

УДК 628.331

**Корчик Н. М., к.т.н., доцент, Буденкова Н. М., к.х.н., доцент, Сень О. М., менеджер з виробництва** (Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне)

### **ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ ВИЛУЧЕННЯ МЕТАЛІВ З ВІДХОДІВ ГАЛЬВАНІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА**

**Проведені експериментальні дослідження та математичне моделювання оптимальних умов електрохімічного вилучення металів з відходів гальванічного виробництва. Запропонована схема комплексного вилучення металів, окремі компоненти якої апробовані в промислових умовах.**

**Ключові слова:** відпрацьовані технологічні розчини, електрохімічне вилучення металів, діафрагмовий електролізер.

**Антропогенне навантаження** на навколишнє середовище невинно збільшується із року в рік. Одним з важливих питань охорони навколишнього середовища та раціонального використання ресурсів є утилізація відходів гальванічних виробництв тому, що відходи гальванічних виробництв – це відпрацьовані технологічні розчини і електроліти технологічних розчинів, які належать до категорії рідких відходів гальванічних покриттів (ГП) і друкованих плат (ДП), періодично надходять від основних технологічних операцій. Вони, в свою чергу, належать до розділу А Жовтого переліку відходів, що затверджується Кабінетом Міністрів України, і мають одну чи більше небезпечних властивостей і визначені як небезпечні. До них належать відходи металів та металовмісні відходи, та відходи, що складаються із сплавів будь-яких з небезпечних речовин (за винятком відходів, включених до Зеленого переліку відходів). Особливу увагу слід приділити відходам, які містять сполуки шестивалентного хрому (згідно Жовтого переліку має номер А20), розчинам після травлення металів (А22), залишкам вилучування обробки цинку у вигляді пилу та шламу (А23), відпрацьованим розчинам електролітів електролітичного очищення та виділення міді (А27), відпрацьовані розчини, що містять розчинний Купрум (А29), відходи розчинів кислот чи основ (А70) та інші [1].

Основними задачами процесів переробки технологічних розчинів є вилучення і повернення у виробництво ряду цінних компонентів, насамперед металів і солей, а також попередження попадання токсичних

речовин в навколишнє середовище. Властивості концентрованих розчинів викликають необхідність їх розділеної переробки від основних об'ємів рідких відходів виробництва ГП і ДП.

Обробка відпрацьованих технологічних розчинів може здійснюватись на спеціальних ділянках, безпосередньо на основних ділянках виробництва або на централізованих ділянках [2].

**На даний час питання вилучення металів з відходів гальванічного виробництва є досить актуальним.** Основними методами обробки є: хімічна (нейтралізація, хімічне осадження, окиснювально-відновлювальна обробка); електрохімічна (пряма, діафрагмова, селективний електроліз, електродіаліз); масообмін (іонообмін, сорбція, кристалізація, екстракція). Серед всіх цих методів доволі перспективним є електрохімічна очистка відходів гальванічних виробництв, що в свою чергу є досить рентабельною технологією локальної утилізації відпрацьованих технологічних розчинів і електролітів.

В лабораторних умовах були проведені дослідження електрохімічного вилучення металів на дослідній моделі діафрагмового електролізера з графітовими електродами. Основні технологічні параметри досліду:

густина струму на електродах  $i = 50-800 \text{ А/м}^2$ ;

витрата струму  $D = I \cdot T / V = 1000-500000 \text{ Кл/л}$ .

Концентрацію йонів Ніколу, Стануму, Цинку, Купруму у відходах, а також в ході і в результаті обробки визначали за відомими стандартними методами.

**Електрохімічне виділення металів** з відходів гальванічного виробництва – це складний процес, що пов'язаний з утворенням нової фази (осаду), тобто металу на електроді. Основним елементом локальних циклів вилучення металів із відходів гальванічного виробництва є діафрагмовий електролізер, в якому проходять процеси вилучення металів та окиснення компонентів відпрацьованих технологічних розчинів і електролітів.

Вилучення металів здійснюється шляхом його відновлення на катоді у вигляді металевої фольги або порошку, окиснення відходів – шляхом взаємодії з продуктами анодних реакцій. В результаті електролізу також можливо забезпечити і утилізацію та регенерацію інших компонентів відходів, а саме кислот та лугів, які утворюються у відповідних камерах діафрагми електролізера. Переробка відходів повинна передбачати утилізацію електролізних газів.

В даний час є актуальною організація централізованих дільниць (цехів), які забезпечують прийом, переробку рідких відходів різного

складу від різних підприємств. Така централізована ділянка повинна включати уніфіковані елементи обробки та обладнання [3].

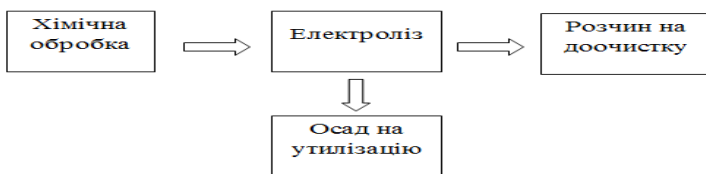
В даній роботі були проведені дослідження та їх узагальнення по електрохімічному вилученню металів з відходів гальванічного виробництва, що дозволило б створити централізовані ділянки по вилученню металів нікеля, олова, цинку, міді у формі порошку або фольги, що надалі забезпечує їх утилізацію (повторне використання).

Лабораторні дослідження представлені в табличній та графічній формах.

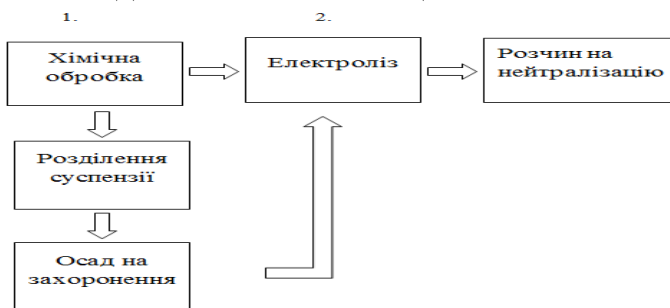
За результати досліджень була встановлена необхідність коректування хімічного складу відходів з метою створення оптимальних умов вилучення металів у формі катодних осадів, що залежать від технологічних параметрів обробки, а також від властивостей рідкої фази відходів. Відомо, що зниження енерговитрат катодного вилучення металів з водного середовища забезпечується зниженням поляризаційних ефектів за рахунок коректування окисно-відновних (Eh) та кислотно-основних його властивостей (рН) [4].

Тому принципова технологічна схема катодного вилучення металів включає наступні технологічні зв'язки:

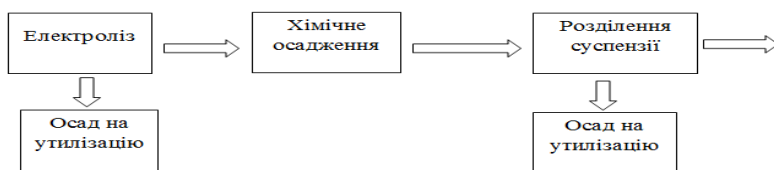
- Для відходів, що містять Нікол (електрохімічне, хімічне нікелювання)



- Для відходів, що містять Цинк



- Для відходів, що містять Станум



- Для відходів, що містять Купрум



Для нікеловмісних розчинів хімічна обробка здійснюється в реакторі – РТЗ-П (реактор-змішувач періодичної дії) без регулювання температури в системі рідина-рідина. Встановлено можливість катодного вилучення Ніколу ( $i=150 \text{ A/m}^2$ ) після попереднього регулювання окисно-відновних та кислотно-основних властивостей рідких відходів. Продуктивність, що передбачається від 1 цеху 400 кг/рік Ніколу в об'ємі до  $1 \text{ м}^3/\text{рік}$ .

Для цинковмісних розчинів хімічна обробка здійснюється в реакторі РТЗ-П (реактор-змішувач періодичної дії) без регулювання температури в системі рідина – тверда речовина. Розроблено два способи обробки залежно від складу відходів: тільки електроліз при  $i=700 \text{ A/m}^2$  та електроліз з попереднім підкисленням до  $\text{pH}=8-10$ . Запропонована продуктивність по 1 цеху до 100 кг/рік металу в об'ємі  $30 \text{ м}^3/\text{рік}$ .

Для станумовмісних розчинів особливістю катодного вилучення є низький вихід по струму від 15-63% . З метою підвищення ефекту вилучення стануму в локальному циклі передбачено обробка лужним реагентом в реакторі РТЗ-П (реактор-змішувач періодичної дії) без регулювання температури в системі рідина-рідина. Підібрані параметри електролізу ( $i=400 \text{ A/m}^2$ ,  $\tau=0,7-1 \text{ год.}$ ), що виключає побічні реакції утворення гідроксосполук на електродах, а також в об'ємі розчину. Продуктивність, що передбачається від 1 цеху – 40 кг/рік; в об'ємі

1 м<sup>3</sup>/рік. При цьому забезпечується ступінь перетворення (ефект вилучення) – 80% в метал.

Для купрумвмісних розчинів особливістю катодного вилучення є відносно високий вихід по струму на катоді та можливість застосування розчину після вилучення металу з відходів як кислого реагенту для операцій підтравлювання та травлення на основі персульфат – та сульфату купруму.

Принципова схема включає: обробку в діафрагменому електролізері, змішування продуктів електролізу з реагентами в реакторі РТЗ-П (реактор-змішувач періодичної дії) без регулювання температури в системі рідина – тверда речовина. Продуктивність, що передбачається від одного цеху – 200 кг/рік в об'ємі 50 м<sup>3</sup>/рік.

Результати лабораторних досліджень та математичного моделювання представлені в таблиці.

Таблиця

Результати лабораторних досліджень та математичного моделювання оптимальних умов вилучення металів

Тип відходів	Операція, режим	Найменування показників	Діапазон зміни параметрів	Математичні вирази взаємодії
1	2	3	4	5
Рідкі відходи гальванічного виробництва: що містять Нікол	Електроліз (катодне вилучення)	$\alpha$ – ступінь перетворення $D$ – витрата струму	$\alpha=1-100\%$ $D=50-1000$ Кл/л	$D = f(\alpha) = 16,88991\alpha^2 + 694,862711\alpha + 46865,6203$
що містять Цинк	Хімічна обробка	рН $B_{20H_2SO_4}^-$ - витрата кислоти, м <sup>3</sup> / м <sup>3</sup>	рН=7-10 $B_{20H_2SO_4} = 0,1-0,6$	$B = f(pH) = 0,0781(pH)^2 - 1,125662pH + 4,16953$
	Електроліз (катодне вилучення)		Перетворення $\alpha = 0-1$ (доля одиниці) $D = 0,001 * 10^{+6} - 0,009 * 10^{+6}$ Кл/л	$D = f(\alpha) = 0,039348\alpha^2 - 0,02937\alpha + 0,000101$

продовження таблиці				
що містять Станум	Хімічна обробка	$\alpha$ – ступінь перетворення $B_{20NaOH_4}$ – витрата луку	$\alpha = 1-100\%$ $B_{20NaOH_4} = 2-12 \text{ м}^3/\text{м}^3$	$B = f(pH) = 0,006412\alpha^2 - 0,840625\alpha + 29,531249$
	Електроліз (катодне вилучення)	$\alpha$ – ступінь перетворення $D$ – витрата струму	$\alpha = 1-100\%$ $D = 10000-60000 \text{ Кл/л}$	$D = f(\alpha) = 30,2841465\alpha^2 - 10938,517\alpha^3 + 1480437,28\alpha^2 - 88974468,327\alpha + 200341649776$
що містять Купрум	Електроліз (катодне вилучення)	$\alpha$ – ступінь перетворення $D$ – витрата струму	$\alpha = 1-100\%$ $D = 50000-250000 \text{ Кл/л}$	$D = f(\alpha) = 0,05886944\alpha^4 + 16,2737\alpha^3 - 1644,3604\alpha^2 + 75632,0233\alpha - 1305272,79$

**На основі проведених досліджень** розроблена комплексна схема вилучення металів в тому числі у формі металічного осаду, яка включає наступні елементи: реактор-змішувач періодичної дії (в системі рідина – рідина та рідина – тверда речовина), електролізер, які можуть розміщуватись окремо (рис. 1) або скомпоновано в єдину конструкцію (рис. 2).

Основним елементом даної схеми є електролізер оригінальної концепції.

Діафрагмовий електролізер складається із корпусу, який виготовлений із сталі листів товщиною 3-5 мм. Внутрішня поверхня футерується корозостійкими полімерними матеріалами. Корпус має пази для електродів і діафрагмової рамки, дно корпусу має форму урізаного конуса, утворюючи при цьому осадову частину для збирання осаду. На електродах і діафрагмі є захвати для їх підйому і опускання.

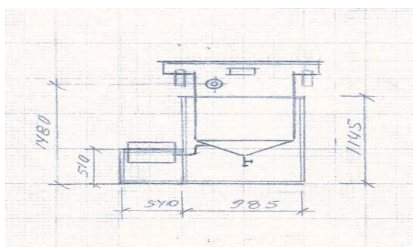


Рис. 1. Схема електролітичної установки вилучення металів

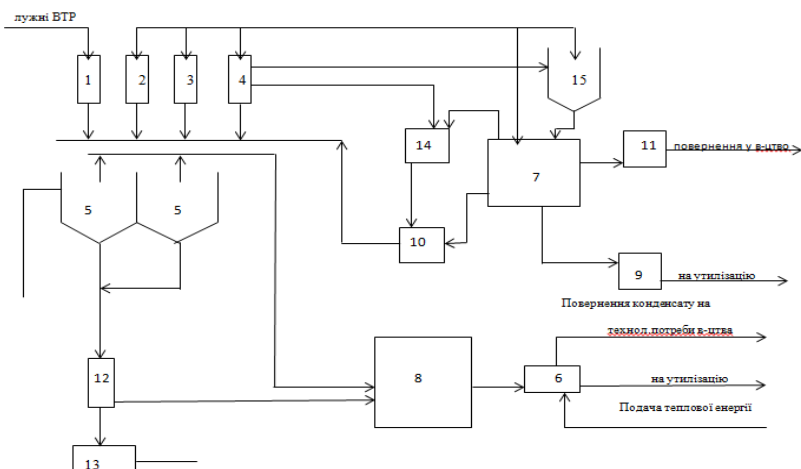


Рис. 2. Технологічна схема комплексного вилучення металів

1, 2, 3, 4 – ємності для збору металів Zn, Cu, Ni, Sn; 5 – реактори періодичної дії в системі рідина – осад; 6 – випарний апарат; 7 – електролізер; 8, 9, 10, 11, 13 – проміжна ємність; 12 – збірник осаду; 14 – цементатор; 15 – реактор періодичної дії в системі рідина – рідина

Діафрагмові рамки виготовляються із корозостійкого матеріалу, на рамку наклеюється діафрагма із хлорованої тканини. Катоди є змінними і залежно від того, який розчин необхідно обробити, встановлюється катод з необхідного матеріалу, але переважно він виготовляється із титанового листа товщиною 3 мм. Аноди виготовляється із графітового листа товщиною 12 мм, вони встановлюються стаціонарно у ванні. Для подачі енергії на аноди встановлюються алюмінієві (чи мідні) шини скріплені з графітом свинцевими заклепками. Для виводу розчину і осаду передбачена система штуцерів і вивідних патрубків. Зверху електролізер накритий кришкою. Робочий об'єм його становить 100 л.

**Розроблена схема** комплексного вилучення металів з відходів гальванічного виробництва. Вона включає як основний елемент електролізер оригінальної конструкції, який дозволяє вилучити метали у формі зручної для подальшого використання. Окремі елементи схеми апробовані в промислових умовах.

1. Корчик Н. М. Очищення стічних вод гальванічного виробництва / Н. М. Корчик, С. В. Белікова // Збірник статей VII Міжнародної конференції «Співробітництво для вирішення проблем з відходами». – Харків, 2010. – С. 143-145. 2. Корчик Н. М. Очистка и регенерация сточных вод гальванического производства / Н. М. Корчик, С. В. Белікова // Научно-производственный экологический журнал «Экология плюс» 6(33). – Golsun, 2012. – С. 7-10. 3. Корчик Н. М. Математическое моделирование системы очистки сточных вод в химическом реакторе периодического действия / Н. М. Корчик, С. В. Белікова, О. В. Швець // Збірник статей XXV Міжнародної конференції «Математические методы в технике и технологиях ММТТ-25» – Том 4, секції 6, 7, 13. – Саратов, 2012. – С. 191-193. 4. Нестер А. А. Стічні води підприємств та їх очищення : монографія / А. А. Нестер, Н. М. Корчик, Б. Л. Баран // Хмельницький, 2008. – С. 160.

Рецензент: к.т.н., професор Яцков М. В. (НУБГП)

---

**Korchyk N. M., Candidate of Engineering, Associate Professor, Budenkova N. M., Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Sen A. M., Product Manager** (National University of Water Management and Nature Resources Use, Rivne)

## **ELECTROCHEMICAL PROCESS OF EXTRACTING METALS FROM WASTE GALVANIC PRODUCTION**

**Experimental research and mathematic modeling of optimal conditions of metals electrochemical extraction from galvanic waste production have been carried out. Compound technological extraction metals scheme has been suggested. Individual scheme components have been tested in industrial conditions.**

**Keywords: waste technological solutions, electrochemical extraction of metals, diaphragm electrolyzer.**

---



**Корчик Н. М., к.т.н., доцент, Буденкова Н. М., к.х.н., доцент, Сень А. Н., менеджер по производству** (Национальный университет водного хозяйства и природопользования, г. Ровно)

### **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОТХОДОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА**

**Проведены экспериментальные исследования и математическое моделирование оптимальных условий электрохимического извлечения металлов из отходов гальванического производства. Предложена схема комплексного извлечения металлов, отдельные компоненты которой опробованы в промышленных условиях. Ключевые слова: отработанные технологические растворы, электрохимическое извлечение металлов, диафрагменный электролизер.**