

PROSPECTS OF THE ELECTROCHEMICAL METHODS APPLICATION FOR REGENERATION OF ELECTROPLATING TECHNOLOGICAL SOLUTIONS

Denisyuk V.A., Gordiychuk Y.M., Kyslova O.V.

*Kyiv National University of Technologies and Design
Mala Shyianovska (Nemyrovycha-Danchenka) Street, 2, Kyiv 01011*

Electrochemical methods of regeneration of electroplating waste have significant prospects due to their efficiency, environmental friendliness and economic feasibility. Such methods as electrolysis, electrodialysis and *electroflotocoagulation* are widely used for the regeneration of non-ferrous metals from spent electrolytes and wastewater; for obtaining solutions of acids and alkalis from wastewater and solutions of neutral salts. The constant development of electrochemical technologies, the use of new electrode materials and the modernization of electrolytes allow to increase the efficiency of regeneration processes and make them more accessible for industrial use.

Keywords: regeneration, electroplating waste, electrochemical methods, electrolysis, electrodialysis, *electroflotocoagulation*.

ПЕРСПЕКТИВИ ЗАСТОСУВАННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ МЕТОДІВ РЕГЕНЕРАЦІЇ ТЕХНОЛОГІЧНИХ РОЗЧИНІВ ГАЛЬВАНУВАННЯ

Денисюк В.А., Гордійчук Я.М., Кислова О.В.

*Київський національний університет технологій та дизайну,
Київ, вул. Мала Шияновська (Немировича-Данченка), 2, 01011*

Одним з основних методів захисту металів від корозії, поліпшення їх зовнішнього вигляду, зносостійкості та ряду інших властивостей є гальванування, яке полягає в нанесенні тонкого металевого покриття на поверхню іншого матеріалу під дією електричного струму. Технологічна схема електрохімічного нанесення покриттів передбачає використання солей важких металів, розчинів мінеральних кислот та лугів, органічних речовин, які можуть потрапити в навколишнє середовище і забруднити ґрунт, водні джерела або повітря та несуть небезпеку для здоров'я людини

та довкілля. Для зменшення такого негативного впливу важливо використовувати екологічно чисті методи, мінімізувати використання токсичних речовин, ефективно утилізувати відходи та дотримуватися відповідних стандартів [1].

Перспективними методами регенерації відходів є застосування на гальванічних виробництвах сучасних електрохімічних методів, серед них:

- катодне відновлення (для очищення розчинів від іонів важких металів, таких як цинк, нікель(II), плюмбум(II), станум(II), меркурій(II), купрум(II), ферум (II) та сполук, що містять хром(VI));
- анодне окиснення (для знешкодження ціанід- і роданід-іонів, окиснення спиртів, формальдегіду, органічних кислот);
- електродіаліз – для зменшення вмісту солей у стічних промислових водах;
- електрокоагуляція з нерозчинними або розчинними анодами (для очищення рідин від емульсій нафтопродуктів, мастил, жирів);
- електрофлотація – для вилучення зі стічних вод завислих частинок [1].

Регулярна регенерація електролітів допомагає зберігати їх оптимальний склад, що забезпечує високу якість та необхідні властивості нанесеного покриття; дає можливість відновити використані компоненти електроліту, що зменшує витрати на нові матеріали та продовжує термін використання робочих розчинів, знижує кількість відходів. Тому регенерація технологічних розчинів гальванічних процесів є важливою складовою забезпечення ефективності та економічності виробництва.

Для регенерації кислот, лугів та вилучення металів з розчинів електролітів широко використовується метод електролізу. Відновлення іонів металів відбувається на катоді. Залежно від складу розчину та активності металу також можливе виділення водню, як побічного продукту. При використанні нерозчинних анодів електроліз технологічних розчинів супроводжується виділенням кисню на аноді [2,3].

Електроліз із застосуванням нерозчинних анодів використовується для осадження металів, в першу чергу міді, цинку та нікелю. Якщо концентрація металів відносно невелика (зокрема, у стічних водах, наприклад, від 10 до 100 мг/л), їх електрохімічне осадження відбувається повільно. Тому для прискорення осадження металу необхідно створити максимально велику поверхню катода та забезпечити інтенсивне перемішування розчину. Переваги та недоліки різновидів методу електролізу наведено в табл. 1.

Таблиця 1 – Переваги та недоліки різних видів методу електролізу

Метод	Переваги	Недоліки
Електроліз при контрольованому потенціалі	Повне вилучення визначуваного компонента (без сумісного виділення супутніх елементів) при незначних різницях потенціалів електровиділення (~0,10–0,15 В).	Необхідно поступово зменшувати струм в процесі виділення елемента з розчину, враховувати зміну потенціалу катода в процесі електролізу. <i>Недоліки електролізу усувають введенням деполяризатора;</i>
Електроліз при постійній силі струму	Забезпечує кількісне розділення та концентрування елементів при відокремленні макрокомпонентів з позитивнішими значеннями потенціалів, ніж потенціали відновлення визначуваних мікроелементів. Використовують для групового концентрування.	електроліз проводять при більшій величині i_0 , перебіг побічних електродних реакцій (виділення H_2) усувається.

Також для підвищення ефективності електролізу застосовують такі його модифікації, як електроліз з пористою або з іоноактивною селективною мембранами. Іонообмінна мембрана, яка розміщується у електролітичній ванні, діє як іонітний фільтр. Вона пропускає тільки іони, які мають заряд того ж знаку, що і рухливі іони іонообмінної смоли, з яких виготовлена мембрана.

Для регенерації благородних металів широко застосовується електроліз на об'ємно – пористих проточних електродах з волокнистих вуглеграфітових матеріалів, крізь пори яких прокачується вода. Він забезпечує вилучення з стічних вод металів та зниження їх концентрації з 0,02 – 2 г/л до залишкової концентрації $<10^{-4}$ г/л. Катодна і анодна камера

розділені іонообмінними мембранами. Катоди з вилученим металом можна використовувати як розчинні аноди у ваннах нанесення покриття. Високорозвинена реакційно – активна поверхня об’ємно – пористих катодів дозволяє збільшити продуктивність електрохімічних процесів більше, ніж у 100 разів [2].

До загальних недоліків методу електролізу слід віднести небезпеку роботи з киплячою кислотою, необхідність використання кислотостійкого устаткування, наявність діафрагм між електродами, яке обумовлює виникнення концентраційної поляризації, що призводить до осадження солей на поверхні мембран і зниження показників очищення, високої вартості мембран, необхідність попереднього очищення відпрацьованих розчинів від зважених і колоїдних часток, значні енерговитрати.

Іншим електрохімічним методом, який використовується для регенерації стоків, є електродіаліз – електромембранний процес, в ході якого іони транспортуються через напівпроникну мембрану під впливом електричного поля в електропровідному середовищі. В процесі електродіалізу в одних камерах концентруються іони розчинених речовин, а в інших - очищена рідина.

В процесі електродіалізу катіонітова селективна мембрана, яка містить групи атомів з фіксованим негативним зарядом і відштовхує аніони, використовується для вилучення катіонів з розчину за допомогою електричного поля. Аніонітові мембрани мають позитивний заряд і пропускають аніони. Біполярні мембрани містять дві різні поверхні: одна з поверхонь має властивості катіонітової мембрани, а інша - аніонітової мембрани. Ці мембрани дозволяють ефективно розділяти різні йони під дією електричного поля, що дозволяє використовувати їх у різних процесах очищення розчинів та водних середовищ. Метод застосовують при вихідній концентрації солей 2 – 15 г/л, тоді як після очищення кінцева концентрація складає 0,1 – 0,5 г/л. Як катоди у електродіалізаторах застосовують сталь або титан, а для анодів використовується платина,

графіт або титан з діоксидом марганцю, рутенію. Ефективність електродіалізу при регенерації промивних вод та вилученні важких, благородних та дорогоцінних металів з концентрованих розчинів залежить від масопереносу, концентрації металів, електропровідності та густини струму [3].

Ефективність цього методу може знижуватися через різноманітні супутні процеси, такі як мембранна поляризація, зворотна дифузія електроліту, перенесення води за рахунок осмосу та інші.

Метод електрофлотокоагуляції дозволяє одночасно провести електрокоагуляцію та електрофлотацію. Він застосовується для виділення з стічних вод дрібнодисперсних і органічних домішок, емульсій, масел, нафтопродуктів, іонів важких металів. Обов'язковою умовою цього процесу є закріплення бульбашок газу на поверхні дисперсних часток коагулянтів у момент їх утворення, що збільшує ефективність флотаційного процесу у 1,5 – 2 рази. Для подальшої інтенсифікації процесу і підвищення ступеня очищення проводять попередню нейтралізацію кислих та лужних компонентів, переводять іони металів у важкорозчинні сполуки. Встановлено, що підвищення ефективності методу спостерігається при анодному розчиненні металу електрода, оскільки коагуляційна активність електрогенерованих реагентів значно вища, ніж коагулянтів, отриманих при гідролізі солей металів [4,5]. Переваги та недоліки методів електродіалізу та електрофлотокоагуляції узагальнено в таблицю 2.

Таблиця 2 – Переваги та недоліки електродіалізу та електрофлотокоагуляції

Метод	Переваги	Недоліки
Електродіаліз	Конкурентоспроможність з іншими методами регенерації кислот; можливість підвищення якості мембран; зниження витрат електроенергії з вдосконаленням технології.	Дефіцитність кислотостійких мембран; зниження їх якості з часом; чутливість мембран до змін параметрів стоків; висока вартість електроенергії; складність експлуатації.
Електрофлотокоагуляція	Простота організації процесу, компактність (об'єм	Застосування обмежується можливим порушенням роботи

	електрофлотаторів у 10 – 20 раз менший, ніж об'єм відстійників), можливість регулювати ступінь очищення рідини шляхом зміни густини струму, додаткове очищення за рахунок виділення на аноді атомарного кисню або активного хлору, скорочення витрат реагентів	електродних систем при багатокомпонентному іонно – молекулярному складі стічних вод.
--	--	--

Електрофлотокоагуляція забезпечує вилучення з стічних вод іонів таких металів, як Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Sn^{2+} та інших окремо або у суміші в інтервалі вихідних концентрацій 20 – 300 мг/л, утилізацію металів і повернення до 50% очищеної води на повторне використання у технологічний цикл. Залишкова концентрація металів у воді складає 0,5 – 5 мг/л. При очищенні лужних стічних вод і розчинів регенерується 50 – 55 % лугу [6].

Ефективність електрохімічних методів залежить від особливостей технологічної схеми очистки, типів та характеристик електрохімічних комірок, умов проведення процесу. Для досягнення оптимальних умов використовують додатково хімічні речовини, які регулюють рН середовища та структуру шламу.

Висновок. Електрохімічні методи регенерації відходів гальванічного виробництва мають значні перспективи завдяки їх ефективності, екологічності та економічній доцільності. Відновлення іонів важких металів, таких як нікель, хром, мідь, цинк, алюміній та інші, регенерація кислот та лугів з відходів гальванічного виробництва не тільки зменшує витрати на закупівлю нових матеріалів, але й підвищує екологічну безпеку виробництва, надає можливість повторного використання технологічних розчинів та стічних вод, полегшує утилізацію шламів. Постійний розвиток електрохімічних технологій, застосування нових електродних матеріалів, модернізація електролітів гальванування дозволяє підвищити ефективність процесів регенерації і зробити їх більш доступними для промислового застосування.

Література

- 1.Макєєва І. С., Кислова О. В., Андрейцева М. В. Електрохімічна екологія та її застосування. – Навчальний посібник. – К.: КНУТД, 2018. – 216 с.
- 2.Paidar M., Fateev V., Bouzek K. Membrane electrolysis–history, current status and perspective. *Electrochim. Acta.* – 2016. – Vol. 209. – P. 737–756.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.209>
- 3.Pulkka S., Martikainen M., Bhatnagar A., Sillanpaa M. Electrochemical methods for the removal of anionic contaminants from water: A review. *Sep. Purif. Technol.* – 2014. – Vol. 132. – P. 252–271.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.05.021>
- 4.Sharma D., Chaudhari P., Dubey S., Prajapati A. Electrocoagulation Treatment of Electroplating Wastewater: A Review. *J. Environ. Eng.* – 2020. – 146(10): 03120009.
[doi: 10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0001790](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001790).
- 5.Abel-Shafy H., Morsy R., Hewehy M., Razek T., Hamid M. Treatment of industrial electroplating wastewater for metals removal via electrocoagulation continous flow reactors. *Water Practice & Technology.* – 2022. – Vol. 17, № 2. – P. 555–566.
[doi: 10.2166/wpt.2022.001](https://doi.org/10.2166/wpt.2022.001)
- 6.Mohammed T., Mohammed D., AL-Rikaby A. Electroflotocoagulation of Emulsified Cooling Oils as a Method of Pollution Control. *Eng.&Tech.Journal.* – 2016. – Vol.34 (part A.) № 8. – P. 1636-1650.