

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОЧИСТКИ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ

Е. А. Савельева, М. П. Дикун

*Кафедра «Химические технологии», ФГБОУ ВО «Энгельсский
технологический институт (филиал) Саратовского государственного
технического университета им. Ю. А. Гагарина», г. Энгельс, Россия;
mariapavlovna93@yandex.ru*

Ключевые слова: катионы меди; нестационарный электролиз; степень очистки; утилизация отработанных медьсодержащих растворов.

Аннотация: Рассмотрен механизм электроосаждения катионов меди из разбавленных растворов. Изучено влияние материала катода на степень электрохимической очистки модельных растворов, содержащих катионы меди, а также исследованы и предложены технологические параметры утилизации отработанных растворов травления медных сплавов импульсным электролизом. На графитовом катоде при электролизе импульсными токами отработанного раствора травления латунных изделий можно получить плотный осадок металлической меди. Рассмотрена возможность применения в качестве катода графитированного углеродного волокна в целях увеличения рабочей площади поверхности. Даны практические рекомендации по режимам электролиза и материалам электродов.

Введение

Гальваническое производство является одним из наиболее опасных с экологической точки зрения. Использование в производстве агрессивных электролитов в целях придания изделиям требуемых технических характеристик создает многообразие загрязнений промывных и сточных вод, поступающих на очистные сооружения. Особенно опасные загрязняющие компоненты – тяжелые металлы. Поэтому вопросы эффективной очистки в процессах обработки металлов в настоящее время весьма актуальны.

Не менее важной проблемой становится регенерация химических реагентов. Количество сбрасываемых со сточными водами тяжелых металлов свидетельствует не только о серьезном загрязнении природной среды, но и расточительном обращении с цветными металлами. Организация процессов регенерации позволяет создать экологически чистое производство с замкнутым циклом по регенерируемым электролитам.

Операции травления меди и ее сплавов являются важнейшими в различных электрохимических производствах. В ходе процесса травильный раствор обогащается ионами меди и в определенный момент (при концентрации $\text{Cu}^{2+} \approx 10 \dots 16$ г/л) становится непригодным для дальнейшей эксплуатации [1, 2]. Отработанные тра-

вильные растворы относятся к высокотоксичным отходам и опасны для окружающей среды. На многих предприятиях для травильных растворов до сих пор применяется метод частичного сброса отработанного раствора на очистные сооружения с разбавлением водой и последующей реагентной обработкой. В то же время данные растворы являются источником получения товарной меди и других цветных металлов [3 – 6]. Наиболее перспективный – электрохимический метод. Сочетания электрохимического осаждения меди на катоде как конечной стадии утилизации, с предшествующими стадиями (в том числе реагентными) позволит повысить эффективность очистки сточных вод и, соответственно, увеличить количество извлекаемой меди. Экономическая целесообразность электрохимического способа очевидна: стоимость полученной меди приблизительно в 10 раз выше стоимости затраченной электроэнергии (5 кВт·ч/кг). Поэтому даже без учета экологической эффективности процессы электрохимической утилизации растворов травления меди и ее сплавов высокоэффективны [7 – 10].

Применение импульсного электролиза – достижение в электроосаждении металлов [11], способствующее формированию равномерных по толщине, компактных осадков, имеющих хорошую адгезию к основе. Импульсный ток изменяет процессы массопереноса, повышает скорость зародышеобразования. В паузе между импульсами тока происходят процессы диффузии ионов металла к электроду, десорбция из осадка атомов водорода, проникших в него при электроосаждении. Для разбавленных по катиону металла растворов импульсный электролиз является перспективным. Цель исследований – разработка технологических параметров эффективной утилизации отработанных растворов травления медных сплавов с применением импульсного электролиза.

Методика эксперимента

В качестве объектов исследования взяты модельные растворы нитрата меди концентрацией 0,2...4 г/л и отработанные нитратные растворы травления медных сплавов с предприятия ООО ЭПО «Сигнал» (г. Энгельс), содержащие азотную кислоту, катионы меди 16 и 7,9 г/л, а также катионы цинка, железа и никеля. В качестве рабочих электродов использовались платина (Пл99,8), медь (М1), титан (ВТ-1), графитовая фольга (ГФ-2) и углеродное волокно графитированное. Противоелектродом служил алюминий; электрод сравнения – нормальный хлор-серебряный; рабочая площадь электродов 1...4 см²; объем растворов 15...25 мл.

Исследование электровосстановления катионов меди из растворов проводилось гальваностатическим, потенциостатическим и потенциодинамическим методами, а также очистка модельных и отработанных растворов импульсным электролизом проводилась на потенциостатах Р8 и Р8S с автоматической записью на ПК. Отработанный раствор травления частично нейтрализовали до pH=4...5 раствором NaOH концентрации 400 г/л. Остаточная концентрация катионов меди после очистки определялась по оптической плотности на фотоколориметре марки КФК-3-01 (ЗОМЗ) при длине волны 900 нм и аналитически с помощью атомно-адсорбционного спектрометра «Квант-2АТ». Анализ состава поверхностных слоев проводился с помощью анализатора металлов X-MET 7500 (рентгенофлуоресцентный портативный энергодисперсионный спектрометр). Степень очистки $X_{с.о}$ рассчитывалась по формуле

$$X_{с.о} = \frac{C_{нач} - C_{кон}}{C_{нач}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $C_{нач}$, $C_{кон}$ – концентрация катионов меди в растворе до и после очистки соответственно, г/л.

Ток в импульсе выбран согласно [9]; время импульса и паузы – источник [10]; общее время электролиза – 2 часа.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Для выявления областей потенциалов восстановления катионов меди на платиновом катоде сначала снимались потенциодинамические кривые (ПДК) от стационарного потенциала до -1 В для различных концентраций модельного раствора при скорости развертки 8 мВ/с. При потенциалах $-0,5 \dots -0,6$ В ток на ПДК достигает максимума или выходит на площадку. При потенциалах, лежащих в области восстановления катионов меди на ПДК, снимались потенциостатические ($i-t$) кривые. После подъема кривой в момент включения поляризации следует падение плотности тока, что может указывать на наличие замедленной диффузии в суммарном электродном процессе.

Для подтверждения диффузионного механизма спадающая часть потенциостатической кривой ($i-t$) проанализирована в координатах ($i-1/\sqrt{t}$). Полученные прямолинейные зависимости не экстраполируются в начало координат, что подтверждает замедленную диффузию, а также параллельно протекающую замедленную стадию химической реакции. Для всех исследованных условий рассчитывалось в соответствии с уравнением

$$C\sqrt{D} = \frac{\Delta i}{\Delta(1/\sqrt{t})} \frac{\sqrt{\pi}}{zF}, \quad (2)$$

где D – коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$; i – плотность тока в момент времени t , $\text{А}/\text{см}^2$; t – время, с; z – число электронов, участвующих в реакции; F – постоянная Фарадея ($F = 96485,33$ Кл/моль).

Величина $C\sqrt{D}$ лежит в пределах: $(0,33 \dots 5,03) \cdot 10^{-6}$ моль/ $(\text{см}^2 \cdot \text{с}^{1/2})$ и свидетельствует о замедленности диффузии катионов меди из раствора к поверхности электрода, причем при смещении потенциала в более отрицательную сторону диффузионные ограничения растут. Одним из способов частичного снижения или полного исключения концентрационных затруднений в растворе является применение импульсного электролиза. На рисунке 1 представлены начальные и конечные участки кривых изменения потенциалов меди, титана и графита во времени в растворе $0,5$ г/л $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ при импульсной поляризации.

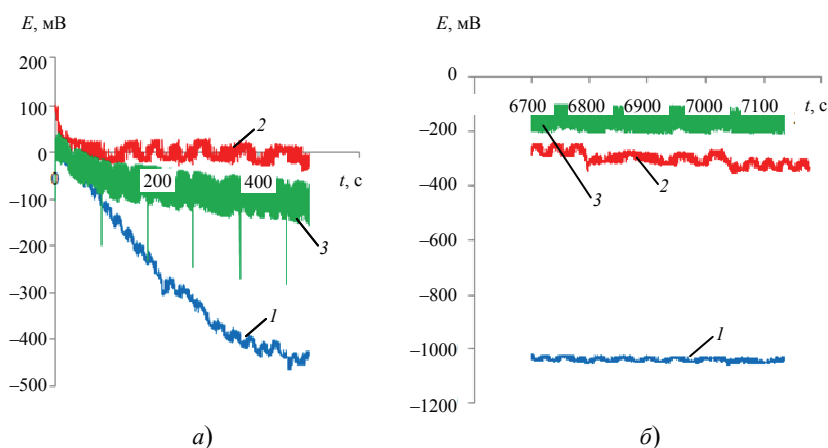
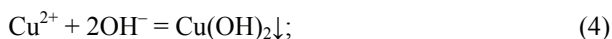


Рис. 1. Изменение потенциалов медного (1), титанового (2) и графитового (3) электродов в растворе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ во времени при поляризации импульсным током:

$C_{\text{раствор}} = 0,5$ г/л; $i_{\text{имп}} = 15$ $\text{мА}/\text{см}^2$; $t_{\text{имп}} = 0,01$ с; $t_{\text{пауза}} = 0,5$ с; $T_{\text{опыт}} = 2$ ч

a – начальный участок; *б* – конечный участок

Кривая 1 представляет изменение потенциала во времени на медном электроде. В момент импульса тока происходит небольшое повышение потенциала, а в момент паузы потенциал стремится вернуться к исходному значению, но не достигает его. Происходит постепенное нарастание поляризации, потенциал смещается к отрицательным значениям. Ко времени 500 с потенциал достигает –450 мВ. При данном потенциале на катоде возможны реакции:



К концу поляризации потенциал находится в отрицательной области. Поверхность медного катода не претерпевает видимых изменений. На дно ячейки выпадает осадок гидроксида меди.

На титановом электроде (кривая 2) потенциал незначительно смещается в отрицательную область и к концу процесса составляет –350 мВ, что отвечает процессу электроосаждения меди. При таких потенциалах выделение водорода не наблюдается. На катоде протекает реакция (5). На поверхности титанового катода получен плотный осадок меди.

Потенциал графитового электрода изменяется равномерно от стационарного (~200 мВ) до отрицательной границы потенциалов за первые 500 с процесса. К концу поляризации он достигает –200 мВ. Данные потенциалы отвечают процессу электроосаждения меди. В результате графитовый электрод равномерно покрывается слоем меди.

После двухчасовой импульсной поляризации раствор анализировался на содержание катионов меди. В таблице 1 представлены результаты по импульсной очистке модельных растворов.

Медный катод показал степень электрохимической импульсной очистки не выше 60 %, причем, очистка, в основном происходит, очевидно, за счет образования осадка гидроксида меди вследствие выделения водорода и подщелачивания прикатодного слоя. Титановый электрод показал при прочих равных условиях более высокую степень очистки раствора от катионов меди, чем медный катод. Максимальная величина степени очистки составила 70 % для раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,2 г/л. Графитовый катод показал максимальную степень очистки исследуемых растворов, которая составила 99 % в случае раствора 0,2 г/л $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Графит в виде фольги может быть рекомендован для электрохимической очистки отработанных растворов травления медных сплавов. Для растворов более высоких концентраций время электролиза должно быть увеличено.

Таблица 1

Степень очистки растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ импульсным электролизом

$C_{\text{нач}}$, г/л	Материал катода					
	медь		титан		графит	
	$C_{\text{кон}}$, г/л	$X_{\text{с.о.}}$, %	$C_{\text{кон}}$, г/л	$X_{\text{с.о.}}$, %	$C_{\text{кон}}$, г/л	$X_{\text{с.о.}}$, %
0,2	0,08	60	0,06	70	0,001	99
0,5	0,31	38	0,28	44	0,2	60
1,0	0,87	13	0,62	38	0,7	30
2,0	1,8	10	1,6	20	1,58	21
4,0	3,8	5	3,6	10	3,55	11

Полученные данные позволили выбрать оптимальный режим очистки отработанного нитратного медьсодержащего раствора травления: перед применением импульсного электролиза раствор разбавляли в четыре раза, а затем проводили цементацию на железной стружке в течение 10 мин. Разбавление раствора проводили во избежание разложения азотной кислоты, сопровождающегося бурным выделением диоксида азота. Импульсная очистка проводилась в течение двух часов, при $t_{\text{имп}} = 0,1$ с, $t_{\text{пауза}} = 2$ с, $i_{\text{имп}} = 30$ мА/см² с графитовым катодом в виде фольги. Результаты по очистке представлены в табл. 2.

Из таблицы 2 следует, что степень комплексной очистки по катионам меди составляет 81 % по отношению к исходному раствору 16 г/л Cu^{2+} . Следует также отметить высокую степень очистки по другим компонентам группы тяжелых металлов, присутствующих в отработанном растворе: Ni^{2+} , Zn^{2+} и Fe^{2+} – 92, 72 и 30 % соответственно. Низкая величина степени очистки для катионов железа объясняется растворением железной стружки в процессе цементации и соответственно, переходом дополнительного числа катионов железа в раствор.

В целях увеличения площади катода использовалось углеродное волокно, графитированное при $T = 2400$ °С (ООО «Аргон», г. Балаково), которое имеет развернутую рабочую поверхность. Изучалось влияние времени импульса на степень очистки отработанного раствора травления и на выход по току для меди. Время импульса варьировалось 0,1...1 с. Результаты данного исследования представлены в табл. 3.

Таблица 2

Степень очистки отработанного нитратного медьсодержащего раствора травления импульсным электролизом

Катион тяжелого металла	Концентрация, мг/л				$X_{\text{с.о.}}$, %
	в исходном растворе	в разбавленном растворе	после цементации (10 мин)	после импульсной очистки	
Cu^{2+}	16000	4000	2800	538,464	81
Zn^{2+}	10140	2535	2535	712,8	72
Ni^{2+}	566	141,5	85	5,804	92
Fe^{2+}	67,8	16,95	–	11,912	30

Таблица 3

Влияние времени импульса на эффективность очистки и выход по току меди

Время импульса, с	Концентрация по катионам меди в исходном растворе, мг/л	Концентрация по катионам меди в растворе после электролиза, мг/л	$X_{\text{с.о.}}$, %	Выход по току меди, %
0,1	7,9	1,17	85,2	97,6
0,2		2,49	68,4	97,4
0,3		2,76	65,0	63,1
0,4		2,69	66,0	57,9
0,5		2,54	67,8	62,4
1		2,36	70,1	80,7

Как следует и табл. 3, использование в качестве катода углеродного волокна приводит к увеличению степени очистки отработанного раствора травления от катионов меди. Выход по току при времени импульса 0,1 и 0,2 с достигает почти 98 %.

Заключение

Изучено влияние материала катода на степень очистки модельного раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Максимальную степень очистки 99 % показал графитовый катод в виде фольги, на котором проведена доочистка отработанного травильного раствора импульсным электролизом с одновременным извлечением меди. Степень очистки по катионам меди составила 81 %. Осадок, полученный на катоде, содержит: 97,4 % Cu; 1,5 % Zn; 0,55 % Fe; 0,15 % Ni. Применение в качестве катода углеродного графитированного волокна приводит к одновременному увеличению степени очистки отработанного раствора травления от катионов меди и выхода по току меди.

Список литературы

1. Кругликов, С. С. Регенерация травильных растворов и рекуперация меди в производстве печатных плат / С. С. Кругликов // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1993. – Т. 2, № 4. – С. 69 – 73.
2. Абоносимов, Д. О. Применение мембранных технологий в очистке сточных вод гальванопроизводств / Д. О. Абоносимов, С. И. Лазарев // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2014. – Т. 20, № 2. – С. 306 – 313.
3. The Study of Adsorption of Copper and Nickel Ions by Polyaniline and Its Nanocomposite with Carbon Nanotubes / Т. Р. Dyachkova [et al.] // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2012. – Т. 18, № 4. – С. 1067 – 1072.
4. Регенерация меди из ванны улавливания после меднения из сернокислого электролита / А. В. Виноградова [и др.] // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2010. – Т. 18, № 2. – С. 43 – 48.
5. Electrochemical Removal of Copper Ions from Dilute Solutions Using Packed Bed Electrode. Part II / I. A. Khattab [et al.] // Egyptian Journal of Petroleum. – 2013. – No. 22. – P. 205 – 210.
6. Electrolytic Recovery of Dilute Copper from a Mix Industrial Effluent of High Strength COD / S. Chellammal [et al.] // Journal of Hazardous Materials. – 2010. – No. 180. – P. 91 – 97.
7. The Electrochemical Recovery of Metals from Effluent and Process Streams / D. A. Campbell [et al.] // Resources, Conservation and Recycling. – 1994. – No. 10. – P. 25 – 33.
8. Бондаренко, А. В. Экология и регенерация травильных растворов / А. В. Бондаренко, Е. И. Бубликов, С. А. Семенченко // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1993. – Т. 2, № 6. – С. 50 – 52.
9. Борисова, Т. Ф. Извлечение металлов из разбавленных растворов при импульсном электролизе / Т. Ф. Борисова, В. И. Кичигин // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1999. – № 3. – С. 43 – 47.
10. Гамбург, Ю. Д. Применение импульсных и нестационарных режимов при электроосаждении металлов и сплавов / Ю. Д. Гамбург // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2003. – Т. 11, № 4. – С. 60 – 65.
11. Килимник, А. Б. Электрохимические процессы на переменном токе / А. Б. Килимник, Е. Э. Дегтярева // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2006. – Т. 12, № 1А. – С. 92 – 106.

The Efficiency of Cleaning of Copper Solutions by Pulsed Electrolysis

E. A. Savelieva, M. P. Dikun

*Department of Chemical Technology, Engels Technological Institute (Branch)
of the Gagarin Saratov State Technical University, Engels, Russia;
mariapavlovna93@yandex.ru*

Keywords: copper cations; degree of purification; non-stationary electrolysis; recycling of waste copper solutions.

Abstract: The mechanism of copper cations electrodeposition from dilute solutions is considered. The influence of cathode material on the degree of electrochemical purification of model solutions containing copper cations was studied; process parameters of utilization of spent solutions of etching copper alloys by pulse electrolysis are also investigated and proposed. In the electrolysis by pulse currents of the spent etching solution of brass products, a dense precipitate of metallic copper can be obtained on a graphite cathode. The possibility of using a graphitized carbon fiber as a cathode to increase the working surface area is considered. Practical recommendations on electrolysis modes and electrode materials are given.

References

1. Kruglikov S.S. [Regeneration of etching solutions and recovery of copper in the manufacture of printed circuit boards], *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti* [Electroplating and Surface Treatment], 1993, vol. 2, no. 4, pp. 69-73. (In Russ.)
2. Abonosimov D.O., Lazarev S.I. [The usage of membrane technology in wastewater treatment electroplating], *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2014, vol. 20, no 2, pp. 306-313. (In Russ., abstract in Eng.)
3. Dyachkova T.P., Melezhyk A.V., Morozova Zh.G., Shuklinov A.V., Tkachev A.G. [The study of adsorption of copper and nickel ions by polyaniline and its nanocomposite with carbon nanotubes], *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2012, vol. 18, no. 4, pp. 1067-1072. (In Russ., abstract in Eng.)
4. Vinogradov A.V., Kladiti S.Y., Kudryavtsev V.N., Vinogradov S. [Regeneration of copper from copper plating bath after the capture of the sulfuric acid electrolyte], *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti* [Electroplating and Surface Treatment], 2010, vol. 18, no. 2, pp. 43-48. (In Russ.)
5. Khattab I.A., Shaffei M.F., Shaaban N.A., Hussein H.S., Abd El-Rehim S.S. Electrochemical removal of copper ions from dilute solutions using packed bed electrode. Part II, *Egyptian Journal of Petro-leum*, 2013, no. 22, pp. 205-210.
6. Chellammal S., Raghu S., Kalaiselvi P., Subramanian G. Electrolytic recovery of dilute copper from a mix industrial effluent of high strength COD, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, no. 180, pp. 91-97.
7. Campbell D.A., Dalrymple I.M., Sunderland J.G., Tilston D. The electrochemical recovery of metals from effluent and process streams, *Resources, Conservation and Recycling*, 1994, no. 10, pp. 25-33.
8. Bondarenko A.V., Bublikov E.I., Semenchenko S.A. [Ecology and regeneration of pickling wastes-create], *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti* [Electroplating and Surface Treatment], 1993, vol. 2, no. 6, pp. 50-52. (In Russ.)
9. Borisov T.F., Kichigin V.I. [Extracting metals from dilute solutions at the impulse-rated electrolytic], *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti* [Electroplating and Surface Treatment], 1999, no.3, pp. 43-47. (In Russ.)

10. Hamburg Y.D. The usage of pulsed and transient regimes of electrodeposition of metals and alloys, *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti* [Electroplating and Surface Treatment], 2003, vol. 11, no. 4, pp. 60-65. (In Russ.)

11. Kilimnik A.B., Degtyareva E.E. [Electrochemical processes with alternating current], *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2006, vol. 12, no. 1A, pp. 92-106. (In Russ., abstract in Eng.)

Reinigungsleistung der kupferhaltigen Lösungen durch Pulselektrolyse

Zusammenfassung: Es ist der Mechanismus der elektrolytischen Abscheidung von Kupferkationen aus verdünnten Lösungen betrachtet. Der Einfluss von Kathodenmaterial auf den Grad der elektrochemischen Reinigung der Kupferkationen enthaltenden Modelllösungen ist erforscht und es sind technologische Parameter der Nutzung verbrauchter Lösungen von Kupferlegierungen durch Pulselektrolyse untersucht und vorgeschlagen. Auf einer Graphitkathode kann bei Elektrolyse einer verbrauchten Ätzlösung von Messingprodukten durch Pulsströme ein dichter Niederschlag von metallischem Kupfer erhalten werden. Es ist die Möglichkeit in Betracht gezogen, eine Graphitkohlenstofffaser als Kathode zur Erhöhung der Arbeitsoberfläche zu verwenden. Praktische Empfehlungen zu Betriebsvorschriften und Elektrodenmaterialien sind gegeben.

Efficacité de l'épuration des solutions contenant le cuivre par l'électrolyse d'impulsion

Résumé: Est examiné le mécanisme de l'électrodéposition des cations de cuivre à partir des solutions diluées. Est étudiée l'influence du matériau de la cathode sur le degré de l'épuration électrochimique des solutions de modèles contenant des cations de cuivre; sont également étudiés et proposés les paramètres technologiques du recyclage des solutions usagées de la gravure des alliages de cuivre par l'électrolyse d'impulsion. Sur une cathode graphitique lors de l'électrolyse par les courants d'impulsion de la solution récupérée de la gravure des produits en laiton on peut obtenir une dense précipitation du cuivre métallique. Est examinée la possibilité d'appliquer en tant que cathode graphitique la fibre du carbone afin d'augmenter la surface de travail. Sont donnés des conseils pratiques sur les régimes de l'électrolyse et les matériaux d'électrodes.

Авторы: *Савельева Елена Анатольевна* – кандидат химических наук, доцент кафедры «Химические технологии»; *Дикун Мария Павловна* – аспирант кафедры «Химические технологии», ФГБОУ ВО «Энгельский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета им. Ю. А. Гагарина», г. Энгельс, Россия.

Рецензент: *Целуйкин Виталий Николаевич* – доктор технических наук, доцент, заведующий кафедрой «Машины и аппараты нефтегазовых, химических и пищевых производств», ФГБОУ ВО «Энгельский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета им. Ю. А. Гагарина», г. Энгельс, Россия.