

УДК 628.331

Корчик Н. М., к.т.н., доцент кафедри хімії, Бєлікова С. В., аспірант кафедри хімії, Швець О. В., магістр ФПМ АУТП (Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне)

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ В ТЕХНОЛОГІЯХ ПЕРЕРОБКИ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ТЕХНОЛОГІЧНИХ РОЗЧИНІВ ГАЛЬВАНІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА

У статті розглянуто електрохімічні процеси вилучення металів з точки зору структури водної системи включно структури гідратованого йону та структури води, визначено оптимальні параметри електрохімічного вилучення металів з технологічних розчинів.

В статье рассмотрены электрохимические процессы исключения металлов с точки зрения структуры водной системы включительно структуры гидратированного иону и структуры воды, определенно оптимальные параметры электрохимического исключения металлов из технологических растворов.

In the article the presentation electrochemical processes of exception metals are considered from point of structure of the water system inclusive structures equated an ion and structures of water, certainly optimum parameters of electrochemical exception of metals from technological solutions.

Процеси, які протікають у водних системах під дією електричного струму – (електрохімічні процеси) теоретично обґрунтовані в роботах Запольського А.К., Рогова В.М., Филипчука В.Л. та ін. [1, 2, 3].

В даний час електрохімічні процеси знайшли практичну реалізацію в технологіях водоочищення як для природних, так і для стічних вод. При цьому процеси класифікують [2]:

- що протікають на границі електрод-розчин;
- що протікають в об'ємі розчину.

Під дією напруги електричного поля, продуктів реакцій, а також спільної дії напруги та продуктів електродних реакцій, відбуваються перетворення компонентів водних систем (йонів металів, молекул органічних речовин, комплексоутворювачів тощо), тобто домішок води, а також молекул води. Перетворення при цьому класифікують на фазові, дисперсні та структурні.

Слід відмітити, що в теоретичному плані вивченні окремі процеси впливу електричного струму (ЕС) на перетворення компонентів водної системи [2]. Так, отриманні основні закономірності здійснення переходу «агрегація» колоїдних частинок при накладенні електричного поля, електрохімічного отримання йонів металу (Fe^{2+} , Al^{3+}), здійснення переходу «фазоутворення» при

кристалізації солей в електричному полі [4, 5, 6].

В роботах Рогова В.М. виконано теоретичне обґрунтування основних процесів, які протікають в об'ємі електроліту з низькою концентрацією солей (10^{-5} – 10^{-2} М) при проходженні ЕС (електричного струму), та показані шляхи використання даних процесів для перетворення домішок води.

При високих та відносно постійних концентраціях компонентів водних систем, для вивчення процесів, можна застосовувати закономірності, що розглядає теоретична електрохімія, а для ТР (технологічних розчинів) – гальванічного виробництва і друкованих плат – гальванотехніка [7, 8, 9, 10]. Однак, дані закономірності описують процеси, які, головним чином, протікають на границі електрод-розчин, які не завжди можливо застосувати для ВТР (відпрацьованих технологічних розчинів).

Отже, **актуальним є розглянути електрохімічні процеси в технологіях обробки відпрацьованих технологічних розчинів гальванічного виробництва з метою створення уніфікованих систем.**

В таблицях 1, 2 наведені класифікації електрохімічних процесів з метою переробки ВТР. З даних таблиць видно, що найбільшого розповсюдження електрохімічні процеси переробки ВТР знайшли в технологіях виділення металу для їх утилізації (рекуперації).

Таблиця 1

Електрохімічні процеси в технологіях регенерації відпрацьованих технологічних розчинів (ВТР)

Технологічні операції з метою регенерації	Метод електрохімічної обробки	Основні технологічні параметри	Вид електроліту (розчину), що підлягає регенерації
1. Видалення домішок металів	Селективний електроліз	$i=0,02-0,05 \text{ A/м}^2$; катод-купрум; нержавіюча сталь.	Електрохімічне купрування. Електрохімічне нікелювання. Електрохімічне цинкування.
	Електродіаліз: діафрагменний електроліз.	$i=2-10 \text{ A/дм}^2$.	Хромовмісні ВТР від операцій: хромування, пасивація, електрохімічне полірування алюмінію і сталі.
2. Видалення стравленого металу	Бездіафрагменний електроліз. Діафрагменний електроліз.	$i=5-10 \text{ A/дм}^2$; нерозчинні аноди; катод-титан, нержавіюча сталь.	Хлоридні, сульфатнокислі, аміакатні розчини для травлення купруму і сплавів
3. Окислення окремих компонентів розчинів.	Діафрагменний електроліз. Електродіаліз.	а) $i=5-10 \text{ A/дм}^2$; катод-купрум, нержавіюча сталь; анод-графіт; платинований титан. б) $i=17-20 \text{ A/дм}^2$; катод нержавіюча сталь; анод –Плюмбум.	Розчини купрум (II), хлориду, ферум (II) хлориду, хромвмісні розчини.

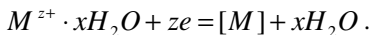
i – густина струму на електроді.

Таблиця 2

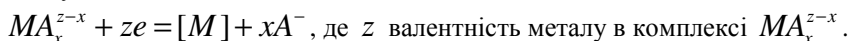
Електрохімічні процеси в технологіях вилучення металу з відпрацьованих
технологічних розчинів (ВТР)

Метал, що вилучається	Метод обробки	Основні технологічні параметри	Електроліт (розчин), що підлягає обробці
Купрум	Прямий електроліз	$i = 3-5 \text{ А/дм}^2$; катод-нержавіюча сталь	Купрумвання
	Прямий електроліз	$i = 1,5-2 \text{ А/дм}^2$ гранична витрата енергії 1,8-2 кВт х год/кг	Сульфатнокислі - для травлення Купруму і сплавів
	Прямий електроліз	$i = 10-15 \text{ А/дм}^2$ катод-титан, анод-графіт; $t = 30-40^\circ\text{C}$	Хімічне купрумвання
	Діафрагментний електроліз	$i = 2 \text{ А/дм}^2$; аноліт-15-20% розчин сульфатної кислоти; діафрагма на фторопластовій основі.	Нітратнокислі - для травлення Купруму і сплавів
Цинк	Прямий електроліз	$i = 3-5 \text{ А/дм}^2$; $t = 35-36^\circ$; катод-нержавіюча сталь.	Цинкування
Ніколь	Прямий електроліз	$i = 1-1,5 \text{ А/дм}^2$; катод-нержавіюча сталь.	Хімічне ніколювання

Електрохімічне виділення металів частіше всього проводять з розчинів простих солей – сульфатів, хлоридів або нітратів. Загальною катодною реакцією в даному випадку буде розряд гідратованих йонів металів з їх послідовним переходом в кристалічну ґратку осаду, який утворюється на катоді

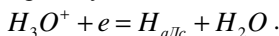


Широке поширення, особливо в гальванотехніці, знаходить також катодне виділення металів з розчинів, їх комплексних йонів з додатнім (або від'ємним) результативним зарядом. У випадку розчинів, які містять комплексні йони, сумарну реакцію виділення металу на катоді можна записати в наступному вигляді [11]:



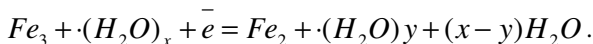
Електрохімічна перенапряга катодного процесу зумовлена сповільненою стадією переносу заряду, тобто стадією розряду [12]. Однак, сутність електрохімічної стадії не зводиться до простої зміни заряду частинок (процеси розряду), та переносу заряду через межу поділу електрод – електроліт, а передбачає одночасну зміну фізико-хімічного та енергетичного станів системи.

Так, наприклад, йони гідрогену, що знаходяться в водному розчинні, отримавши електрон від електроду перетворюються з гідратованого протона в адсорбований електродом атом Гідрогену



Таким чином, процеси розряду завжди супроводжуються перебудовою частинок що приймають в них участь, а також руйнуванням існуючих зв'язків та створенням нових [13].

Роботи Н.А. Ізгорошева [13] пояснили значення явищ гідратації та дегідратації йонів в електрохімічних процесах розрядів та йонізації. Так наприклад, при відновленні Ферум (III) йонів до Ферум (II) –йонів можливо схематично записати:



Таким чином, відбувається приєднання одного електрона, зміна валентності йонів та одночасна перебудова гідратних оболонок. При цьому чим глибші ці зміни, тим більше відхилення потенціалу під струмом від рівноважної величини.

Утворення в водних системах гідратованих йонів має великий вплив на процеси встановлення рівноваги між електродом та розчином, що виражене в основних положеннях гідратної теорії електродного потенціалу (Пісаржевського-Ізгаршева) [14].

Багато дослідників намагались вдосконалити теорію електровиділення металів, розглядаючи основні положення електронної структури їх йонів. Так, за Лайонсом (1954) [13], величина металічної перенапруги залежить від характеру електронних структур йонів, що вилучаються при електролізі. При цьому перенапруга буде в основному пов'язана:

- з утворенням внутрішньоорбітальних комплексів гідратованих йонів (аквакомплексів), які утворюють міцні зв'язки йонів в розчині;
- з великою різницею електронних структурах йону і металу (в цьому випадку необхідна значна енергія активації для їх перегрупування в процесі розрядження).

Йони, що розряджаються, як правило, мають іншу структуру, ніж йони, що присутні у розчині, тому що при їх адсорбції на електроді відбувається часткова дисоціація звичайно гідратованого або комплексного йону. При цьому до моменту розрядження відбувається перегрупування електронної структури йону у напрямку, зближення її зі структурою металу та розрядження з повною дегідратацією йону, або з розкладом комплексу і вкрапленням атома металу в кристалічну ґратку.

Розташування металів в ряд по величині металічної перенапруги при їх виділенні з розчинів простих солей [13]

Властивості	Метал		
	Hg, Ag, Tl, Pb, Cd, Sn	Bi, Cu, Zn	Co, Fe, Ni
Перенапруга, <i>v</i>	$0 \div n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-1}$
Струм обміну, <i>a/cm³</i>	$n \cdot 10^{-1} \div n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-4} \div n \cdot 10^{-5}$	$n \cdot 10^{-8} \div n \cdot 10^{-9}$
Середні лінійні розміри зерен осаду, <i>см</i>	$\geq 10^{-3}$	$10^{-3} \div 10^{-4}$	$\leq 10^{-5}$

Всі метали, наведені в таблиці 3, утворюють за Лайонсом, «зовнішньоорбітальні» аквакомплекси, тобто комплекси, утворені за участю електронів, що знаходяться на зовнішніх орбіталах, що зумовлює можливість їх видалення із водних систем (розчинів). Висока перенапруга металів групи Феруму пояснюється тим, що електронна структура їх аквакомплексів значно відрізняється від структури відповідного металу.

Визначається також, що структура комплексу у водному розчині, а також частинок, які адсорбуються на поверхні, залежить від природи аніонів, а також продуктів їх окиснення (відновлення). В роботі Грицана Д.Н. [15] наведені результати вивчення впливу аніонів для сполук Купруму, що електрохімічно вилучається із розчинів нітратної кислоти. При цьому відмічають вплив таких факторів: утворення йонних пар та будова подвійного електричного шару в системі $\text{Cu}|\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}|\text{Cu}^+$. Внаслідок високого окисно-відновного потенціалу нітратної системи одночасно з відновленням йонів купруму на катоді протікає відновлення NO_3^- йонів або їх асоціація з споживанням в значних кількостях H_3O^+ – йонів. В результаті цієї реакції рН прикатодної зони збільшується та протікає гідроліз Cu^{2+} з утворенням важкорозчинних гідрооксокомплексів, що порушує нормальний хід електрохімічного процесу.

Для ВТР з межею повної гідратації електрохімічне вилучення металів з водних систем завжди здійснюється з комплексних сполук типу $\text{Me}^+ - \text{ліганд} - \text{вода}$. У водній системі існує набір комплексів, що розрізняються за складом координаційної сфери залежно від співвідношення концентрацій $[\text{Me}^+]$: [ліганд (и),] природи комплексоутворювача і ліганда, рН розчину. Зміна рН обумовлює протонування і депротонування лігандів, утворення біядерних комплексів і гідрооксокомплексів. Все це визначає поведінку електрохімічної системи.

Ряд дослідників вважають [10], що в найбільш простих електродних процесах енергія активації обумовлена реорганізацією диполів води, необхідною для квантомеханічного переходу електрона з початкового в кінцевий стан. Концепція

реорганізації води призводить до наступного механізму елементарного акту у стадії розряду – йонізації. Згідно принципу Франка – Кондона, перехід електрона без випромінювання або поглинання квантів енергії можливий лише за умови, що повні енергії електрона в початковому і кінцевому станах приблизно однакові. Вирівнювання електронних рівнів початкового і кінцевого станів відбувається під дією теплових флуктуації води. Коли в результаті цих флуктуацій розподіл диполів води в зоні реакції опиняється таким, що воно одночасно відповідає і початковому, і кінцевому станам, то з'являється імовірність квантомеханічного (тунельного) переходу електрона з металу на реагуючу частинку. Якщо такий перехід здійснюється, то система переходить на кінцевий стан і релаксує до рівноважного стану.

Аналіз робіт з електрохімічного вилучення йонів металів показує, що достовірних і однозначних даних немає [7, 16, 17]. Що свідчить про відсутність універсального електрохімічного механізму. Інтерпретація результатів експерименту не завжди однозначна. Однією з причин розбіжності може бути те, що катодна і анодна стадії взаємно впливають одна на іншу. Інша причина – це наявність неелектрохімічної складової реакції. Дослідники вказують на розбіжність результатів за співставленням експериментально визначеної швидкості та за даними поляризаційних вимірів, це може бути зумовлено:

- зміною кислотно-основного та окисно-відновного характеру середовища та відповідним зміщенням хімічних рівноваг перетворення компонентів як на поверхні поділу розчин – електрод, так і в об'ємі розчину;

- утворенням відновника, наприклад при окисненні деяких органічних речовин, а також розряду комплексних йонів, що призводить як правило до збільшення швидкості катодної стадії процесу;

- утворенням сильного окисника на аноді, що гальмує процес катодного вилучення металів, особливо коли він протікає постадійно.

Згідно одному з положень механізму електродних процесів, розряд багатовалентного йону металу здійснюється за рахунок електрохімічної реакції переносу електрону та хімічного перетворення йонів нижчої валентності за реакцією диспропорціонування (ДПП) або їх утворення за реакцією репропорціонування (РПП). У першому випадку хімічна реакція ДПП супроводжує електродну, а в другому хімічна реакція РПП передує електродній реакції, наприклад, розрядженню електронів нижчої валентності. В роботі Козіна Л.Ф. [16, 17] відмічається, що кінетика та механізм електродних процесів багатовалентних металів відрізняється складністю як самої електрохімічної стадії, так і супроводжуючих, і передуючих хімічних реакцій перетворення йонів нижчої валентності за реакціями РПП і ДПП. При цьому в процесах електролізу при вилученні металів відбуваються суттєві концентраційні зміни рН діелектричної проникності [7], тому роль електрохімічного механізму на різних стадіях вилучення може бути різною.

Гальваностатичні та потенціостатичні методи не дозволяють визначити істинні кінетичні параметри електродних реакцій та механізм електродного процесу.

У водних розчинах кислот і солей з концентрацією 1-3 моль/л реакція ДПП відбувається в межах дифузійного шару з високою швидкістю (у об'ємі приелектродного шару) в результаті чого виникає невизначеність механізму електродного процесу, тобто походження електронів в багатостадійних процесах може бути спірним, оскільки продукти реакції будуть однакові. Існують наступні уявлення про механізми електронних процесів:

- розряд на електродах відбувається постадійно (гомостадійний) швидкість реакції визначається законами електрохімічної кінетики;

- розряд включає електрохімічну реакцію переносу електрона і хімічного перетворення інтермедіатів – йонів нижчої валентності за реакцією ДПП (гетеростадійні), коли швидкість катодного процесу може визначатися на різних стадіях законами хімічної та електрохімічної кінетики;

- мембранний механізм, коли метал розглядається як електронний провідник, є резервуаром електронів та одночасно мембраною, що проникнена тільки для них. Розчин виконує аналогічну функцію для Ox і Red , дійсно електрони вільно проникають у його поверхневий шар та зворотно, але не можуть пройти через розчин без хімічної взаємодії з компонентами розчину (відновлення, гідратація). Аналогічно частинки Ox і Red проходять із розчину в подвійний електричний шар та зворотно, але не проникають в фазу металу. На підставі фізикохімічної інтерпретації загальних рівнянь електрохімії, автори цього механізму полягають, що електрони у відомих електрохімічних явищах поводять себе як класичні частинки, а саме електрони адсорбуються у поверхневому шарі та взаємодіють з компонентами, що проникають з розчину за законами хімічної кінетики та термодинаміки [18].

Таким чином, представляється необхідним розглянути електрохімічні процеси вилучення металів з точки зору структури водної системи включно структури гідратованого йону та структури води.

При цьому для визначення оптимальних параметрів електрохімічного вилучення металів з технологічних розчинів можливо розглянути перетворення, які відбуваються в водних системах з точки зору:

- зміни складу та властивостей водної системи ВТР: концентрації металу, співвідношенню йон-металів: аніон (в тому числі, ліганд), рН та E_h водного середовища;
- впливу йонів з позитивним та від'ємним типом гідратації на структуру води та впливу цього, на кінетику електродного процесу;
- наявність неелектрохімічної (хімічної) складової реакції та взаємного впливу катодної та анодної стадій процесу;
- наявність органічних речовин та можливості їх сумісного перетворення з йонами металів, що входить до складу ВТР.

Электрохимическая технология изменения свойств воды. – Львов : Вища школа, 1989. – 128 с. **3.** Гребенюк В. Д., Сболевская Т. Т., Жигинас Л. Х. Очистка водных растворов содержащих органические и минеральные вещества, методом электродиализа в циркуляционном режиме // Химия и технология воды.– 1983. – Вип. 6., т. 5. – С. 532-535. **4.** Грановский М. Г., Лавров Н. С., Смирнов О. В. Электрообработка жидкостей. – Л. : Хімія, – 1974. – 568 с. **5.** Колотыркин Я. М., Флорнатович Г. М. Аномальные расширения металлов, экспериментальные факты и их теоретическое толкование // Защита металлов. – 1984. – Т. 20, № 1. – С. 14-24. **6.** Смирнов О. В. Электрообработка дисперсных систем с жидкой дисперсной средой: автореф. дис. докт. техн. наук. – Л. : 1978. – 40 с. **7.** Концентрационные измерения в приэлектродных слоях в процессе электролиза. – Киев: Наук. думка, 1978. – 212 с. **8.** Кравцов В. И. Электродные процессы в растворах комплексов металлов. – Л. : Изд-во Ленингр. Ун-та, 1969. – 192 с. **9.** Кублановский В. С. Макрокинетика разряда комплексных ионов: автореф. дис. д-ра хим. наук. – Киев, 1981. – 48 с. **10.** Дамаскін Б. Б., Петрій О. А. Основы теоретической электрохимии. – М. : Вища школа, 1978. – 239 с. **11.** Березина С. Н. Электроосаждение металлов и комплексобразование в растворе // Тез. докладов. – Казань, 1977. – С. 11-12. **12.** Кришталік Л. И. Электродные реакции: механизм элементар. акта. – М. : Наука, 1979. – 224 с. **13.** Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. – М. : Вища школа, 1969. – 512 с. **14.** Феттер К. Электрохимическая кинетика. – М. : Химия, 1967. – 856 с. **15.** Грицан Д. Н., Пензева Г. В. Инклюзия анионов различной природы в медь, электроосаждение из растворов нитрата, содержащих добавки // Тез. докладов. – Казань, 1987. – С. 11-12. **16.** Козин Л. Ф., Кобранд Е. Е., Шека И. А. Электрохимическое изучение ионизации индия на дисковом вращающемся электроде // Укр. хим. журн. – 1970.– № 1(36). – С. 22-29. **17.** Козин Л. Ф., Курдюмова Т. А., Кобранд Е. Е. Изучение кинетики и механизма разряда и ионизации многовалентных металлов методом импедансных измерений / Ин-та орган. катализа и электрохимии / АН КазССР // Кинетика и механизм электродных реакций.– Алма-Ата, 1980. – Т. 21. – С. 3-34. **18.** Кузнецов А. В. Физико-химическая интерпретация основных уравнений электрохимии // Журнал физической химии.– 1983. – Вип. 12., т. 6. – С. 67-72.

Рецензент: завідуючий кафедрою хімії, с.н.с., к.т.н., професор Яцков М. В. (НУВГП)