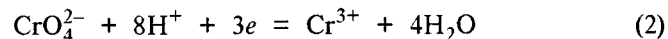
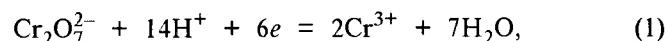
В качестве объектов исследования взяты производственные растворы и электролиты, номинальный состав которых приведен в таблице. Исследования

Номинальный состав растворов

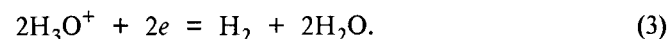
Компонент	Концентрация, г·л <sup>-1</sup> , в растворе				
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
CrO <sub>3</sub>		100–150			300
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	8–10	8–10		20	15
Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	100–150			100	
CdO			35–45		
NaOH			20–30		
NaCN			90–130		
HNO <sub>3</sub>		50–70			140

проводили на установках, использующих метод мембранного электролиза и представляющих собой двухкамерные электролизеры, в которых катодное пространство (катодит) отделено от анодного (анолит) с помощью ионообменной мембраны.

Регенерация раствора пассивации цинковых или кадмиевых покрытий (см. таблицу, раствор № 1) заключается в извлечении ионов цинка и кадмия и окислении Cr(III) в Cr(VI) при пропускании электрического тока. Для предотвращения восстановления Cr(VI) на катоде до Cr(III) согласно уравнениям реакций



необходимо отделить катодное пространство – 1.0 н. раствор серной кислоты (катодит) от анодного – ванны с регенерируемым раствором (анолит) с помощью катионообменной мембраны, например МК-40. Практически полное отсутствие в регенерируемом растворе нитрат- и хлорид-ионов позволяет использовать аноды с высоким перенапряжением выделения кислорода, изготовленные из свинца, покрытого слоем диоксида свинца или из платинированного титана. При пропускании электрического тока имеющиеся в регенерируемом растворе ионы водорода, цинка, кадмия и Cr(III) мигрируют в катодное пространство, где основной катодной реакцией является многостадийный процесс восстановления ионов гидроксония до газообразного водорода:



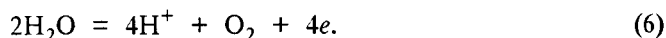
С увеличением pH катодита, катодной плотности тока и концентрации ионов кадмия и цинка становится возможным их выделение на катоде в виде металла:



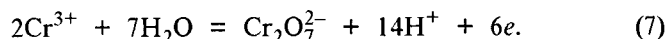
Выделившиеся на катоде цинк и кадмий стравливаются с катода в растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в отдельной емкости.

Ионы Cr(III) в процессе регенерации накапливаются в католите, так как электролиз проводится при условиях, исключаящих выделение хрома на катоде в виде металла. Увеличение концентрации ионов  $\text{Na}^+$  приводит к постепенному росту pH раствора в катодном пространстве. При pH католита более 5 практически полностью прекращается выделение цинка и кадмия на катоде из-за образования гидроксидов цинка и кадмия и их выпадения в осадок в катодном пространстве. Добавление  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в католит для растворения гидроксидов цинка и кадмия способствует их выделению на катоде в виде металла.

Основной анодной реакцией является окисление молекул воды до газообразного кислорода:



Ионы Cr(III), образующиеся в рабочей ванне в процессе пассивации, окисляются в водном растворе на аноде из платинированного титана или из диоксида свинца до дихромат-ионов, которые входят в состав раствора пассивации, при этом образуются ионы водорода:



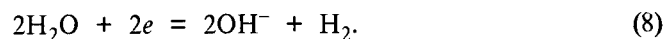
Миграция ионов цинка, кадмия и Cr(III) из регенерируемого раствора совместно с протеканием реакций (6), (7) поддерживает необходимую концентрацию ионов водорода в растворе пассивации.

Метод мембранного электролиза внедрен в производство для регенерации раствора пассивации цинковых и кадмиевых покрытий (раствор № 1, содержащий  $113 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1} \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и  $9.8 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ ). При прохождении  $427.1 \text{ А}\cdot\text{ч}$  электричества из ванны пассивации цинковых и кадмиевых покрытий извлечено в католит ( $1.0 \text{ н. раствор H}_2\text{SO}_4$ ) в виде ионов  $4.7 \text{ г}$  цинка и  $2.0 \text{ г}$  кадмия, расход электроэнергии составил  $4.09 \text{ кВт}\cdot\text{ч}^{-1}$ . При используемой силе тока от  $5$  до  $10 \text{ А}$  напряжение на установке изменялось от  $7$  до  $16 \text{ В}$ . Рассчитанные значения чисел переноса для ионов цинка и кадмия оказались невелики и равны соответственно  $0.009$  и  $0.0022$ , что можно объяснить как миграцией конкурирующих ионов водорода и натрия, так и малой начальной концентрацией катионов цинка и кадмия, равной соответственно  $1.2$  и  $0.19 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ . Несмотря на относительно большой расход электроэнергии –  $870.2$  и  $2045 \text{ кВт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$  для ионов цинка и кадмия соответственно извлечение этих ионов из раствора пассивации позволяет предотвратить их поступление в сточные воды.

Мембранный электролиз применен для извлечения ионов кадмия и цианид-ионов из ванны улавливания, предназначенной для промывки деталей после проведения операции кадмирования в цианидном электролите (раствор № 3). В этом случае использовали два катода, изготовленные из стали и соединен-

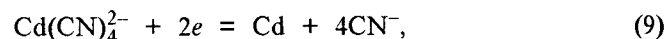
ные параллельно. Первый катод и его катодное пространство отделены от ванны улавливания с помощью катионообменной мембраны МК-40. Второй катод вместе с анодом установлен непосредственно в ванну улавливания, при этом анод изготовлен из графита (или из платинированного титана) и размещен между двумя катодами.

На катоде, отделенном от раствора катионообменной мембраной, идет только реакция восстановления воды:



Одновременно с протеканием реакции (8) в катодном пространстве накапливается раствор гидроксида натрия. При достижении концентрации гидроксида натрия примерно  $50\%$  от концентрации в ванне кадмирования он используется для ее корректировки.

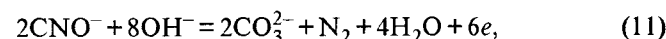
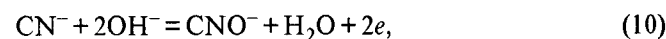
На катоде, погруженном непосредственно в ванну улавливания, происходит восстановление кадмия (II) из его цианидного комплексного соединения:



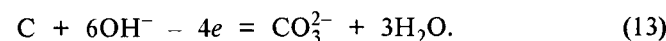
а также реакция (8).

Выделившийся на катоде металлический кадмий в виде рыхлого осадка можно повторно использовать в процессе цианидного кадмирования двумя способами: 1) в качестве растворимого анода, полученного путем переплавки порошка кадмия; 2) для корректировки электролита цианидного кадмирования по оксиду кадмия, полученному путем прокалывания порошка кадмия при доступе воздуха.

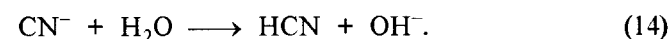
В процессе электролиза на аноде происходит окисление цианид- и гидроксид-ионов:



При использовании графитового анода происходит его постепенное окисление:



Из уравнений (10), (11) видно, что процесс окисления цианид-ионов сопровождается расходом гидроксид-ионов, что приводит к уменьшению концентрации свободной щелочи. При слишком низкой концентрации щелочи происходит гидролиз цианид-ионов с образованием свободной цианистоводородной кислоты:



Для подавления гидролиза необходимо периодически контролировать величину pH в ванне улавливания и добавлять при необходимости NaOH.

С помощью оборудования, использующего метод мембранного электролиза, установленного в ванну улавливания (ванна непроточной промывки) после операции кадмирования в цианидном электролите [раствор № 3, содержащий ( $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$ ): 36 CdO, 108 NaCN и 23 NaOH], в католите получено 15 л раствора NaOH концентрацией  $9.7 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$  (при начальной концентрации  $0.58 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ ) и осаждено на катоде, установленном непосредственно в ванну улавливания, 24.0 г порошкообразного кадмия. При этом расход электроэнергии на оба процесса – получение раствора NaOH и осаждение металлического кадмия составил  $3.76 \text{ кВт}\cdot\text{ч}^{-1}$ . Небольшая концентрация NaOH в рабочей ванне, равная  $20\text{--}30 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ , позволяет использовать полученный раствор щелочи для корректировки рабочей ванны по гидроксиду натрия, а выделившийся на катоде из стали порошок металлического кадмия можно повторно использовать в процессе цианидного кадмирования. Благодаря применению мембранного электролиза концентрация кадмия(II) в ванне улавливания поддерживается на уровне  $0.4 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ , а цианид-ионов в пересчете на цианид натрия –  $0.3 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ , что позволяет уменьшить вынос в промывные воды кадмия(II) примерно в 80 раз, а цианида натрия – в 360 раз по отношению к использованию ванны улавливания без извлечения из нее кадмия и цианидионов.

Для извлечения ионов Cr(VI) из ванны улавливания после операций пассивирования и осветления с целью получения раствора, содержащего хромовую кислоту, необходимо отделить катодное пространство – ванну улавливания от анодного с помощью обработанной анионообменной мембраны МА-40. Необработанная анионообменная мембрана МА-40 не может быть использована, так как в процессе электролиза она «запирается» в результате реакции соединений Cr(VI) с анионообменной смолой, при этом сила тока быстро уменьшается практически до нуля. Обработка (модификация) мембраны МА-40 в растворе на основе пероксидисульфат-ионов позволяет проводить электролиз при плотности тока на мембране около  $1\text{--}2 \text{ А}\cdot\text{дм}^{-2}$  и напряжении на электродах не более 16 В [4]. В качестве катода используется нержавеющая сталь, анода – платинированный ниобий.

При пропускании электрического тока хромат-, дихромат-, сульфат- и нитрат-ионы мигрируют из катодного пространства в анодное. Навстречу им движутся ионы водорода по причине неидеальной селективности анионообменной мембраны.

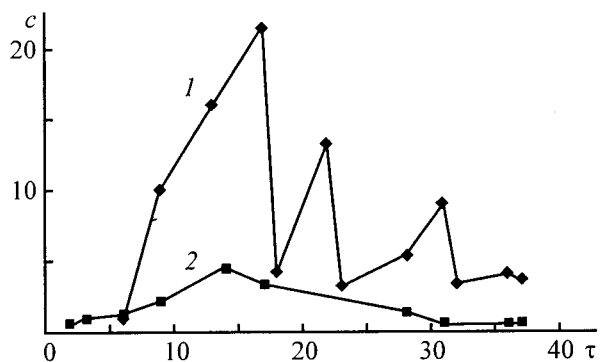
Основным катодным процессом является восстановление соединений Cr(VI) в виде хромат- и дихромат-ионов до ионов Cr(III) по уравнениям реакций (1), (2), что приводит совместно с протеканием реакции (3) к значительному расходу катионов водорода. В результате величина рН католита увеличивается и

становится возможным образование и выпадение в осадок смеси хроматов и гидроксидов цинка, кадмия и Cr(III).

Основным анодным процессом является окисление воды до газообразного кислорода – реакция (6). Если при первоначальном пуске установки для создания электрической проводимости раствора в анодном пространстве использовать раствор из ванны улавливания, то кроме реакции (6) на аноде будет идти реакция (7). Раствор, накапливающийся в анодном пространстве, содержит хромовую, серную и азотную кислоты и используется только для корректировки ванны осветления.

Данный метод внедрен в производство в виде оборудования, использующего метод мембранного электролиза, установленного в ванну улавливания (католит) после операции осветления цинковых и кадмиевых покрытий [в растворе № 2, содержащем ( $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$ ): 105 CrO<sub>3</sub>, 9.5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 54 HNO<sub>3</sub>]. В процессе электролиза из ванны улавливания извлекаются соединения Cr(VI) (их концентрация лежит в пределах  $8\text{--}12 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$  по CrO<sub>3</sub>), что снижает поступление их в сточные воды. В анолите получен раствор, содержащий  $14.7 \text{ г}\cdot\text{л}$  CrO<sub>3</sub> (при начальной концентрации  $10.4 \text{ г}\cdot\text{л}$ ). Кажущееся число переноса, определенное в расчете на хромат-ионы, равно 0.0735, расход электроэнергии –  $54.8 \text{ кВт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1} \text{ CrO}_3$ . Данные величины характерны для разбавленных растворов.

Аналогично извлекаются соединения хрома(VI) из промывной воды ванны улавливания, предназначенной для промывки деталей после проведения процесса осветления в растворе № 5 и пассивации в растворе № 4. Метод внедрен в производство и позволяет получить раствор, содержащий хромовую кислоту, и использовать его для корректировки ванны осветления. Результаты внедрения соответствующей установки представлены на рисунке. Из рисунка (кривая 2) видно, что максимальная концентрация хрома(VI) в ванне улавливания не превысила  $5 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ , а минимальная составляет около  $0.5 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$  и длительное время поддерживается этом уровне. Соответственно вынос токсичных соединений хрома(VI) в последующую ванну промывки с проточной водой по сравнению с отсутствием установки, использующей метод мембранного электролиза, уменьшился примерно в 80–300 раз. Падение концентрации хрома(VI) в анолите (см. рисунок, кривая 1) связано с выгрузкой части раствора, содержащего накопившуюся хромовую кислоту в концентрации примерно от 18 до  $42 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$  в пересчете на CrO<sub>3</sub>, из анолита и заполнением высвободившегося объема водопроводной водой. Правая часть рисунка по сравнению с левой характеризует более интенсивный режим эксплуатации, т.е. увеличение длительности периодов времени работы установки и увеличение частоты отбора части



Извлечение соединений хрома(VI) из промывной воды ванны улавливания.

$c$  – концентрация Cr(VI) (г·л<sup>-1</sup>),  $\tau$  – время (мес).

Концентрация хрома(VI): 1 – в анолите, 2 – в ванне улавливания.

анодита для корректировки ванны осветления цинка и кадмия по CrO<sub>3</sub>. Результат этого – постоянное снижение концентрации хрома(VI) в промывной воде в ванне улавливания. Дальнейшее значительное уменьшение концентрации хрома(VI) в сточной воде достигается путем смешивания промывной воды гальванического цеха с хозяйственно-бытовыми водами.

### Выводы

1. Показано, что методом мембранного электролиза можно извлекать ионы кадмия из растворов низкой концентрации.
2. Предложены способы возврата в производство раствора щелочи и кадмиевого порошка, извлеченных

из ванны улавливания после операции кадмирования из цианидного электролита с помощью мембранного электролиза.

3. Предложен способ модификации анионообменной мембраны МА-40, позволяющий применить ее для извлечения соединений хрома(VI) из ванны улавливания методом мембранного электролиза, с последующим возвратом их в производство в виде раствора, содержащего хромовую кислоту.

4. Применение метода мембранного электролиза в гальваническом производстве позволяет обеспечить замкнутый цикл по токсичным компонентам, возвращая их в производство, и значительно уменьшить поступление ионов тяжелых металлов и ядовитых соединений, таких как кадмий, хром(VI) и цианид-ионы, в сточные воды гальванического цеха.

### Список литературы

- [1] *Виноградов С.С.* Экологически безопасное гальваническое производство. М.: Глобус, 2002. 352 с.
- [2] *Тураев Д.Ю., Сироткин В.И., Зобкова И.Е., Кругликов С.С.* Успехи в химии и химической технологии: Тез. докл. Т. 14. № 5. М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2000. С. 37.
- [3] *Тураев Д.Ю., Кругликов С.С.* // Ежегод. Всерос. науч.-практич. конф. и выставка «Гальванотехника, обработка поверхности и экология в 21 веке»: Тез. докл. М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2003. С. 135.
- [4] *Тураев Д.Ю., Валге И.Э., Кругликов С.С.* // Успехи в химии и химической технологии: Тез. докл. Вып. 13. Ч. 4. РХТУ им. Д.И.Менделеева. 1999. 73 с.