

Установки второго типа (электролизер рядом с ванной промывки) могут использоваться для переработки растворов в ваннах объемом от нескольких литров до нескольких тысяч литров. Установки первого типа (электродный блок внутри ванны промывки) более приемлемы для переработки растворов со средним объемом ванн: десятки - сотни литров. С точки зрения универсальности использования для разнообразных растворов гальванохимических производств установки второго типа являются более предпочтительными.

Многолетний опыт эксплуатации локальных установок для извлечения золота и серебра из разнообразных промывных растворов после операций золочения, серебрения и электрополирования, а также из ряда отработанных электролитов показал высокую эффективность электролиза с УВМ. Степень извлечения металлов составляет 99,9 - 99,99%. Установки компактны и просты в эксплуатации, легко встраиваются в автоматизированные линии.

Литература

1. Ажогин Ф.Ф., Беленький М.А., Галль И.Е. и др. Гальванотехника. Спр. изд. М.: Металлургия, 1987. - 736с.

2. Benninghoff H. Metalloberfläche. 1984. - N 5. S.203; № 6 - S.260; N 7 - S.307.
3. Kreyse G. Metalloberfläche. - 1981. - № 6 - S.211
4. Варенцов В.К. Интенсификация электрохимических процессов. - М. Наука - 1988. - С.99
5. Фиошин М.Я., Смирнова М.Г. Электрохимические системы в синтезе химических продуктов. М: Химия. - 1985. - 256с.
6. Couret F. Inform. chim. - 1981. - N 210. - P.121
7. Iustinijanovic I., Stancovic Z., Stancovic C. e.a. Kem.u Industr., - 1978 - 27, № 1. - P.7
8. Варенцов В.К. Изв. СО АН СССР. Серия хим. наук. -1988. - В.3. - С.124
9. Соркин Г.Н., Варенцов В.К., Гит Г.П., Белякова З.Т. Обмен производственно-техническим опытом. -1986. -№11. -С.28
10. Варенцов В.К., Прокофьев В.В. Цветная металлургия. - 1990. - № 12. - С.12
11. Бабина В.В., Белякова З.Т., Варенцов В.К., Ульданов А.С. Электронная промышленность, - 1983. - № 6 - С.55

Институт химии твердого тела и минерального сырья Сибирского отделения Российской Академии наук, Новосибирск.

Institute of Solid Chemistry and Mineral Material Processes, Siberian division of Russian Academy of Sciences, Novosibirsk.

О возможности электрохимической регенерации отработанных растворов пассивирования меди*

Гурина С. Г., Савич Ж. Д., Жарский И. М., Бершевиц О. А.

Изложены результаты экспериментальных исследований по регенерации отработанных растворов пассивирования меди в двухкамерном мембранном электролизере. Из рассмотренных вариантов одним из наиболее перспективных является электрохимический. Изучено влияние плотности тока, pH, соотношения рабочих площадей анода и катода на выход по току реакции окисления Cr(III). Предложены оптимальные параметры проведения процесса, при которых концентрации Си и Cr(III) можно уменьшить до 3,5-4 и 1-2 г/л соответственно.

On the possibility of electrochemical regeneration of spent solutions for copper passivation

Gurina S.G., Savich Zh.D., Zharskii I.M., Bershevits O.A.

Methods of regeneration of spent solutions for copper chromating are considered. Electrochemical method is one of the most acceptable. Effects of pH, current density and anode to cathode areas ratio ($S_a : S_k$) on the regeneration process of the spent solutions have been studied using as an example a model solution (g/l): CrO₃ - 100, Cr(III) - 10 - 15, Cu(II) - 1, H₂SO₄ - 20, HNO₃ - 20. Study of $S_a : S_k$ effect on the rate of Cr(III) oxidation and Cr(VI) reduction was carried out in a non-separated electrolytic cell with titanium cathode and titanium anode plated with PbO₂. As $S_a : S_k$ ratio increased from 5 to 50 current efficiency for chromium ions oxidation increased from 10 to 80%, however at anode current densities above 50 - 100 A/m² current efficiency for oxygen evolution grew up (see Fig. 1). Regeneration process of the spent solution was studied in a

* Доклад, представленный на конференцию "Гальванотехника 93", 26-30 октября 1993 г., Москва.

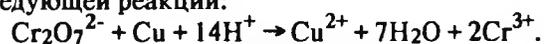
two-compartment electrolyzer with MK-40 and MK-40L membranes. Current efficiency of Cr(III) \rightarrow Cr(VI) reaction was found to decrease with i_a increase (Fig. 2), and maximum value of 70 - 80% was observed at i_a 10 A/dm². A gradual decrease of anolyte pH (Fig. 3) is noticed during the electrolysis. It leads to a decrease in Cr(III) current efficiency. When the process is carried on at i_a 250 - 300 A/m² residual concentrations of Cr(III) and Cu in anodic compartment after 16 hr of the electrolysis were 1 - 2 and 3.5 - 4 g/l respectively. Compact copper deposits were obtained on a porous copper cathode with PbO₂ as anode at $S_a : S_k = 2 : 1$ and pH in the cathodic compartment of 0 - 2.

Ueber die Moeglichkeit der elektrochemischen Regeneration der Kupferpassivationsloesungen

Gurina S.G., Savich Zh.D., Zharskii I.M., Bershevits O.A.

Es wird eine Uebersicht der Verfahren zur Regeneration abgearbeiteter Kupferchromatierungsloesungen gegeben. Hervorgehoben wird, dass eine der annehmbarsten Varianten das elektrochemische Verfahren ist. Untersucht wurde die Wirkung des pH, der Stromdichte (i) und des Verhaeltnisses der Anoden- und Kathodenoberflaechen ($S_a : S_k$) auf den Verlauf der Regeneration der abgearbeiteten Loesungen mit Hilfe einer Modelloesung der Zusammensetzung (Gr/L): CrO₃ - 100, Cr(III) - 10-15, Cu(II) - 15, H₂SO₄ - 20, HNO₃ - 20. Der Einfluss des Verhaeltnisses $S_a : S_k$ auf die Geschwindigkeiten der Oxydation des Cr(III) und der Reduktion des Cr(VI) wurde in einem diaphragmenlosen Elektrolyseur mit einer Titankathode und einer mit PbO₂ bedeckten Titananode untersucht. Es wurde festgestellt, dass beim Wuchs des Verhaeltnisses $S_a : S_k$ von 5 bis 50 die Stromausbeute des Cr(VI) von 10 bis 80% waechst, waehrend die Vergroesserung der Stromdichte $i \geq 50-100$ A/m² zu einem Wuchs der Stromausbeute des Sauerstoffs fuehrt (Abb. 1) Zur Untersuchung des Regenerationsprozesses der abgearbeiteten Loesung wurde ein Zweizellenelektrolyseur mit Membranen MK-40 und MK-40L verwendet. Es wurde festgestellt, dass beim Wuchs der i_a die Stromausbeute der Reaktion Cr(III)-Cr(VI) faellt (Abb. 2) und dass der Maximalwert von 70-80% sich bei der $i_a = 100$ A/m² einstellt. Die Elektrolyse wird von einer allmaeligen Verminderung des pH-Wertes des Anolyts begleitet, die zu einem Fall der Stromausbeute des Cr(VI) fuehrt. Bei Durchfuehrung des Prozesses bei 250-300 A/m² im Laufe von 16 St betragen die Endkonzentrationen des Kupfers und des Cr(III) in der Anodenzelle entsprechend 3,5-4 und 1-2 Gr/L. Kompakte Kupferniederschlaege wurden auf einer volumporoesen Kupferkathode bei einer Anode aus PbO₂ bei $S_a : S_k = 2 : 1$ und pH in der Kathodenzelle 0-2 erhalten.

В современном гальваническом производстве образуется большое количество концентрированных отработанных растворов, содержащих ценные химические продукты, в частности соединения Cr, Cu, Zn и других металлов, представляющих угрозу для окружающей среды ввиду их высокой токсичности. К таким растворам относятся растворы пассивирования на основе соединений Cr (III) и Cr (VI). В процессе эксплуатации эти растворы постепенно обогащаются ионами Cu (или других металлов) и ионами Cr (III) в результате протекания следующей реакции:



Кроме того, в процессе образования хроматной пленки участвует значительное количество протонов, что приводит к повышению pH раствора и он становится непригодным для дальнейшей работы. Корректировка pH добавками кислоты может лишь на некоторое время продлить срок службы раствора, так как особенно сильное влияние на процесс оказывают ионы Cr(III) и увеличение их концентрации свыше 10 г/л приводит к практически полной блокировке процесса пассивирования.

В литературе имеется мало сведений о методах регенерации отработанных растворов хроматирования, что можно объяснить общей недооценкой

экологической опасности и относительно небольшими объемами этих растворов. Существуют два альтернативных направления обработки отработанных растворов пассивирования - обезвреживание и восстановление их работоспособности. В настоящее время на многих предприятиях имеются установки для нейтрализации хромсодержащих растворов, работа которых основана на предварительном восстановлении в кислой среде ионов Cr (VI) до ионов Cr (III) либо с помощью восстановителей (сульфит, бисульфит натрия) либо электрокоагуляционным способом, в котором ионы Cr (VI) переводятся в ионы Cr (III) с помощью ионов Fe (II), получаемых путем анодного растворения Fe. Образующиеся гидроксиды Cr (III) и Fe (III), имея развитую поверхность, сорбируют сопутствующие ионы тяжелых металлов, переводя их в осадок.

Разработаны методы утилизации хромсодержащих растворов путем извлечения хрома на анионообменных смолах, способных сорбировать ионы Cr (VI), а примеси ионов металлов - на катионообменных смолах. При этом водопотребление для разбавления концентрированных электролитов возрастает в сотни, а то и тысячи раз.

Большинство методов нейтрализации и утилизации отработанных концентрированных хромсо-

державших растворов обладают существенными недостатками, главными из которых являются сложность и многостадийность процессов, а также трудность получения чистых конечных продуктов.

Одним из наиболее приемлемых вариантов технологии утилизации вышеуказанных растворов и электролитов могут служить такие процессы их очистки и регенерации, которые обеспечивали бы возврат в производство растворов по своим параметрам близким к исходным. Известен ряд работ, посвященных изучению процессов, протекающих при электролизе растворов, содержащих ионы Cr, в диафрагменном и мембранном электролизерах. Авторы работ [1-2] предлагают проводить регенерацию хромсодержащих растворов, обрабатывая их поочередно в анодной и катодной камерах двух мембранных электролизеров. Изучена [3] возможность регенерации растворов в мембранном электролизере. При этом происходит анодное окисление Cr (III), а примеси ионов металлов удаляются из раствора за счет переноса в катодное пространство. При регенерации растворов пассивирования важной задачей является извлечение металлов, которые накапливаются в процессе их работы. Эта проблема также может быть решена с помощью электрохимического метода.

Целью данной работы являлось изучение влияния pH, плотности тока, и соотношения площадей анода и катода на процесс регенерации отработанных растворов пассивирования меди.

Эксперименты проводили на модельном растворе, имитирующем состав отработанного раствора пассивирования меди и содержащего (г/л): CrO₃ - 100; Cr (III) - 10-15; Cu (II) - 15; H₂SO₄ - 20; HNO₃ - 20.

В процессе электрохимического окисления Cr (III) на катоде происходит и обратная реакция восстановления Cr (VI). С целью уменьшения скорости этой реакции применяют ряд способов, один из которых заключается в увеличении поверхности анода и уменьшении поверхности катода. Изучение влияния соотношения рабочих площадей анода и катода ($S_a:S_k$) на скорости реакций окисления Cr (III) и восстановления Cr (VI) проводили в бездиафрагменном электролизере с цилиндрическим титановым анодом, покрытым активным слоем диоксида свинца. В центре электролизера находился титановый катод. В процессе эксперимента изменяли площадь поверхности катода, вследствие чего изменялось соотношение площадей электродов. Значения плотности тока и $S_a:S_k$ изменяли в пределах 50-200 А/м² и 5-50 соответственно. Выход по току процесса окисления Cr определяли по изменению концентрации Cr (VI). Анализ раствора на содержание металлов проводили с помощью колориметрического и объемного методов.

На рис.1 представлены данные по изменению выхода по току Cr (VI) в зависимости от соотноше-

ния рабочих площадей анода и катода при различных плотностях тока.

Как видно из рис.1, для интенсификации процесса окисления Cr (III) соотношение поверхностей анода и катода должно быть 1:(50-100), а при соотношении $S_a:S_k = 1$ скорость реакции окисления Cr (III) равна скорости реакции восстановления Cr (VI).

При проведении электролиза при отношении $S_a:S_k = 50$ концентрация ионов Cr (III) снижается до 2-5 г/л. Было установлено, что увеличение $S_a:S_k$ от 5 до 50 способствует возрастанию выхода по току Cr (VI) от 10 до 80%, а увеличение i выше 50-100 А/м² приводит к повышению выхода по току кислорода.

Процесс регенерации отработанного раствора пассивирования меди проводили в модельном двухкамерном мембранном электролизере с мембранами МК-40 и МК-40Л. Разделение анодного и катодного пространств катионообменной мембраной позволяет увеличить скорость процесса окисления Cr и отделить примеси ионов Cu от хромсодержащего раствора.

С целью отработки режимов процесса регенерации проведена серия экспериментов при различных i_a (100-450 А/м²). Как следует из полученных зависимостей (рис.2), с увеличением i_a выход по току реакции окисления хрома заметно снижается. Максимальное значение ВТ 70-80% наблюдалось при i_a 100 А/м², однако с увеличением i_a увеличивается выход по току Cu (70-75% при i_a 200-300 А/м²).

Для определения выхода по току процесса регенерации изучали динамику изменения concentra-

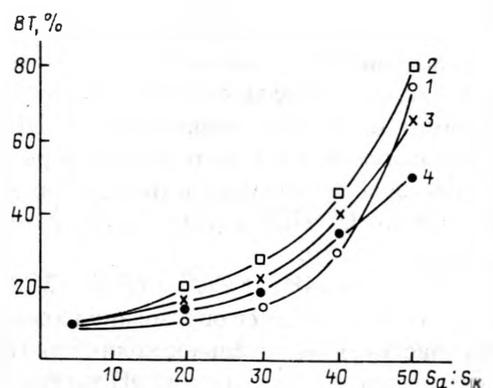


Рис. 1. Изменение выхода по току (ВТ) Cr (VI) в зависимости от соотношения поверхностей анода и катода ($S_a:S_k$) при различных i_a : 1-50 А/м², 2-100 А/м², 3-150 А/м², 4-200 А/м².

Fig. 1. Cr(VI) current efficiency vs anode and cathode surface ratio ($S_a:S_k$) at different i_a : 1 - 50 А/м²; 2 - 100 А/м²; 3 - 150 А/м²; 4 - 200 А/м².

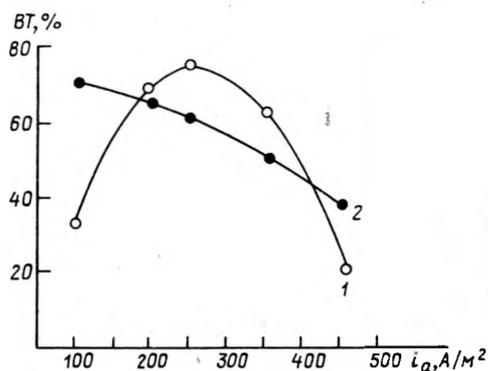


Рис. 2. Изменение выхода по току (BT) Cr (VI) и Cu в зависимости от i_a : 1 - выход по току Cu, 2 - выход по току Cr (VI).

Fig. 2. Current efficiencies of Cr and Cu vs i_a : 1 - Cu current efficiency; 2 - Cr(VI) current efficiency.

ции Cr и Cu, а также pH в анодной камере электролизера. В процессе электролиза наблюдается постепенное снижение pH анолита (рис.3), что при прочих равных условиях приводит к уменьшению выхода по току Cr (VI). Остаточная концентрация Cr (III) и Cu в анодной камере при проведении электролиза в интервале i_a 250-300 А/м² составляла после 16 ч регенерации 1-2 и 3,5-4 г/л соответственно. Наиболее компактные осадки Cu были получены при электролизе на объемно-пористом медном катоде при соотношении $S_a:S_k = 2:1$ (анод - диоксид свинца) и pH в катодной камере 0-2.

Мембрана МК-40Л обладает большей прочностью по сравнению с МК-40, что свидетельствует о перспективности использования мембран такого типа при осуществлении электрохимической регенерации растворов хроматирования.

Таким образом, можно сделать вывод, что электрохимический метод является наиболее перспективным для восстановления пассивирующей спо-

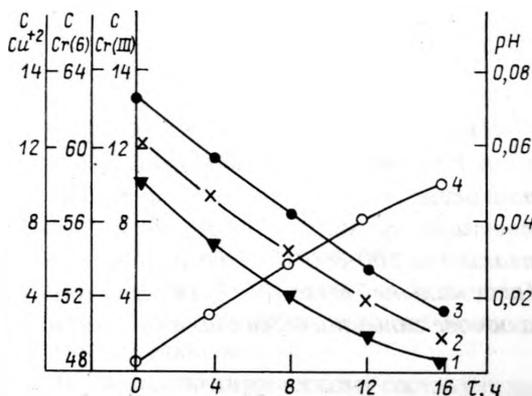


Рис. 3. Динамика изменения концентрации (C) Cu, Cr и pH в анодной камере электролизера при i_a 250 А/м²: 1 - pH, 2 - концентрация Cr (III), 3 - концентрация Cu, 4 - концентрация Cr (VI).

Fig. 3. Kinetic curves of Cu and Cr concentration and pH variation in an electrolyzer's anodic chamber at i_a 250 А/м²: 1 - pH; 2 - Cr(III) concentration; 3 - Cu concentration; 4 - Cr(VI) concentration.

собности растворов хроматирования меди, однако для повышения степени извлечения меди исследования должны быть продолжены.

Литература

1. Городецкий Ю. М., Романов А. М., Доронина Р. В. Электронная обработка металлов. -1981. -№1. -С. 59.
2. Пат. 57-49633 Япония. Способ удаления металлов из хроматных растворов.
3. Кожух А. С., Воропаев Л. Е., Сонин В. И. ЖПХ. -1990, №10. -С. 2381.

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова, Минск, Беларусь.

Belorussian Institute of Technology, Minsk, Beloruss.

Отдел химического сопротивления материалов НИИхиммаша (г.Москва) производит следующие работы:

- нанесение гальванических покрытий (никелирование, меднение, хромирование, платинирование, серебрение и др.);
- обработку деталей из алюминия и его сплавов с целью получения твердых износостойких покрытий;
- изготовление сит для фильтров из нержавеющей стали методом двустороннего фотоэлектрохимического травления и никелевых сит методом гальванопластики;
- проведение химического, фазового и рентгеноструктурного экспресс-анализов сталей и сплавов, а также газового анализа с использованием приборов фирмы LECO, (ФРГ).

Сообщите нам о Ваших проблемах и мы поможем Вам их разрешить.

Наш адрес: 125015, Москва, Б.Новодмитровская, 14, НИИхиммаш, начальник отдела Харин Петр Алексеевич тел. 285-00-93 факс: 285-01-62