

СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова робота

на правах рукопису

Сердюк Василь Олексійович

УДК544.643.076.2:66.087.7:669(043.5)

## **ДИСЕРТАЦІЯ**

### **МЕМБРАННІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПРИСТРОЇ**

### **В ПРОЦЕСАХ РЕГЕНЕРАЦІЇ ГАЛЬВАНІЧНИХ РОЗЧИНІВ**

Спеціальність: 161 - хімічні технології та інженерія

Галузь знань – 16 хімічна та біоінженерія

Подається на здобуття ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_ В.О.Сердюк

Науковий керівник: Склабінський Всеволод Іванович д-р техн. наук, професор

Суми

2021

## АНОТАЦІЯ

Сердюк В.О. Мембранні електрохімічні пристрої в процесах регенерації гальванічних розчинів. - Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія (16 - Хімічна та біоінженерія) – Сумський державний університет, Суми, 2021.

Дисертація присвячена розробці науково-практичних засад удосконалення процесів регенерації гальванічних технологічних розчинів за допомогою методу мембранного електролізу.

Проведено аналітичний огляд науково-технічної інформації щодо областей застосування та умов роботи мембранних електрохімічних пристроїв. На базі аналізу наукових джерел показано ефективність методу мембранного електролізу у процесах очищення водних розчинів від шкідливих та отруйних речовин. Показано, що підвищення якості та терміну роботи технологічних хромовмісних гальванічних ванн можливо завдяки роботі мембранних електрохімічних пристроїв. Для дослідження електровідновлення йонів металів, що присутні в хромовмісному розчині було застосовано метод вольтамперометрії з лінійним розгортанням потенціалу. Полярizaційними кривими встановлено залежності величини сили струму від рівня прикладеної напруги для катодного виділення кадмію та цинку при різних температурах. Полярizaційні криві демонструють зниження перенапруги в присутності йонів  $Zn^{2+}$ , наявність йонів  $Cd^{2+}$  сприяє значній поляризації катоду, а підвищення температури зменшує поляризацію катоду. Підтверджено методом електронної мікроскопії з функціями рентгенофазового мікроаналізу наявність у катодному осаді кадмію та цинку, йони яких знаходилися в якості домішок в аноліті. Полярizaційними кривими та методами електронної мікроскопії встановлено перенесення йонів через катіонообмінну мембрану між анодною та катодною камерами даного мембранного електрохімічного пристрою.

Встановлено оптимальний діапазон значень рН катодної камери модуля електрохімічного для виділення металічних кадмію та цинку на катоді. У процесі статистичної обробки дослідних даних отримано рівняння регресій зміни середовища катодних камер електровідновлення кадмію та цинку в процесі масопереносу даних йонів металів через катіонообмінну мембрану RALEX®CM-PES 11-66 електрохімічного модулю. Визначений експериментально та статистично підтверджений діапазон рН в межах 1,5-1,8 дозволяє отримувати у вигляді цінних продуктів металічні кадмій та цинк, які можливо використовувати в металургії на відміну від їх суміші гідроксидів у відстійниках гальванічного виробництва.

У результаті проведених досліджень було розроблено лабораторну модель мембранного електрохімічного пристрою, експериментально досліджено закономірності масопереносу йонів  $Zn^{2+}$  та  $Cd^{2+}$  через катіонообмінну мембрану RALEX®CM-PES 11-66. Завдяки експериментальним дослідженням стало можливим створення нових промислових електрохімічних пристроїв, які здатні ефективно регенерувати вміст технологічних ванн. В процесі роботи вивчалися закономірності впливу наступних факторів на процес мембранного електролізу: концентрації забруднюючого йону металу, густини струму, температури та гідродинамічних умов примембранної зони аноліту. Експериментально встановлено умови результативної регенерації гальванічних розчинів. Визначено експериментально вплив концентрації забруднюючого йону металу в католіті при стабільних температурі та густині струму на катодний вихід металу. Експериментальні дослідження також було проведено при сталих концентраціях йонів забруднюючих металів в анолітах та змінних густинах струму або різних значеннях температури системи. Окрему увагу було спрямовано на застосування примусового механічного перемішування примембранної зони аноліту. Доведено збільшення масообміну через катіонообмінну мембрану RALEX®CM-PES 11-66 в процесі електролізу завдяки підвищенню концентрації забруднюючого йона в аноліті, підвищенні температури та підвищенні густини струму на мембрані. В результаті теоретичних та експериментальних узагальнень встановлено густину

граничного струму для змодельованих розчинів пасивації кадмієвого та цинкового гальванічних покриттів. Встановлено підвищення, в результаті примусового механічного перемішування, виходу металу до 50%. Результати експериментальних досліджень були проаналізовані математично. Внаслідок удосконалення відомої математичної моделі було встановлено кінетичні параметри результатів досліджень зі зміною концентрацій забруднюючих йонів ванн пасивацій та зі зміною гідродинамічних умов та знайдено константи миттєвих швидкостей реакцій катодного електроосадження кадмію та цинку. Статистичний аналіз результатів досліджень описав адекватно закономірності мембранного електролізу рівняннями регресій. Побудовані рівняння прямих регресій експериментальних досліджень були перевірені регресійним та кореляційним аналізами. В процесі регресійного аналізу було уточнено коефіцієнти в рівняннях регресій. Кореляційний аналіз показав різні тісноти зв'язків в результаті знаходження коефіцієнтів кореляції Пірсона, що свідчить про наближення деяких експериментів як до лінійної кореляції так і навпаки. В результаті загальної математичної обробки даних результатів експериментів зі зміною концентрації, густини струму, температури та різних гідродинамічних умов були побудовані багатофакторні рівняння регресій мембранного катодного електроосадження кадмію та цинку. Для знаходження багатофакторних рівнянь регресій було застосовано програму Statgraphics Centurion 18-64X. Вперше отримані багатофакторні регресійні рівняння показують частку впливу кожного змінного фактору за допомогою відповідних коефіцієнтів. За побудованими моделями було з'ясовано вплив кожного змінного фактору на процеси електровідновлення кадмію та цинку. Таким чином побудовані математичні моделі дозволяють результативно проводити регенерацію пасивуючих розчинів завдяки регулюванню впливу змінних факторів на процес. Статистичну значущість багатофакторних рівнянь регресій рівнянь було підтверджено критеріями Стюдента, Фішера та Дарбіна-Уотсона.

В результаті впровадження експериментальних та математичних досліджень в промислові умови створено промисловий електрохімічний пристрій, що дозволяє

ефективно регенерувати склад технологічних ванн пасивацій кадмієвих та цинкових гальванічних покриттів. Встановлено конструктивні розміри та режимні параметри роботи промислового модуля електрохімічного. На реальних виробничих ваннах пасивацій практично підтверджено адекватність багатофакторних регресійних математичних моделей електровідновлення кадмію та цинку. В результаті промислового впровадження та роботи мембранних електрохімічних пристроїв крім ефективного очищення даних технологічних ванн від йонів  $\text{Cd}^{2+}$  та  $\text{Zn}^{2+}$  теоретично та експериментально доведено процес регенерації йонів хрому шестивалентного з йонів  $\text{Cr}^{3+}$ .

На базі аналізу інформаційних джерел і застосування титриметричного та фотоколориметричного аналізів встановлено у промислових експериментальних умовах, в технологічних ваннах пасивацій кадмієвих та цинкових гальванічних покриттів, наявність процесу регенерації хромат-йонів на свинцевому аноді. Експериментальне дослідження процесу анодної регенерації підтвердило поступове зростання концентрації йонів хрому шестивалентного та поступове зниження концентрації йонів  $\text{Cr}^{3+}$  в ваннах пасивацій гальванічних покриттів. В результаті проведених досліджень встановлено ефективність регенерації хроматів на рівні 0,6-1,59 г/л на добу в працюючих ваннах пасивації об'ємом 150л.

Практично встановлено зменшення рівня екологічної небезпеки ванн пасивацій в результаті тривалої роботи в них електрохімічних модулів за рахунок постійної регенерації хроматів. Даний процес призвів до зниження в них загальної концентрації хроматів. Доведено, що робота створених мембранних електрохімічних пристроїв знижує навантаження на очисні споруди гальванічної ділянки. Встановлене в процесі роботи модулів електрохімічних постійне утворення хроматів в пасивуючому розчині дало змогу створювати якісні конверсійні хроматні плівки на поверхні кадмієвого та цинкових гальванічних покриттів та економити натрій дихромат. Внаслідок утворення хроматів безпосередньо в пасивуючих ваннах зникла необхідність додавати часто натрій дихромат з ззовні. Встановлено зниження робочих

концентрацій натрій дихромату в технологічних ваннах з 100 – 200 г/л до 30 – 50 г/л., завдяки його реагування з покриттям деталей та виносу в промивні ванни, що в результаті дало змогу знизити їх екологічну небезпеку в 3,75 рази. Вперше застосовано методику розрахунку еколого-економічної ефективності роботи даних електрохімічних пристроїв. Завдяки проведеним розрахункам показано результативність роботи створених промислових модулів електрохімічних в технологічних ваннах пасивації кадмієвих та цинкових гальванічних покриттів.

Проведені експериментальні та статистичні дослідження, їх верифікація в промислових умовах реального гальванічного виробництва машинобудівної галузі, а також впровадження технологічних процесів електрохімічної регенерації хромовмісних технологічних гальванічних розчинів в АТ «Сумський завод «Насосенергомаш» (додатки Д, Е, Ж), дозволяють рекомендувати поширення використання даного методу мембранного електролізу для регенерації хромовмісних технологічних розчинів підприємств нашої країни.

**Ключові слова:** масоперенесення, гідродинаміка, мембранний електроліз, катіонообмінна мембрана, катіони кадмію, катіони цинку, катод, анод, густина струму, примусове механічне перемішування.

### **Abstract**

Serdiuk V.O. Membrane electrochemical devices in the processes of galvanic solutions regeneration. Qualifying scientific work as a manuscript.

Thesis for the degree of Philosophy Doctor in the specialty 161 - Chemical engineering and processes (16 – Chemical and Bioengineering) Sumy State University, Sumy, 2021.

The dissertation is devoted to the development of scientific and practical bases of improvement of regeneration processes in galvanic technological solutions by means of a membrane electrolysis method.

An analytical review of scientific and technical information on the areas of application and operating conditions of membrane electrochemical devices were conducted. Based on the analysis of scientific sources, the effectiveness of the method of membrane electrolysis

in the purification processes of aqueous solutions from harmful and toxic substances is shown. It is shown that the improvement of the quality and service life of technological chromium-containing galvanic baths is possible due to the operation of membrane electrochemical devices. The method of voltammetry with linear potential deployment was used as a study of the electrolytic reduction of metal ions present in the chromium-containing solution. Polarization curves show the dependences of the magnitude of the current on the level of applied voltage for the cathodic release of cadmium and zinc at different temperatures. Polarization curves show a decrease in overvoltage in the presence of  $Zn^{2+}$  ions, the presence of  $Cd^{2+}$  ions contributes to a significant polarization of the cathode, and an increase in temperature reduces the polarization of the cathode. The presence of cadmium and zinc in the cathode deposit, the ions of which were present as impurities in the anolyte, was confirmed by electron microscopy with the functions of X-ray microanalysis. Polarization curves and electron microscopy methods established the transfer of ions through the cation exchange membrane between the anode and cathode chambers of this membrane electrochemical device.

The optimal pH range of values electrochemical module cathode chamber for the release of metallic cadmium and zinc at the cathode has been established. In the result of statistical processing of experimental data, the regression equation of environment change of cathode chambers of electroreduction of cadmium and zinc in the mass transfer of data of metal ions through a cation exchange membrane RALEX®CM-PES 11-66 of the electrochemical module has received. The experimentally and statistically confirmed pH range in the range of 1.5-1.8 allows obtaining in the form of valuable products metallic cadmium and zinc, which can be used in metallurgy in contrast to their mixture of hydroxides in galvanic settlers.

As a result, the conducted researches laboratory model of the membrane electrochemical device has developed, the regularities of mass transfer of  $Zn^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  ions through the cation exchange membrane RALEX®CM-PES 11-66 had experimentally investigated. Thanks to experimental research, it has become possible to create new industrial

electrochemical devices that can effectively regenerate the contents of technological baths. In the course of work, the regularities of influence of the following factors on the process of membrane electrolysis were studied: concentration of polluting metal ion, current density, temperature and hydrodynamic conditions of the near-membrane zone of the anolyte. The conditions for effective regeneration of galvanic solutions have been experimentally established. The effect of the concentration of the metal ion contaminant in the catholyte at a stable temperature and current density on the cathode yield of the metal was determined experimentally. Experimental studies were also performed at constant concentrations of pollutant metal ions in anolytes and variable current densities or different values of system temperature. Particular attention was paid to the use of forced mechanical stirring of the membrane zone of the anolyte. The increase of mass transfer through the cation exchange membrane RALEX®CM-PES 11-66 in the process of electrolysis due to the increase of the concentration of the contaminating ion in the anolyte, the increase of the temperature, and the increase of the current density on the membrane is proved. As a result of theoretical and experimental generalizations, the current limit density for simulated solutions of cadmium and zinc galvanic coatings passivations are determined. The increase of metal yield up to 50% as a result of forced mechanical mixing was established. The results of experimental studies have been analyzed mathematically. As a result of improving the known mathematical model, the kinetic parameters of research results with changes in the concentrations of contaminating ions of passivation baths and with changes in hydrodynamic conditions had established, instantaneous rate constants of cathodic electrodeposition of cadmium and zinc had found. Statistical analysis of research results is described adequately by the laws of membrane electrolysis by regression equations. The constructed equations of direct regressions of experimental researches had checked by regression and correlation analyzes. In the process of regression analysis, the coefficients in the regression equations were specified. Correlation analysis showed the different closeness of the relationships as a result of finding Pearson's correlation coefficients, which indicates the approximation of some experiments to both linear correlation and vice versa. As a result of general



mathematical processing of the experiments results from data with changes in concentration, current density, temperature, and different hydrodynamic conditions, multifactor regression equations of membrane cathode electrodeposition of cadmium and zinc had constructed. Statgraphics Centurion 18-64X was used to find multifactor regression equations. The multifactor regression equations, obtained for the first time, show the share of influence of each variable factor by means of the corresponding coefficients. According to the constructed models, the influence of each variable factor on the electrical reduction processes of cadmium and zinc was determined. Thus constructed mathematical models allow to effectively carry out regeneration of passivating solutions by regulating the influence of variable factors on the process. The statistical significance of multifactorial regression equations was confirmed by the criteria of Student, Fisher, and Darbin-Watson.

The industrial electrochemical device, allowing to regenerate effectively the structure of technological passivation baths of cadmium and zinc galvanic coatings, has been created in the result of introducing the experimental and mathematical researches in the industrial conditions. The structural dimensions and operating parameters of the industrial electrochemical module are established. The adequacy of multifactor regression mathematical models of cadmium and zinc electroreduction has been practically confirmed on real passivation production baths. As a result of industrial implementation and operation of membrane electrochemical devices, in addition to effective purification of these process baths from  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  ions, the regeneration process of hexavalent chromium ions from  $\text{Cr}^{3+}$  ions has been theoretically and experimentally proved.

Based on the analysis of information sources and the use of titrometric and photolorimetric analyzes, the presence of chromate ion regeneration process at the lead anode was established in industrial experimental conditions, in technological baths of passivations of cadmium and zinc galvanic coatings. An experimental study of the anodic regeneration process confirmed the gradual increase in the concentration of hexavalent chromium ions and the gradual decrease in the concentration of  $\text{Cr}^{3+}$  ions in the passivation baths of galvanic coatings. As a result of the conducted researches, the efficiency of

chromate regeneration was established at the level of 0.6-1.59 g / l per day in working passivation baths with a volume of 150 l.

The reduction of the ecological danger level of passivation baths as a result of long-term operation of electrochemical modules in them due to constant regeneration of chromates had practically established. This process led to a decrease in the total concentration of chromates. It is proved that the operation of the created membrane electrochemical devices reduces the load on the treatment facilities of the galvanic section. The constant anodic regeneration of chromate anions installed during the operation of the electrochemical modules made it possible to create high-quality conversion chromate films on the surface of cadmium and zinc galvanic coatings and to save sodium dichromate. Due to the formation of chromates directly in the passivating baths, the need to often add sodium dichromate from the outside has disappeared. The reduction of working concentrations of sodium dichromate in technological baths from 100 - 200 g / l to 30 - 50 g / l had established due to its reaction with a coating of parts and removal to washing baths, which as a result allowed to reduce their ecological danger by 3.75 times. The calculation procedure on the ecological and economic efficiency of the electrochemical devices operation has been applied for the first time. Thanks to the calculations, the effectiveness of the created industrial modules of electrochemical in technological baths of passivation of cadmium and zinc galvanic coatings is shown.

Experimental and statistical researches, their verification in industrial conditions of real factory galvanic production, and also the introduction of technological processes electrochemical regeneration of chromium-containing technological galvanic solutions in JSC Sumy plant "Nasosenergomash" (appendices Д, Е, Ж), allow recommending to use this membrane electrolysis method for regeneration industrial chromium-containing technological solutions of our country.

**Keywords:** mass transfer, hydrodynamics, membrane electrolysis, cation exchange membrane, cadmium cations, zinc cations, cathode, anode, current density, forced mechanical mixing.

## Список публікацій здобувача

### **Монографії:**

1. Serdiuk V., Zaytseva K., Sklabinsky V., Ivchenko V., Ponomarova L. Laboratory and industrial testing of membrane electrochemical devices for purification and regeneration of chromium containing galvanic solutions . *Колективна монографія «Membrane and Sorption Materials and Technologies: Present and Future»* - під ред. докт. хім. наук Ю. С. Дзязько, канд. хім. наук Т.В. Пліско, М.О. Чабан, 2018. С.40–45.

2. Bolshanina S., Serdiuk V., Ponomarova L., Yanovska A., Ableev A. Ion exchange membranes for regeneration of hydrochloric acid from etching solutions . *Колективна монографія «Membrane and Sorption Materials and Technologies: Present and Future»* - під ред. докт. хім. наук Ю. С. Дзязько, канд. хім. наук Т.В. Пліско, М.О. Чабан, 2018. С.75–78.

### **Публікації, що обліковуються у міжнародних наукометричних базах даних (Scopus, WoS):**

3. Serdiuk V., Sklabinskyi V., Bolshanina S., Ableyev A., Dychenko T. Prevention of Hydrosphere Contamination with Electroplating Solutions through Electromembrane Processes of Regeneration. *Journal of Ecological Engineering*. 2020. Vol. 21, No 4. P. 61–69. [DOI:10.12911/22998993/119801](https://doi.org/10.12911/22998993/119801)

4. Serdiuk V., Sklabinskyi V., Bolshanina S., Ableyev A., Dychenko T. Effect of Hydrodynamic Parameters on Membrane Electrolysis Enhancement. 2020. *In: Ivanov V., Pavlenko I., Liaposhchenko O., Machado J., Edl M. (eds) Advances in Design, Simulation and Manufacturing III. DSMIE 2020. Lecture Notes in Mechanical Engineering. Springer, Cham.* [DOI:10.1007/978-3-030-50491-5\\_22](https://doi.org/10.1007/978-3-030-50491-5_22)

### **Публікації у наукових фахових виданнях України:**

5. Большанина С. Б., Сердюк А. В., Воробьева И. Г. Хромсодержащие технологические отходы. Повышение эффективности регенерации. *Научно-производственный журнал "Хімічна промисловість України"* 2016. № 1. С. 132.

6. Serdiuk V. O., Sklavbinskyi V. I., Bolshanina S. B., Ivchenko V. D., Qasim M. N., Zaytseva K. O. Membrane Processes during the Regeneration of Galvanic Solution. *Journal of Engineering Sciences*, 2018. Vol. 5, No 2. F1–F6. DOI:10.21272/jes.2018.5(2).f1.

***Тези доповідей на наукових конференціях:***

7. Сердюк В.О., Большаніна С.Б., Склабінський В.І. Мембранна регенерація хромовмісних розчинів. «Сучасні технології у промисловому виробництві»: матеріали V Всеукраїнської міжвузівської науково-технічної конференції. Суми, 2018р. С. 237- 238.

8. Bolshanina S. B., Serdiuk V. O., Ivchenko V.D. Membrane regeneration of galvanic solutions. «Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування»: матеріали 5-го Міжнародного конгресу. Львів, 2018. С. 101.

9. Сердюк В. О., Большаніна С. Б., Склабінський В. І. Застосування трикамерного мембранного електрохімічного пристрою для регенерації гальванічних розчинів. *Сучасні технології у промисловому виробництві*: матеріали VI Всеукраїнської науково-технічної конференції. Суми, 2019. С. 236–237.

10. Сердюк В. О., Склабінський В. І., Зайцева К. О. Особливості застосування мембранної регенерації хромовмісних розчинів. *Теоретичні та прикладні аспекти розвитку науки*: матеріали X Міжнародної науково-практичної інтернет-конференції. Дніпро, 2018. С. 26-30.

11. Большаніна С. Б., Сердюк В. О. Гідродинамічні особливості роботи мембранного електролізера. *Сучасні технології у промисловому виробництві*: матеріали VI Всеукраїнської науково-технічної конференції. Суми, 2019. С. 281.

12. Сердюк В. О., Большаніна С. Б., Склабінський В. І., Зайцева К. О. Процеси інтенсифікації мембранної регенерації гальванічних хромовмісних розчинів. «Водопостачання і водовідведення проектування, будівництво, експлуатація, моніторинг. Національний Університет «Львівська Політехніка»: матеріали IV Міжнародної науково-практичної конференції. Львів, 2019. С.156–157.

13. Сердюк В. А., Склабинский В. И., Большанина С. Б. Интенсификация процессов электромембранного извлечения кадмия и цинка. *«Priority directions of science development»*: матеріали IV Міжнародної науково-практичної конференції. Львів, 2020. С. 236–239.

14. Сердюк В. А., Склабинский В. И., Большанина С. Б. Изучение влияния плотности тока на процессы электромембранного извлечения кадмия и цинка при незначительном загрязнении пассивирующих растворов. *«Science, Societe, Education: Topical issues and development prospects»*: матеріали IV Міжнародної науково-практичної конференції. Харків, 2020. С. 183–185.

15. Сердюк В. О., Склабинський В. І., Большанина С. Б. Вплив зміни густини струму та примусового перемішування аноліту на процеси катодного відновлення кадмію та цинку. *Сучасні технології у промисловому виробництві (СТПВ-2020)*: матеріали VII Всеукраїнської науково-технічної конференції. Суми, 2020. С. 254–255.

16. Сердюк В. О., Склабинський В. І., Большанина С. Б. Вивчення енергетичних витрат електрохімічного відновлення ванн хроматування цинкових та кадмієвих гальванічних покриттів. *Сталий розвиток: Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування*: матеріали 6-го Міжнародного конгресу. Львів, 2020. С.128.

17. Сердюк В. О., Склабинський В. І., Большанина С. Б. Вивчення впливу температури на електрохімічне відновлення ванн хроматування кадмієвих та цинкових гальванічних покриттів. 6-й Міжнародний молодіжний конгрес *Сталий розвиток: Захист навколишнього середовища. Енергоощадливість. Збалансоване природокористування*: матеріали 6-го Міжнародного молодіжного конгресу. Львів, 2021. С. 180.

18. Сердюк В. О., Склабинський В. І., Большанина С. Б. Побудова регресійних математичних моделей оптимального катодного электромембранного осадження металів. *Сучасні технології у промисловому виробництві (СТПВ-2021)*: матеріали VIII Всеукраїнської науково-технічної конференції. Суми, 2021. С. 203.

19. Сердюк В. О., Склабінський В. І., Большаніна С. Б. Кінетика електромембранного відновлення кадмію та цинку. *Сучасні технології у промисловому виробництві (СТПВ-2021)*: матеріали VIII Всеукраїнської науково-технічної конференції. Суми, 2021. С. 230.

**Патенти:**

20. Пат. 109623 Україна, МПК (2006.01) C02F 1/46. Спосіб електролітичної регенерації хромовмісних розчинів/ С. Б. Большаніна, І. Ю. Аблєєва, О. М. Кириченко, Л. Л. Алтуніна, О. Б. Кліманов, В. О. Сердюк; заявник та патентовласник Сумський державний університет. – № у 2016 02830; заявл. 21.03.2016; опубл. 25.08.2016, бюл. № 16. – 4 с.

21. Пат. 139615 U Україна МПК C02F 1/46 (2006.01), C02F 1/461 (2006.01), C25D 21/16 (2006.01). Спосіб електролітичної регенерації хромовмісних розчинів/ С. Б. Большаніна, В. О. Сердюк, О. М. Кириченко, В. І. Склабінський, К. О. Зайцева, В. Д. Івченко; заявник та патентовласник Сумський держ. ун-т. - № у 201907069; заявл. 25.06.2019; опубл. 10.01.2020, бюл. № 1.

## ЗМІСТ

<b>ВСТУП</b> .....	18
<b>РОЗДІЛ 1 Аналіз фізичних та хімічних процесів та методів регенерації гальванічних розчинів.</b> .....	26
1.1 Робота мембранних пристроїв. Особливості експлуатації. Основні причини забруднення розчинів електролітів та технологічних ванн обробки. Параметри впливу на процес. ....	27
1.2 Класифікація методів обробки відпрацьованих розчинів та електролітів. ....	37
1.3 Методи утилізації та регенерації відпрацьованих гальванічних розчинів, що містять шестивалентний хром. ....	44
Висновки до розділу 1.....	56
<b>РОЗДІЛ 2 Методи досліджень</b> .....	58
2.1 Методики проведення аналізів розчинів, що містять сполуки хрому. ....	58
2.2 Методики визначення фазового складу твердих осадів. ....	64
2.3 Розрахунок виходу за струмом гравіметричним методом. ....	65
2.4 Метод вольтамперометрії з лінійним розгортанням потенціалу. ....	66
2.5 Методика визначення в'язкості рідини. ....	67
2.6 Методика визначення енергетичних витрат на електровідновлення металів.....	69
Висновки до розділу 2.....	70
<b>РОЗДІЛ 3 Експериментальні дослідження роботи установок з регенерації та очищенні розчинів, що містять шестивалентний хром</b> .....	71
3.1 Схема електрохімічної установки для вилучення домішок із ванн хроматування та освітлення.....	71
3.2 Визначення вольтамперометричних особливостей мембранного електролізу.....	72
3.3.1 Особливості катодних процесів. ....	75
3.3.2 Визначення фазового складу катодних осадів. ....	76
3.4 Визначення оптимальних значень рН середовища для виділення кадмію та цинку на катоді. ....	78

3.5 Вивчення впливу концентрації забруднюючого йона в аноліті та примусового перемішування аноліту на швидкість виділення металу на катоді.....	80
3.5.1 Дослідження впливу концентрації забруднюючих йонів в аноліті на інтенсивність виділення металів на катоді.....	81
3.5.2 Вивчення впливу примусового механічного перемішування аноліту на відновлення металів на катоді. ....	86
3.5.3 Вивчення гідродинамічних закономірностей масопереносу йонів $Cd^{2+}$ та $Zn^{2+}$ в примембранній зоні мембранного електролізера. ....	95
3.5.4 Визначення виходу за струмом та визначення граничного струму. ....	99
3.5.5. Вивчення виходу за струмом при певній концентрації забруднюючого йона в аноліті та різних густинах струму на мембрані та різних гідродинамічних умовах. ....	102
3.6 Вивчення впливу температури на катодне виділення металів.....	106
3.7 Визначення енергоефективності мембранного електролізу.....	108
Висновки до розділу 3.....	111
<b>РОЗДІЛ 4 Математичне моделювання процесів масопереносу з участю заряджених частинок, катіонообмінних мембран.....</b>	<b>114</b>
4.1 Аналіз основних факторів впливу на ефективність електромембранних процесів та особливості кінетики катодного виділення кадмію та цинку.....	114
4.2 Побудова регресійних моделей проведених експериментальних досліджень та їх кореляційний аналіз, оцінка рівнянь регресій. ....	118
4.3 Створення багатофакторних регресійних моделей мембранного електровідновлення кадмію та цинку. ....	123
4.3.1 Розрахування багатофакторної регресійної моделі процесу електровідновлення кадмію в електрохімічному модулі.....	123
4.3.2 Розрахування багатофакторної регресивної моделі процесу електровідновлення цинку в електрохімічному модулі. ....	126



4.4 Створення та кореляційний аналіз математичної моделі середовища катодної камери.....	128
Висновки до розділу 4.....	130
<b>РОЗДІЛ 5 Промислове впровадження електрохімічних пристроїв мембранного типу в умовах реального виробництва.....</b>	<b>132</b>
5.1 Особливості роботи ванн пасивацій кадмієвих та цинкових гальванічних покриттів в промислових умовах, необхідність їх регенерації.....	132
5.2 Дослідження ефективності процесу відновлення йонів шестивалентного хрому в промислових технологічних ваннах.....	136
5.3 Дослідження ефективності процесів видалення йонів $Cd^{2+}$ та $Zn^{2+}$ із технологічних ванн пасивацій відповідних гальванічних покриттів.....	138
5.4 Еколого-економічна оцінка регенерації розчинів шестивалентного хрому.....	144
Висновки до розділу 5.....	151
<b>ВИСНОВКИ .....</b>	<b>152</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....</b>	<b>154</b>
<b>ДОДАТКИ.....</b>	<b>172</b>

## ВСТУП

Дисертаційна робота направлена на удосконалення процесів регенерації гальванічних технологічних розчинів за допомогою методу мембранного електролізу. Метод, що розглядається, застосовується в цей час в гальванічному виробництві для збереження та вторинного використання цінних компонентів. Зниження вартості виробництва гальванічних покриттів дозволить розширити області його застосування.

### Актуальність теми

В практичній діяльності підприємств машинобудівної галузі промисловості постійною є задачі захисту власної продукції від шкідливого впливу навколишнього середовища, зокрема від наслідків такого впливу – тобто від корозії. Як ми знаємо, внаслідок корозії втрачається щорічно в світі близько 20% виготовлених з металів та їх сплавів виробів внаслідок їх руйнування та втрачання притаманних властивостей.

Існує досить велика кількість методів боротьби з корозією. На підприємствах зокрема використовують такі захисні методи як фарбування, консервування та нанесення гальванічних покриттів. Нанесення гальванічних покриттів є досить важливою галуззю промисловості. Як правило такі покриття крім функції механічного захисту металевій деталі виконують протекторну функцію захисту – в процесі корозії спочатку кородує покриття, а потім, вже коли зруйноване покриття починає руйнуватися і основний метал деталі. До таких покриттів відносять електрохімічні цинкування та кадмування. В процесах нанесення таких покриттів та їх подальшої обробки використовуються технологічні розчини та промивні ванни, що містять цінні компоненти. Компоненти як правило є досить дорогими і шкідливими для навколишнього середовища, тому їх відновлення чи повторне використання є досить актуальним в нашій країні.

Для очищення водних розчинів від шкідливих та токсичних речовин розроблено велику кількість методів, які поділяють на реагентний, електрокоагуляційний, іонообмінний, гальванокоагуляційний, електродіалізний, ультрафільтраційний,

зворотньоосмотичний, рідинної екстракції, дозованого випарювання, біологічний, тощо.

Одним з найбільш раціональних вважається спосіб, що базується на вибіркового вилученні цінного компонента методом електродіалізу [38,39]. Метод електродіалізу застосовується для виділення або регенерації цінних компонентів із концентрованих стічних вод, відпрацьованих травильних, активуючих, пасивуючих та інших технологічних розчинів, які утворюються в результаті хімічної або електрохімічної обробці сталі та кольорових металів. В результаті видалення з даних розчинів катіонів металів чи аніонів кислот одержують розчини лугів або кислот [38] з можливістю їх вторинного використання у виробництві. При цьому в стічні води не майже потрапляють шкідливі речовини, що значно знижує їх нейтралізацію, осадження, тощо.

Для гальванічного виробництва актуальним є вилучення зі стічних вод йонів важких металів, хромат-аніонів, хлорид-аніонів та інших цінних компонентів з можливістю їх подальшого використання у виробництві [62]. В світовій практиці набули широкого використання методи очищення промивних ванн або стоків за допомогою електрохімічного розділення цінних компонентів застосовуючи при цьому іонообмінні мембрани [63].

В практичній діяльності підприємств України, що мають гальванічні виробництва, методи електрохімічного виділення, відновлення або їх концентрування раніше не використовувались, тому дослідження цих закономірностей є особливо актуальним [61]. Є також актуальною розробка робочих електрохімічних приладів, що могли б своєю роботою зменшувати навантаження на очисні споруди, вилучати цінні компоненти з промивних вод, регенерувати склад технологічних ванн в умовах реального виробництва [63].

У зв'язку з цим, розробка електрохімічних приладів і розробка технології їх використання на основі експериментального і теоретичного вивчення механізму їх роботи, гідродинаміки, масопереносу є актуальною і значущою проблемою.

Зниження вартості гальванічного виробництва за рахунок повернення в виробничий цикл цінних компонентів та за рахунок зменшення затрат на їх знешкодження та нейтралізацію дозволить розширити можливості застосування електрохімічних приладів, а також вирішити проблеми пов'язані із забрудненням природного середовища.

До цього моменту досліджено використання електрохімічних діалізних установок при опрісненні морської води, промислового добування з неї хлору та натрій гідроксиду [38], електрохімічна обробка ґрунту для знезараження від іонів  $Pb^{2+}$  та  $Cd^{2+}$  з використанням іонообмінних мембран [27], відновлення цинку із ванн травлення [21,22], відновлення нікелю з індустриальних стічних вод [11,78], видалення іонів важких металів зі стічних вод оливкових млинів [10], добування літію з солоних озер [70], концентрування мурашиної кислоти [73], очищення стічних вод від аміачної селітри [42], а також екстракції хромової кислоти та видалення важких металів із ванн електрохімічного хромування [24, 25, 28, 61, 65, 90, 117].

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами**

Дисертаційна робота виконана на кафедрі «Хімічної інженерії» СумДУ та гальванічній дільниці заготівельного цеху №3 ПАТ «Сумський завод насосного та енергетичного машинобудування «Насосенергомаш».

Дисертаційна робота виконана відповідно до плану науково-дослідних робіт Сумського державного університету за темою «Зниження техногенного навантаження на навколишнє середовище підприємств хімічної, машинобудівної промисловості та теплоенергетики» (номер держреєстрації 0116U006606) згідно з науково-технічною програмою Міністерства освіти і науки України, в яких автор брав участь як виконавець.

### **Мета і задачі дослідження**

Мета дисертаційної роботи полягає у обґрунтуванні процесів регенерації гальванічних розчинів електрохімічними мембранними пристроями, які призначені

для вловлювання компонентів та пов'язаних з ними процесу якісного відновлення вмісту технологічних гальванічних ванн.

Для досягнення поставленої мети сформульовано такі задачі:

- розробити модель мембранного електрохімічного пристрою, що дозволить проводити вивчення та аналіз фізичних процесів та ефективно регенерувати гальванічні розчини;
- вивчити вплив примусового механічного перемішування на примембранну зону анолізу електромембранного пристрою для вдосконалення процесу регенерації технологічних розчинів;
- розробити математичну модель мембранного електролізу, яка дозволяє розрахувати параметри роботи модуля для досягнення стабільної концентрації реагентів;
- вивчити процеси регенерації гальванічних розчинів та встановити кінетичні та масообмінні особливості процесу;
- розробити технологію регенерації гальванічних розчинів, що містять сполуки шестивалентного хрому.

**Об'єкт дослідження.** Технологічні процеси гальванічної обробки деталей за допомогою розчинів, які містять сполуки хрому шестивалентного.

**Предмет дослідження.** Процеси регенерації гальванічних розчинів, які містять сполуки хрому шестивалентного, мембранними електрохімічними пристроями за допомогою постійного електричного струму.

**Методи дослідження.** У процесі виконання дисертаційної роботи застосовано наступні методи:

експериментальні:

фізико-хімічні методи аналізів розчинів, методи дослідження рентгеноструктурного аналізу осаду: метод рентгенівського мікроаналізу та рентгенофазового аналізу, оптичні методи аналізу;

теоретичні:

статистичні методи аналізу, методи математичного моделювання.

Аналіз вмісту іонів металів у розчинах проводили методами фотоколориметрії та титрометричним методом. Для характеристики осадів, що утворювалися внаслідок роботи електрохімічних пристроїв застосовували методи рентгенівської дифрактометрії та растрової електронної мікроскопії з функцією рентгенівського мікроаналізу. Для характеристики електродних процесів застосовували вольтамперну характеристику мембранного електролізу. Обробку експериментальних даних та ідентифікацію виконаних експериментів існуючим теоретичним моделям здійснювали за допомогою комп'ютерної техніки, використовуючи пакети програм: Microsoft Excel, онлайн-калькулятор WolframAlpha з ресурсу [www.wolframalpha.com](http://www.wolframalpha.com) та Statgraphics Centurion 18-64X, що разом зі згаданими методами аналізу дало змогу коректно обґрунтувати основні теоретичні положення та висновки.

**Наукова новизна одержаних результатів** полягає у тому, що на підставі теоретичних та практичних досліджень отримано та сформульовано такі результати:

**вперше:**

- встановлено масообмінні та гідродинамічні особливості процесу регенерації гальванічних розчинів;
- створено методику розрахунку параметрів електрохімічних модулів, що дозволяє досягти стабільної концентрації реагентів для заданих технологічних вимог;

**удосконалено:**

- фізичну модель мембранного електрохімічного пристрою для регенерації гальванічних розчинів;
- математичну модель кінетики електромембранного катодного виділення кадмію та цинку;

**набули подальшого розвитку:**

- науково-теоретичні основи регенерації гальванічних розчинів, що містять сполуки шестивалентного хрому.

**Практичне значення одержаних результатів.** Створені нові електрохімічні пристрої, що постійно чи періодично працюють в гальванічному виробництві. Визначено ефективні конструктивні співвідношення та ефективні параметри роботи даних електрохімічних пристроїв. Використання двокамерних електрохімічних пристроїв забезпечило ефективне протікання процесів освітлення та пасивації, що дало змогу очищувати ванни освітлення та пасивації від йонів важких металів, які є забруднювачами цих ванн та відновлювати хромати. Дані електрохімічні пристрої, крім очищення даних технологічних ванн від забруднюючих йонів  $Cd^{2+}$  та  $Zn^{2+}$  також відбуваються процеси відновлення хроматів на свинцевому аноді в процесі електролізу, впроваджено на гальванічній ділянці цеху №3 АТ «Сумський завод «Насосенергомаш» у вигляді технологічних процесів електрохімічної регенерації складу ванн пасивації та освітлення ліній електрохімічного кадмування та ванни пасивації лінії електрохімічного цинкування (Додатки Д,Е,Ж).

**Особистий внесок здобувача.** Усі наукові результати що становлять суть дисертації та виносяться на її захист отримано здобувачем особисто. Дисертант особисто займався пошуком, аналізом та узагальненням літературних джерел. Дисертант особисто займався проведенням експериментів та впровадженням в виробництво даних електрохімічних пристроїв. Внесок автора у роботах, опублікованих у співавторстві, наведений у списку робіт за темою дисертації.

**Апробація результатів дисертації.** Основні наукові положення та результати роботи доповідалися на:

- на III Українсько-Польській конференції «Membrane and sorption processes and technologies», м. Київ, Національний університет Києво-Могилянська Академія, 12-14 грудня 2017 р.;
- на V Всеукраїнській міжвузівській науково-технічній конференції «Сучасні технології у промисловому виробництві(СТПВ-2018)», м. Суми, СумДУ, 17-20 квітня 2018 р.;

- на 5 Міжнародному конгресі «Сталий розвиток:Захист навколишнього середовища. Енергоощадливість. Збалансоване природокористування». м. Львів 26-29 вересня 2018 р.;
- на X Міжнародній науково-практичній інтернет-конференції: «Теоретичні та прикладні аспекти розвитку науки»: м. Дніпро, 26 жовтня 2018 р.;
- на VI Всеукраїнській міжвузівській науково-технічній конференції «Сучасні технології у промисловому виробництві(СТПВ-2019)», м. Суми, СумДУ, 16-19 квітня 2019 р.;
- на III Міжнародній науково-технічній конференції «Водопостачання і водовідведення проектування, будівництво, експлуатація, моніторинг». Національний Університет «Львівська Політехніка»,м. Львів, Україна, 23-25 жовтня 2019 р.;
- на IV Міжнародній науково-практичній конференції «Priority directions of science development» Львів, Україна, 3-4 лютого 2020 р.;
- на IV Міжнародній науково-практичній конференції «Science, society, education: Topical issues and development prospects». Харків, Україна, 16-17 березня 2020 р.;
- на VII Всеукраїнській науково-технічній конференції «Сучасні технології у промисловому виробництві (СТПВ-2020)» СумДУ, Суми, Україна, 21-24 квітня 2020 р.;
- на 6-му Міжнародному молодіжному конгресі «Сталий розвиток: захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування», Національний Університет «Львівська Політехніка», Львів, Україна, 09-10 лютого 2021 р.;
- на VIII Всеукраїнській науково-технічній конференції «Сучасні технології у промисловому виробництві (СТПВ-2021)» СумДУ, Суми, Україна, 20-23 квітня 2021 р.



**Публікації.** За результатами дисертаційної роботи опубліковано 21 наукові праці: 2 монографії, 4 статті, з них 2 у спеціалізованих виданнях, що входять до переліку ВАК України, 2 – у виданнях, що індексуються науково-метричними базами даних Scopus та Web of Science, 13 тез доповідей, отримано 2 патенти на корисну модель України.

**Структура й обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається із анотації, вступу, 5 розділів, висновків, списку літератури, 7 додатків. Загальний обсяг роботи становить 192 сторінки, з яких 153 сторінки основного тексту. Дисертаційна робота містить 17 рисунків, 29 таблиць за текстом, список використаних джерел містить 153 найменування на 18 сторінках. Додатки розміщені на 21 сторінці.

## РОЗДІЛ 1

# АНАЛІЗ РОБІТ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ МЕТОДІВ В ПРОЦЕСАХ РЕГЕНЕРАЦІЇ ТЕХНОЛОГІЧНИХ РОЗЧИНІВ В ГАЛЬВАНІЧНОМУ ВИРОБНИЦТВІ ТА ПРИ ОЧИЩЕННІ СТІЧНИХ ВОД ГАЛЬВАНІЧНИХ ВИРОБНИЦТВ. МЕТА ТА ЗАДАЧІ ДОСЛІДЖЕНЬ

Основні проблеми, що завжди постають перед виробниками машинобудівничої галузі виробництва, є зниження виробничих витрат та зниження промислового впливу на навколишнє середовище. Зокрема гальванічне виробництво є досить дорогим та небезпечним для екологічної системи внаслідок застосування сполук важких металів. Тому задачею дослідження є вивчення закономірностей масопереносу йонів металів через катіонообмінну мембрану в процесі мембранного електролізу та створення й застосування мембранних електрохімічних пристроїв в гальванічному виробництві.

В результаті роботи технологічних гальванічних ванн та ванн промивання деталей відбувається поступова втрата їх функцій. В технологічних ваннах поступово знижується концентрація діючих речовин. Зменшення концентрації цих речовин відбувається за рахунок виносу їх з деталями, що проходять обробку, після нанесення покриття та за рахунок хімічної взаємодії з покриттям.

В ваннах промивання навпаки – відбувається зростання концентрації діючих речовин та продуктів їх взаємодії з покриттям. Тому технологічні розчини потребують періодичного відновлення необхідної концентрації діючих речовин та зниження забруднення продуктами реакцій. Вміст ванни промивання поступово стає подібним за складом до попередньої технологічної ванни за рахунок росту концентрації речовин, що заносяться з деталями, і тому частину його додають в технологічну ванну, а іншу частину розбавляють водою. В багатьох випадках коли розбавлення не дає потрібного ефекту – їх вміст зливають з подальшою нейтралізацією та викиданням в навколишнє середовище.

При такому підході, який склався традиційно в процесі розвитку гальванічного виробництва, значна кількість цінних речовин безповоротно втрачається. На нейтралізацію цих речовин потрібно постійно витрачати нейтралізуючі речовини, розбавляючи їх водою при скиданні в оточуюче середовище. Тому такий підхід є досить дорогим і значно впливає на формування собівартості продукції та забруднення навколишнього середовища.

### **1.1 Робота мембранних пристроїв. Особливості експлуатації. Основні причини забруднення розчинів електролітів та технологічних ванн обробки. Параметри впливу на процес**

Робота мембранних електрохімічних пристроїв базується на використанні явищ електролізу та вибіркового проникненні йонів через йонообмінні мембрани. Використовуючи різні типи іонообмінних мембран можна із технологічного середовища чи промивних вод виділити певні види йонів.

На сьогоднішній день традиційно розрізняють такі основні типи йонообмінних мембран: катіонообмінні, аніонообмінні, біполярні, змішані або мозаїчні [115]. Катіонообмінні мембрани забезпечують переносення за допомогою електричного струму катіонів, аніонообмінні мембрани - відповідно аніонів. Біполярні мембрани [8,40,48,71,98] складаються з двох шарів: катіонообмінного та аніонообмінного і не можуть пропускати катіони та аніони, а пропускають йони гідроксонію та гідроксид-аніони утворюючи при цьому розчини кислот та лугів по різні сторони мембрани [115]. Мозаїчні мембрани мають в своєму складі як катіонообмінні ділянки, так і аніонообмінні ділянки. Ці ділянки в мембрані розміщуються мозаїчно, тому такі мембрани і називають мозаїчними. Завдяки такій будові потоки катіонів та аніонів можуть протікати через відповідні ділянки мембрани одночасно під дією постійного електричного струму, без порушення макроскопічної електронейтральності.

Електродіаліз застосовують для виділення солей з розчинів в концентрованому виді. Електродіаліз проводять у спеціальних пристроях – електродіалізерах, які складаються з катоду, аноду та розміщених між ними катіонообмінних та аніонообмінних мембран по чергово [3,104]. Між мембранами, катодом і анодом пропускають розчин електроліту та електричний струм [79]. Використовуючи електродіаліз опріснюють морську воду добуваючи при цьому хлор та натрій гідроксид у промисловому масштабі [108,112,116].

Пропускаючи через електродіалізер стічні води виділяють важкі метали та відновлюють кислоти з їх солей. Так, було досліджено, що при електродіалізі стічних вод, що містять  $Pb(NO_3)_2$  видаляють токсичні йони  $Pb^{2+}$  та відновлюють нітратну кислоту. Найвпливовіші фактори в процесі даного електродіалізу були (у порядку): концентрація, напруга, швидкість потоку та температура (рівнозначні). Завдяки електродіалізу концентрацію іонів  $Pb^{2+}$  було зменшено із 600 мг/л в розбавленому розчині до 15-17 мг/л [2].

Електродіаліз застосовується для обробки вод промивних ванн нікелевого гальванічного покриття, при цьому утворюється розбавлений та концентрований розчини. Розбавлений розчин має достатню якість для повторного використання як промивної води в гальванічному використанні. Концентрований розчин може подаватися в ванну нікелювання щоб відновити втрачені обсяги електроліту при випаровуванні та винесенні його з деталями [11]. Електрохімічна редукція йонів нікелю проводилася в розбавлених промислових стічних водах гальванічного заводу на об'ємний електрод у газодифузійному електроді, а також на обертовому дисковому електроді. Встановлено, що в залежності від складу розчину та умов електролізу можуть бути депоновані: металевий нікель, оксид нікелю та гідроксид нікелю, а також оксигідроксид нікелю. Утворення дендритів на поверхні мембрани Nafion® становить велику проблему. Це означає, що форма камер також повинна бути змінена, щоб забезпечити часте або безперервне виділення осаду в будь-якому виді. Крім того, осадження що ростуть на катоді повинні видалятися механічно [78]. Як показали дані

дослідження використання об'ємного катоду не має переваг для осадження промислового нікелю. Після осадження на об'ємному катоді металічного нікелю він починає поводитися як плоский катод. Більш привабливим вважається метод електродіалізу, який було розглянуто вище. У цьому методі може бути отриманий концентрований розчин нікелю та перенесений до ванни нікелювання.

Зменшення концентрації нітратів в солоній воді з установок опріснення проводили в електрохімічній двокамерній комірці розділеній за допомогою катіонообмінної мембрани, катод виготовляли з міді, анод з титан диоксиду та рутеній оксиду (70%TiO<sub>2</sub>/30%RuO<sub>2</sub>). Мембранний електроліз застосовували для денітрифікації солоної води і він показав багатообіцяючі результати [56]. Продуктами процесу виявилися нітрит, амоній і, ймовірно газоподібний азот. Найбільша величина була досягнута при напрузі 9В та початковій концентрації іонів NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 523мг/л. Відповідно до цих умов, 64% від 523мг/л іонів NO<sub>3</sub><sup>-</sup> були перетворені в нітрити та газоподібні сполуки, з утворенням всього 7,8мг/л амонію [18].

Пряму електроредукцію нітратів проводили використовуючи різні катоди: графіт, сплав купрум-нікол Cu90Ni10, титан Ti та конфігурації однокамерних та двокамерних комірок, а також факторів впливу – йонів Cl<sup>-</sup> та SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. В результаті роботи з'ясовано, що найкращу редукцію нітратів (70%) і корозійну стійкість демонструє графітовий катод. Видалення нітратів з двокамерних комірок було набагато вище ніж з однокамерних в присутності графітового катоду. Найвища ефективність скорочення нітратів відбувалася при значенні потенціалу 1,8В. Наявність в розчині хлорид-аніонів є ефективним у видаленні нітрат-аніонів у двокамерних комірках тому, що внаслідок утворення вільного хлору може утворюватися побічний продукт редукції нітрату - катіони амонію NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, які потім окислюються до газоподібного азоту. Сульфат-аніони виявилися негативним впливом на зменшення нітратів через їх конкуренцію для активних ділянок адсорбції з нітратами на поверхні катоду. Хоча висока ефективність видалення нітратів була отримана в двокамерних комірках з графітовим катодом, утворення побічних

продуктів йонів амонію та нітрит-аніонів залишаються критичною проблемою для обмеження цього електрохімічного процесу [32]. Створено процес для очищення стічних вод від аміачної селітри [42]. Він поєднує мембранний електроліз та електродіаліз. Мембранний електроліз регенерує нітратну кислоту та амоніак, тоді як електродіаліз призводить до вичерпування виснажених витоків з сольового контуру та перероблення концентрованого потоку. Ефективність мембранного електролізу зменшується зі збільшенням концентрації нітратної кислоти в аноліті і не залежить від йонів амонію. Максимальна концентрація виділеної нітратної кислоти може досягати 8 моль/л із задовільним виходом за струмом. Випарювання амоніаку проводиться на місці, щоб уникнути втрати ефективності через його зворотню дифузію. Ефективність видалення амоніаку вище ніж у виробництві нітратної кислоти і становить 70-85%.

Утворення соляної кислоти та гідроксиду натрію з розчину натрій хлориду здійснюється мембранним електролізом, де анод був заміщений мембранно-електронним анодом. Для запобігання отруєння платини йонами хлору дифузійний водневий електрод знаходився щільно біля мембрани Nafion® 117 [38]. Використання цього електроду для отримання йонів  $H^+$  може бути порівняно з використанням металевого електроду, де йони  $H^+$  утворюються шляхом окислення води. Поточна ефективність окислення водню на мембранно-електронному аноді становить 100%. Виробництво кислоти обмежене лише шляхом витоку йонів  $H^+$  через аніонообмінну мембрану [66]. Небажаний потік йонів гідроксонію через дану мембрану був виявлений пропорційним концентрації кислоти в аноліті.

Відновлення хлору з розбавленого розчину хлоридної кислоти яка утворюється як побічний продукт в процесах, що потребують використання хлору, проводять у анодній камері [9]. Нова хлорстійка аніонообмінна мембрана забезпечує інноваційні можливості для відновлення хлору з соляної кислоти: мембранна вибірковість покращилась до 97%, але недоліком процесу є високий водний транспорт через мембрану. Даного недоліку можна уникнути використовуючи концентрований розчин

кальцій хлориду як аноліт і католіт, і як середовище для поглинання розбавленого потоку хлороводню як газу, при цьому ефективність процесу досягає 98%.

Регенерацію кислотного розчину для травлення міді на основі хлоридної кислоти, купрум(II) хлориду та амоній хлориду проводять шляхом мембранного електролізу [102]. Відокремлення катодних і анодних просторів катіонообмінною мембраною дає можливість запобігати окисленню іонів  $\text{Cu}^+$  до  $\text{Cu}^{2+}$  на аноді. Використання низької густини струму на катоді та аноді запобігає або помітно зменшує виділення водню на катоді та хлору на аноді, а також зменшуються витрати електроенергії на кілограм відновленого купрум(II) оксиду. Використання в відокремленому анодному просторі 1N розчину сульфатної кислоти  $\text{H}_2\text{SO}_4$  запобігає виділенню хлору на аноді та подальшому використанні хлорид-аніонів для окислення іонів  $\text{Cu}^+$ . Для зниження втрати іонів міді з травильного цеху до стічних вод доцільно ввести порядок промивання у ванні вловлювання з низькою концентрацією іонів міді, що підтримується в ванні за рахунок мембранного електролізу.

Електролітичне відновлення цинку зі шлаку гарячого цинкування було проведено в аніонообмінному електролітичному реакторі. Експерименти проводилися в аміачній системі амоній хлориду [87]. Результати показали, що густина струму, концентрація амоній хлориду та перемішування мали значний вплив на ефективність катодного струму та швидкість анодного розчинення, в той час як концентрація йонів цинку, температура та рН мали менший вплив. Оптимізовані умови виявилися наступними: густина струму  $500\text{A}/\text{m}^2$ , концентрація цинку не менше  $30\text{г}/\text{л}$ , концентрація амоній хлориду від  $60\text{г}/\text{л}$ ,  $\text{pH}=8$ , температура кімнатна, швидкість перемішування  $300$  і  $400$  об./хв.. для анодної та катодної камер відповідно.

В роботі [21] аналізується ефект впливу рН на електровідновлення цинку із відпрацьованих травильних ванн з метою зниження енергетичної вартості процесу. Зміна вихідних значень рН на синтетичних розчинах свідчить про збільшення швидкості осадження цинку якщо початковий рН підвищений. В процесі експерименту відбувалося зниження концентрації цинку, з іншого боку коли рН

регулюється, отримані результати набагато кращі, так як попереджається розбавлення розчину цинку і швидкість утворення водню зменшується. Поточну ефективність та питому енергоспоживання було поліпшено, оскільки з підвищенням рН знижується реакція утворення водню. Але поряд з осадженням цинку спостерігалось і осадження заліза в експериментах під контролем рН, через підвищення останнього, і як наслідок, цинк спільно осаджувався разом із залізом, яке призводило до заважання повного осадження цинку. При підвищених значеннях рН вміст цинку і заліза знижується, але специфічне енергоспоживання показало набагато нижчі значення, практично 50%, для реактора з контролюванням рН. Отже, встановлення значення рН близько 3 призводить до відновлення високих значень цинку разом з низькими енергетичними витратами та спільним осадженням заліза.

Ефективність катіонообмінної мембрани, що використовується для відновлення цинку з відпрацьованої ванни травлення з великим вмістом цинк хлориду та ферум(II) хлориду у водній хлоридній кислоті було вивчено в роботі [22]. Вивчався ефект наявності або відсутності вихідного цинку в катодній камері. Відсутність іонів цинку в катодній камері сприяє осадженню заліза на катоді, тому цей факт свідчить про необхідність заповнення катодної камери синтетичним розчином, що містить іони цинку. Наявність іонів цинку в катодній камері на початку електролізу не лише пригнічує співосадження заліза, а також сприяє домінуванні реакції осадженню цинку, також реакція виділення водню стає вторинною, тим самим покращуються загальні результати процесу. Слід зазначити, що осадження заліза спостерігалось при застосуванні струмів вище 1250мА, для нижчих значень струму плівка заліза підтримувалась протягом всього електролізу. Найкращі результати електролізу спостерігалися при концентрації іонів цинку в катодній камері від 0,1М до 0,05М, оскільки це дозволило досягти рівноваги між цинком, що переноситься через мембрану і осаджується на катоді і також уникнути осадженню заліза.

В роботі [124] створено математичну модель для знаходження констант швидкостей реакцій першого порядку. Постільки реакції катодного виділення металів



є реакціями першого порядку [60,136], то початкову кількість йонів  $Me^{n+}$  (моль) в аноліті позначено –  $a$ , кількість молей металу, що виділилась на катоді –  $x$ , за час  $t$  (год), при цьому швидкість реакції  $dx/dt$ , а діюча маса на цей момент є  $a-x$ , звідси:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x) ; \quad (1.1)$$

де  $k$  – коефіцієнт пропорційності, а точніше – константа швидкості реакції (1/год)

За допомогою послідовних математичних дій для отримання рішення формулу 1.1 виражено в наступному виді:

$$\frac{dx}{a-x} = kdt; \quad (1.2)$$

інтегруючи дане співвідношення одержали:

$$\ln \frac{a}{a-x} = kt; \quad (1.3)$$

Для визначення констант інтегрування використовують початкові умови  $t=0$ ,  $x=0$ , звідки визначається константа швидкості реакції:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} ; \quad (1.4)$$

Отже, рівняння 1.4 є математичною моделлю константи швидкості катодного виділення металів.

Механізм транспортування сірчаної кислоти через аніонообмінну мембрану досліджується на основі протонного транспортного числа, називається витокм протонів [72]. Порівняння значень витоків протонів між розчинами  $HCl$  та  $H_2SO_4$  показує, що витік протонів завжди більший для  $H_2SO_4$ , ніж для  $HCl$ . Враховуючи відносно близькі значення вмісту води для мембрани при контакті з цими двома кислотами, різниця транспортних чисел пояснюється різними механізмами транспортування для хлор-аніонів та сульфат-аніонів. Специфічним механізмом протонного транспорту [1,85] є транспорт, який враховує природу сульфатного іону, що веде себе як акцептор протона та опосередковує виток протонів.

Експерименти з використанням аніонообмінної мембрани Neosepta ANA® (Токуяма Сорг.) проводились для електролізу розчинів натрій сульфату та натрій ортофосфату [55], відсутність ефективного потоку іонів  $H^+$ , тобто 100%

пермселективності, спостерігається при концентраціях приблизно 7-8 мас.% кислоти. Це пояснюється взаємодією багатозарядних аніонів з фіксованими іонами мембрани, що стримують потік іонів  $H^+$  з аноліту. З іншого боку, вони можуть поєднуватися з іонами гідроксонію, переносячи їх в потрібний напрямок – аноліт. При роботі аніонообмінної мембрани Neosepta АНА®, існує цілий діапазон де пермселективність дорівнює 100% постійно, до певних концентрацій з багатоосновної кислоти на анодній стороні, але цей ефект взагалі не з'являється, коли використовуються одноосновна кислота. Але в даний час дефіцит продуктивності катіонообмінних та аніонообмінних мембран для процесів розщеплення натрій сульфату є серйозною перешкодою їх рентабельному промислового використанню: якщо поточна ефективність повинна бути як мінімум 80%, концентрація продукту обмежена до максимальної 10мас.% сульфатної кислоти і до 20мас.% розчину натрій гідроксиду.

Вивчення видобутку літію з розчину соляного озера за допомогою мембранного електролізу проводилося за різних параметрів. В результаті експериментів змінювались в ході мембранного електролізу такі параметри, як вихідна концентрація літієвого аноліту, відстань між катодом та анодом, температура електролізу, поверхнева густина активного субстрату та час електролізу [70]. Оптимальні робочі параметри для мембранного електролізу були встановлені наступні: початкова концентрація літію в аноліті 200мг /л, відстань між анодом і катодом 2см, температура електролізу 25°С, поверхнева густина активного субстрату 18мг/см<sup>2</sup>, час електролізу 900хв. За таких умов електрод демонструє обмін іонів літію кількістю 38,9мг/г і значення рН аноліту менше 8, що є корисним для стійкості графітових електродів в електроліті під час електролізу.

Вивчено процес електродіалізу купрум(II) хлориду в електролізері, який складається з катоду, аноду та розміщених між ними по чергово катіонообмінних та аніонообмінних мембран [79]. Між мембранами, катодом і анодом пропускають стічні води, що містять  $CuCl_2$ , при збільшенні густини струму необхідний час для ефективності видалення купрум(II) хлориду зменшується. Так ефективність

видалення 96,8% була досягнута після 175хв. при використанні енергії 11,6кВт.г/м<sup>3</sup> при напрузі 20В тоді, як ефективність видалення складала 98% через 75хв. з використанням питомих витрат енергії 15,83кВт.г/м<sup>3</sup> при напрузі 40В. При використанні енергії 36,9кВт.г/м<sup>3</sup> при напрузі 40В за 175хв. було досягнуто 100% видалення іонів Cu<sup>2+</sup>. Також при цьому рН відпрацьованої води складав 6,5-7,5, тоді як рН стічних вод становив 9. Процес електродіалізу усуває таким чином необхідність регулювання рН перед вивантаженням знесоленого розчину в стічні води. Вартість експлуатації цього методу може бути зменшена за рахунок виділення міді або ж концентруванні її іонів в катодній камері.

Забруднені, завдяки діяльності людини, важкими металами ґрунти, отримують все більшу увагу, бо виникає розуміння їх токсикологічних властивостей в екосистемах та для здоров'я людини. У 1980 році було виявлено, що важкі метали можна видалити із забрудненого місця завдяки електрокінетичному руху іонів. У технічному університеті Данії було розроблено метод електрокінетичного відновлення. Поєднання методу електрокінетичного відновлення з електродіалізом дістало назву процесу електродіалітичного відновлення ґрунту [46]. Завдяки використанню цього методу було відновлено забруднені ґрунти сполуками Купруму зі вмістом останніх 1400мг/кг сухого ґрунту до середнього значення 200мг/кг сухого ґрунту, яке є нижчим за критичне. Хром видаляють у меншій мірі ніж Купрум, але було встановлено, що вміст його нижчий у відновленому ґрунті за критичне значення і становить 100мг/кг сухого ґрунту. Електродіалітична дезактивація ртуті проводилася при її початковій концентрації 685мг/кг сухого ґрунту. Після експерименту середній вміст ртуті становив 520мг/кг сухого ґрунту – зменшення на 165мг/кг сухого ґрунту, що відповідає дезактивації 23%. Швидкість видалення може бути збільшена шляхом оптимізації процесу до певного типу ґрунту та забруднень.

Електрохімічною обробкою, що включає електроліз, адсорбцію, десорбцію, осадження, електроосмотичний потік та іонний транспорт, - видаляють кадмій та свинець із забруднених ґрунтів [27]. Значення рН ґрунту істотно впливає на видалення

іонів важких металів. Адсорбція/десорбція та осадження сильно впливають на рН ґрунтів, і тому рН зразка ґрунту необхідно ретельно регулювати. Відповідний діапазон значення рН 2-4, і рН не повинно перевищувати 6. Для удосконалення способів стабілізації рН були використані методи буферизації ґрунту, застосування катіонообмінної мембрани в катодній камері. Такі методи виявилися ефективними у видаленні кадмію та свинцю. Ефективність видалення іонів  $Cd^{2+}$  може досягати 99%, а показник видалення іонів  $Pb^{2+}$  може досягати 85%.

Електрокінетична технологія відновлення забруднених ґрунтів важкими металами була підсилена використанням іонообмінних мембран. Запропоновано та використано різноманітні методи вдосконалення процесу відновлення [59]. Результати експериментів вказують на те, що конфігурація циліндричного катоду може бути реалізована в практичних умовах для поліпшення оброблювальної здатності катодної камери, яка містить високий рівень забруднюючих речовин після обробки. Одним з основних недоліків процесу є осадження гідроксидів поблизу катодного простору. У спробі подолати цей ефект застосовано електродіалітичну обробку ґрунту. При обробці каолініту, штучно забрудненого іонами  $Cd^{2+}$  та  $Pb^{2+}$  було виявлено високу її ефективність.

Стічні води оливкових млинів характеризуються темно-коричневим кольором та високим вмістом фенолів. Одним з найефективніших методів їх очищення є мембранний електроліз [31]. При електрохімічному окисленні стічних вод оливкових млинів в двохкамерному пристрої, розділеному катіонообмінною мембраною, з використанням реактиву Грін'єра та електродів з платинованого титану кольоровість зменшилась на 90% при високих значеннях струму, незалежно від фактору розбавлення [10]. Видалення фенолів відбувається також при високому струмі завдяки більш високій швидкості виробництва радикалів окислювача і досягає близько 85%, але залежить від розбавлення. Цей процес можна легко контролювати за допомогою циклічної вольтамперометрії на бромованому алмазному електроді. В результаті даної

обробки стічних вод спостерігалось значне зниження хімічного попиту на кисень та знижене виділення вуглекислого газу.

Вивчався вплив сполук хрому на властивості іонообмінних мембран. Були досліджені транспортні властивості мембран МК-40, МФ-4СК, МА-40, МА-41 в розчинах натрій хлориду, хром(III) хлориду та хром(VI) оксиду. Встановлено, що мембрани МА-40 та МА-41 зберігають свої властивості в розчинах хром(III) хлориду, що робить можливим їх використання при очищенні та регенерації даних розчинів [62]. В хроматних розчинах мембрани МА-40 та МА-41 частково або ж повністю поступово деструктують. Також встановлено окислювальну дію хромат-іонів як на вуглеводневу матрицю мембрани МК-40, так і на хімічно стійку перфлуоркарбонову матрицю мембрани МФ-4СК. Не зважаючи, що електротранспортні властивості мембран МК-40 і МФ-4СК в розчинах хроматів є досить високими, тому є можливим їх використання для очищення відпрацьованих електролітів хромування від домішок іонів  $Fe^{3+}$  та  $Cr^{3+}$  методом мембранного електролізу [63].

## 1.2 Класифікація методів обробки відпрацьованих розчинів та електролітів

Однією з найбільших загроз для навколишнього середовища є хромати та дихромати – сполуки, що містять хром шестивалентний [24,25,54]. Ці сполуки є досить дорогими та мають досить високу токсичність та дорогу нейтралізацію перед скиданням в навколишнє середовище. Тому актуальними є дослідження, що вивчають закономірності раціонального використання даних сполук, їх регенерації та повернення їх у виробничий процес. Зокрема важливе місце займають дослідження пов'язані з електродіалізом, мембранною фільтрацією, мембранним електролізом та електрохімічною регенерацією [51,52,90,117,139].

Створено волокнистий теплообмінник з відносно простою технологічною схемою, який містить етиленамінові групи зшиті диметилолетиленкарбамідом в макроланцюги. Іонообмінник має тривимірну структуру, стійку до дії кислот, лугів,

розчинників та окислювачів. Кількість сорбованого шестивалентного хрому склала 200мг на 1г іонообмінника, очищені води можна використовувати для промивки деталей повторно [17]. Досліджувались результати переносу дихромату через іонообмінні мембрани MA-41 та VMA-41(експериментально створену) від густини струму. Результати експерименту показали, що кількість іонів які переносяться із дистиляційної камери в концентраційну камеру діалізеру однакові за однакових умов для цих мембран. Однак створена мембрана VMA-41 є значно стійкішою до дій окислювачів і також може використовуватись для концентрування регенерату з іонообмінних колонн.

Регенерація хрому(VI) та відновлення міді з розчинів хромового травлення електродіалізом поліпшується шляхом додавання концентраційної камери в катодову камеру. Використовуються концентраційні носії іонообмінних смол або тканини з активованого вуглецю. Максимальний відсоток відновлення хрому та відновлення міді було досягнуто в цьому дослідженні близько 80% та 90% відповідно, завдяки конкуренції між процесами окислення хрому(III) та електроосадженням міді [25]. Результати роботи показують, що комбінація електродіалізу з концентраційною технологією збільшує швидкість регенерації хрому. Оптимальна регенерація хрому відбувається при рН 2,5-4,5, що в середньому становить 92% відновлення хрому та 90% відновлення міді завдяки даній технології. Споживання енергії для окислення  $\text{Cr}^{3+}$  до  $\text{Cr}^{6+}$  також є низьким порівняно зі стандартним електродіалізом системи.

В лабораторній шкалі пакетного електролізу для регенерації забруднених хромових ванн розроблено математичну модель для прогнозування змін концентрації забруднювачів з часом та оцінки забруднювача пов'язані з міграцією, дифузією та конвекцією. Математичну модель було використано для оцінки параметрів процесу та фізичних властивостей мембранни Nafion-117 з використанням експериментальних результатів. Найбільшу рухливість виявлено в іонів  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  та  $\text{Ni}^{2+}$  і відповідно дорівнюють  $5,4 \times 10^{-10} \text{cm}^2/\text{V}$ ,  $1,7 \times 10^{-10} \text{cm}^2/\text{V}$  та  $5,2 \times 10^{-10} \text{cm}^2/\text{V}$  [4]. Використання моделювання як діагностики катіонного транспорту через мембрану Nafion-117

показує, що транспорт іонів не схожий на дифузію, і є обернено пропорційний іонному радіусу, тому іони з меншим радіусом можуть бути схильними до більшої взаємодії з сульфонатними групами в межах цієї мембрани. Також було встановлено, що залізо (катіон найменшого діаметру) мав найбільший фактор звивистості.

Метод рідкофазної мікроекстракції з використанням порожнинно-волоконистої мембрани з електроізоляцією досліджували для виділення та попереднього концентрування Cr(VI) оксоаніонів у зразках води. Cr(VI) оксоаніони були екстраговані через рідкофазну мембрану завдяки процесу обміну аніонів. Цей процес був підсилений застосуванням електричного поля. Метод давав відносно високі коефіцієнти збагачення, але має обмеження завдяки виникненню електролізу на електродах. Використання іонного носія Aliquat 336 (солі четвертинного амонію), можливо сприяли перенесенню іонів через рідкофазну мембрану, і отже іонний вміст у зразку може збільшити ймовірність появи електролізу. Тим не менш цей метод може застосовуватися для видобутку та попередньої концентрації Cr(VI) оксоаніонів у зразках низького вмісту таких як питна вода [24]. Використовуючи цей метод, було встановлено, що тип рідкофазної мембрани відіграє важливу роль з точки зору опору, який можливо контролювати, і відповідно контролювати виникнення електролізу.

Порівняння методів біосорбції та коагуляції розчиненим повітрям за допомогою флотації, було вивчено для подальшого використання, як недорогих ефективних засобів усунення іонів шестивалентного хрому з стічних вод. Для експерименту було використано синтетичні стічні води, що містили 1000 мг/л іонів шестивалентного хрому [37]. Біосорбцією, з використанням сушеного *S. bevanom* як біомаси було досягнуто 65% видалення іонів шестивалентного хрому за оптимальних умов: вихідний рН 3, час контакту 120 хв та кількість адсорбенту 7 г у розчині об'ємом 500 мл. У системі коагуляції розчиненим повітрям методом флотації максимальне видалення хрому досягло 85% при оптимальних умовах, включаючи тиск 3 бари і час флотації 5 хв. Як бачимо, другий метод виявився більш ефективним.

Результати експериментів з використання імпрегнаційно-редукційного (I-R) Pt Nafion мембранного електродного з'єднання у повітрі катодних паливних елементів для видалення забруднюючих речовин ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) з відпрацьованих ванн хромування показують, що норми їх видалення були пропорційні градієнтам концентрацій. Норми видалення іонів  $\text{Cu}^{2+}$  та  $\text{Ni}^{2+}$  були подібними, але вищими ніж у іонів  $\text{Fe}^{3+}$ , оскільки його вищий заряд був компенсований нижчою мобільністю в сепараторі [52]. Середня норма вилучення кожної домішки була приблизно пропорційна до продукту його початкової концентрації і розміру розділювача. Оскільки використання платинових елементів є досить дорогим, а заощадження електроенергії виявилися мінімальними, то використання мембранного електродного з'єднання може бути невиправданим у комерційних цілях.

Видалення іонів  $\text{Cr}^{6+}$  з водного розчину проводили використовуючи водорозчинний полімер – полідиаллідиметиламоній хлорид, зв'язаний з ультрафільтраційною целюлозною регенованою мембраною [30], з подальшим відновленням іонів  $\text{Cr}^{6+}$  до іонів  $\text{Cr}^{3+}$ . Результати показують ефективне видалення іонів  $\text{Cr}^{6+}$  (95%, 30мг/л в досліджуваному розчині) за допомогою полідиаллідиметиламоній хлориду при рН 9 та молярному співвідношенні полімеру з хромом: 20:1. Сила використання полімеру зменшувалася за наявності сульфат-аніонів [90]. Використовуючи сорбційно-десорбційні процеси було доведено, що цей водорозчинний полімер може виділяти  $\text{Cr}^{6+}$  і може бути регенований.

Кислотність електролізу хромування на основі іонів  $\text{Cr}^{3+}$  (хром(III) сульфату) стабілізують в двохкамерному електролізері з аніонообмінною мембраною. Оптимальна концентрація сульфатної кислоти в аноліті може бути вибрана з використанням рівняння балансу для катодної камери та залежності транспортного числа для іонів гідроксонію через аніонообмінну мембрану. Під час тривалого електролізу в такій камері немає значного накопичення іонів  $\text{Cr}^{2+}$  в розчині хром(III) сульфату. Транспортування форміат-аніонів через аніонообмінну мембрану незначне при рН 1,1-1,8. Камера з аніонообмінною мембраною знижує рівень рН, тоді як камера



з катіонообмінною мембраною підвищує рівень рН. Анодом є сітка з платинованого титану, катодом – мідні пластини. Густина струму становила 4 А/дм<sup>2</sup> [65].

Металургійні мікробні паливні елементи мають великі перспективи щодо очищення стічних вод від забруднюючих йонів металів з одночасним відновленням та виділенням металів. Для йонного обміну використовують дві протіонообмінні мембрани (N117 і N212). Також були вивчені для придатності як іонообмінні сепаратори для металургійних мікробних паливних елементів катіонообмінну та аніонообмінну мембрани. В католіті містяться іони  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  та  $\text{Cd}^{2+}$ , в аноліті містяться аніони  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  та  $\text{PO}_4^{3-}$ . За відсутності струму в ланцюгу катіонообмінна мембрана, що є негативно зарядженою дозволяє позитивно зарядженим іонам  $\text{Cu}^{2+}$  та  $\text{Cd}^{2+}$  рухатися з катодної камери до анодної. Подібна ситуація відбувається в анодній камері де аніони  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  та  $\text{PO}_4^{3-}$  проходять через аніонообмінну мембрану до катодної камери, тоді як аніони  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  рухаються через аніонообмінну мембрану з катодної в анодну камеру. Катіонообмінна мембрана була найбільш вигідною для менш перехресного обміну аніонів  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  о одного боку та аніонів  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  та  $\text{PO}_4^{3-}$  з іншого боку [86]. Отже, дане дослідження демонструє залежність міграції іонів  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  та  $\text{Cd}^{2+}$  в електричному полі, типу іонообмінної мембрани і концентрації металів.

Вивчення транспорту через катіонообмінні та аніонообмінні мембрани іонів  $\text{Cr}^{3+}$  та  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  проводили з використанням дво- та трикамерних електродіалізерів. При електродіалізі використовувалися дві різні катіонообмінні мембрани Nafion 417 [51,74] та Selemion CMT і однією аніонообмінною мембраною Selemion AMT. Катод був вироблений з латунної фольги, анод – з платинового листа. Корпус електродіалізера був виготовлений з прозорого акрилу, для перекачування електроліту було використано діафрагмовий насос потужністю 200мл/хв.. Недоліком використання двокамерних пристроїв як для іонів  $\text{Cr}^{3+}$  так і для іонів  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  встановлено, що завдяки електродним реакціям окислення та зменшення хрому гальмує процес перенесення іонів через відповідні мембрани. Ефективність

електродіалізу іонів  $\text{Cr}^{3+}$  помітно зменшується, коли зменшується рН через те, що протони у розчині мають більше транспортне число ніж іони тривалентного хрому. Аналогічно, транспортування іонів шестивалентного хрому ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) є більш ефективним за відсутності сульфат-іонів ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Перенесення іонів  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  через аніонообмінну мембрану є більш ефективнішим, ніж транспорт іонів  $\text{Cr}^{3+}$  через будь-яку з досліджуваних катіонообмінних мембран [28].

Вивчалось використання методу мембранного електролізу для відновлення іонів важких металів з ванн пасивування цинкових та кадмієвих покриттів і зменшення скидання іонів  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{CN}^-$  в стічні води гальванічних цехів [139]. У процесі регенерації ванн пасивування в католіті накопичуються іони  $\text{Cr}^{3+}$ , оскільки проводиться електроліз в умовах що перешкоджають відновленню хрому на катоді у вигляді металу. Збільшення концентрації іонів  $\text{Na}^+$  призводить до поступового підвищення рН розчину катодного простору. При підвищенні рН вище 5 відбувається утворення гідроксидів цинку та кадмію в розчині взамін їх відновлення на катоді. Додавання сульфатної кислоти до католіту сприяє розчиненню гідроксидів цинку та кадмію та осадженню цинку та кадмію на катоді у формі металів [103]. В цьому дослідженні показано, що мембранний електроліз може бути використаний для відновлення іонів  $\text{Cd}^{2+}$  з розчинів низької концентрації за допомогою методів відновлення лужного розчину та утворення кадмієвого порошку з ванн вловлювання після ціанідних ванн кадмування. Запропоновано спосіб модифікації аніонообмінної мембрани МА-40, що дозволяє використовувати модифіковану мембрану для відновлення іонів  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  з ванн вловлювання з подальшим виділенням у вигляді хромової кислоти. Показано, що застосування мембранного електролізу в гальванічному цеху дозволяє зробити замкнутий цикл для токсичних компонентів, що значно зменшує їх вміст у стічних водах [54,114].

Обмежувальні явища виникають під час відновлення розчинів хромової кислоти електродіалізом, використовуючи полі-4-вінілпіридин аніонообмінну мембрану. Підвищення клітинного електричного опору проявляється з підвищенням струму. Як

і для інших аніонообмінних мембран внутрішня концентрація кислоти дуже висока в порівнянні з концентрацією кислоти збалансованого розчину. Раманівська спектроскопія вказала на наявність іонів поліхромату всередині мембрани AW11, зануреної в розчин хроматів. Найнижча мобільність поліхроматних іонів була на початку зростання опору електрохімічної комірки. Крім того, присутність внутрішніх полімерних іонів мембрани, при дуже малих концентраціях хромат-іонів ( $5 \cdot 10^{-5} \text{M CrO}_3$  в  $0,1 \text{M HCl}$ ) показали, що внутрішні мембранні розчини можуть швидко досягати специфічних концентрацій. Коли концентрація розчину Cr(VI) становить близько  $1 \cdot 10^{-2} \text{M}$  або вище, то конкуренція до протонів спостерігається між дихромат-іонами та ділянками полі-4-вінілпіридин аніонообмінної мембрани. Проте, не спостерігалось формування комплексу між ділянками вінілпіридину та різними видами іонів Cr(VI). Обмін поліхроматних іонів на хлорид-іони чи сульфат-іони підтверджено використанням  $1 \text{M}$  розчинів HCl або  $\text{HNO}_3$  для забрудненої мембрани, попередньо десорбованої у воді [35].

Для вирішення проблеми високого споживання енергії та виробництва токсичних речовин, що утворюються в процесі електроосадження хрому із його розчинів трьохвалентних солей був запропонований метод пре-електролізу. Під час процесу пре-електролізу зміна рН розчину була пов'язана з реакціями гідролізу Cr(III) комплексів, і тому даний процес різко прискорює реакцію гідролізу  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  в хром(III) – ацетатній системі. Завдяки пре-електролізу рН об'ємного розчину зменшився з 2,0 до 0,95. Регулювання рН після попереднього електролізу призвело до утворення комплексу  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{CH}_3\text{COO})]^{2+}$  і підвищення його концентрації. Регулювання рН розчину також було вирішальним для ефективності струму електролітичного відновлення хрому та впливу катодної поляризації. Більш високий рівень рН зробив катодний потенціал можливим знизитися до більш негативного значення. Відповідний діапазон рН основної частини ванни становив від 1,5 до 1,7, і при цьому діапазоні найвища діюча продуктивність зросла до 75,4%. Пре-електроліз забезпечує збільшення як поточної ефективності, так і товщини металевого хрому

протягом тривалого електролізу. Шкідливих реакцій можна було уникнути використовуючи іонообмінний мембранний реактор [117].

Описано деякі електромембранні процеси, що використовуються для регенерації та очищення електролітів хромування на основі хромової кислоти, її рекуперації з промивних вод, а також вирішення проблеми стабілізації хімічного складу електролітів хромування на основі солей трьохвалентного хрому з використанням електромембранного методу. Використання цих методів при проведенні процесу електрохімічного хромування з розчинів на основі хромових кислот дозволяє запобігти утворенню високотоксичних рідких відходів – відпрацьованих електролітів та концентрованих промивних вод, і комплексно вирішити задачі ресурсозберігання та попередження забруднення оточуючого середовища. Електромембранна обробка промивних ванн на ділянці хромування знижує витрати чистої води, необхідної для промивання хромованих деталей, запобігає втратам хромової кислоти і забрудненню оточуючого середовища високотоксичними сполуками шестивалентного хрому. Мембранний електроліз забезпечує стабілізацію хімічного складу електроліту хромування на основі солей трьохвалентного хрому, зокрема підтримує рН розчину в заданих межах, запобігає утворення на аноді хромат-іонів та накопичення в електроліті сульфат-іонів [61].

### **1.3 Методи утилізації та регенерації відпрацьованих гальванічних розчинів, що містять шестивалентний хром**

Високотоксичні сполуки шестивалентного хрому містяться в стічних водах, що утворюються внаслідок виходу з ладу технологічних гальванічних ванн та насичення промивних ванн відповідними сполуками хрому. Найбільша кількість сполук шестивалентного хрому утворюються внаслідок електрохімічного хромування деталей. В меншій кількості відбувається утворення його відходів в результаті використання ванн освітлення та пасивації в технологічних процесах

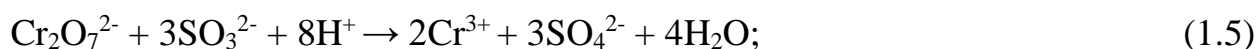
електрохімічного кадмування та електрохімічного цинкування [127]. Ці сполуки також використовуються для пасивації міді та її сплавів, для обробки поверхні полімерів перед їх металізацією, для наповнення оксидних плівок на алюмінії та його сплавах, для видалення з поверхні металу недоброякісного металічного покриття, а також в деяких видах ванн травлення та тимчасових консервацій деталей.

В практиці знешкодження хромовмісних стічних вод найбільше розповсюдження знайшли різноманітні комбінації реагентного методу, що відрізняються між собою реагентами-відновниками. Реагентний спосіб очищення стічних вод від сполук шестивалентного хрому використовується в роботі установок безперервної та періодичної дії. Обробка стічних вод реагентними методами відбувається в два етапи:

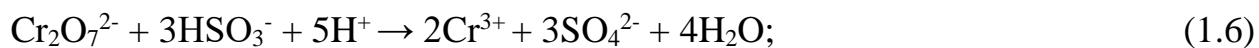
- 1) відновлення шестивалентного хрому в трьохвалентний;
- 2) осадження трьохвалентного хрому у виді гідроксиду.

В якості реагентів-відновників першого етапу обробки стічних вод найбільше застосування отримали натрієві солі сульфїтної кислоти – сульфїт ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), бісульфїт ( $\text{NaHSO}_3$ ), та піросульфїт ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ). В першому етапі проходить відновлення  $\text{Cr}^{+6}$  в  $\text{Cr}^{3+}$  за слїдуючими реакціями:

відновлення натрій сульфїтом



відновлення натрій бісульфїтом



відновлення натрій піросульфїтом



Реакції відновлення проходять в кислому середовищі, для чого стічні води підкислюють 10%-ним розчином сульфатної кислоти. Найбільша швидкість та повнота реакцій відновлення має місце при оптимальному рН 2-2,5 з інтенсивним перемішуванням реагентів [127]. Доза реагенту залежить від вихідної концентрації  $\text{Cr}^{+6}$  в стічній воді та величини рН реакційної суміші. В таблиці 1 [128] приведені

знайдені експериментальним шляхом необхідні кількості натрій бісульфіту для обробки стічних вод різних концентрацій  $\text{Cr}^{+6}$  та різній величині рН.

При застосуванні як відновника натрій піросульфату необхідні дози реагенту приймають у 1,8 рази меншими, ніж у випадку використання натрій бісульфіту (табл.1.1).

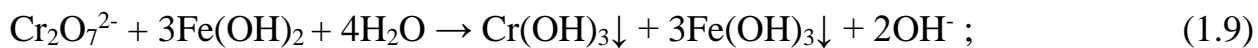
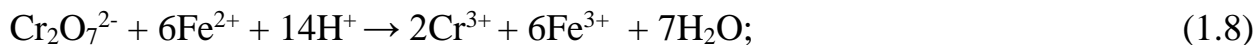
Переваги даних реагентів – очищення до ГДК, простота експлуатації. Недоліками є значні витрати реагентів, додаткове забруднення стічних вод реагентами, втрати хрому та неможливість повернення води в зворотний цикл із-за підвищеного солевмісту [127].

Таблиця 1.1. Необхідні дози натрій бісульфіту при обробці стічних вод, що містять сполуки шестивалентного хрому

Вихідна концентрація $\text{Cr}^{+6}$ , мг/л	Дози натрій бісульфіту, г/г $\text{Cr}^{+6}$ для рН				
	1	2	3	4	5
10	8	9	9,3	10,6	12
20	6,5	8	8,4	10,3	11
40	6,1	7,2	8	8,5	9,6
60	5,5	6,5	7,3	8,0	8,6
80	5,2	6,2	7	7,4	8,2
100	5	5,6	6,5	6,2	6,4
200	4	5	5,5	6,1	6,3
300	4	5	5,4	6	6,2
400	4	4,6	5,3	5,6	6
500	4	4,5	5,3	5,5	6
600	4	4,4	5,3	5,5	6
700	4	4,4	5,2	5,5	5,6
800	4	4,3	5,1	5,4	5,5
900	4	4,2	5	5,3	5,4

Як реагенти-відновники можна використовувати відходи металічного заліза (ошурки, скрап), а також ферум(II) сульфат, при концентрації  $\text{Cr}^{+6}$  в стічних водах 10-900мг/л [127]. В першому випадку підкислені до  $\text{pH} \leq 2$  стічні води фільтрують через шар залізних ошурків, що знаходиться в реакторі. В другому випадку розчин ферум(II) сульфату у виді 10%-ного розчину вводять в реактор, в який і поступають стічні води. На відміну від солей сульфатної кислоти відновлення  $\text{Cr}^{+6}$  до  $\text{Cr}^{3+}$  солями

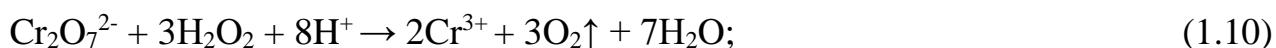
$\text{Fe}^{2+}$  проходить з досить високою швидкістю не лише в кислому, але і в нейтральному та лужному середовищах за наступними реакціями:



Тому у випадку застосування ферум(II) сульфату в якості реагента-відновника попереднє підкислення стічних вод не потрібне, а для повного відновлення  $\text{Cr}^{+6}$  до  $\text{Cr}^{3+}$  необхідний лише незначний надлишок реагенту (~5% від стехіометричної кількості) незалежно від вихідної концентрації  $\text{Cr}^{+6}$  в стічних водах і величини рН.

Перевагами реагенту  $\text{Fe}^{2+}$  є очищення до ГДК, простота та малі об'єми установок при фільтрації через залізні ошурки, висока швидкість процесу відновлення до  $\text{Cr}^{3+}$ . Недоліками використання цього реагенту порівняно з солями сульфїтної кислоти є більш ніж чотирьохкратне збільшення вмісту твердої фази в осадах, що утворюються при безпосередній обробці стічних вод реагентами-відновниками, оскільки на 1 масову частину осаду хром(III) гідроксиду додатково утворюється 3,12 масових частин ферум(III) гідроксиду. При зберіганні солі  $\text{Fe}^{2+}$  поступово окислюються в солі  $\text{Fe}^{3+}$ , що також зменшує ефективність цього реагенту [127].

Відновлення гідроген пероксидом стічних вод, що містять  $\text{Cr}^{+6}$ , застосовується при високій концентрації останнього (до 1г/л) [127]. Відновлення  $\text{Cr}^{+6}$  до  $\text{Cr}^{3+}$  здійснюється в кислому середовищі:



Для швидкого та повного проходження реакції необхідний значний надлишок гідроген пероксиду. Послідує осадження хром(III) гідроксиду проводиться натрій гідроксидом у лужному середовищі. При рН 8 проходить зворотня реакція окислення  $\text{Cr}^{3+}$  до  $\text{Cr}^{+6}$  надлишком  $\text{H}_2\text{O}_2$ , тому гідроген пероксид повинен видалятися з реакційного середовища. Видалення досягається за допомогою каталітичного розкладу на активованому вугіллі, металічних каталізаторах, чи при взаємодії з твердим  $\text{MnO}_2$ .

Перевагами застосування гідроген пероксиду як реагенту є нейтралізація стічних вод з високою вихідною концентрацією до ГДК, простота технології, незначний солевміст очищеної води та можливість її використання в зворотньому циклі, можливість автоматизації дозування гідроген пероксиду. Недоліком є складність зберігання гідроген пероксиду [127].

На другому етапі осадження  $\text{Cr}^{3+}$  проходить в лужному середовищі. Для нейтралізації застосовують вапняне молоко, кальциновану соду та натрій гідроксид. Утворення хром(III) гідроксиду відбувається за реакцією:



Для осадження  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  оптимальне значення рН складає 8,5-9,0 . При виході за це значення розчинність хром(III) гідроксиду збільшується, і як наслідок, погіршується повнота його вилучення зі стічних вод. При  $\text{pH} \geq 12$  амфотерний  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  в надлишку луку утворює розчинні хромати [127,128]:



Рекомендовано дотримуватися строгого дозування реагентів та їх інтенсивного перемішування [127,128].

Стічні води гальванічних виробництв, як правило, містять розчинені мінеральні кислоти (сульфатну, хлоридну, нітратну та ін.) чи розчинені луки (їдкий натр, їдке калі, та ін.) а також солі важких металів (заліза, міді, кадмію, цинку, нікелю та ін.). При нейтралізації стічних вод проходить видалення з них як вільних кислот та лугів, так і іонів важких металів в результаті їх переведення в важкорозчинні гідроксиди чи основні карбонати.

Нейтралізація кислих стічних вод відбувається за допомогою таких лужних реагентів як гідроксиди кальцію та натрію, оксиду кальцію, карбонату натрію. Нейтралізація лужних стічних вод проходить за допомогою сульфатної кислоти, як правило [127,139].

В залежності від видів іонів важких металів, що містяться в стічних водах, їх нейтралізацію проводять до кінцевої величини рН в межах 6,5-9. В таблиці 1.2



приведені значення рН, що відповідають початку та кінцю осадженню деяких гідроксидів металів в водних розчинах.

При нейтралізації кислих стічних вод вапняним молоком, що містить значну кількість вапняку, а також розчинами кальцинованої соди деякі важкі метали, наприклад цинк, мідь, осаджуються у виді відповідних основних карбонатів. Основні карбонати гірше розчиняються у воді, чим відповідні гідроксиди, тому проходить більш повне виділення із води іонів важких металів. Основні карбонати більшості металів осаджуються при більш низьких значеннях рН ніж відповідні гідроксиди. Недоліком застосування вапняного молока для нейтралізації стічних вод є низька розчинність кальцій гідроксиду у воді, що досить часто спричиняє його передозування, і як результат - значна його кількість у складі осаду відстійника [127].

Таблиця 1.2. Величини рН осадження гідроксидів металів [128].

Вид катіону	Величина рН	
	Початок осадження	Повне осадження
Fe <sup>2+</sup>	7,5	9,7
Fe <sup>3+</sup>	2,3	4,1
Zn <sup>2+</sup>	6,4	8,0
Cr <sup>3+</sup>	4,9	6,8
Ni <sup>3+</sup>	7,7	9,5
Al <sup>3+</sup>	4,0	5,2
Cd <sup>2+</sup>	8,2	9,7

Практикою очищення стічних вод встановлено, що при сумісному осадженні двох чи декількох катіонів металів при одній і тій же величині рН досягаються кращі результати, ніж при осадженні кожного з іонів металів окремо [127,128].

Нейтралізацію стічних вод проводять на установках безперервної та періодичної дії. В склад нейтралізаційного обладнання входять усереднювач, реакційна камера, резервуари для приготування та зберігання робочих розчинів реагентів, дозуючі прилади, прилади управління та контролю процесів очищення стічних вод, відстійник для освітлення обробленої води та вузол зневоднення осадів [127,128], що утворюються.

Реакційна камера обладнується пристроєм для механічного, гідравлічного чи повітряного перемішування реакційної суміші, а також системою автоматичного дозування реагентів за величиною рН обробленої води.

Для прискорення освітлення нейтралізованих стічних вод добавляють до них синтетичний флокулянт поліакриламід у вигляді 0,1%-ного розчину в дозі 2-3мг/л стічних вод. Час освітлення стічних вод у відстійнику становить 1,5-2 години.

Перевагами даного методу є простота експлуатації та можливість автоматизації безперервного очищення до ГДК. Недоліками є неможливість використання очищеної води у зворотньому циклі із-за великого солемісту. Неможливість вилучення із шламу важких металів для утилізації, а також необхідність в значних площах для зберігання шламів [127].

Іонообмінний метод очищення хромовмісних стічних вод застосовують для стічних вод з концентраціями  $\text{Cr}^{+6}$  не більше 300мг/л та хлорид-іонів не більше 50мг/л. Цей метод представляє регенерацію відпрацьованих хромовмісних електролітів для повторного використання. Очищення стічних вод проводять за допомогою синтетичних іонообмінних смол (іонітів), які представляють собою практично нерозчинні у воді полімерні матеріали, що вироблені у виді гранул величиною 0,2-2мм. В складі молекули іоніту є рухливий іон - катіон чи аніон, здатний вступати в реакцію обміну з іонами аналогічного знаку, що знаходяться в стічній воді. У відповідності за властивістю обмінювати свої рухливі іони на катіони чи аніони всі іоніти поділяють на катіоніти та аніоніти відповідно [127].

Катіонообмін іонів  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , що містяться в розчині, проводять шляхом обміну на іони  $\text{H}^+$  при фільтруванні через катіоніти в Н-формі. Очищена від забруднюючих катіонів стічна вода надходить на аніонообмін. Із елюатів хімічними та фізико-хімічними методами вилучаються сполуки важких металів для їх утилізації у виробництві. Після видалення іонів важких металів вода поступає на подальше очищення. Катіоніти періодично регенеруються 5-10%-ним розчином  $\text{H}_2\text{SO}_4$  з переведенням їх в Н-форму, а іонів важких металів – в розчинні солі [127].

Аніонообмін аніонів  $\text{CrO}_4^{2-}$  здійснюється при фільтруванні через аніоніти в ОН-формі. Стічна вода після аніонування використовується у зворотньому циклі гальванічного виробництва. Натрій хромат  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ , що міститься в лужному середовищі елюату, переводять на катіоніти в Н-формі в 4-6%-ний розчин  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  для повторного використання у процесі хромування. Аніоніти регенеруються 4%-ним розчином  $\text{NaOH}$ , після чого для переведення ОН-форми в більш активну для вилучення хромат-іонів сульфатну форму обробляється 1-2%-ним розчином натрій сульфату [127].

Кислі та основні стічні води після регенерації іонітів підлягають наступній обробці на катіонітах в Н-формі та аніонітах в ОН-формі для повної демінералізації та повторного використання.

Перевагами іонообмінного методу є повернення (до 90-95%) очищеної води та розчину хромової кислоти  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  у зворотній цикл виробництва, можливість утилізації відходів важких металів та можливість автоматизації процесів очищення стічних вод.

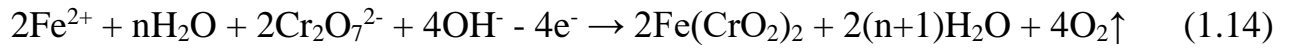
Недоліками є необхідність ретельного попереднього очищення стоків від розчинників, масел, органічних сполук, поверхнево-активних речовин, тощо. Необхідність в значних кількостях реагентів для регенерації іонітів та обробки елюатів, а також попереднє розбавлення промивних вод [127,128] від концентрованих розчинів.

Електрохімічні методи застосовуються для очищення хромовмісних стічних вод гальванічних виробництв. Найбільшого застосування набув електрокоагуляційний метод з розчинними залізними анодами. Застосовується цей метод для знешкодження стічних вод при сумарній концентрації іонів  $\text{Cr}^{+6}$  та іонів важких металів до 100мг/л, для регенерації відпрацьованих розчинів від процесів хромокислого анодування та нанесення хромових гальванічних покриттів [127,128].

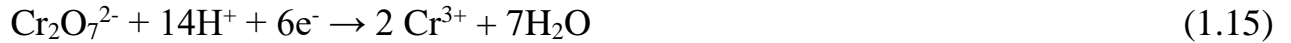
В результаті розчинення сталєвих анодів виникають іони  $\text{Fe}^{2+}$ , які при  $\text{pH} \geq 5,5$  взаємодіючи з гідроксид-іонами утворюють ферум(II) гідроксид:



Іони  $\text{Fe}^{2+}$  сприяють хімічному відновленню  $\text{Cr}^{+6}$  до  $\text{Cr}^{3+}$  в дихромат-іонах та хромат-іонах (рівняння 1.8, 1.9), а також випадінню осаду ферум(II) хроміту:



Додатково проходять катодні електрохімічні процеси відновлення  $\text{Cr}^{+6}$  до  $\text{Cr}^{3+}$ :



При електролізі розчин стає лужним, що сприяє коагуляції пухких пластівців  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  з розгорнутою сорбційною поверхнею. На розгорнутій сорбційній поверхні пластівців ферум(II) гідроксиду проходить співосадження [127,128] іонів важких металів.

На катоді утворюється газоподібний водень:



Оптимальне значення рН становить 3-7 та корегується в залежності від співвідношення  $\text{Cr}^{+6}$  та іонів важких металів в стічній воді. В оптимальних умовах проходить практично одночасне відновлення  $\text{Cr}^{+6}$  до  $\text{Cr}^{3+}$  та осадження  $\text{Cr}^{3+}$  у вигляді хром(III) гідроксиду. Необхідний час контакту розчину з електродами – декілька десятків секунд. Матеріалом електродів служить сталь з низьким вмістом вуглецю. Густина струму на аноді становить 0,8-1,2 А/дм<sup>2</sup>. Для підтримання оптимальної електропровідності розчину мінімальний загальний солевміст не повинен перевищувати 300мг/л. При початкових концентраціях  $\text{Cr}^{+6} > 100\text{мг/л}$  збільшуються питомі витрати металу, електроенергії, часу обробки, виділення газоподібного водню, виникає необхідність застосування депасивуючих добавок. Для запобігання пасивації в стічній воді, що обробляються, добавляють деякий надлишок натрій хлориду [127].

Осад, що утворюється, відстоюють та ущільнюють аналогічно описаному в реагентному методі. Залишкові концентрації  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  та іонів інших важких металів в стічній воді не перевищує ГДК.

Перевагами даного методу є компактність, простота експлуатації та висока продуктивність обладнання, відсутність у потребі хімічних реагентів, мала чутливість до змін параметрів процесу (рН, t, °C), можливість автоматизації процесу [127].

Основними недоліками даного методу є значні витрати металу для розчинних анодів, пасивація анодів, необхідність попереднього розбавлення концентрованих стоків перед очищенням, значне утворення шламів. Для використання води в оборотному циклі при великому солемісті потрібно введення іонообмінного [127] методу.

Електрохімічний метод з нерозчинними анодами застосовують для знешкодження хромовмісних стічних вод з великими концентраціями  $\text{Cr}^{+6} > 2$  г/л. електроліз проводять зі свинцевими анодами, які в даному середовищі електролітично нерозчинні. Також застосовують аноди зі сплавів Pb-Sb. Катоди застосовуються із легованої сталі [127].

В присутності іонів  $\text{Fe}^{3+}$  катодний процес відновлення  $\text{Cr}^{+6}$  до  $\text{Cr}^{3+}$  інтенсифікується і одночасно значно уповільнюється анодний процес окиснення  $\text{Cr}^{3+}$  до  $\text{Cr}^{+6}$ . Вихід  $\text{Cr}^{3+}$  за струмом становить 70-90%. Після електрохімічної обробки до стічних вод додають лужні реагенти для осадження  $\text{Cr}^{3+}$  у виді хром(III) гідроксиду.

Перевагами цього методу є повне виключення реагентів-відновників та скорочення реагентного господарства, значне зменшення кількості шламів, простота експлуатації виробничих установок. Економічний ефект виникає від скорочення затрат на хімічні реагенти [127,128].

Недолік – аноди із дефіцитного свинцю та його сплавів.

Метод катодного відновлення шестивалентного хрому в стічних водах здійснюється шляхом їх фільтрування через пористі, засипні катоди з активованого вугілля марки АГ-3 і проходить у відповідності з реакцією 1.15. Фільтрування стічних вод через пористий катод здійснюється в горизонтальному або в вертикальному напрямках. Аноди можуть мати форму плит чи стрижнів із графітованого вугілля

(ДСТУ11256-73), або представляють собою ємності з гранульованим графітом чи активованим вугіллям. Анодний простір від катодного простору електролізера розділено інертними діафрагмами: скловолокно, хлоринова тканина та ін. [127].

Робоча катодна густина струму складає  $0,12 \text{ А/дм}^2$ . При такій густині струму забезпечуються безпечний режим роботи електролізера завдяки відсутності виділення на катоді водню. Для зниження енергозатрат стічні води перед електрохімічною обробкою підкислюють сульфатною кислотою для досягнення загальної кислотності та концентрації сульфатів  $\sim 40 \text{ ммоль/л}$  на кожні  $200 \text{ мг/л}$  шестивалентного хрому, що в ній міститься. Катодне відновлення хрому шестивалентного проводять у стічних водах з концентрацією останнього  $10\text{-}500 \text{ мг/л}$  [127].

Переваги даного методу є також повне виключення реагентів-відновників та скорочення реагентного господарства, значне зменшення кількості шламів, простота експлуатації виробничих установок.

Недоліками є високий солевміст у оброблених водах та застосування іонообмінного методу для повернення води у зворотній цикл.

Мембранні методи можуть бути представлені ультрафільтрацією та гіперфільтрацією [43,90,98]. Застосовуються ці методи для очищення стічних вод від токсичних сполук хрому в оборотній системі водо забезпечення з утилізацією цінних компонентів.

Ультрафільтрація – процес відокремлення розчинених речовин від розчинника за допомогою напівпроникних мембран з порами  $0,005\text{-}0,2 \text{ мкм}$  під тиском  $0,1\text{-}0,5 \text{ МПа}$ . Гіперфільтрація або зворотній осмос – процес відокремлення води від гідратованих іонів розчинених солей при фільтрації через напівпроникні мембрани товщиною  $0,1\text{-}0,2 \text{ мкм}$  з порами  $0,001 \text{ мкм}$  під тиском  $6\text{-}10 \text{ МПа}$ . Гіперфільтрацію використовують для очищення стічних вод від солей хрому та від солей інших металів [128].

Мембрани, що застосовують при ультрафільтрації та гіперфільтрації повинні володіти високою селективністю, великою проникністю, стійкістю до дії середовища, достатньою механічною міцністю та стабільністю при експлуатації [81].

Виготовляють мембрани з полімерних матеріалів. Найбільше розповсюдження отримали мембрани з ацетилцелюлози, які є стійкими при тисках до 10МПа, температурах 0-30 °С, рН 3-8. Відомі чотири типи конструкцій гіперфільтраційних апаратів: а) типу фільтр-прес (корпусна та без корпусна моделі); б) з трубчастими мембранами; в) з мембранами закрученими в рулон; г) з мембранами у вигляді порожнистих волокон [91,128].

Для очищення стічних вод гальванічних виробництв розроблені двохстадійні установки. На першій стадії проходить концентрування стічних вод, одержаний концентрат повертається у виробництво. На другій стадії проходить додаткова очистка фільтрата першої стадії.

Перевагами методів мембранної фільтрації є можливість повного використання стічних вод в зворотній системі, значне скорочення енергетичних потреб та цінних хімікатів. Можливість утилізації цінних компонентів стічних вод. Можливість автоматизації процесу.

Недоліками є великі капіталовкладення на обладнання та експлуатаційні затрати, явище концентраційної поляризації на поверхні мембран зменшує проникність, ступінь розділення та строк експлуатації [127,128].

Способи електродіалізу використовують для виділення розчинних солей, а також невеликих кількостей кислот та лугів з промислових стічних вод. Електродіаліз доцільно використовувати для обробки води з вихідною концентрацією солей 2,5-15г/л при цьому залишкова концентрація мінеральних солей у обробленій воді становить  $\geq 0,5$  мг/л більш глибоке очищення стічних вод вважається недоцільною з економічної точки зору [128].

Недоліками електродіалізу є необхідність попередньої обробки води для видалення з неї іонів феруму, мангану, кальцію, органічних речовин, які викликають утворення твердих відкладень на мембранах, зниження їх проникності та селективності («отруєння мембран») [128].

Широкий спектр оброблювальних технологій, таких як хімічне осадження, коагуляція, флокуляція, іонний обмін та мембранні фільтрації були розроблені та широко застосовуються для видалення сполук шестивалентного хрому із водного середовища.

Технічне застосування різних фізико-хімічних методів обробки видалення шестивалентного хрому з водного розчину має свої певні тенденції. Особлива увага приділяється мембранному електролізу, фотокаталітичним, адсорбційним та застосуванням нанотехнологій у видаленні шестивалентного хрому. Відбуваються застосування комбінації рідких мембран з електродіалізом. З'являються металоорганічні каркаси для підвищення фотокаталітичної редукції. Адсорбція є найбільш вивченою і широко застосовується для обробки сполук шестивалентного хрому. Адсорбенти виготовляються із природних та синтезованих органічних, неорганічних і комбінованих матеріалів, для пошуку дешевого і водночас ефективного сорбенту. Із нанотехнології в основному застосовується наносорбент, що володіє подвійними властивостями – редукцією та здатністю до адсорбції [120]. Наносорбенти з великою площею поверхні, популярні в наш час, але агломерація їх ще повинна мати подальші дослідження, з тим щоб підвищити ефективність видалення.

## **Висновки до розділу 1**

Аналіз літературних джерел показав, що досліджено достатню кількість йонообмінних мембранних пристроїв, які використовують для очищення водних середовищ від забруднюючих йонів. Але у відомих дослідженнях не вивчені гідродинамічні процеси мембранного електролізу в модулях електрохімічних, тому необхідне подальше їх вивчення.



В розділах 2, 3, 4 даної роботи вказано на певні напрямки вирішення задач з розробки та створення пристроїв з регенерації, відновлення та вторинного використання технологічних гальванічних розчинів.

Завдання досліджень для досягнення вказаної мети:

- Обґрунтування необхідних та конструктивних вимог для проведення процесів, що досліджуються, практичне підтвердження можливості їх виконання на експериментальних та дослідницько-промислових установках.
- Дослідження закономірності впливу сили струму, концентрації, температури та різних гідродинамічних умов на процеси перенесення кадмію та цинку через катіонообмінну мембрану.
- Розробка мембранних електрохімічних пристроїв з урахуванням фізико-хімічних параметрів, гідродинамічних умов та математичного опису досліджуваних процесів.
- Дослідження особливостей роботи мембранних електрохімічних пристроїв в технологічних ваннах пасивацій кадмієвих та цинкових гальванічних покриттів.
- Розробка технологічних процесів експлуатації мембранних електрохімічних пристроїв та впровадження їх у виробниче використання.

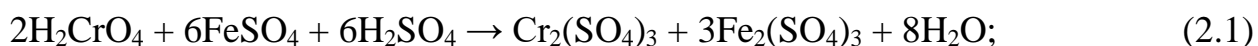
## РОЗДІЛ 2

### МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

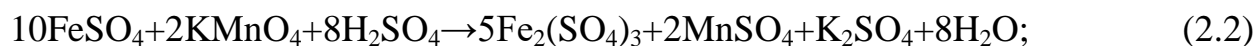
Для виконання поставлених задач роботи на базі проведеного літературного огляду (Розділ 1) були використані відомі та створені особисто наступні методики досліджень: методики проведення хімічних аналізів розчинів, методики визначення фазового складу, методики визначення в'язкості рідини, метод вольтамперометрії, методики визначення енергетичних витрат та розрахунку виходу за струмом гравіметричним методом.

#### 2.1 Методики проведення аналізів розчинів, що містять сполуки хрому

Для визначення іонів  $\text{Cr}^{6+}$  в ваннах освітлення та хроматування було використано перманганатометричний метод, або метод зворотнього титрування [127]. Дану методику хімічних аналізів було використано при визначенні вмісту хроматів та визначення іонів  $\text{Cr}^{3+}$  в промислових ваннах пасивації та освітлення під час роботи в них модулів електрохімічних, результати відображено в розділі 5. Цей метод заснований на відновленні  $\text{Cr}^{6+}$  до  $\text{Cr}^{3+}$  розчином, що містить ферум(II) сульфат за реакцією:



Надлишок ферум(II) сульфату титрували калій перманганатом:



Реактиви: 1) Сіль Мора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0,1Н розчин. Розчинюють 40г солі в 100мл води, доливають 50мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (густиною  $1,84\text{г}/\text{см}^3$ ), розбавленою 1:1, доливають водою до 1л та перемішують. Встановлюють співвідношення  $\ell$  між даним розчином та 0,1Н розчином калій перманганату. 2) Калій перманганат  $\text{KMnO}_4$ , 0,1Н розчин. 3) Кислота сульфатна  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (густиною  $1,84\text{г}/\text{см}^3$ ), розбавлена 1:5.

Хід аналізу. В конічну колбу місткістю 250мл відбирали 0,5мл електроліту, доливали 100мл води, 15мл  $H_2SO_4$  (розбавленою 1:5) та із бюретки добавляли сіль Мора (40-50мл) до переходу жовтого забарвлення розчину в зелений, що є свідченням повного відновлення  $Cr^{6+}$  до  $Cr^{3+}$ .

Надлишок солі Мора титрували 0,1Н розчином  $KMnO_4$  до появи блідо-рожевого забарвлення розчину.

Вміст хромового ангідриду в електроліті розраховували за формулою [127]:

$$H_{заг} = \frac{(al-d) \cdot T_{KMnO_4/CrO_3} \cdot 1000}{b}, \quad (2.3)$$

де:  $H$  – вміст  $CrO_3$  в електроліті, г/л;

$a$  – кількість 0,1Н розчину солі Мора, що було добавлено до проби при визначенні, мл;

$l$  – співвідношення між розчинами калій перманганату та солі Мора;

$d$  – кількість 0,1Н розчину  $KMnO_4$ , що витрачено на титрування надлишку солі Мора, мл;

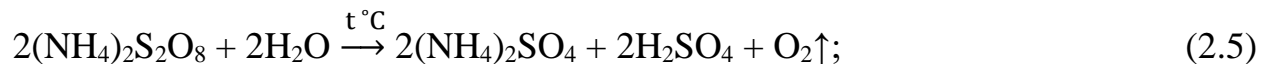
$T_{KMnO_4/CrO_3}$  – титр 0,1Н розчину  $KMnO_4$  за хромовим ангідридом (теоретичний титр 0,00333) г/мл;

$b$  – кількість електроліту, що взяли для аналізу, мл.

Визначення іонів  $Cr^{3+}$  проводили за допомогою об'ємного методу [127]. Метод базується на окисленні  $Cr^{3+}$  в  $Cr^{+6}$  амоній персульфатом в присутності каталізатору – іонів  $Ag^+$ :



Надлишок окиснику при нагріванні розкладається:



Після розкладу амоній персульфату хромат охолоджували до кімнатної температури та титрували розчином солі Мора відновлюючи його до хрому трьохвалентного. Надлишок солі Мора титрували калій перманганатом (перманганатометричний метод). Вміст загального хрому  $H_{заг}$  визначали за

попередньою формулою. Вміст хром(III) оксиду визначали за різницею між вмістом загального хрому та хрому шестивалентного [127].

Реактиви: 1) Сульфатна кислота 1:4; 2) Хлоридна кислота 1:3; 3) Гептагідрат манган(II) сульфату  $\text{MnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$  – 1%-ний розчин; 4) Аргентум нітрат – 2%-ний розчин; 5) Амоній персульфат – 10%-ний розчин.

Хід аналізу. Розбавляли 10мл електроліту в мірній колбі водою до 250мл та відбирали аліквоту 5мл(0,2мл вихідного розчину) в конічну колбу об'ємом 500мл, добавляли 200мл води, 40мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4), 2-3 каплі розчину  $\text{MnSO}_4$  та доводили до кипіння; потім добавляли 10мл  $\text{AgNO}_3$ , 20мл  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  та кип'ятили протягом 15хв до появи рожевого забарвлення. Після цього добавляли 10мл  $\text{HCl}$  та нагрівали до зникнення рожевого забарвлення.

В охолоджений розчин добавляли 15мл солі Мора і закінчували аналіз за методикою визначення хромового ангідриду методом зворотного титрування.

Розрахунок вмісту іонів  $\text{Cr}^{3+}$  (г/л) проводили за формулою:

$$m(\text{Cr}^{3+}) = (H_{\text{заг}} - H) \cdot 0,52; \quad (2.6)$$

де 0,52 – коефіцієнт перерахунку з  $\text{CrO}_3$  в  $\text{Cr}^{3+}$ .

Метод прямого титрування визначення хрому шестивалентного базується на використанні дифеніламіну чи фенілантранілової кислоти при проведенні аналізу.

Реактиви: 1) Сіль Мора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0,2Н розчин в 10%-ній сульфатній кислоті; 2) Дифеніламін  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}$ ; 3) Фенілантранілова кислота  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ ; 4) Ортофосфорна кислота (густина 1,7г/см<sup>3</sup>); 5) Сульфатна кислота 1:1;

Хід аналізу. 10мл електроліту розбавляли водою в мірній колбі до 250мл та взяли аліквоту 5мл (0.2мл розчину вихідного електроліту) в конічну колбу об'ємом 500мл. Добавляли 200мл води, 2 краплі дифеніламіну, 2мл ортофосфорної кислоти та титрували розчином солі Мора до переходу синього забарвлення розчину в зелене. При застосуванні фенілантранілової кислоти після введення ортофосфорної кислоти добавляють 10мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; перехід забарвлення із червоної в зелену.

Розрахунок вмісту  $\text{CrO}_3$  (г/л) проводили за рівнянням:

$$H = \frac{v \cdot 0,001733k \cdot 1000 \cdot 1,92}{m}; \quad (2.7)$$

де  $v$  – кількість 0,2Н розчину солі Мора, що витрачено на титрування, мл;

0,001733 – теоретичний титр 0,2Н розчину солі Мора за хромом, г/мл;

$k$  – коефіцієнт нормальності 0,2Н розчину солі Мора;

1,92 – коефіцієнт перерахунку з хрому на хромовий ангідрид.

Для визначення загального хрому  $H_{\text{заг}}$  хром трьохвалентний окислювали до шестивалентного аналогічно методу, описаному вище: амоній персульфатом в присутності іонів  $\text{Ag}^+$  як каталізатора. Після розкладу амоній персульфату хромат титрували розчином солі Мора в присутності дифеніламіну або фенілантанілової кислоти. Розрахунок загального хрому проводили за рівнянням 2.3. Розрахунок вмісту іонів  $\text{Cr}^{3+}$  проводили за рівнянням 2.6.

Для визначення якості окиснення йонів  $\text{Cr}^{3+}$  до йонів  $\text{CrO}_4^{2-}$  на свинцевому аноді в розчинах ванн пасивації та освітлення було використано фотоколориметричний метод аналізу [152]. Кількість окиснених йонів за одиницю часу визначається в основному за початковою їх концентрацією в електроліті та температурою розчину. Густина струму істотно не впливає на швидкість окиснення йонів  $\text{Cr}^{3+}$  до йонів  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

Фотоколориметричний метод аналізу базується на можливості фотоелемента перетворювати енергію світла на електричну енергію. Зміна величини світлового потоку, що пройшов через кювету із речовиною, що має забарвлення, контролюється за зміною електричної енергії [125,152]. Фотоколориметричний метод аналізу був застосований для визначення вмісту йонів  $\text{Cr}^{+6}$  та йонів  $\text{Cr}^{3+}$  в ваннах пасивації та освітлення діючих гальванічних ліній при застосуванні працюючих модулів електрохімічних. За допомогою даного методу аналізу вдалося прослідити динаміку зміни концентрацій вище вказаних йонів, що буде відображено в розділі 5.

Визначення іонів  $\text{Cr}^{+6}$  проводили при довжині хвилі 440нм. На точність вимірів не впливає вміст в розчині іонів  $\text{Cr}^{3+}$  та сульфатної кислоти. Сумарна концентрація іонів заліза та міді в електроліті, що досліджується, не повинна перевищувати 15г/л.

Проведення аналізу фотоколориметричним методом є досить швидким порівняно з титриметричним і достатньо точним – похибка визначення не перевищує 1-2% згідно оптичного закону Бугера-Ламберта-Бера [130], який визначає ослаблення паралельного монохроматичного пучку світла при розповсюдженні його в поглинаючому середовищі.

Обладнання та реактиви. 1) Фотоколориметр, тип КФК-2 ТУ 3-3.1766-32; 2) Ангідрид хромовий ( $\text{CrO}_3$ ) марки чда та приготовані на основі нього еталонні розчини з відомою концентрацією  $\text{CrO}_3$ .

Для визначення концентрації шестивалентного хрому в розчині, що досліджується, було побудовано калібрувальну криву, яка характеризує зміну оптичної густини хромовмісних розчинів від концентрації  $\text{CrO}_3$ . Для побудови такої кривої використовували ряд еталонних розчинів з відомими концентраціями хромового ангідриду в тому інтервалі, в якому може змінюватися вміст  $\text{CrO}_3$  у виробничому розчині. Вимірювання оптичної густини еталонних розчинів  $\text{CrO}_3$  проводили при довжині хвилі 440нм в кюветі довжиною 10мм. Для цього з кожного еталонного розчину, з відомою концентрацією  $\text{CrO}_3$ , відбирали піпеткою 5мл розчину, розбавляли його дистильованою водою в мірній колбі до мітки 50мл. Потім з цієї проби взяли 2мл та розбавили в мірній колбі місткістю 200мл, таким чином вийшов розбавлений в 1000 разів еталонний розчин. Поміщували в одну кювету розбавлений в 1000 раз еталонний розчин, в іншу дистильовану воду як розчин порівняння, і вимірювали оптичну густину. Вимірявши таким чином оптичну густину всіх еталонних розчинів було побудовано калібрувальну криву залежності оптичної густини від концентрації ангідриду хромового.

Перед аналізом виробничого розчину хромовмісного електроліту проводили перевірку калібрувальної кривої шляхом контрольних вимірів двох еталонних розчинів. Потім вимірювали оптичну густину аналізованого розчину, розбавивши його в 1000 разів за методикою, аналогічною як і для еталонних розчинів. Концентрацію  $\text{CrO}_3$  в розчині, що досліджують, визначали за калібрувальною кривою.

Визначення іонів  $\text{Cr}^{3+}$  проводили на фотоколориметрі при довжині хвилі 590нм в кюветі довжиною 20мм. Похибка визначення не перевищує 1-2% згідно оптичного закону Бугера-Ламберта-Бера [130]. В якості розчину порівняння служив еталонний розчин з концентрацією хромової кислоти 250г/л і в якому відсутні іони  $\text{Cr}^{3+}$ .

Різниця в максимумах поглинання світла для іонів  $\text{Cr}^{+6}$  та  $\text{Cr}^{3+}$  досить значна (440нм і 590нм відповідно), тому іони  $\text{Cr}^{+6}$  не заважають визначенню іонів хрому трьохвалентного. На точність вимірів не впливає також і наявність сульфатної кислоти. Сумарна концентрація іонів заліза та міді в розчині при визначенні  $\text{Cr}^{3+}$  не повинна перевищувати 2г/л.

При побудові калібрувальної кривої для визначення іонів  $\text{Cr}^{3+}$  готувати еталонні розчини хромової кислоти певної концентрації з відомими концентраціями хрому трьохвалентного в тому інтервалі, в якому може змінюватися концентрація  $\text{Cr}^{3+}$  у виробничому електроліті.

При побудові калібрувальної кривої із кожного еталонного розчину з відомою концентрацією  $\text{Cr}^{3+}$  відібрати піпеткою 5мл розчину, помістити в колбу місткістю 50мл і розбавляти дистильованою водою до мітки. Аналогічно розбавляли і розчин порівняння. Помістили в одну кювету розбавлений в 10 разів еталонний розчин трьохвалентного хрому, а в іншу – розбавлений в 10 разів розчин порівняння. Потім виміряли оптичну густину розбавлених еталонних розчинів з різним вмістом хрому трьохвалентного та побудували калібрувальну криву залежності оптичної густини з різним вмістом  $\text{Cr}^{3+}$ .

Для визначення концентрації іонів  $\text{Cr}^{3+}$  у виробничому розчині приготували невелику порцію розчину порівняння з концентрацією  $\text{CrO}_3$  рівній концентрації виробничого електроліту, що не містить хрому трьохвалентного. Взяли 5мл цього розчину і розбавили її в 10 разів, розбавивши в колбі місткістю 50мл. Цей розчин є розчином порівняння в даному випадку, його поміщували в кювету. В іншу кювету поміщували розбавлений в 10 разів розчин порівняння та вимірювали оптичну

густину розчину, що аналізують. За калібрувальною кривою знаходили концентрацію  $\text{Cr}^{3+}$ .

## 2.2 Методики визначення фазового складу твердих осадів

Для визначення фазового складу твердих осадів розроблені прямі методи одержання тривимірного зображення для аналізу і контролю морфології поверхні і дефектів поверхневих шарів матеріалів [138]. Одним із таких методів є дослідження зразку у растровому (скануючому) електронному мікроскопі (РЕМ). В растровому електронному мікроскопі застосовуються електрони, що випромінюються або розсіюються поверхнею зразку. Зразок сканується дуже вузьким пучком електронів. При цьому оцінюють кількість електронів, що розсіюються при опроміненні послідовних точок металеві поверхні. Одержане значення використовують для контролю інтенсивності другого променя, що рухається синхронно першому і формує зображення на екрані [138]. У такий спосіб відбувається формування єдиного, цілісного і збільшеного зображення.

Завдяки методу РЕМ визначали елементарний склад катодних осадів. Також за допомогою РЕМ було визначено кількісний склад металів в катодних осадах. Метод РЕМ забезпечує значну глибину фокусування, оскільки масштаби розсіювання електронів визначаються кутом поверхні стосовно променя, на зображенні виникають світлі і темні ділянки, які чергуються, що спричинює враження тривимірності [138].

Ефективність методу РЕМ покращує об'ємне зображення, яке одержують у растровому мікроскопі, що має столик зі змінним кутом нахилу.



## 2.3 Методика визначення розрахунку виходу за струмом електрогравіметричним методом

Для визначення кількості утворених катодних осадів, виходу їх за струмом та вивчення закономірностей осадження було використано метод електрогравіметричного осадження [45,82]. Електрогравіметричний аналіз є різновидом гравіметричного методу [130]. Він ґрунтується на кількісному виділенні речовини на електродах внаслідок проведення електролізу розчину, що досліджують, та визначенні маси одержаного на електроді осаду. Осаджувачем є електричний струм: на катоді проходить процес відновлення, а на аноді – процес окислення.

Метод є простим, точним, дозволяє визначати малі кількості речовини. Електрогравіметричний аналіз характеризується високою точністю: похибка визначення складає 0,1-0,2%. До його переваг також відноситься можливість проведення аналізу в багатьох випадках без попереднього розділення та порівняно проста апаратура.

При електрогравіметричному методі аналізу метал може бути виділений як в елементарній формі на катоді в результаті електровідновного процесу, так і у вигляді оксиду на аноді в результаті електроокисного процесу. Метод заснований на законі Фарадея:

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M}{96500 \cdot n} \cdot \eta \quad (2.8)$$

де  $m$  – маса речовини, що виділилася при електролізі, г;  $I$  – сила струму, А;  $t$  – час електролізу, сек;  $Q = I \cdot t$  – кількість електрики, витраченої на електрохімічну реакцію, Кл; 96500 Кл/моль – число Фарадея, рівне кількості електрики, яка потрібна для виділення моля речовини;  $M$  – молярна маса речовини;  $n$  – число електронів,  $\eta$  – вихід за струмом.

Метод застосовується головним чином для визначення металів в рудах, в сплавах кольорових металів – Купруму, Ніколу, Цинку, Кадмію, Плюмбуму та ін.. Осади металів та їх оксидів є як формою осадження, так і гравіметричною формою.

Найважливішими властивостями форми осадження є її мала розчинність та чистота, тобто відсутність забруднень. Ці вимоги виконуються ідеально в електрогравіметричному методі, так як більшість металів та вказаних оксидів практично нерозчинні в воді, а при електролітичному виділенні металів чи оксидів співосадження не відбувається або ж його можна попередити шляхом вибору умов електролізу. Отриманий осад металу або оксиду є зручним для промивання та зважування.

## **2.4 Метод вольтамперометрії з лінійним розгортанням потенціалу**

Проходження електричного струму через електрохімічну систему пов'язане не лише зі зміною хімічного складу розчину, але і зі зміною електричних характеристик системи [130]. Зміщення потенціалу електроду від рівноважного значення при деякій густині струму є електродною поляризацією. Залежність густини струму на електроді, тобто швидкості хімічної реакції, від потенціалу є поляризаційною характеристикою даної електрохімічної реакції [126]. Це є основною характеристикою, що характеризує кінетичні особливості даного процесу, або декількох процесів, що одночасно проходять на електроді. Графічне зображення поляризаційної характеристики реакції є поляризаційною кривою.

Вольтамперометричні методи дослідження розчинів електролітів засновані на використанні процесу електролізу. В результаті застосування методів вольтамперометрії вивчали отриману залежність сили струму від прикладеної напруги [126]. В електролізері містились два електроди: робочий та електрод порівняння. Робочий електрод мав великі розміри, тоді як електрод порівняння – незначні. Під час проходження струму через розчин електроліту, густина його на електроді порівняння була значно вищою чим на робочому електроді. Це обумовлено розмірами електродів.

## 2.5 Методика визначення в'язкості рідини

Для вивчення гідродинамічних особливостей мембранного електролізу та розрахунків критеріїв подібності необхідно знати значення в'язкості рідини при певній температурі. Для визначення в'язкості прозорих рідин використовують віскозиметр з висячим рівнем типу ВПЖ-1. Дана конструкція віскозиметру є найбільш точною тому, що конструкція сприяє утворенню «шару, що висить» при витіканні рідини та не залежить від гідростатичного тиску та кількості наливої води у віскозиметр [129]. За допомогою даного приладу визначають кінематичну в'язкість рідини при температурах вище  $0^{\circ}\text{C}$ , тобто визначення часу витікання певного об'єму рідини через капіляр віскозиметру. Діаметр капіляру складає -  $1,16 \pm 0,03 \text{ мм}$ , номінальне значення постійної  $K$  складає -  $0,1 \text{ мм}^2/\text{с}^2$ , діапазон вимірювання складає  $20\text{-}100 \text{ мм}^2/\text{с}$ . Будова віскозиметра ВПЖ-1 зображена на рисунку 2.1.

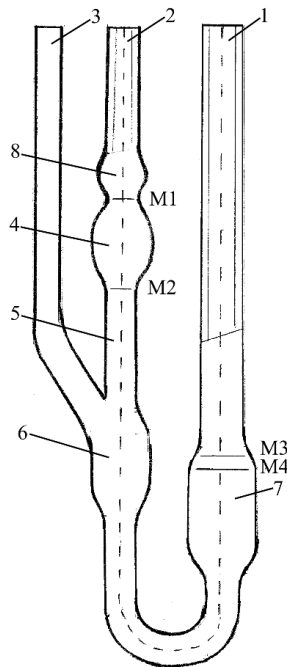


Рисунок 2.1. Будова віскозиметра ВПЖ-1.

1,2,3 – трубки; 4 – вимірювальний резервуар з мітками  $M_1$  та  $M_2$ ; 5 – капіляр; 6 – резервуар; 7 – резервуар з мітками  $M_3$  та  $M_4$ ; 8 – розширення.

Віскозиметр ВПЖ-1 складається із вимірювального резервуару 4, який обмежений двома кільцевими мітками  $M_1$  та  $M_2$ . Цей резервуар переходить в капіляр 5 та резервуар 6, який з'єднаний із зігнутою трубкою 3 та трубкою 1. Резервуар 6 через вигнуту трубку переходить в резервуар 7, на якому зображені мітки  $M_3$  та  $M_4$ . Мітки  $M_3$  та  $M_4$  вказують межі наповнення віскозиметра рідиною. Рідина із резервуару 4 стікає по капіляру 5 в резервуар 6 по стінках останнього, утворюючи «висячий рівень».

Рідину, яку досліджували, заливали в чистий віскозиметр через трубку 1 так, щоб її рівень встановився між мітками  $M_3$  та  $M_4$ . На кінці трубок 2 та 3 були натягнуті гумові трубки. На трубці 3 натягнута гумова трубка мала кран. На трубці 2 натягнута гумова трубка мала крім крану і гумову грушу. Віскозиметр встановлювали вертикально в рідинний термостат так, щоб рівень термостатуючої рідини був вище на декілька сантиметрів від розширення 8. При температурі досліду прилад витримували не менше 15хв., після чого засмоктували за допомогою груші при закритій трубці 3 рідину вище мітки  $M_1$  приблизно до половини найвищого розширення та перекривали кран з'єднаний з трубкою 2. Спочатку відкривали кран на трубці 2 та потім звільнювали зажим на трубці 3.

Час витікання рідини в трубці 2 вимірювали між мітками  $M_1$  та  $M_2$ . При цьому звертали увагу на те, щоб до моменту підходження рідини до мітки  $M_1$  в резервуарі 6 утворився висячий рівень, а в капілярі 5 не було пухирців повітря.

Динамічну в'язкість  $\mu$  рідини визначали за співвідношенням:

$$\mu = \mu_0 \cdot \frac{t}{t_0} \cdot \frac{\rho}{\rho_0} \quad (2.9)$$

де  $\mu_0$  - в'язкість води при даній температурі,  $t$  та  $t_0$  – час витікання води та досліджуваної рідини,  $\rho$  та  $\rho_0$  – густина води та рідини, що досліджують, відповідно. Кінематична в'язкість  $\nu$  є відношенням динамічної в'язкості рідини до її густини:

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (2.10)$$

Знаючи значення кінематичних в'язкостей рідин та використовуючи табличні дані коефіцієнтів дифузії йонів, гідродинамічні величини, швидкості потоків - знаходять критерії подібності процесів. Дані розрахунки будуть представлені в розділі 3 даної роботи.

## 2.6 Методика визначення енергетичних витрат на електровідновлення металів

Мембранний електроліз проводили за допомогою постійного джерела електричного струму. Джерело постійного струму було під'єднано до побутової змінної електромережі з напругою 220В. Силу постійного струму в електролізері підтримували на певних значеннях протягом проведених експериментів. Для визначення сили змінного струму, що витрачався на катодне відновлення металів, було використано затискувальний мультиметр DT-399В. Для вимірювання сили змінного струму один із шнурів живлення електромережі розміщували між клемми мультиметру DT-399В, які потім затискали, і отримане значення сили струму фіксували. Потужність витраченого струму  $P$  розраховували за співвідношенням:

$$P = I \cdot U; \quad (2.11)$$

де  $P$  - потужність струму, Вт;  $I$  – сила струму, А;  $U$  – напруга струму, В.

Вимірювання сили змінного струму та розрахунки потужностей використаного струму проводили при різних значеннях амперметра джерела постійного струму.

При застосуванні примусового перемішування примембранної зони аноліту також за допомогою затискувального мультиметру DT-399В вимірювали аналогічно силу змінного струму, що використовувався приводом мішалки. За допомогою вище наведеного співвідношення вираховували потужність примусового перемішування. Результати вимірювання та розрахунки відображено в розділі 3.

## **Висновки до розділу 2**

В даному розділі відображено методи дослідження результатів експериментів мембранного електролізу. Зокрема, для визначення фазового складу катодних осадів було використано методи рентгеноструктурного аналізу та РЕМ. Для визначення концентрацій хроматів в розчинах анолітів було застосовано методи хімічного аналізу та фотоколориметричний методи. Для вивчення поляризаційних характеристик електрохімічних реакцій було використано метод вольтамперометрії з лінійним розгортанням потенціалу. Методику визначення в'язкості застосовували для подальших розрахунків у вивченні гідродинамічних характеристик примембранної зони аноліту. За спеціальною методикою визначали енерговитрати мембранного електролізу.

## РОЗДІЛ 3

# ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ РОБОТИ УСТАНОВОК З РЕГЕНЕРАЦІЇ ТА ОЧИЩЕННЯ РОЗЧИНІВ, ЩО МІСТЯТЬ ШЕСТИВАЛЕНТНИЙ ХРОМ

### 3.1 Схема електрохімічної установки для вилучення домішок із ванн хроматування та освітлення

Для вивчення впливу різних параметрів на процес регенерації хромовмісних розчинів була виготовлена установка двохкамерного електролізера – модуль електрохімічний катіонообмінний, що включає анодну та катодну камери (Рисунок 3.1), розділені катіонообмінною мембраною. Зовнішній анод був поміщений в анодну камеру, яка була подібна ванні пасивації. Мембрана катіонообмінна RALEX®CM-PES 11-66 була встановлювали так, що утворювала одну із стінок катодної камери з боку аноду. На поверхні мембрани з боку аноду було прикріплено фільтрувальну тканину. Наявність фільтрувальної ткани перешкоджала швидкому засміченню мембрани [132,153]. Анодна камера об'ємом 4,5 дм<sup>3</sup> була заповнена хроматним розчином з концентрацією (г/л): Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> - 50, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 10. Матеріал анода – свинець (марки С1), матеріал катода – титан (ВТ1) [16]. Площі катода та анода відповідно становлять: S<sub>к</sub> = 0,3 дм<sup>2</sup> S<sub>А</sub> = 0,72 дм<sup>2</sup>. Для моделювання промислових умов експлуатації ванни, в анолітний розчин добавляли сполуки, що містять катіони відповідних металів: Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> та Cr<sup>3+</sup>. Вміст додаткових йонів в аноліті відповідав концентрації 2,5 г/л для кожного йона [16,93]. Катодна камера, об'ємом 0,75 дм<sup>3</sup> містила католіт – 1% розчин сульфатної кислоти [139,150]. Електроліз проводили за допомогою джерела постійного струму «Выпрямитель ВС24» при густині струму 0,3÷3 А/дм<sup>2</sup> та напругою 3÷9 В. Протягом всього процесу проводили контроль рН католіту [95,133,139]. Осад, що утворився на катоді досліджували використовуючи метод растрової електронної мікроскопії [93,96].

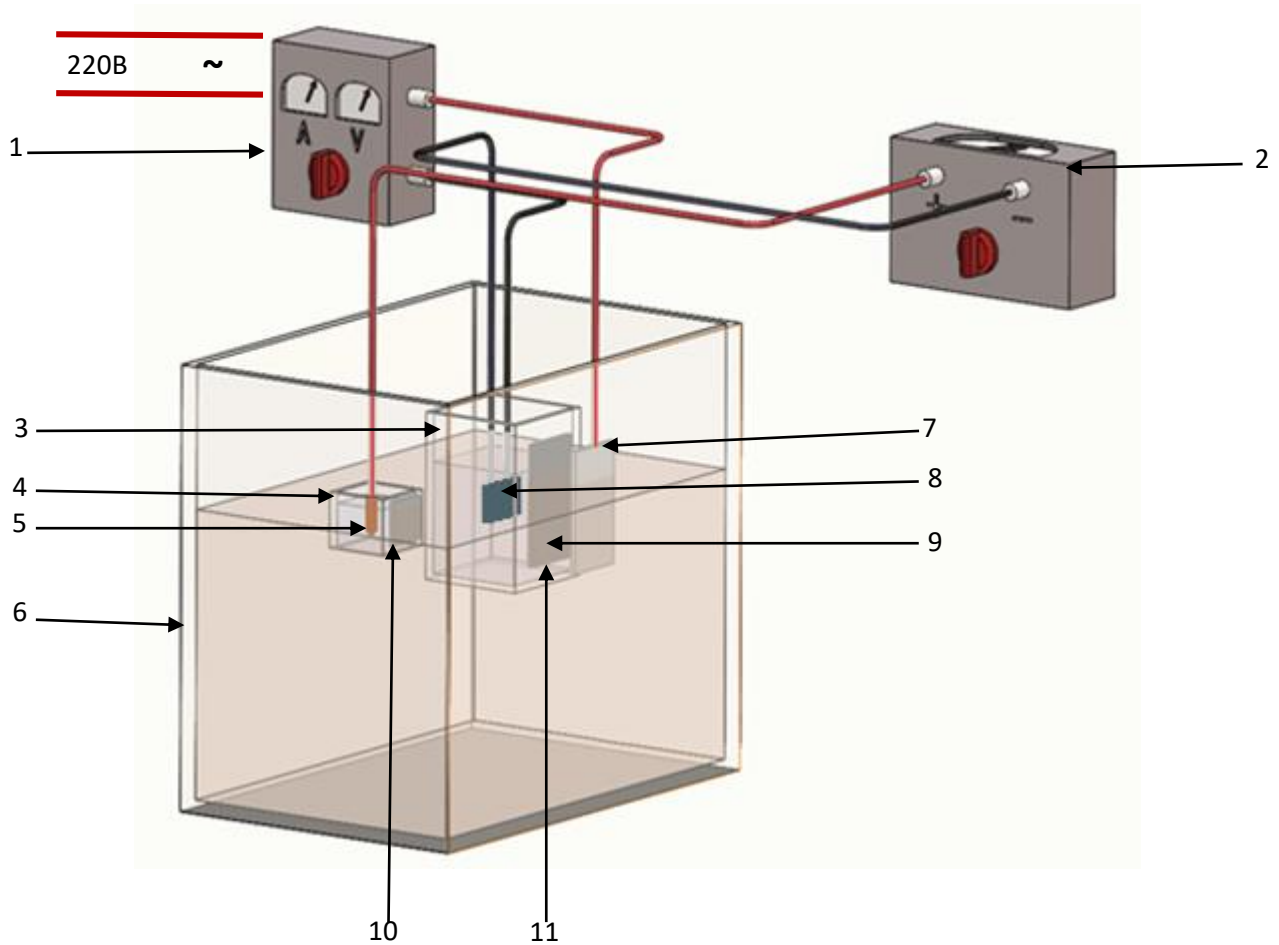


Рисунок 3.1. Схема мембранного електролізера із зовнішнім анодом та засобами вимірювання потенціалів.

1 – джерело постійного струму; 2 – мультиметр Victor VC 88C; 3 – корпус катодної камери; 4 – камера електроду порівняння; 5 – аргентум-хлоридний електрод порівняння; 6 – камера із хромовмісним розчином; 7 – зовнішній електрод – анод; 8 – внутрішній електрод - катод; 9 – фільтрувальна тканина; 10 – напівпроникна мембрана камери електроду порівняння; 11 – катіонообмінна мембрана RALEX®CM-PES 11-66.

### 3.2 Визначення вольтамперметричних особливостей мембранного електролізу

Одним із основних методів дослідження електровідновлення йонів металів, що присутні в хроматному розчині є метод вольтамперметрії з лінійним розгортанням



потенціалу. Вольтамперограми є якісними та кількісними характеристиками катодного відновлення металів та перенесенням їх через мембрану та представляють собою графічні зображення залежності величини сили струму від величини прикладеної напруги [50,84,126]. Вольтамперограми записували в гальванодинамічному режимі за допомогою мультиметра Victor VC88C (Рисунок 3.1) [93]. Для вимірювання падіння потенціалу на електродах використовували аргентум хлоридний електрод порівняння [12,100,151]. Аргентум-хлоридний електрод був поміщений в спеціальну емність – камеру електроду-порівняння. Дану камеру поміщували в розчин аноліту, аналогічно як і катодну камеру [15]. Камера електроду-порівняння містила 3М розчин KCl, одна із стінок камери представляла собою напівпроникну мембрану (Рисунок 3.1). В якості напівпроникної мембрани було також застосовано катіонообмінну мембрану RALEX®CM-PES 11-66. Зняття вольтамперних характеристик проводили при температурах розчинів 14°C та 30°C [93]. Результати проведених вимірювань показали, що зі збільшенням сили струму, потенціал аноду зростає лінійно (близько 0,1-0,2 В) відносно хлор-срібного електроду порівняння. Анодний процес супроводжується виділенням кисню та частковим окисленням іонів трьохвалентного хрому в  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  [25].

Поляризаційні криві процесу відновлення металів цинку та кадмію на катоді катодної камери, представлені на Рисунку 3.2. Як видно з графіків зміни потенціалу електроду від густини струму, присутність домішки катіонів цинку знижує перенапругу на катоді (криві 2, 5). Також слід відмітити, що вплив кожного із присутніх іонів металів в загальне зниження перенапруги не однаковий. На Рисунку 3.3 зображено поляризаційні криві для електролітів, що містять окремо катіони цинку (1) і кадмію (2) та одночасної присутності іонів  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ . Як спостерігаємо, наявність іонів кадмію в розчині аноліту спричиняє до значної поляризації катоду. Дана закономірність спостерігається також і при одночасній присутності  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  в складі анолітного розчину (Рис.3.3 крива 3) [93,95]. Це можна пояснити явищем

адсорбування даних іонів катіонообмінною мембраною, причому йони кадмію адсорбуються мембраною найбільше.

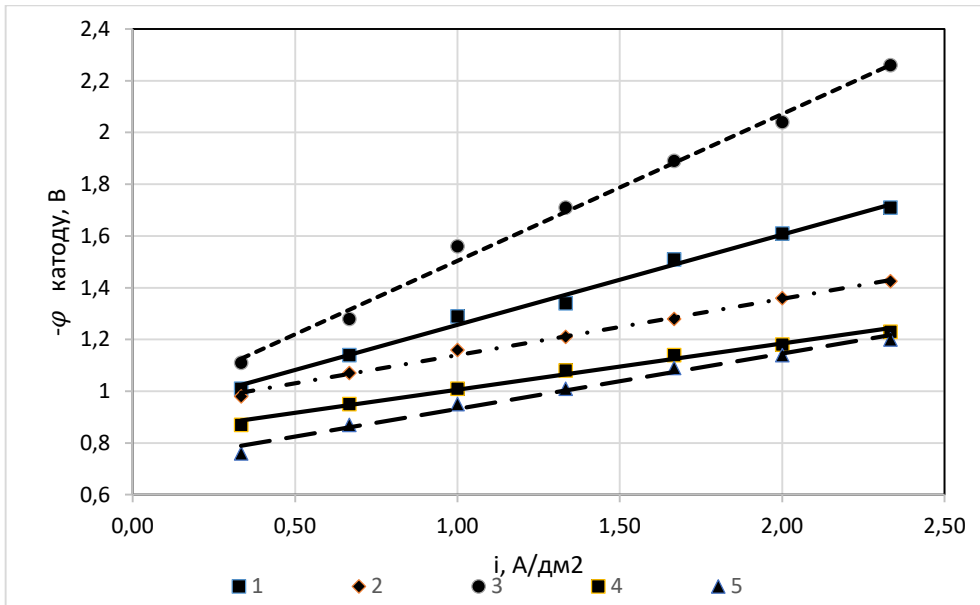


Рисунок 3.2. Поляризаційні криві катодного електровідновлення металів при їх перенесенні через катіонообмінну мембрану: криві - 1,2,3 при температурі електроліту 14°C; криві - 4,5 при температурі 30°C; 1 - аноліт не містить іонів металів Cd<sup>2+</sup> та Zn<sup>2+</sup>,  $y=0,3493x+0,9071$ ; 2- аноліт додатково містить йони Zn<sup>2+</sup> (2,5 г/л),  $y=0,218x+0,9214$ ; 3- аноліт додатково містить йони Zn<sup>2+</sup> (2,5 г/л) та Cd<sup>2+</sup> (2,5 г/л),  $y=0,5679x+0,9357$ ; 4 - аноліт не містить іонів Cd<sup>2+</sup> та Zn<sup>2+</sup>,  $y=0,1789x+0,827$ ; 5 - аноліт додатково містить йони Zn<sup>2+</sup> (2,5 г/л),  $y=0,2143x+0,7171$ .

На катодний процес також впливає температура (Рисунок 3.2). При підвищенні температури зростає електропровідність розчину електроліту [143]. Як відомо, в'язкість розчину зменшується з підвищенням температури, а рухливості іонів навпаки збільшуються. Завдяки зменшенню ефективних радіусів іонів, при підвищенні температури, внаслідок дегідратації їх оболонок, зростає число активних іонів [93]. Підвищення електропровідності розчинів сприяє зменшенню поляризації катоду (Рисунок 3.2 криві 4 і 5) та більш активному виділенню продуктів електролізу.

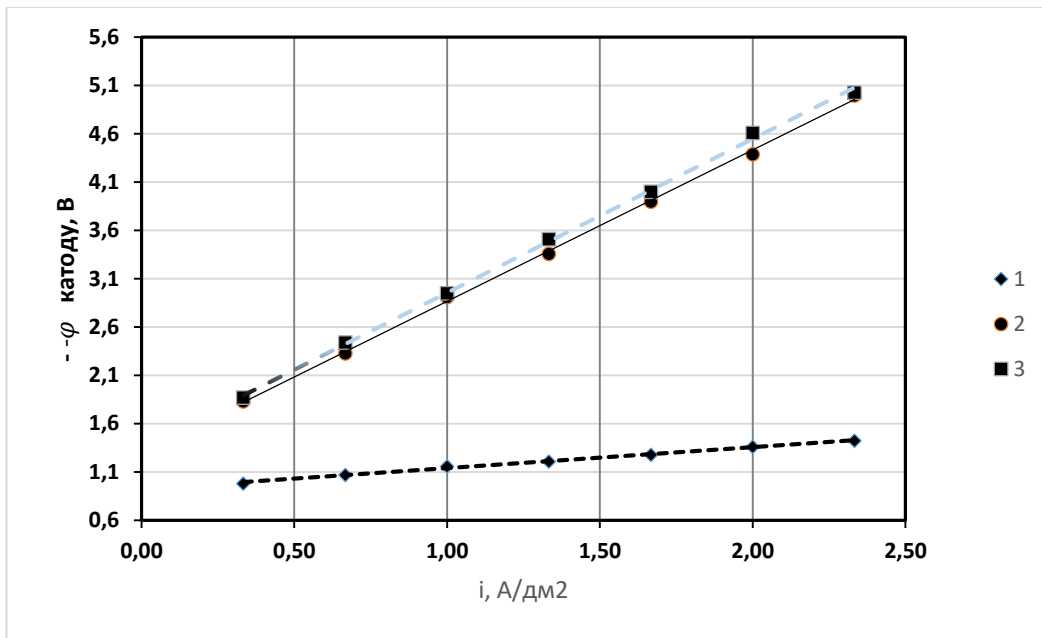


Рисунок 3.3. Поляризаційні криві катодного електровідновлення металів при їх перенесенні через катіонообмінну мембрану (температура електроліту 14 °С):

1- аноліт містить йони  $Zn^{2+}$  (2,5 г/л),  $y=0,218x+0,9214$ ; 2- аноліт містить йони  $Cd^{2+}$  (2,5 г/л),  $y=1,5664x+1,3$ ; 3- аноліт містить йони  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  (по 2,5 г/л кожного),  $y=1,5932x+1,3629$ .

### 3.3.1 Особливості катодних процесів

Вивчаючи хімізм реакцій, що проходять на електродах, можемо прогнозувати продукти, які утворюються. Так, на катоді і в католіті можуть протікати наступні реакції під час проходження електричного струму:



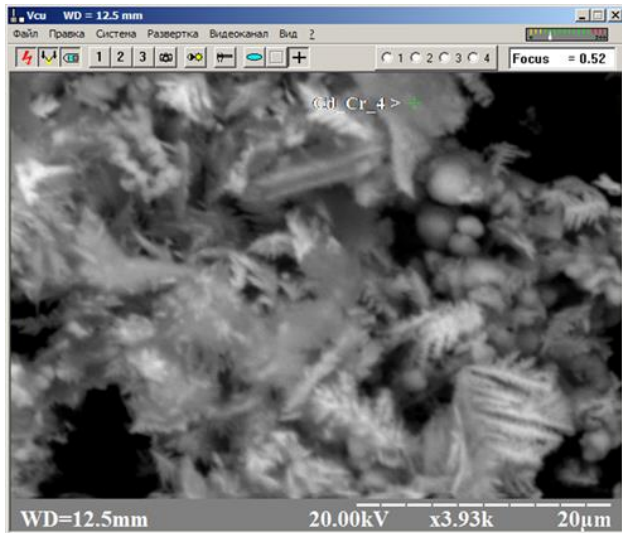
Йони трьохвалентного хрому, що утворюються в процесі хроматування покриттів в розчині аноліту (реакції 1.1,1.2), переходять в католіт в невеликій кількості та практично не повинні виділятися на катоді [63]. Для підтвердження цього

до складу аноліту, що уже містив йонів кадмію та цинку по 2,5г/л, було додатково введено аналогічну кількість йонів  $\text{Cr}^{3+}$ . Як показали результати досліджень, незначні кількості сполук хрому все-таки мігрують до катоду [16,93], але їх присутність складає не більше 1 % від загальної кількості виділеного катодного осаду (Рис.3.5).

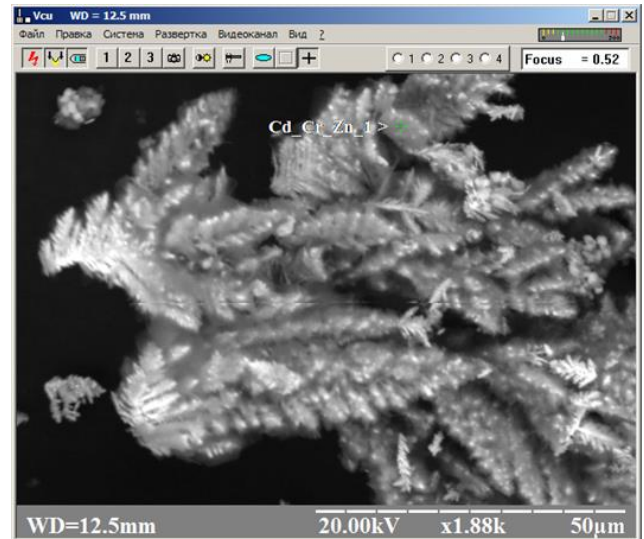
Як відомо, реакції 3.3 та 3.4 впливають на зміну рН середовища в католіті. Зміна кислотності католіту, зсув значення водневого показника в лужну сторону спричиняє до падіння електропровідності розчину та виникненню нерозчинних гідроксидів металів у формі пластівців [95]. В результаті ефективність роботи модуля поступово зменшується до повного припинення виділення металів на катоді.

### **3.3.2 Визначення фазового складу катодних осадів**

Для встановлення складу катодних продуктів використовували метод електронної мікроскопії [130]. Зразки утворених в результаті дослідження катодних осадів поміщували на двосторонню вуглецеву липку стрічку. Підготовані таким чином зразки поміщували в електронний мікроскоп "РЭМ-106-и" (виробництво ВАТ «SELMІ», Україна) та досліджували при прискорюючій напрузі 20 kv в режимі вторинних електронів в діапазоні електронно-оптичного підвищення від 600 до 6000 крат. Завдяки програмному забезпеченню мікроскопу проведено визначення складу зразків рентгенофазовим аналізом на рентгенівському дифрактометрі ДРОН - 1- УМ в кобальтовому  $\text{K}\alpha$  - випромінення зі швидкістю 1 град/хв. [64]. Масову частку елементів в локальних ділянках зразків та усереднену з поля огляду визначали на "РЭМ-106-и" методом рентгенівського мікроаналізу за величинами енергій характеристичних рентгенівських піків кожного хімічного елемента [93,96]. Результати представлені на Рисунках 3.4, 3.5.

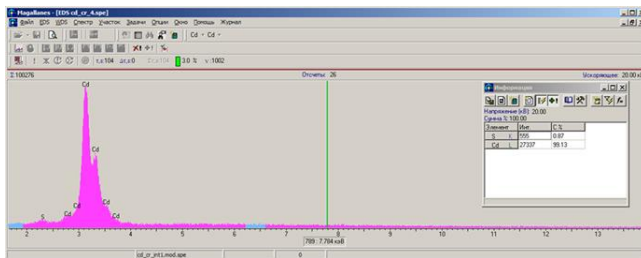


А

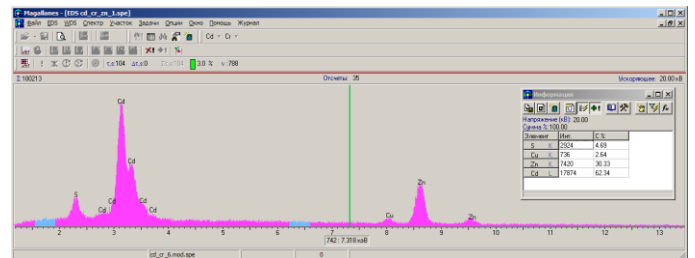


Б

Рисунок 3.4. РЕМ-фотографія зразків катодних осадів отриманих в результаті роботи електрохімічних приладів: а) - аноліт містить 2,5 г/л йонів  $\text{Cd}^{2+}$ , x3930; б) - аноліт містить по 2,5 г/л йони  $\text{Zn}^{2+}$  та  $\text{Cd}^{2+}$ , x1880.



а



б

Рисунок 3.5. Спектрограми зразків катодних осадів та результати мікроаналізу: а - аноліт містить 2,5 г/л йонів  $\text{Cd}^{2+}$  (Рисунок 3.5 а); б - аноліт містить по 2,5 г/л йонів  $\text{Zn}^{2+}$  та  $\text{Cd}^{2+}$  (Рисунок 3,5 б).

Аналіз катодних осадів, які утворилися під час роботи електрохімічного пристрою, за допомогою методів електронної мікроскопії показав, що в складі осадів є атоми металів, що проникли через мембрану в процесі електродолізу. На спектрограмах присутні метали, йони яких були додані в розчин аноліту - кадмій та цинк. Вміст даних металів в складі катодних осадів досягає 95-98%. Слід зазначити, що у випадку їх сумісної присутності, вміст кадмію перевищує вміст цинку більш ніж в 2 рази.

Присутність хрому в складі осаду складає частки відсотка та може вважатися несуттєвим [63].

### 3.4 Визначення оптимальних значень рН середовища для виділення кадмію та цинку на катоді

З намірами визначення оптимальних значень рН в розчині католіту для ефективної роботи модуля електрохімічного, досліджували зміну кислотності розчину за допомогою рН-метра лабораторного рН-150МИ протягом часу електролізу [64,68,139]. Зі зміною рН досліджували також продукти виділення на катоді у вигляді металічних осадів при силі струму 0,7 А та температурі електроліту 14 °С в діапазоні від 1 до 12 годин. Результати експерименту представлені в таблиці 3.1.

Аналіз представлених в таблиці даних показав, що є області значень рН розчину католіту [7], при яких спостерігається найбільш ефективно виділення металу на катоді та регенерація хромовмісного розчину. Діапазон значень рН від 1,5 до 1,8 є найбільш результативним для даного процесу [93,149], що графічно показано на рисунку 3.6.

Таблиця 3.1. Зміна середовища католіту та сумарні маси виділених металів на катоді при роботі електрохімічного модуля .

Час роботи модуля, год	Значення рН католіту		Маси металів на катоді (практичні), г	
	Аноліт з домішкою лише $\text{Cd}^{2+}$	Аноліт з домішками $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ $\text{Cr}^{3+}$	Аноліт з домішкою лише $\text{Cd}^{2+}$	Аноліт з домішками $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ $\text{Cr}^{3+}$
1	1,00	1,00	0	0
3	1,30	1,30	0,020	0,02
6	1,41	1,50	0,080	0,15
9	1,61	1,65	0,253	0,37
12	2,07	1,86	0,333	0,47

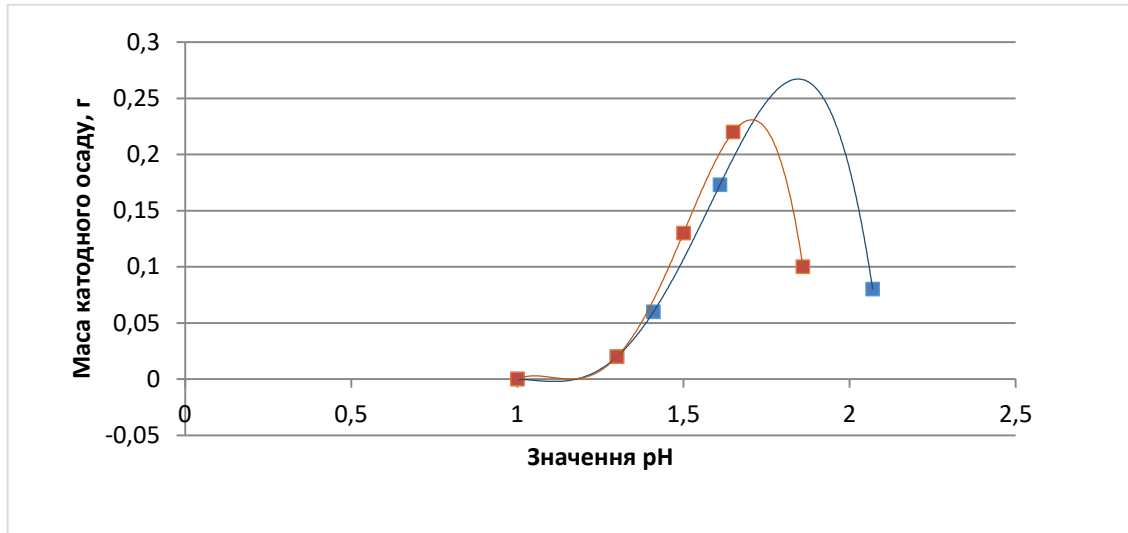


Рисунок 3.6. Залежність катодного виділення металів від значення рН католіту.

■ – графік виділення кадмію,

$$y = -2,0847x^4 + 10,968x^3 - 20,744x^2 + 16,913x - 5,0526;$$

■ – графік виділення кадмію та цинку,

$$y = -5,5795x^4 + 29,141x^3 - 55,703x^2 + 46,432x - 14,291$$

При значеннях рН нижче 1,5 на катоді активно утворюється водень, що заважає процесу виділення металів, а при значеннях рН 1,8-2 і вище в католіті утворюються нерозчинні гідроксиди металів, що також заважає процесу [93]. Ріст рН католіту за 12 годин роботи модуля проходить повільно. Але протягом наступних 3 годин значення рН зростає з досить високою швидкістю до 5-6, і виділення металу на катоді практично повністю припиняється та зростає кількість нерозчинних гідроксидів в католіті [13,68,93]. Порівняння виходу металу за струмом в результаті мембранного електролізу протягом кожних трьох годин зі зміною рН католіту представлені на діаграмі (Рисунок 3.7).

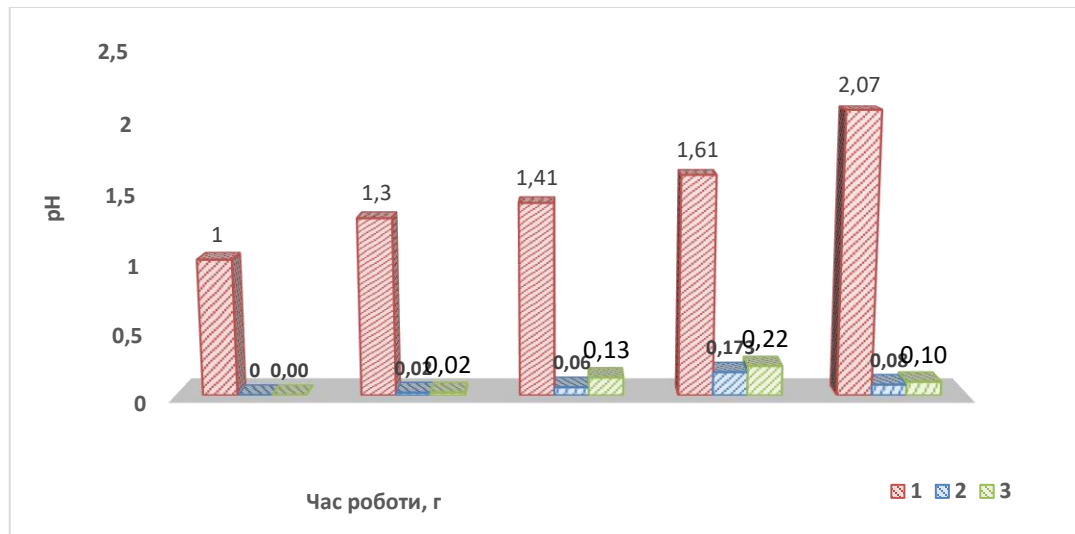


Рисунок 3.7. Динаміка зростання рН католіту та маси металів, що виділилися на катоді в періоди роботи модуля 1, 3, 6, 9, 12 годин.

1- рН католіту; 2 - аноліт містить йони Cd<sup>2+</sup> (2,5 г/л); 3- аноліт містить йони Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> Cr<sup>3+</sup> (по 2,5 г/л)

Представлені в таблиці 3.1 та на графіках (Рисунки 3.6, 3.7) дані мас катодних осадів, дають можливість розрахувати числа переносів йонів металів із аноліту через катіонообмінну мембрану в католіт. Числа перенесення йонів металу із аноліту в католіт розраховували з урахуванням зміни об'ємів даних розчинів [89,92]. В процесі електролізу об'єм католіту дещо збільшувався, а аноліту - зменшувався, що пов'язано з перенесенням води через мембрану. В результаті проведених розрахунків числа перенесення йонів як для кадмію, так і для суміші катіонів відповідно склали 0,0296 та 0,0209 за масою.

### 3.5 Вивчення впливу концентрації забруднюючого йона в аноліті та примусового перемішування аноліту на швидкість виділення металу на катоді

Для вивчення закономірностей переносу йонів забруднюючих металів через катіонообмінну мембрану RALEX®CM-PES 11-66 досліджується вплив концентрації забруднюючих йонів металів Cd<sup>2+</sup> та Zn<sup>2+</sup> в аноліті на їх виділення на катоді в



металічному виді, а також вплив механічного перемішування аноліту на даний електромембранний процес.

### **3.5.1 Дослідження впливу концентрації забруднюючих йонів в аноліті на інтенсивність виділення металів на катоді**

З метою вивчення закономірностей масопереносу йонів  $\text{Cd}^{2+}$  та  $\text{Zn}^{2+}$  через катіонообмінну мембрану RALEX®CM-PES 11-66 в процесі мембранного електролізу були виготовлені синтетичні розчини, що імітували склад ванн пасивації кадмієвого та цинкового електрохімічних покриттів. Як сказано вище, ванни пасивації даних покриттів містять натрій дихромат та сульфатну кислоту як основні компоненти розчину. Так створені синтетично розчини містили в своїх складах 50г/л  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  та 10г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  та різну кількість йонів  $\text{Cd}^{2+}$  та  $\text{Zn}^{2+}$ . Дані синтетичні розчини виступали в якості анолітів в лабораторних електрохімічних мембранних пристроїв. Катодит також був представлений 1% водним розчином сульфатної кислоти. В якості катоду використовували титанову пластинку (BT0) з робочим розміром 60x20x1мм та робочою катодною площею 0,18дм<sup>2</sup>. Анодом виступав свинець(марка С2) з робочими розмірами 50x50x2мм та робочою анодною площею 0,375дм<sup>2</sup>. Співвідношення катодної площі до анодної площі складало 1:2,08. Силу постійного електричного струму між електродами підтримували в процесі електролізу на рівні 1,5А. Густина струму на катоді в процесі електролізу складала 8,32А/дм<sup>2</sup>, а густина струму на аноді становила 4А/дм<sup>2</sup>. Масообмінна частина мембрани, що брала участь в процесі електролізу мала розміри 50x50мм, тобто площею 0,25дм<sup>2</sup> [94,95].

Основним критерієм даного дослідження були процеси виділення кадмію та цинку у вигляді простих речовин на катоді в залежності від концентрацій йонів  $\text{Cd}^{2+}$  та  $\text{Zn}^{2+}$  в синтетичних розчинах анолітів. А також порівняння виділення металів при застосуванні механічного перемішування анолітів з деяким вмістом домішкових йонів [94,145]. Для запобігання утворення нерозчинних гідроксидів кадмію та цинку

в прикатодному просторі рН католіту постійно підтримувався в межах 1-2 [33,93,139] за допомогою періодичного коригування сульфатною кислотою. Схему мембранного електрохімічного пристрою зображено на рисунку 3.8.

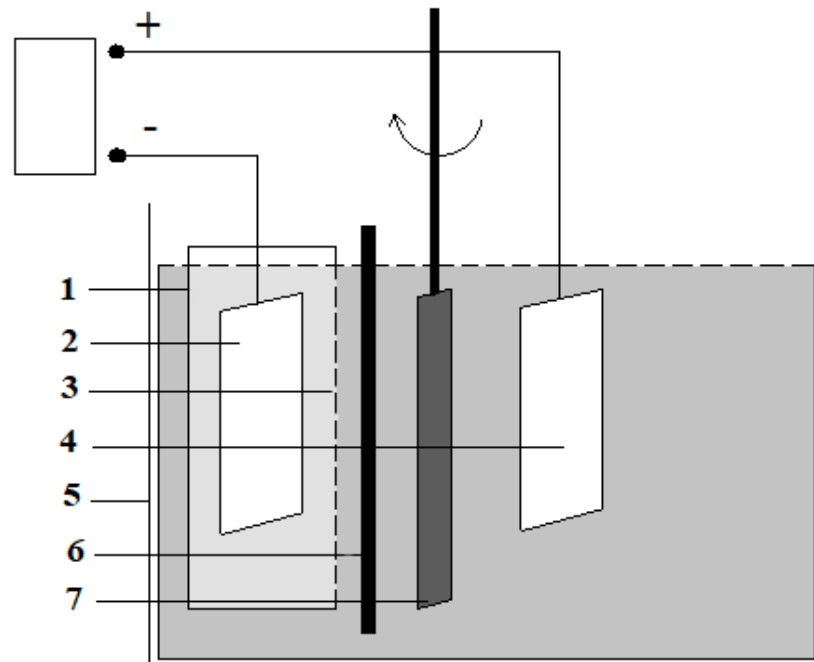


Рисунок 3.8. Схема будови мембранного електролізера із зовнішнім анодом та механічною вертикальною плосколопатевою мішалкою.

1 – корпус катодної камери; 2 – внутрішній електрод – катод; 3 – катіонообмінна мембрана; 4 – зовнішній електрод – анод; 5 – камера з хромовмісних розчином; 6 – фільтрувальне полотно; 7 – механічна вертикальна плосколопатева мішалка(збоку).

Впритул до катіонообмінної мембрани 3 було розміщено фільтрувальне полотно 6. На відстані близько 5-6мм від фільтрувального полотна 6 було розміщено зовнішній електрод – анод 4. Механічна вертикальна плоскопатева мішалка 7 розміщувалася з боку від аноду 4 та катодної камери 1, та спрямовувала потік аноліту між катіонообмінною мембраною 3 з розміщеним на ній фільтрувальним полотном 6 та анодом 4.

Для вивчення впливу концентрацій йонів  $\text{Cd}^{2+}$  та  $\text{Zn}^{2+}$  в синтетичних розчинах анолітів на інтенсивність мембранного електролізу та виділення металів на катоді вміст останніх змінювали, що відображено в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2. Вміст основних та додаткових компонентів в синтетичних розчинах пасивації гальванічних покриттів.

№ розчину	Концентрація $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , г/л	Концентрація $\text{H}_2\text{SO}_4$ , г/л	Концентрація $\text{Cd}^{2+}$ , моль/л	Концентрація $\text{Cd}^{2+}$ , г/л	Концентрація $\text{Zn}^{2+}$ , моль/л	Концентрація $\text{Zn}^{2+}$ , г/л
1	50	10	0,013	1,5	0	0
2	50	10	0,018	2,0	0	0
3	50	10	0,022	2,5	0	0
4	50	10	0,027	3,0	0	0
5	50	10	0	0	0,013	0,845
6	50	10	0	0	0,018	1,17
7	50	10	0	0	0,022	1,43
8	50	10	0	0	0,027	1,755

Дані розчини було застосовано для визначення впливу концентрацій забруднюючих йонів в аноліті на швидкість виділення металів на катоді, і при мембранному електролізі без застосування механічного перемішування, результати дослідження приведені в таблиці 3.3 [141,148]. Необхідно відмітити, що перемішування відбувається за рахунок виділення кисню на аноді та утворення при цьому газорідної суміші, яка за густиною є меншою за густину навколишньої рідини. Як результат виникає різниця локальних тисків та відбувається конвекція розчину.

Другим механізмом перемішування є електроконвекція, що виникає за рахунок нерівномірного проходження струму через мембрану та частковим його відбиттям від непровідного поліпропіленового каркасу гетерогенної мембрани [26,97,118]. Результатом відбиття певної частини струму є відштовхування від мембрани рідини

та утворенням при цьому поблизу аноду вихорів. Завдяки електроконвекції електроліт переміщується в ванні в цілому.

Таблиця 3.3. Динаміка виділення металів на катоді мембранного електрохімічного пристрою.

№ розчину	Час виділення металу, год	Маса утвореного за ці проміжки часу металу, г	Сумарна маса утвореного металу, г	Швидкість виділення металу, г/год	Швидкість виділення металу, моль/год
1	3,5	0,117	0,117	0,0642	$5,7 \cdot 10^{-4}$
	5,5	0,088	0,205		
	7,5	0,200	0,405		
	9,5	0,205	0,610		
2	4,0	0,333	0,333	0,0858	$7,62 \cdot 10^{-4}$
	6,0	0,161	0,494		
	8	0,192	0,686		
3	2	0,154	0,154	0,0843	$7,5 \cdot 10^{-4}$
	4	0,178	0,332		
	6	0,174	0,506		
4	2	0,148	0,148	0,0897	$7,97 \cdot 10^{-4}$
	4	0,155	0,303		
	6	0,235	0,538		
5	2	0,005	0,005	0,0159	$2,44 \cdot 10^{-4}$
	4	0,012	0,017		
	6	0,080	0,097		
	8	0,030	0,127		
6	2	0,115	0,115	0,0461	$7,096 \cdot 10^{-4}$
	4	0,062	0,177		
	6	0,149	0,326		
	8	0,043	0,369		
7	2	0,036	0,036	0,0669	$10,288 \cdot 10^{-4}$
	4	0,165	0,201		
	6	0,164	0,365		
	8	0,170	0,535		
8	2	0,145	0,145	0,0741	$11,4 \cdot 10^{-4}$
	4	0,162	0,307		
	6	0,120	0,427		
	8	0,166	0,593		

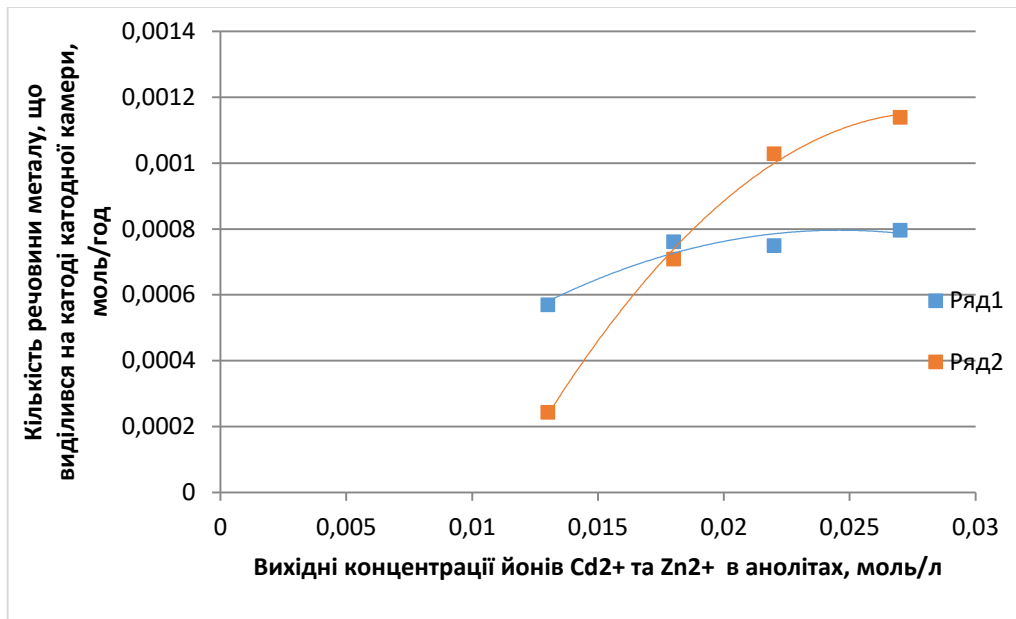


Рисунок 3.9. Залежність виділення металічних кадмію та цинку на катоді від концентрації іонів Cd<sup>2+</sup> та Zn<sup>2+</sup> в анолітах.

Ряд 1-швидкість виділення кадмію, моль/год,  $y = -1,6111x^2 + 0,0792x + 0,0002$ ;

Ряд 2 - швидкість виділення цинку, моль/год,  $y = -3,9378x^2 + 0,2227x - 0,002$ .

В результаті проведених лабораторних експериментів виявлено, що швидкість виділення кадмію на катоді підвищується незначно зі збільшенням його концентрації в аноліті [95,140,142]. Так можна вважати що швидкість виділення кадмію за даних умов є відносно стабільною. Середнє значення швидкості катодного виділення кадмію становить  $7,1975 \cdot 10^{-4}$  моль/год.

Виділення металічного цинку на катоді зростає лінійно зі збільшенням концентрації його іонів в аноліті. Середнє значення швидкості катодного виділення цинку становить  $7,806 \cdot 10^{-4}$  моль/год в даному експерименті і, як видно з графіку (рисунок 3.9) зі збільшенням концентрації катіонів в аноліті швидкість виділення цинку значно перевищує швидкість виділення кадмію.

Отримані вище експериментальні дані свідчать про нерівномірне виділення металів на катодах внаслідок їх неодинакового проникнення через мембрану. Такі результати пояснюється природою металів, будовою гідратних оболонок їх іонів і безумовно явищем концентраційної поляризації [103,105], що виникає на зовнішній

поверхні мембрани. Внаслідок явища концентраційної поляризації на зовнішній поверхні мембрани скупчується значна кількість однойменно заряджених йонів, що сприяє підвищенню осмотичного тиску та зниженню рушійної сили процесу переходу йонів через мембрану [119]. Також завдяки явищу концентраційної поляризації на поверхні мембрани може відбуватися гелеутворення високомолекулярних сполук та виділення на поверхні мембрани осаду солей. Підвищення концентрації відбувається доти, доки дифузійний потік не буде врівноваженим з конвективним потоком речовини до мембрани та встановленням динамічної рівноваги [77].

### **3.5.2 Вивчення впливу примусового механічного перемішування аноліту на відновлення металів на катоді**

Отримані результати виділення металів на катоді свідчать про наявність перемішування розчину аноліту поблизу мембрани за допомогою утворення газорідної суміші та електроконвекції між анодом та катіонообмінною мембраною. Але, щоб з'ясувати, чи достатньо механізму даного перемішування, були проведені експерименти з примусовим механічним перемішуванням розчину аноліту поблизу мембрани. Для цього в розчинах анолітів № 4 та №8 (таблиця 3.3) було пораховано концентрації йонів  $Cd^{2+}$  та  $Zn^{2+}$  що залишилися в них після проведених експериментів. В результаті проведених попередньо дослідів концентрації йонів з 0,027моль/л знизилися до 0,026моль/л розчин №4, що містить кадмій, в розчині №8 концентрація йонів  $Zn^{2+}$  знизилась до 0,025моль/л, що отримано за результатами хімічного аналізу (розділ 2). Позначимо ці розчини анолітів відповідно 4а та 8а. Кількісний склад їх представлено в таблиці 3.4.

Таблиця 3.4. Вміст основних та забруднюючих компонентів в синтетичних розчинах пасивації представлених для додаткового експерименту.

№ розчину	Концентрація $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , г/л	Концентрація $\text{H}_2\text{SO}_4$ , г/л	Концентрація $\text{Cd}^{2+}$ , моль/л	Концентрація $\text{Cd}^{2+}$ , г/л	Концентрація $\text{Zn}^{2+}$ , моль/л	Концентрація $\text{Zn}^{2+}$ , г/л
4а	50	10	0,026	2,88	0	0
8а	50	10	0	0	0,025	1,62

Для перемішування розчинів анолітів було застосовано вертикальну механічну мішалку плоско-лопатевого типу шириною 20мм, висотою 60мм та товщиною 1мм з частотою обертання  $n=2,7$  об/с швидкість створеного потоку  $v_1$  складає 54мм/с виходячи зі співвідношення:

$$v_1 = n \cdot d \quad (3.5)$$

де гідродинамічний діаметр складає  $d=0,02$ м (приймаємо ширину мішалки).

Потік, що створюється за допомогою мішалки є відцентровим і рівнонаправленим у всі сторони кола зі швидкістю потоку. Але при потраплянні його до гідродинамічного каналу між мембраною та анодом (Рисунок 3.10) вихори, що утворюються за допомогою постійного електричного струму при густині струму  $0,3 \div 3$  А/дм<sup>2</sup> та напругою  $3 \div 9$  В впливають на примусовий потік рідини [94,123]. Перед входом потоку рідини в гідродинамічний канал йому протидіє протилежно направлений вихор. На виході з гідродинамічного каналу вихідна швидкість буде збільшуватися за рахунок співпадання механічно створеного потоку та потоку вихору. Результати проведених експериментів занесені до таблиці 3.5.

Порівнюючи результати дослідів відображеному в таблиці 3.5 з результатами попередніх дослідів (таблиця 3.3) можемо зробити попередній висновок:

- механічне перемішування не має впливу на процес перенесення іонів  $\text{Zn}^{2+}$  концентрацією 0,025 моль/л через катіонообмінну мембрану та осадження металічного цинку на катоді;

- процес переносу йонів  $Cd^{2+}$  з концентрацією 0,026моль/л та як результат осадження металічного кадмію збільшується на 52,6% під час механічного перемішування аноліту порівняно з його концентрацією 0,027моль/л без застосування перемішування.

В цілому є очевидним з отриманих результатів дослідження, що

- процес масопереносу кадмію через мембрану та виділення його на катоді є досить стабільним процесом, який мало змінюється зі зростанням його концентрації в аноліті та значно зростає із застосуванням механічного перемішування аноліту завдяки зменшенню явища концентраційної поляризації внаслідок значного підвищення числа Рейнольдса в процесі перемішування примембранної зони аноліту;
- процес масопереносу цинку через мембрану та виділення його на катоді поступово зростає зі зростанням його концентрації в аноліті та не залежить від механічного перемішування аноліту при незначній концентрації йонів  $Zn^{2+}$ .

Таблиця 3.5. Динаміка виділення металів на катоді мембранного електрохімічного пристрою із застосуванням механічного перемішування.

№ розчину	Час виділення металу, год	Маса утвореного за ці проміжки часу металу, г	Сумарна маса утвореного металу, г	Швидкість виділення металу, г/год	Швидкість виділення металу, моль/год	Гідродинамічні умови, Re
4а	2	0,286	0,286	0,1368	$12,165 \cdot 10^{-4}$	2975,2
	4	0,294	0,580			
	6	0,241	0,821			
8а	2	0,118	0,118	0,0668	$10,282 \cdot 10^{-4}$	3048,5
	4	0,143	0,261			
	6	0,140	0,401			



Такі попередні висновки можливо покладатися, якщо концентрації йонів  $Cd^{2+}$  та  $Zn^{2+}$  є досить невисокими, але якщо ванни пасивації працюють тривалий час без застосування мембранної регенерації то їх вміст стає значним. Так, відомо із власної практичної діяльності та діяльності інших промислових підприємств [139], що концентрації йонів  $Cd^{2+}$  та  $Zn^{2+}$  в ваннах пасивації можуть перевищувати 15г/л кожного.

Для вивчення закономірностей масопереносу йонів  $Cd^{2+}$  та  $Zn^{2+}$  були створені синтетичні розчини, що містили 10г/л йонів кадмію та 5,8г/л йонів цинку. За вмістом йонів важких металів ці розчини були еквімолярними, тобто їх концентрації склали 0,089моль/л, що зображено в таблиці 3.6.

Таблиця 3.6. Вміст основних та підвищеної кількості додаткових компонентів в синтетичних розчинах пасивації гальванічних покриттів.

№ розчину	Гідродинамічні умови, Re	Концентрація $Na_2Cr_2O_7$ , г/л	Концентрація $H_2SO_4$ , г/л	Концентрація $Cd^{2+}$ , моль/л	Концентрація $Cd^{2+}$ , г/л	Концентрація $Zn^{2+}$ , моль/л	Концентрація $Zn^{2+}$ , г/л
9	406,6	50	10	0,089	10	0	0
9"	3049,8	50	10	0,089	10	0	0
10	397,0	50	10	0	0	0,089	5,8
10"	2977,8	50	10	0	0	0,089	5,8

Умови роботи, будова електрохімічних пристроїв були аналогічними з попередніми дослідженнями. Розчини 9 та 10 працювали при звичайних умовах, тобто без застосування механічного перемішування. В розчинах 9" та 10" при електролізі було застосоване механічне перемішування примембранної частини розчину аноліту.

Слід зазначити, що з підвищенням вмісту йонів  $Cd^{2+}$  та  $Zn^{2+}$  відповідно в синтетичних розчинах зростає їх перенесення через мембрану та виділення на катоді, порівняно з їх найвищими концентраціями, взятими в попередніх дослідженнях. Результати проведених експериментів занесені до таблиці 3.7.

Таблиця 3.7. Динаміка виділення металів на катоді мембранного електрохімічного пристрою з підвищеними концентраціями йонів  $\text{Cd}^{2+}$  та  $\text{Zn}^{2+}$ .

№ розчину	Час виділення металу, год	Маса утвореного за ці проміжки часу металу, г	Сумарна маса утвореного металу, г	Швидкість виділення металу, г/год	Швидкість виділення металу, моль/год	Гідгодинамічні умови, Re
9	2	0,350	0,350	0,2205	$19,68 \cdot 10^{-4}$	397,0
	3	0,160	0,510			
	4	0,293	0,803			
	5	0,206	1,009			
	6	0,314	1,323			
9"	1	0,313	0,313	0,3220	$28,75 \cdot 10^{-4}$	2977,8
	2	0,309	0,622			
	3	0,429	1,051			
	4	0,297	1,348			
	5	0,260	1,608			
	6	0,324	1,932			
10	2	0,148	0,148	0,1093	$16,82 \cdot 10^{-4}$	406,6
	4	0,231	0,379			
	6	0,277	0,656			
10"	2	0,244	0,244	0,1613	$24,82 \cdot 10^{-4}$	3049,8
	4	0,327	0,571			
	6	0,397	0,968			

В результаті основного критерію дослідження було виділення металічних кадмію та цинку на катоді катодної камери при сталій силі струму і відповідно сталих катодних та анодних густинах струму, а також при вузькому діапазоні рН, що

підтримували в межах 1-2. Змінними величинами були концентрації катіонів кадмію та цинку в анолітах та гідродинамічні умови в аноліті: наявність чи відсутність механічного переміщення при деяких значеннях концентрацій йонів цих металів в аноліті. В результаті проведених експериментів було з'ясовано, що інтенсивність виділення забруднюючих металів на катоді катодної камери прямо пропорційна їх концентрацій в аноліті [94,95], тобто в робочих розчинах ванн пасивації, що зображено на рисунках 3.10 та 3.11.

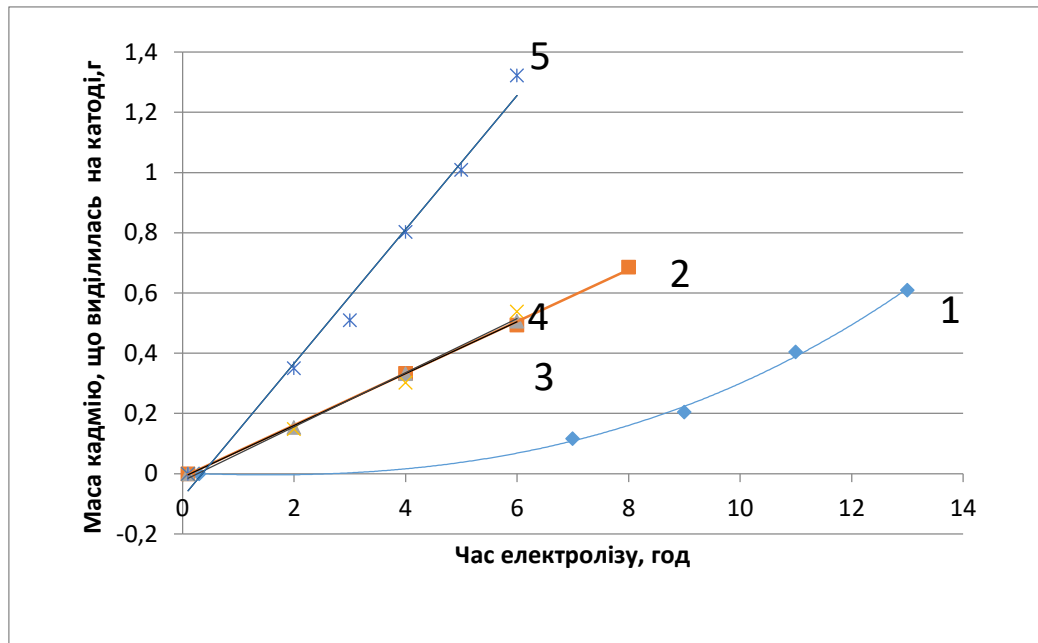


Рисунок 3.10. Залежність виділення кадмію на катоді від його концентрації в аноліті.

1 - концентрація йонів  $Cd^{2+}$  в аноліті 1,5г/л (0,013моль/л),

$$y = 0,0002x^3 + 0,0022x^2 - 0,0079x + 0,0025;$$

2 - концентрація йонів  $Cd^{2+}$  в аноліті 2,0г/л (0,018моль/л),  $y = 0,0861x - 0,0115$ ;

3 - концентрація йонів  $Cd^{2+}$  в аноліті 2,5г/л (0,022моль/л),  $y = 0,0861x - 0,0125$ ;

4 - концентрація йонів  $Cd^{2+}$  в аноліті 3,0г/л (0,027моль/л),  $y = 0,0899x - 0,0246$ ;

5 - концентрація йонів  $Cd^{2+}$  в аноліті 10г/л (0,089моль/л),  $y = 0,2223x - 0,079$ .

Як видно на рисунку 3.10 при мінімально взятій концентрації кадмію 1,5г/л в аноліті виділення його на катоді відбувається досить важко, на відміну від взятої максимальної концентрації кадмію 10г/л. При значеннях концентрацій 2г/л, 2,5г/л та

3г/л інтенсивність виділення кадмію на катоді є майже однаковою, тобто відносно стабільною.

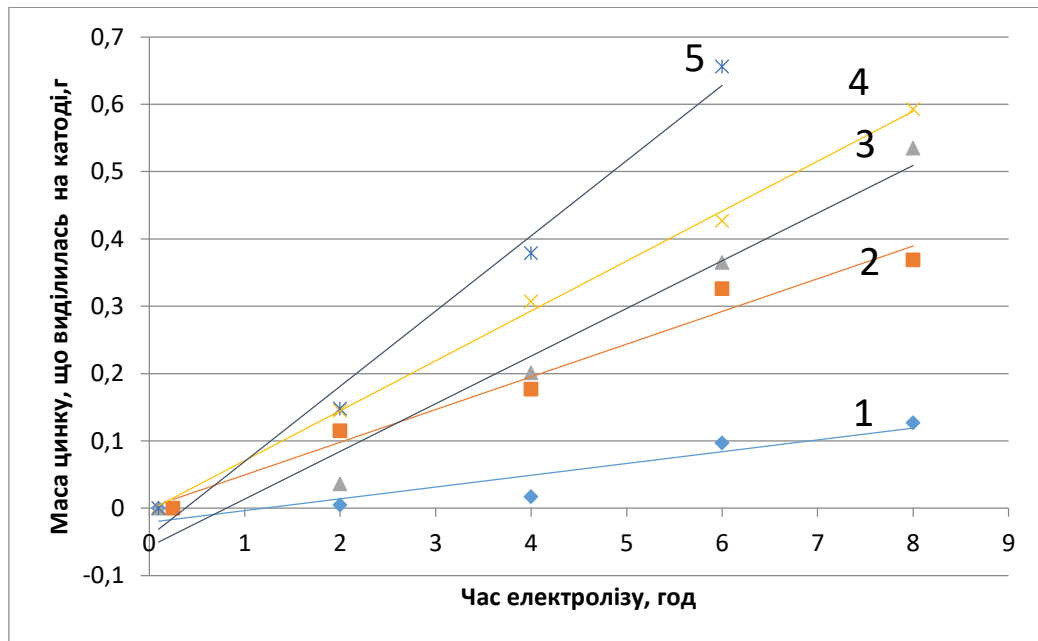


Рисунок 3.11. Залежність виділення цинку на катоді від його концентрації в аноліті.

1 - концентрація йонів  $Zn^{2+}$  в аноліті 0,845г/л (0,013моль/л),  $y=0,0175x-0,0212$ ;

2 - концентрація йонів  $Zn^{2+}$  в аноліті 1,17г/л (0,018моль/л),  $y=0,0486x+0,0006$ ;

3 - концентрація йонів  $Zn^{2+}$  в аноліті 1,43г/л (0,022моль/л),  $y=0,0708x-0,0571$ ;

4 - концентрація йонів  $Zn^{2+}$  в аноліті 1,755г/л (0,027моль/л),  $y=0,0741x-0,0036$ ;

5 - концентрація йонів  $Zn^{2+}$  в аноліті 5,8г/л (0,089моль/л),  $y=0,1118x-0,0424$ .

На відміну від виділення кадмію на катоді виділення цинку цілком залежить від його концентрації в аноліті. Також при мінімально взятій концентрації цинку в аноліті 0,845г/л процес виділення цинку йде досить важко, як і виділення кадмію. При максимально взятій концентрації цинку в аноліті 5,8г/л виділення цинку також, як і виділення кадмію відбувається досить інтенсивною. Але при значеннях концентрацій 1,17г/л, 1,43г/л та 1,755г/л відбувається поступове збільшення виділення цинку на катоді на відміну від майже однакового виділення кадмію при еквімолярних концентраціях останнього в аноліті. Процес механічного перемішування розчинів

анолітів має вплив на виділення металів на катоді [134] що показано на рисунках 3.12 та 3.13.

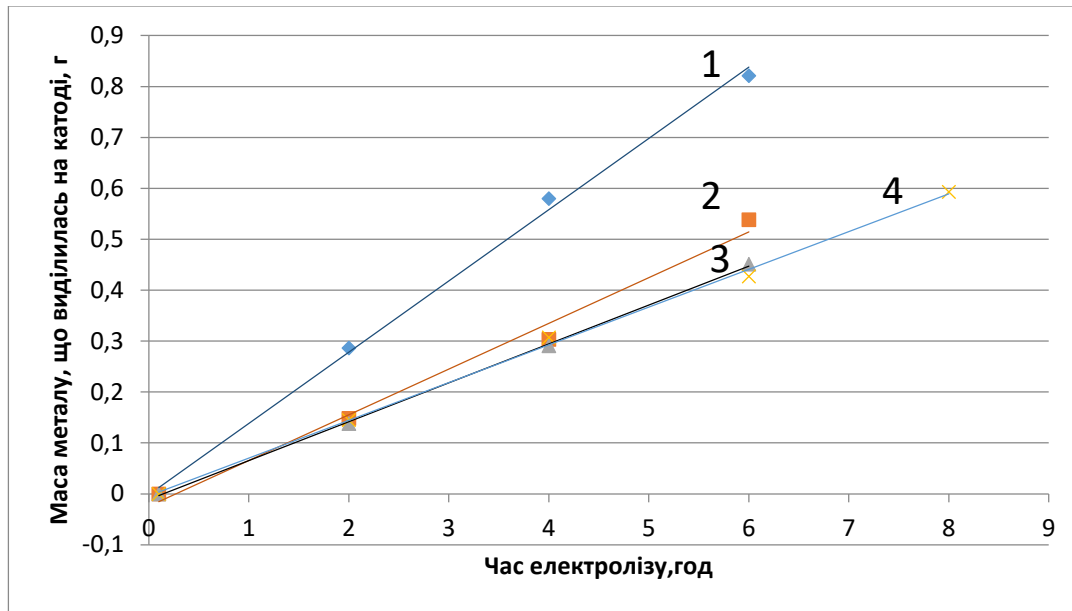


Рисунок 3.12. Залежність виділення металів від концентрації та механічного перемішування розчину.

1 - кадмій з перемішуванням ( $Re=2975,2$ ), з концентрацією йонів  $Cd^{2+}$  2,88г/л (0,026 моль/л),  $y=0,1399x-0,0014$ ;

2 - кадмій без перемішування ( $Re=391,6$ ), з концентрацією йонів  $Cd^{2+}$  3,0г/л (0,027 моль/л),  $y=0,0899x-0,0246$ ;

3 - цинк з перемішуванням ( $Re=3048,5$ ), з концентрацією йонів  $Zn^{2+}$  1,62г/л (0,025 моль/л),  $y=0,0765x-0,0113$ ;

4 - цинк без перемішування ( $Re=401,2$ ), з концентрацією йонів  $Zn^{2+}$  1,755г/л (0,027 моль/л),  $y=0,0741x-0,0036$ .

Процес механічного перемішування має вплив на виділення кадмію на катоді, при підвищенні критерію Рейнольдса аноліту з 391,6 до 2975,2, збільшується його виділення на катоді на 52,6% при концентрації йонів  $Cd^{2+}$  в аноліті 3г/л. Процес механічного перемішування розчину аноліту, при якому відбувається підвищення критерію Рейнольдса з 401,2 до 3048,5, що містить 1,623г/л йонів  $Zn^{2+}$  не впливає на кількість виділення цинку на катоді.

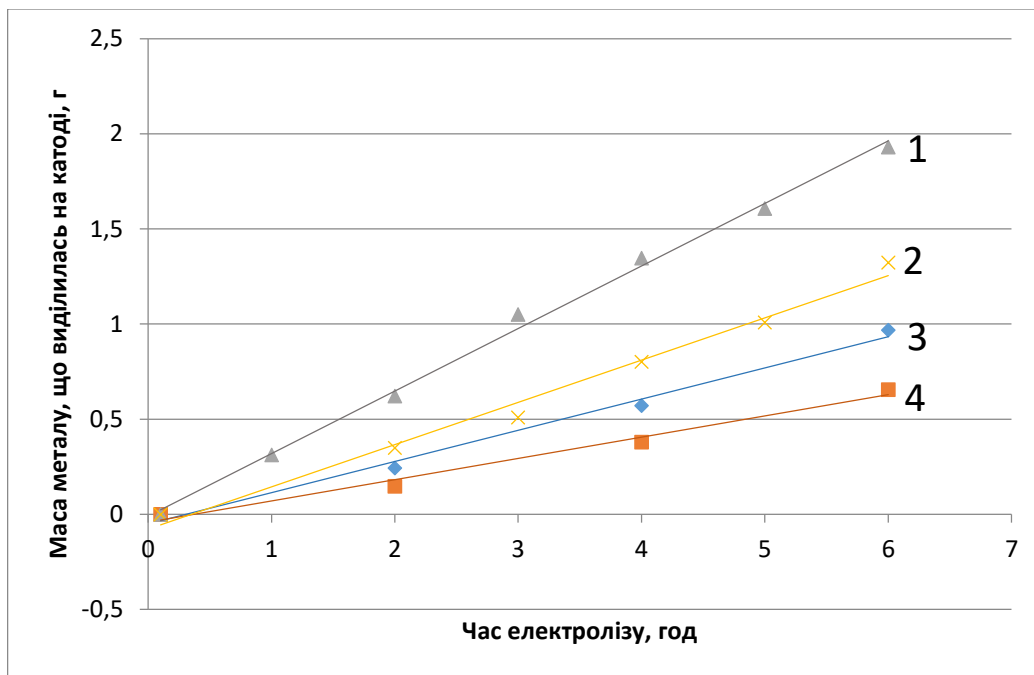


Рисунок 3.13. Залежність виділення металів на катоді від підвищеної концентрації їх йонів в анолітах.

1 - кадмій з перемішуванням ( $Re=2977,8$ ), з концентрацією йонів  $Cd^{2+}$  10г/л (0,089 моль/л),  $y=0,3289x-0,0093$ ;

2 - кадмій без перемішування ( $Re=397,0$ ), з концентрацією йонів  $Cd^{2+}$  10г/л (0,089 моль/л),  $y=0,2223x-0,079$ ;

3 - цинк з перемішуванням ( $Re=3049,8$ ), з концентрацією йонів  $Zn^{2+}$  5,8г/л (0,089 моль/л),  $y=0,1642x-0,0509$ ;

4 - цинк без перемішування ( $Re=406,6$ ), з концентрацією йонів  $Zn^{2+}$  5,8г/л (0,089 моль/л),  $y=0,1118x-0,0424$ .

При підвищених концентраціях йонів  $Cd^{2+}$  та  $Zn^{2+}$  в анолітах, що становлять 0,089 моль/л (Рисунок 3.12) механічне перемішування їх розчинів значно впливає на процеси виділення металів на катодах. Так виділення кадмію, при підвищенні критерію Рейнольдса з 397,0 до 2977,8, зростає на 46% за масою, а інтенсивність виділення цинку, при підвищенні критерію Рейнольдса з 406,6 до 3049,8, збільшується на 47,6% за масою (Таблиця 3.7). За кількістю речовини, що виділялася на катоді за годину швидкість відкладення кадмію збільшується на 68,45%, а швидкість

відкладення цинку збільшується на 67,76%. Тобто в цілому можна стверджувати, що приданій концентрації йонів  $\text{Cd}^{2+}$  та  $\text{Zn}^{2+}$  в анолітах швидкість їх виділення на катодах збільшується на 68%.

### 3.5.3 Вивчення гідродинамічних закономірностей масопереносу йонів $\text{Cd}^{2+}$ та $\text{Zn}^{2+}$ в примембранній зоні мембранного електролізера

Для вивчення гідродинамічних закономірностей процесів масопереносу йонів  $\text{Cd}^{2+}$  та  $\text{Zn}^{2+}$  в анолітах до катіонообмінної мембрани RALEX®CM-PES 11-66 було визначено експериментально густини та динамічні в'язкості розчинів анолітів, що містять дані йони. Густина розчинів анолітів визначали за допомогою набору ареометрів по ГОСТ 18995.1-73. Динамічну в'язкість  $\mu$  рідини визначали за співвідношенням 2.9.

Для модельних розчинів анолітів, які є подібними за складом до ванни пасивації цинкового чи кадмієвого гальванічних покриттів динамічну в'язкість визначали при температурі розчинів  $16\text{ }^\circ\text{C}$  за допомогою віскозиметра капілярного ВПЖ-1 ГОСТ 10028-81 [129] з діаметром капіляру 1,16мм. Величини  $\mu_0$  та  $\rho_0$  є табличними даними і відповідно дорівнюють  $1,111 \cdot 10^{-3} \text{мПа}\cdot\text{с}$  та  $999 \text{кг}/\text{м}^3$  при даній температурі. Густина цих розчинів визначаємо за допомогою набору ареометрів, позначимо їх відповідно  $\rho_{\text{Zn}^{2+}}$  та  $\rho_{\text{Cd}^{2+}}$ , які дорівнюють відповідно  $1038 \text{кг}/\text{м}^3$  та  $1048 \text{кг}/\text{м}^3$ . За допомогою віскозиметру ВПЖ-1 знаходимо  $t_0$  та значення  $t$  для кожного розчину:

$$t_0 = 11,636\text{с}, \quad t_{\text{Zn}^{2+}} = 10,10\text{с}, \quad t_{\text{Cd}^{2+}} = 10,44\text{с}.$$

Виходячи із співвідношення 2.9 знаходимо значення динамічної в'язкості цих розчинів:

$$\mu_{\text{Zn}^{2+}} = 0,9189 \cdot 10^{-3} \text{Па}\cdot\text{с}; \quad \mu_{\text{Cd}^{2+}} = 0,9502 \cdot 10^{-3} \text{Па}\cdot\text{с};$$

Кінематична в'язкість  $\nu$  є відношенням динамічної в'язкості рідини до її густини (2.10), звідки:

$$\nu_{\text{Zn}^{2+}} = 0,8853 \cdot 10^{-6} \text{м}^2/\text{с}; \quad \nu_{\text{Cd}^{2+}} = 0,9067 \cdot 10^{-6} \text{м}^2/\text{с};$$

Знаючи кінематичну в'язкість та використовуючи табличні дані коефіцієнтів дифузії  $D$  йонів  $Zn^{2+}$  та  $Cd^{2+}$  знаходимо відношення сил в'язкості до сил дифузії [75], тобто число Шмідта:

$$Sc = \frac{v}{D}; \quad (3.6)$$

$D_{Zn^{2+}} = 0,72 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ ;  $D_{Cd^{2+}} = 0,70 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ ; отже числа Шмідта відповідно дорівнюють:

$$Sc_{Zn^{2+}} = 12,296; \quad Sc_{Cd^{2+}} = 12,953;$$

Критерій Рейнольдса [23,105] є відношенням сил інерції до сил в'язкості і характеризується співвідношенням:

$$Re = \frac{d_h \cdot v}{\nu}; \quad (3.7)$$

$d_h$  – гідродинамічний діаметр,  $v$  – швидкість потоку. Для прямокутної труби, чому відповідає конструкція модуля висотою  $H$  та шириною  $W$  вікна до якого майже впритул, на відстані 4-5мм розміщується свинцевий анод такого ж розміру гідродинамічний діаметр [132] дорівнює:

$$d_h = 2HW/(H+W); \quad (3.8)$$

$$\text{звідки } H = 0,05\text{м}, W = 0,05\text{м}, \text{ отже } d_h = 0,05\text{м}$$

Швидкість потоку  $v$  є швидкістю проходження рідини між анодом та катіонообмінною мембраною [43]. Оскільки завдяки неоднорідності будови мембрани електричний струм проходить через іонообмінні ділянки та відбивається від інертних в електричному плані ділянок поліпропіленового каркасу - виникає надлишковий тиск, який і виштовхує розчин [57]. При рухові видавлена частина розчину зустрічає інерційний опір незбурених шарів електроліту і поверхні мембрани. Внаслідок цього виникає зміна напрямку руху рідини, тобто її відштовхування від поверхні мембрани та утворюються два різнонаправлені вихори. Завдяки утвореним вихорам відбувається перемішування розчину електроліту поблизу мембрани, як наслідок зменшується концентраційна поляризація на поверхні мембрани та відбувається інтенсифікація процесу масопереносу катіонів через мембрану.



Оскільки завдяки неоднорідності будови мембрани та утворенням вихорів в процесі мембранного електролізу, то гідродинамічний діаметр  $d_h$  буде дорівнювати діаметру вихору [94,95,134]. Швидкість потоку дорівнюватиме швидкості руху електроліту у вихорі. Завдяки проведеному експерименту, спостерігаючи за рухом твердих частинок на поверхні аноліту було виміряно, що діаметр вихору складає 45мм, час за який рідина проходить коло становить 17,67с, а отже знаючи, що довжина кола становить  $\pi d$ , то швидкість руху електроліту складає 8мм/с, тому критерій Рейнольдса за співвідношенням 3.7 складає:

$$Re_{Zn^{2+}} = \frac{0,045\text{м} \cdot 0,008\text{м/с}}{0,8853 \cdot 10^{-6}\text{м}^2/\text{с}} = 406,6;$$

$$Re_{Cd^{2+}} = \frac{0,045\text{м} \cdot 0,008\text{м/с}}{0,9067 \cdot 10^{-6}\text{м}^2/\text{с}} = 397,0;$$

При застосуванні примусового перемішування розчинів анолітів механічною плосколопатевою вертикальною мішалкою гідродинамічний діаметр складає  $d_h=0,05\text{м}$ , як сказано вище та швидкості потоків рідин між мембранами та анодами дорівнює 0,054м/с, критерії Рейнольдса тоді складають відповідно для цих розчинів:

$$Re_{Zn^{2+}(\text{п})} = \frac{0,05\text{м} \cdot 0,054\text{м/с}}{0,8853 \cdot 10^{-6}\text{м}^2/\text{с}} = 3049,8;$$

$$Re_{Cd^{2+}(\text{п})} = \frac{0,05\text{м} \cdot 0,054\text{м/с}}{0,9067 \cdot 10^{-6}\text{м}^2/\text{с}} = 2977,8;$$

Швидкість масопереносу в розчині електроліту визначається за допомогою критерію Шервуда  $Sh$  [14], який є відношенням конвективного переносу до дифузії:

$$Sh = \frac{k \cdot d_h}{D} = a \cdot Re^b \cdot Sc^c, \quad (3.9)$$

де  $k$  – коефіцієнт масопереносу,  $a, b$  та  $c$  – константи. Оскільки знайдені критерії Рейнольдса відповідають ламінарному потокові в каналі, то співвідношення має вигляд [19,132]:

$$Sh = 1,85(Re \cdot Sc \cdot d_h/L)^{0,33} \quad \text{якщо } Re < 2300 \text{ та}$$

$$Sh = 0,23Re^{0,8} \cdot Sc^{0,33} \quad \text{якщо } Re > 2300,$$

де  $L$  – довжина активного електроду, м і складає 0,05м. Розрахунки критеріїв Шервуда, коефіцієнтів масопереносу та товщин прикордонних шарів наведено в таблиці 3.8.

Таблиця 3.8. Значення розрахунків деяких гідродинамічних величин процесів масопереносу в модельних розчинах анолітів, що містять йони  $Cd^{2+}$  та  $Zn^{2+}$ .

Гідродинамічний критерій, або характеристика	Наявність механічного перемішування	Співвідношення для розрахунку	Розчин аноліту, що містить йони $Zn^{2+}$	Розчин аноліту, що містить йони $Cd^{2+}$
Критерій Рейнольдса, $Re$	-	$Re = \frac{dh \cdot v}{\nu}$	406,6	397,0
	+		3049,8	2977,8
Критерій Шервуда, $Sh$	-	$Sh = 1,85(Re \cdot Sc \cdot d_h/L)^{0,33}$	30,75	31,04
	+	$Sh = 0,23Re^{0,8} \cdot Sc^{0,33}$	322,68	322,06
Коефіцієнт масопереносу, $k$ , м/с	-	$k = \frac{Sh \cdot D}{d_h} \quad (3.10)$	$4,92 \cdot 10^{-5}$	$4,83 \cdot 10^{-5}$
	+		$46,47 \cdot 10^{-5}$	$45,09 \cdot 10^{-5}$
Товщина прикордонного шару на зовнішній поверхні мембрани, $\delta$ , м	-	$k = \frac{D}{\delta} \quad (3.11)$ $\delta = \frac{D}{k}$	$1,463 \cdot 10^{-3}$	$1,449 \cdot 10^{-3}$
	+		$0,1549 \cdot 10^{-3}$	$0,1552 \cdot 10^{-3}$

Як відображено в таблиці 3.8 в результаті перемішування даних розчинів анолітів критерії Рейнольдса зростають в 7,5 раза, критерії Шервуда зростають в 10,49 та 10,38 раза для анолітів, що містять йони  $Cd^{2+}$  та  $Zn^{2+}$  відповідно. Також в результаті застосування механічного перемішування розчинів анолітів збільшуються коефіцієнти масопереносу йонів  $Cd^{2+}$  та  $Zn^{2+}$  відповідно в 9,33 та 9,44 рази. Товщини

прикордонних шарів на зовнішніх поверхнях мембран внаслідок застосування механічного перемішування знижуються відповідно в 9,33 та 9,44 рази для розчинів, що містять йони кадмію та цинку. Зниження товщини прикордонного шару призводить до зниження впливу концентрації йонів на поверхні мембрани і як наслідок зниження явища концентраційної поляризації в таку ж кількість разів. Але порівнюючи дані таблиць 3.3 та 3.5 видно, що кількість утвореного металу на катоді катодної камери збільшилась лише в 1,52 раза для розчину аноліту, що містить йони  $Cd^{2+}$  та не збільшилась взагалі для аноліту, що містить йони  $Zn^{2+}$ .

Такі результати пояснюються неоднорідністю будови мембрани - наявністю непровідних поліпропіленового каркасу та зв'язуючого поліетиленового інертного компонента, а звідси і значне зниження площі реального іонообміну мембрани (Додаток Б). Крім цього гідратні оболонки йонів кадмію та цинку мають різну величину, а отже і різну проникність через товщину мембрани в розчин католіту та можливу затримку йонів металу в товщі іонообмінної смоли мембрани внаслідок його низької концентрації в розчині та товщі мембрани. Це пояснює низьку проникність йонів цинку через мембрану.

### **3.5.4 Визначення виходу за струмом та визначення граничного струму**

В результаті електролізу катіонообмінна мембрана переносить лише катіони та частково, або повністю затримує розчинені речовини, що сприяє накопиченню поблизу її поверхні молекул неспроможних крізь неї проникати [13]. Таким чином утворений примембранний шар проявляє опір масопереносу катіонів металів через мембрану. Зменшення концентрації йонів  $Cd^{2+}$  та  $Zn^{2+}$  в примембранних шарах буде збільшуватися зі збільшенням густини струму [34], збільшенням товщини примембранного непереміщуваного шару та зі зниженням їх концентрацій в об'ємах розчинів анолітів [53,58]. При збільшенні різниці потенціалів густина струму та потік катіонів через мембрану будуть збільшуватися, і як наслідок концентрація катіонів на

зовнішній поверхні мембрани зменшується [44]. В умовах граничного струму  $I_{\text{lim}}$  концентрація йонів металу біля поверхні мембрани наближується до нуля і перенесення йонів  $\text{Cd}^{2+}$  та  $\text{Zn}^{2+}$  через мембрану стає неможливою [132]:

$$I_{\text{lim}} = \frac{zDFC_b}{\delta(t_m - t_{bl})}, \quad (3.12)$$

де  $I_{\text{lim}}$  – гранична густина струму біля поверхні мембрани, А/см<sup>2</sup>;  $z$ - валентність катіону;  $D$  – коефіцієнт дифузії катіону, см<sup>2</sup>/с;  $F$  – число Фарадея, 96485 Кл·моль<sup>-1</sup>;  $C_b$  – концентрація йону металу в аноліті, моль/см<sup>3</sup>;  $\delta$  - товщина прикордонного шару на поверхні мембрани, см;  $t_m$  та  $t_{bl}$  – числа переносу катіонів в мембрані та прикордонному шарі відповідно.

Числом переносу йона називають частку електричного струму, що пройшла крізь розчин електроліту та перенесена даним видом йонів, тобто число переносу йона – відношення кількості електричного струму перенесеного даним видом йонів до загальної кількості електричного струму, що пройшов через електроліт. Оскільки йони  $\text{Cd}^{2+}$  та  $\text{Zn}^{2+}$ , що пройшли крізь мембрану, повністю осаджуються на катоді у вигляді металів і відома швидкість їх осадження  $u$ , знаходимо вихід за струмом  $\eta$ , який є не чим іншим як числом масопереносу відповідного йону металу через мембрану:

$$\eta = \frac{u}{q}; \quad (3.13)$$

де:  $\eta$  - вихід за струмом;  $q$  – електрохімічний еквівалент, г/А год.;  $U$ – швидкість виділення металу г/А год. Вихід за струмом розраховується за відомими законами Фарадея. Базовим параметром, який розраховується при цьому – це електрохімічний еквівалент ( $q$ ), який встановлює яка маса речовини ( $g$ ) утворюється при проходженні одиниці електрики за одиницю часу.

$$q = \frac{M}{n \cdot F}, \quad (3.14)$$

де:  $q$  – електрохімічний еквівалент;  $M$  – молярна маса металу;  $n$  – число валентних електронів;  $F$  – стала Фарадея (26,8 А-год/моль).

Таблиця 3.9. Дані для розрахунку виходу за струмом процесу електрохімічного відновлення на катоді та розрахунків граничної густини струму.

Забруднюючий іон	Гідродинамічні умови, Re	Вихідна концентрація Me, моль/л	Електрохім. еквівалент, q	Середня швидкість г/год	Вихід за струмом, η %	Густина граничного струму I <sub>lim</sub> , А/см <sup>2</sup>
Cd <sup>2+</sup>	Без перемішування, Re=391,4	0,027	2,097	0,090	4,29	0,0604
Cd <sup>2+</sup>	Примусове перемішування, Re=2974,8	0,027	2,097	0,137	6,56	0,3677
Zn <sup>2+</sup>	Без перемішування, Re=401,3	0,027	1,220	0,074	6,06	0,0411
Zn <sup>2+</sup>	Примусове перемішування, Re=3047,9	0,027	1,220	0,075	6,15	0,3829

Співвідношення для визначення граничного струму матиме наступний вид:

$$I_{lim} = \frac{zDFC_b}{\delta(t_m - t_{bl})} \approx \frac{zDFC_b}{\delta\eta} \quad (3.15)$$

В таблиці 3.9 приведені дані не враховують частину парціального струму, що витрачається на відновлення водню.

Аналізуючи дані таблиці 3.9 можна стверджувати, що середня швидкість осадження та вихід за струмом були отримані в результаті експерименту, при проведенні якого застосовували густина струму на мембрані 0,06А/см<sup>2</sup>, а густина

граничного струму розраховували за співвідношенням 3.15. При застосуванні примусового перемішування зі зменшенням товщини прикордонного шару зростає густина граничного струму яку можливо застосовувати при мембранному електролізі. Як відомо із законів електролізу при збільшенні густини струму збільшується пропорційно і вихід продуктів реакцій, що значно інтенсифікує процес [107,109,113]. Можна стверджувати, що при проведенні експериментів без застосування примусового перемішування густина струму майже досягала граничної для аноліту, що містив йони  $\text{Cd}^{2+}$  та на третину перевищувала для аноліту, що містив йони  $\text{Zn}^{2+}$ . Тобто на поверхні мембрани концентрація йонів металів наближувалась до нуля та могла переходити частково із товщі електроліту за рахунок дифузії. Тому є очевидним, що в аноліті з домішками цинку (без примусового перемішування) струм використовували неефективно, і третину його було затрачено в ході експерименту вхолосту, так як в результаті концентраційної поляризації концентрація йонів  $\text{Zn}^{2+}$  дорівнювала нулю та поповнювалась за рахунок дифузії із товщі електроліту.

### **3.5.5. Вивчення виходу за струмом при певній концентрації забруднюючого йона в аноліті та різних густинах струму на мембрані та різних гідродинамічних умовах**

Для підтвердження проведених розрахунків були розроблені методики та були проведені додаткові експериментальні дослідження. Розчини анолітів з початковою концентрацією домішкових йонів 0,027 моль/л піддавали електролізу без примусового перемішування з силами струму 0,5А, 1,0А, 1,5А, 2,0А, 2,5А, що відповідали густинам струму на мембрані  $0,02\text{А}/\text{см}^2$ ,  $0,04\text{А}/\text{см}^2$ ,  $0,06\text{А}/\text{см}^2$ ,  $0,08\text{А}/\text{см}^2$ ,  $0,1\text{А}/\text{см}^2$ . Електроліз проводили на протязі також 6 годин, як і в попередніх експериментах, для кожної густини струму та кожного забруднюючого йону. В результаті було знайдено середні швидкості виділення металів, що відображено в таблиці 3.10 та рисунку 3.14.

Таблиця 3.10. Швидкість виділення металів на катодів залежно від густини струму та сталої концентрації забруднюючого йона в аноліті.

Забруднюючий йон, 0,027 моль/л	Густина струму на мембрані, А/см <sup>2</sup>	Електрохім. еквівалент, q	Середня швидкість осадження, г/год	Середня швидкість осадження, ммоль/год	Вихід за струмом, %
Cd <sup>2+</sup> Re=391,4	0,02	2,097	0,0593	0,4919	2,82
	0,04	2,097	0,0693	0,6165	3,30
	0,06	2,097	0,0893	0,7885	4,29
	0,08	2,097	0,1026	0,9128	4,89
	0,10	2,097	0,108	0,9608	5,15
Zn <sup>2+</sup> Re=401,3	0,02	1,220	0,0498	0,7661	4,08
	0,04	1,220	0,0636	0,9784	5,21
	0,06	1,220	0,0665	1,0230	5,45
	0,08	1,220	0,0652	1,0030	5,34
	0,10	1,220	0,0658	1,0123	5,39

Як відображено в таблиці 3.10 з підвищенням густини струму закономірно збільшуються швидкості осадження металів та їх виходи за струмом. Але з підвищенням струму до граничного відбувається стабілізація процесів. Поступове підвищення виділення кадмію при застосуванні струму, вище граничного, на катоді можна пояснити більшим значенням числа Шмідта, порівняно з цинком, що характеризує перенесення маси дифузією. При густині струму понад 0,04А/см<sup>2</sup>, яка є граничною (таблиця 3.10), процес виділення цинку повністю стає сталим, що графічно зображено на рисунку 3,14.

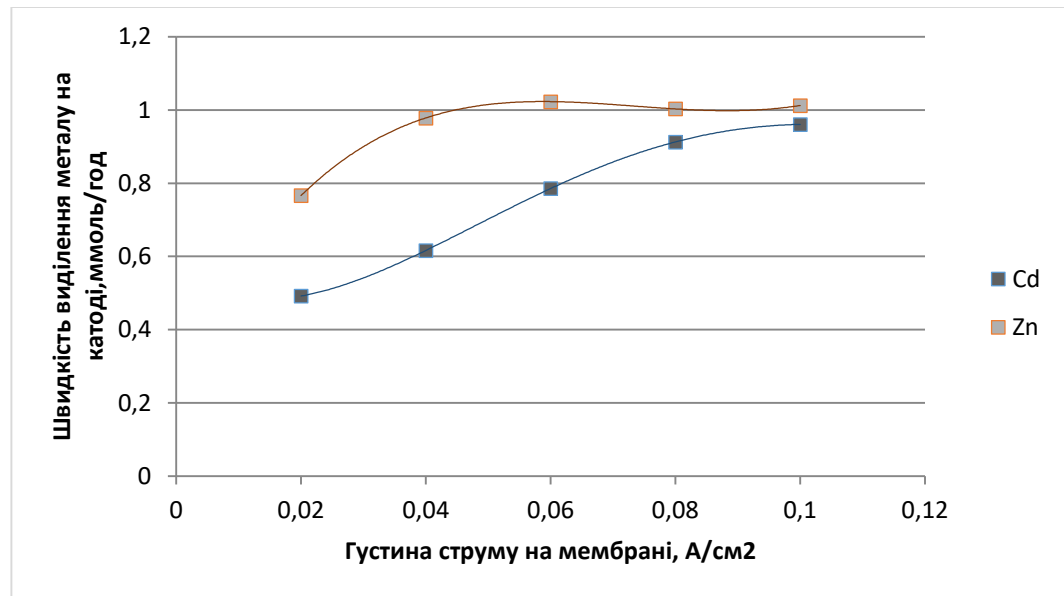


Рисунок 3.14. Залежність виділення металів на катоді від густини струму на мембрані.

- Cd графік виділення кадмію ( $Re=391,4$ ),  
 $y = -2395,8x^4 + 2627,1x^3 - 500,92x^2 + 33,602x + 0,2738$ ;
- Zn графік виділення цинку ( $Re=401,3$ ),  
 $y = 12630x^4 - 4319,8x^3 + 447,57x^2 - 10,045x + 0,5463$ ;

При застосуванні примусового перемішування розчинів анолітів з початковою концентрацією домішкового металу 0,027 моль/л, враховуючи при цьому енергетичні витрати, процеси електролізу проводили при значеннях сили струму 1,0А, 1,5А, 2,0А, 2,5А, 3,0А. Густини струму на мембрані при цьому відповідно складали 0,04А/см<sup>2</sup>, 0,06А/см<sup>2</sup>, 0,08А/см<sup>2</sup>, 0,1А/см<sup>2</sup> та 0,12А/см<sup>2</sup>. Електроліз також як і в попередніх дослідах проводили на протязі 6 годин. Результати даних експериментів свідчать про інтенсифікацію процесів масопереносу через мембрану забруднюючих йонів та відображені в таблиці 3.11 та зображені на рисунку 3.15.



Таблиця 3.11. Швидкість виділення металів на катодів залежно від густини струму та сталої концентрації забруднюючого йона в аноліті із застосуванням примусового перемішування.

Забруднюючий йон, 0,027 моль/л	Густина струму на мембрані, А/см <sup>2</sup>	Електрохім. еквівалент, q	Середня швидкість осадження, г/год	Середня швидкість осадження, ммоль/год	Вихід за струмом, %
Cd <sup>2+</sup> , примусове перемішування Re=2976,1	0,04	2,097	0,0776	0,6903	3,70
	0,06	2,097	0,1080	0,9608	5,15
	0,08	2,097	0,1325	1,1788	6,32
	0,10	2,097	0,1578	1,4039	7,53
	0,12	2,097	0,1668	1,4839	7,95
Zn <sup>2+</sup> , примусове перемішування Re=3048,8	0,04	1,220	0,0668	1,0276	5,48
	0,06	1,220	0,0755	1,1615	6,19
	0,08	1,220	0,0793	1,2200	6,50
	0,10	1,220	0,0863	1,3276	7,07
	0,12	1,220	0,0918	1,4123	7,52

Порівнюючи результати таблиць 3.10 та 3.11 є очевидним, що із збільшенням густини струму кількість утвореного металу на катоді зростає. Застосовуючи примусове перемішування відбувається інтенсифікація процесів виділення металів на катоді, що призводить до збільшення їх кількості та виходу за струмом, що демонструє рисунок 3.15.

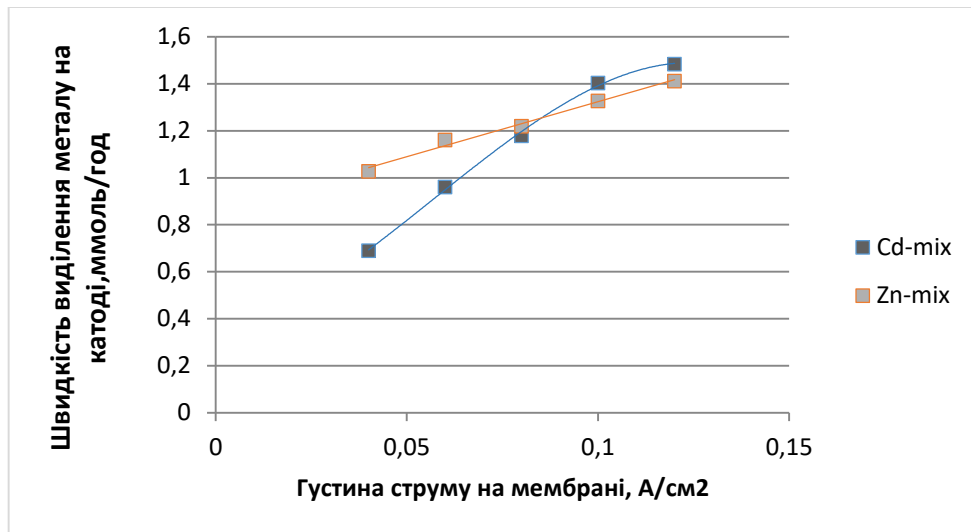


Рисунок 3.15. Залежність виділення металів на катоді від густини струму на мембрані та застосування примусового перемішування.

- Cd графік виділення кадмію ( $Re = 2976,1$ )  $y = -964,58x^3 + 164,73x^2 + 3,6262x + 0,3464$ ;
- Zn графік виділення цинку ( $Re = 3048,8$ ),  $y = 4,6775x + 0,8556$ .

Порівнюючи вихід металу на катоді в таблицях 3.10 та 3.11 можна стверджувати, що примусове перемішування розчину аноліту збільшує виділення кадмію на катоді 12% при густині струму  $0,04 \text{ А/см}^2$  поступово до 46% при густині струму  $0,1 \text{ А/см}^2$ . Процес виділення цинку в даному діапазоні густин струму зростає відповідно також поступово з 5% до 31%.

### 3.6 Вивчення впливу температури на катодне виділення металів

Як загально відомо, з підвищенням температури швидкість більшості реакцій зростає [29,69,83], згідно правила Вант-Гоффа. При дослідженні вольтамперних характеристик в розділі 3.2 було показано, що з підвищенням температури електропровідність розчинів, що досліджувалися, зростала. Також закономірно зростали рухливості йонів, зменшувалися в'язкості розчинів [41,71]. Тому для визначення закономірностей катодного виділення металів при зростанні температури [80,111] в процесах мембранного електролізу були проведені експериментальні

дослідження. Для цього також були приготовані синтетичні розчини ванн пасивацій, як анолітів, зі вмістом натрій дихромату 50 г/л та сульфатної кислоти 10 г/л, як забруднюючі йони також були йони  $Zn^{2+}$  та  $Cd^{2+}$ , представлені у виді сульфатів, з концентраціями 0,027 моль/л. Густину струму на мембрані підтримували на межі 0,06 А/см<sup>2</sup>. Католіт також як і в попередніх дослідженнях був представлений 1% розчином сульфатної кислоти. Дослідження проводилися при температурах 14°C, 18°C, 22°C, 26°C та 30°C. Електроліз кожного експерименту становив 6 годин [143]. Для підтримання постійної температури електролітів мембранний електрохімічний пристрій поміщували у тетмостат Ultra-Thermostat Typ 10. Числа Рейнольдса визначали експериментально перед початком мембранного електролізу, за методикою відображеною в розділі 3.5.3 . Отримані результати відображені в таблиці 3.12.

Таблиця 3.12. Вплив температури на електровідновлення кадмію та цинку в процесі мембранного електролізу.

Метал, який виділяється на катоді	Температура, °C	Загальна маса катодного осаду, г	Швидкість катодного виділення металу, г/год	Швидкість катодного виділення металу, ммоль/год	Гідродинамічні умови, Re
Cd	14	0,6020	0,1003	0,8924	382,6
	18	0,7734	0,1289	1,1475	417,5
	22	0,9078	0,1513	1,3462	456,2
	26	1,0283	0,1714	1,5248	463,7
	30	1,1510	0,1918	1,7069	503,4
Zn	14	0,2798	0,0466	0,7134	389,2
	18	0,3625	0,0604	0,9241	420,1
	22	0,5075	0,0846	1,2937	478,5
	26	0,6073	0,1012	1,5482	560,1
	30	0,6908	0,1151	1,7611	658,7

Порівнюючи отримані результати (Таблиця 3.12) можна стверджувати, що із підвищенням температури поступово збільшується кількість відновленого металу на катоді. Якщо порівняти кількості речовин утворених металів можна сказати, що вони відрізняються незначно, але при низьких температурах цинку виділяється на катоді менше ніж кадмію. При поступовому підвищенні температури їх кількості

підвищуються поступово. Тому за результатами даного експерименту є бажаним застосуванням мембранного електролізу при підвищених температурах [143].

### 3.7 Визначення енергоефективності мембранного електролізу

Для визначення енергетичних витрат на електромембранні процеси [49,121] виділення металічних цинку та кадмію на катодах катодних камер покази амперметра постійного струму – джерела постійного струму порівнювали з показами затискувального мультиметру DT-399В. За допомогою мультиметру DT-399В вимірювали силу змінного струму електромережі напругою 220В, що вживалася джерелом постійного струму при показнику на його амперметрі певного значення сили струму [144]. Відомо, що потужність змінного струму визначають за співвідношенням 2.11 (не враховуючи втрат струму). Так привід механічної плосколопатевої мішалки при швидкості її обертання 2,7 об./с споживав змінний електричний струм силою 0,35А та напругою 220В. Звідси потужність приводу мішалки:

$$P_{\text{міш.}} = 0,35\text{А} \cdot 220\text{В} = 77\text{Вт/год};$$

Потужність процесів електромембранного виділення металів відображено в таблиці 3.13.

З таблиці 3.13 видно, що при показнику амперметра постійного струму 1,5А, на його джерелі, споживається 48,4 Вт/год мережевої електроенергії в процесі мембранного електролізу. Якщо застосовувати механічну плосколопатева мішалку, то сумарні енергозатрати становлять:

$$P_{\text{сум.}} = P_{\text{ел.ст.}} + P_{\text{міш.}} ; \tag{3.16}$$

$$P_{\text{сум.}} = 48,4\text{Вт/год} + 77\text{Вт/год} = 125,4\text{Вт/год} = 0,1254\text{кВт/год};$$

Використовуючи дані швидкостей виділення металів на катоді (таблиці 3.1, 3.3, 3.5) проводимо розрахунки для визначення ефективності електромембранного

виділення металів на катоді. Час  $\tau_1$  необхідний для виділення 1г кадмію чи цинку на катоді визначаємо за співвідношенням:

$$\tau_1 = \frac{1\text{г}}{\vartheta_m}; \quad (3.17)$$

де  $\vartheta_m$  – швидкість катодного виділення металу, г/год.

Таблиця 3.13. Споживання електричного струму на електромембранні процеси.

Показник сили струму джерела постійного струму, I, А	Показник споживання сили змінного струму електромережі, I, А	Потужність використаного струму, Вт/год
0,5	0,15	33,0
1,0	0,17	37,4
1,5	0,22	48,4
2,0	0,27	58,3
2,5	0,37	81,4
3,0	0,51	112,2
3,5	0,66	145,2

Час  $\tau_M$  необхідний для виділення 1 моль кадмію чи цинку на катоді визначаємо за співвідношенням:

$$\tau_M = \tau_1 \times M_{\text{мет}}; \quad (3.18)$$

де  $M_{\text{мет}}$  – молярна маса металу, г/моль;  $M(\text{Cd})=112,4\text{г/моль}$ ,  $M(\text{Zn})=65,38\text{ г/моль}$ .

Відповідно витрати електроенергетичні розраховуємо для виділення 1г металу  $E_1$  та 1 моль металу  $E_M$  відповідно:

$$E_1 = \tau_1 \times P_{\text{ел.ст.}}(P_{\text{сум.}}); \quad (3.19)$$

$$E_M = \frac{E_1 M_{\text{мет}}}{1000}; \quad (3.20)$$

Отримані розрахунки та енергетичні витрати заносимо до таблиці 3.14.

Таблиця 3.14. Порівняльна характеристика ефективності катодного виділення металів.

№ розчину	Швидкість виділення металу $\vartheta_m$ , г/год	Швидкість виділення металу $\vartheta_m$ , моль/год	Енергетичні витрати, $P_{\text{ел.ст.}} (P_{\text{сум}})$ Вт/год	Час, необхідний для виділення 1г металу, $\tau_1$ , год/г	Енерговитрати на виділення 1г металу, $E_1$ , Вт	Час, необхідний для виділення 1 моль металу, $\tau_m$ , год	Енерговитрати на виділення 1 моль металу, $E_m$ , кВт/год
1	0,0642	$5,70 \cdot 10^{-4}$	48,4	15,58	754,07	1751,19	84,76
2	0,0858	$7,62 \cdot 10^{-4}$	48,4	11,66	564,34	1310,58	63,43
3	0,0843	$7,50 \cdot 10^{-4}$	48,4	11,86	574,02	1333,06	64,52
4	0,0897	$7,97 \cdot 10^{-4}$	48,4	11,15	539,66	1253,26	60,66
5	0,0159	$2,44 \cdot 10^{-4}$	48,4	62,99	3048,72	4118,29	199,33
6	0,0461	$7,10 \cdot 10^{-4}$	48,4	21,68	1049,31	1416,57	68,6
7	0,0669	$10,29 \cdot 10^{-4}$	48,4	14,95	723,58	977,43	47,31
8	0,0741	$11,40 \cdot 10^{-4}$	48,4	13,49	652,92	881,98	42,69
4a	0,1368	$12,17 \cdot 10^{-4}$	125,4	7,31	916,67	821,64	103,03
8a	0,0668	$10,28 \cdot 10^{-4}$	125,4	14,97	1877,24	978,74	122,73
9	0,2205	$19,68 \cdot 10^{-4}$	48,4	4,54	219,74	510,3	24,70
9"	0,3220	$28,75 \cdot 10^{-4}$	125,4	3,11	389,49	349,11	43,78
10	0,1093	$16,82 \cdot 10^{-4}$	48,4	9,15	442,86	598,23	28,95
10"	0,1613	$24,82 \cdot 10^{-4}$	125,4	6,20	777,48	405,36	50,83

Аналізуючи витрати електроенергії на катодне виділення кадмію та цинку (таблиця 3.14) спостерігаються певні закономірності. Так при низьких швидкостях катодного виділення металів, що відповідають низьким концентраціям їх йонів в анолітах, спостерігаються підвищені енергетичні витрати. Зі зростанням катодної швидкості виділення енергетичні витрати пропорційно зменшуються, зменшується і час виділення певної маси металу на катоді [144]. Слід зазначити, що примусове перемішування збільшує витрати електроенергії в більшості випадків на 1,71-1,77 рази. При низькій швидкості виділення цинку (розчини 8 та 8а) енергетичні витрати збільшуються в 2,87 рази, а час виділення певної кількості металу є майже не змінним і тому в даному випадку застосування примусового перемішування аноліту є недоцільним. У всіх інших дослідах примусове перемішування аноліту зменшує час виділення певної кількості металу на 46-52%.

Виходячи із витрат енергії та часу на катодне відновлення даних забруднюючих металів (таблиця 3.14) та впливу концентрації даних металів в хроматуючих розчинах на створення захисних хроматних плівок на поверхнях кадмієвих та цинкових покриттів є недоцільним застосування мембранного електролізу при низьких концентраціях їх в анолітах. При низьких концентраціях йонів  $Zn^{2+}$  в хроматуючих розчинах застосування примусового їх перемішування є досить затратним процесом, і тому не є доцільним. Примусове перемішування анолітів, тобто ванн хроматування, в процесах мембранного електролізу доцільне при досить значному їх забрудненні [144]. Завдяки цьому хроматуючі розчини швидко очищуються, відновлюють свої функції та використовують ефективно енергію.

### **Висновки до розділу 3**

Дослідження електролізу синтетичних хромовмісних розчинів з застосуванням електрохімічного пристрою з катіонообмінною мембраною показали, що даний процес дозволяє регенерувати розчин шляхом вилучення йонів металів, що його

забруднюють. Вивчення окремих показників і характеристик даного процесу показало наступне:

- поляризаційні криві, які були зняті в гальваностатичному режимі, свідчать про значну перенапругу на катоді в присутності йонів металів, що пов'язано із опором мембрани. Опір мембрани обумовлений її селективністю та гетерогенною будовою (Додаток Б);
- на потенціал катоду впливає температура (рис.3.2). При підвищенні температури поляризація катоду зменшується, що сприяє більш ефективному проходженню процесу;
- методом електронної мікроскопії з функціями рентгенофазового мікроаналізу встановлено (рис.3.4,3.5), що у складі осадів на катоді присутні атоми металів кадмію та цинку, які знаходились в аноліті в якості домішок;
- відновлення металів на катоді залежить від кислотності середовища (рис.3.6,3.7). В ході досліджень був встановлений інтервал рН, при якому процес електролізу йде найбільш інтенсивно, він відповідає значенням 1,5-1,8. При подальшому підвищенні рН провідність електроліту падає через утворення в складі католіту нерозчинних гідроксидів. Крім того, слід зазначити, що виділення металу ускладнюється паралельною катодною реакцією - виділенням водню особливо при рН менше 1,3.
- маса утвореного цинку на катоді катодної камери зростає поступово (рис.3.11) з підвищенням його концентрації в аноліті;
- виділення кадмію на катоді катодної камери при концентраціях його в складі аноліту 0,018-0,025моль/л є досить стабільним процесом, але в цілому також спостерігається (рис.3.2) поступове збільшення його виділення з підвищенням концентрації в аноліті;
- застосування механічного перемішування хромовмісного розчину, що містить близько 0,027моль/л йонів  $Zn^{2+}$ , майже не впливає на процес (Таблиця 3.11, 3.12, Рисунок 3.12, 3.14, 3.15) виділення цинку на катоді катодної камери



електрохімічного модуля при густині струму  $0,04\text{A}/\text{cm}^2$ . При підвищенні густини струму до  $0,1\text{A}/\text{cm}^2$  відбувається підвищення виділення цинку на катоді до 31%. При концентрації останнього  $0,089\text{моль}/\text{л}$  (Таблиця 3.7, Рисунок 3.13), механічне перемішування аноліту інтенсифікує процес утворення металічного цинку на 47,6% за масою;

- застосування механічного перемішування хромовмісного розчину, що містить близько  $0,027\text{моль}/\text{л}$  йонів  $\text{Cd}^{2+}$  (Таблиця 3.11, 3.12, Рисунок 3.12, 3.13, 3.15) збільшує процес виділення кадмію на катоді на 52,6%, а при концентрації йонів  $\text{Cd}^{2+}$   $0,089\text{моль}/\text{л}$  (Таблиця 3.7, Рисунок 3.13) швидкість виділення металічного кадмію зростає на 46%.
- застосування механічного перемішування хромовмісних розчинів, як результат, підвищує коефіцієнти масопереносу йонів  $\text{Zn}^{2+}$  та  $\text{Cd}^{2+}$  відповідно в 9,4 та 9,3 рази (Таблиця 3.8), та в такі ж кількості раз зменшує товщини прикордонних зовнішніх шарів мембран. При цьому майже на порядок відбувається зниження явища концентраційної поляризації на зовнішніх поверхнях мембран, що сприяє інтенсифікації процесів переносу йонів металів через катіонообмінну мембрану;
- механічне перемішування даних розчинів анолітів підвищує критерії Рейнольдса в 7,5 рази та критерії Шервуда в 10,49 та 10,38 рази (Таблиця 3.8) для розчинів, що містять йони  $\text{Zn}^{2+}$  та  $\text{Cd}^{2+}$  відповідно, що значно знижує засмічення мембрани, але, як показано вище, збільшення виділення металів на катодах катодних камер так пропорційно не відбуваються. Це пояснюється особливостями будови мембрани, зокрема гетерогенністю її будови відносно електропровідності (Додаток Б);
- механічне перемішування в цілому дає перевагу порівняно з його відсутністю тому, що інтенсифікація процесів виділення металів на катодах та відповідно очищення хромовмісних розчинів сприяє періодичному застосуванню мембранного електролізу.

## РОЗДІЛ 4

### МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ МАСОПЕРЕНОСУ З УЧАСТЮ ЗАРЯДЖЕНИХ ЧАСТИНОК, КАТІОНООБМІННИХ МЕМБРАН

#### 4.1 Аналіз основних факторів впливу на ефективність електромембранних процесів та особливості кінетики катодного виділення кадмію та цинку

Для обґрунтування та розробки математичної моделі розглянемо які фактори впливають на процес, що досліджується. На процес масопереносу катіонів металів через катіонообмінну мембрану в процесі мембранного електролізу здійснюють вплив фактори [6,36,67], вплив яких досить складно розрахувати. Як відомо [101,106], основним фактором негативного впливу є концентраційна поляризація. Результатом концентраційної поляризації є накопичення надлишку йонів металу на зовнішній поверхні мембрани та можливе утворення осади на поверхні мембрани внаслідок цього [110,111]. Крім концентраційної поляризації опір масопереносу катіонів металів через мембрану здійснюють вплив такі фактори: адсорбція, засмічення пор, утворення гелевого шару поблизу мембрани та сама мембрана [153], її структура [5,20,91]. Структура мембрани є гетерогенною – має пори на стінках яких містяться групи  $R-SO_3^-$ , що добре проводять струм та переносять йони (Додаток Б). Армуючою тканиною мембрани є поліпропілен, інертним зв'язуючим є поліетилен. Дані полімери, як відомо, не проводять електричний струм, тому сама мембрана завдяки такій будові має досить сильний опір. Виробник мембрани не вказує кількість та розподіл пор на одиниці поверхні, тому опір різних ділянок мембрани може відрізнятися, що говорить про різну електропровідність її ділянок. Тому лише експериментальним шляхом можна визначити середню електропровідність мембрани за інструментальними вимірюваннями та виходом продукту в катодній камері.

Виходячи із проведених експериментальних досліджень мембранного електролізу, що відображено в розділі 3 основним критерієм регенерації модельних

розчинів ванн пасивації є катодний вихід металу за струмом (рівняння 3.1, 3.2). Як відомо, вихід металу на катоді безпосередньо показує кількість перенесеного через мембрану забруднюючого металу з аноліту, тобто з робочої технологічної ванни. Для забезпечення катодного виходу металу слід підтримувати значення водневого показника в католіті на рівні 1,5-1,8 (розділ 3.4). На катодний вихід за струмом, згідно досліджень, безпосередньо впливають наступні чинники:

- концентрація йонів забруднюючого металу в аноліті;
- густина струму на мембрані;
- температура електролітичної системи;
- гідродинамічні особливості примембранної зони електроліту.

Виходячи із співвідношення 1.1 що застосовують для знаходження швидкості реакції першого порядку початкову кількість йонів  $Zn^{2+}$  та  $Cd^{2+}$ (моль) в аноліті позначимо – а, кількість молей металу, що виділилась на катоді – х, за час t (год), при цьому швидкість реакції  $dx/dt$ , а діюча маса на цей момент є а-х. Згідно закону діючих мас, зокрема основному постулату хімічної кінетики, швидкість реакції пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин зведених до деяких ступенів, звідси  $(a-x)^n$ , тоді загальне рівняння 1.1 приймає вид:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^n ; \quad (4.1)$$

Отримане рівняння можна записати в слідуєчому виді:

$$\frac{dx}{(a-x)^n} = kdt ; \quad (4.2)$$

або

$$(a - x)^{-n} dx = kdt ; \quad (4.3)$$

Отриманий вираз 4.3 переводимо в інтегровану форму:

$$\int_0^x (a - x)^{-n} dx = \int_0^t kdt ; \quad (4.4)$$

Для подальшого інтегрування лівої та правої частин рівняння 4.4 приймаємо:

$$n = const; \quad k = const;$$

Звідки:

$$\int (a-x)^{-n} dx = \frac{(a-x)^{1-n}}{n-1}; \quad (4.5)$$

Результат інтегрування та подальше його відображення має вид:

$$\begin{aligned} & \frac{(a-x)^{1-n}}{n-1} - \frac{(a-0)^{1-n}}{n-1} = \frac{(a-x)^{1-n} - a^{1-n}}{n-1} = \\ & = \frac{1}{n-1} \left[ \frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right] \end{aligned} \quad (4.6)$$

Отриманий в правій частині вираз 4.6 є добутком константи швидкості катодного виділення металу на час:

$$\frac{1}{n-1} \left[ \frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right] = kt; \quad (4.7)$$

Дане рівняння відображаємо в спрощеному вигляді:

$$\frac{1}{(a-x)^{n-1}} = \frac{1}{a^{n-1}} + (n-1)kt; \quad (4.8)$$

В результаті подальших математичних перетворень отримуємо рівняння для знаходження діючої маси:

$$a-x = \frac{1}{\left[ \frac{1}{a^{n-1}} + (n-1)kt \right]^{\frac{1}{n-1}}}; \quad (4.9)$$

рівняння для визначення кількості металу, що виділилася на катоді:

$$x(t) = a - \frac{1}{\left[ \frac{1}{a^{n-1}} + (n-1)kt \right]^{\frac{1}{n-1}}}; \quad (4.10)$$

Та нарешті отримуємо рівняння для знаходження константи швидкості катодного виділення цинку та кадмію в процесі мембранного електролізу:

$$k = \frac{1}{(n-1)t} \left[ \frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right]; \quad (4.11)$$

Варто зазначити, що при  $n=1$ :

$$\lim_{n \rightarrow 1} k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x};$$

Що узгоджується з лінійними моделями.

За виразом 4.11 знаходимо константи катодного виділення швидкостей кадмію та цинку при різних їх концентраціях в анолітах та різних гідродинамічних умовах.

Для цього використовуємо дані таблиць 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, 3.6, 3.7 розділу 3. Проведені розрахунки та отримані результати відображено в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1. Константи реакцій катодного осадження кадмію та цинку.

Метал, що вид. на катоді	Конц. йонів $Me^{2+}$ в аноліті	Дані табл. №	№ досл. за табл.	Re	t	a	x	k
Cd	0,013	3.2,3.3	1	389,8	9,5	0,0585	0,0054	0,010
	0,018	3.2,3.3	2	390,5	8	0,0810	0,0061	0,010
	0,022	3.2,3.3	3	390,9	6	0,0990	0,0045	0,008
	0,027	3.2,3.3	4	391,4	6	0,1215	0,0048	0,007
	0,026	3.4,3.5	4a	2974,8	6	0,1152	0,0073	0,011
	0,089	3.6,3.7	9	397,0	6	0,4014	0,0118	0,172
	0,089	3.6,3.7	9''	2977,8	6	0,4014	0,0172	0,174
Zn	0,013	3.2,3.3	5	399,7	8	0,0585	0,0019	0,004
	0,018	3.2,3.3	6	400,2	8	0,0810	0,0056	0,009
	0,022	3.2,3.3	7	400,6	8	0,0990	0,0082	0,011
	0,027	3.2,3.3	8	401,3	8	0,1215	0,0091	0,010
	0,025	3.4,3.5	8a	3048,5	6	0,1137	0,0061	0,056
	0,089	3.6,3.7	10	406,6	6	0,4014	0,0100	0,171
	0,089	3.6,3.7	10''	3049,8	6	0,4014	0,0148	0,173

За відображеними в таблиці 4.1 результатами диференціювання спостерігається збільшення k - констант швидкостей реакцій з підвищенням концентрацій йонів даних металів в анолітах та при перемішуванні примембранної зони розчину аноліту [146]. Даний факт іще раз підтверджує отримані в розділі 3 результати експериментальних досліджень.

## 4.2 Побудова регресійних моделей проведених експериментальних досліджень та їх кореляційний аналіз, оцінка рівнянь регресій

Аналізуючи дані таблиць 3.3, 3.5, 3.7, 3.10, 3.11 можна стверджувати, що за певні проміжки часу відбувається виділення певної кількості металу на катоді. Використовуючи метод найменших квадратів (МНК) знаходимо рівняння регресій для кожного з даних експериментів, тобто створюємо їх статистичні математичні моделі [124]. Для цього за  $x$  обираємо проміжок часу (год) за який відбувається катодне виділення металу. Маса металу, що утворилась на катоді за певний проміжок часу виражаємо у вигляді кількості речовини та позначаємо як  $y$ . Загальна кількість дослідів в експерименті –  $n$ . Аналізуючи результати експериментів відображених в таблицях 3.3, 3.5, 3.7, 3.10, 3.11 спостерігаються поступові збільшення виділення металів з поступовим збільшенням впливу певного фактору впливу на процес, тобто спостерігаються лінійні закономірності утворення металів на катоді. При цьому рівняння регресії буде мати загальний вид:

$$y = a + bx; \quad (4.12)$$

коефіцієнти  $a$  та  $b$  - є коефіцієнтами кореляції. Коефіцієнт  $a$  – вільний коефіцієнт кореляції,  $b$  – лінійний коефіцієнт кореляції. Коефіцієнти кореляції знаходимо вирішуючи наступну систему рівнянь:

$$\begin{cases} a \times n + b \times \sum x = \sum y \\ a \times \sum x + b \times \sum x^2 = \sum xy \end{cases} \quad (4.13)$$

Для вирішення систем рівнянь був використаний онлайн-калькулятор WolframAlpha з ресурсу [www.wolframalpha.com](http://www.wolframalpha.com). Системи рівнянь вирішували за допомогою методу Жордана-Гаусса [147]. Отримані в результаті розрахунків рівняння регресій відображені в таблицях 4.2 та 4.3 у відповідності з проведеними експериментами.

Таблиця 4.2. Рівняння регресій електровідновлення кадмію.

№ табл.	№ експер.	$n$	$\Sigma x$	$\Sigma x^2$	$\Sigma y$	$\Sigma xy$	$y = a + bx$
3.3	1	4	26	189	5,43	38,75	$0,234+0,172x$
3.3	2	3	18	116	6,10	34,00	$3,983-0,325x$
3.3	3	3	12	56	4,60	18,80	$1,333+0,05x$
3.3	4	3	12	56	4,80	20,80	$0,8+0,2x$
3.5	4a	3	12	56	7,33	28,52	$2,843-0,1x$
3.7	9	5	20	90	11,75	46,77	$2,442-0,023x$
3.7	9''	6	21	91	17,18	59,13	$3,063-0,057x$
3.10	1-5	5	0,3	0,0226	3,7705	0,2509	$0,383+6,17x$
3.11	1-5	5	0,4	0,0360	5,7177	0,4979	$0,333+10,121x$

Для знайдених рівнянь регресій, тобто отриманих математичних моделей, необхідно провести статистичний аналіз результатів [124]. Суть аналізу полягає в перевірці значущості коефіцієнтів рівняння регресії та встановленні адекватності рівняння, тобто проведення регресивного аналізу. Метою регресивного аналізу є знаходження коефіцієнтів кореляції Пірсона  $r_{xy}$  – показників тісноти зв'язку та проведення оцінок рівнянь регресій  $y_x$ . Коефіцієнт кореляції може мати значення в межах від -1 до 1. Якщо коефіцієнт кореляції наближається до 1 чи -1 (0,9 - 1) за шкалою Чеддока, то зв'язок буде наближатися до лінійного – досить висока кореляція, а якщо наближається до 0 то кореляцію вважають слабкою (0 - 0,3), і відповідно зв'язок не буде наближатися до лінійного. Також розрізняють серед проміжних значень помірну кореляцію  $0,3 < r_{xy} < 0,5$ , помітну  $0,5 < r_{xy} < 0,7$  та високу  $0,7 < r_{xy} < 0,9$ .

Таблиця 4.3. Рівняння регресій електровідновлення цинку.

№ табл.	№ експер.	$n$	$\Sigma x$	$\Sigma x^2$	$\Sigma y$	$\Sigma xy$	$y = a + bx$
3.3	5	4	20	120	1,950	11,06	$0,16+0,065x$
3.3	6	4	20	120	5,610	26,28	$1,845-0,0885x$
3.3	7	4	20	120	8,230	47,34	$0,51+0,309x$
3.3	8	4	20	120	9,120	45,92	$2,2+0,016x$
3.5	8a	3	12	56	6,128	25,19	$1,701+0,085x$
3.7	10	3	12	56	10,026	44,06	$1,366+0,494x$
3.7	10''	3	12	56	14,800	63,88	$2,593+0,585x$
3.10	6-10	5	0,3	0,022	4,783	0,2973	$0,801+2,585x$
3.11	6-10	5	0,4	0,036	6,149	0,5106	$0,856+4,67x$

Коефіцієнт кореляції Пірсона знаходимо за співвідношенням:

$$r_x = \frac{\overline{xy} - \bar{x} \cdot \bar{y}}{S(x) \cdot S(y)}, \quad (4.14)$$

звідки вибіркові середні:

$$\bar{x} = \frac{\sum x}{n}; \quad (4.15)$$

$$\bar{y} = \frac{\sum y}{n}; \quad (4.16)$$

$$\overline{xy} = \frac{\sum xy}{n} \quad (4.17)$$

Вибіркові дисперсії:

$$S^2(x) = \frac{\sum x^2}{n} - \bar{x}^2; \quad (4.18)$$

$$S^2(y) = \frac{\sum y^2}{n} - \bar{y}^2; \quad (4.19)$$

Середньоквадратичні відхилення:

$$S(x) = \sqrt{S^2(x)}; \quad (4.20)$$

$$S(y) = \sqrt{S^2(y)}; \quad (4.21)$$

Оцінка рівняння регресій проводиться завдяки співвідношенню:

$$y_x = r_x \frac{x - \bar{x}}{S(x)} S(y) + \bar{y}; \quad (4.22)$$

Знайдені коефіцієнти кореляцій, оцінки рівнянь регресій а також вибіркові середні, вибіркові дисперсії та середньоквадратичні відхилення заносимо до таблиць 4.4 та 4.5.

Аналізуючи результати кореляційного аналізу процесу мембранного електровідновлення кадмію та цинку, відображених в таблицях 4.4 та 4.5 можна стверджувати, що в залежності від конкретного експерименту були отримані всі види кореляцій від слабкої до досить високої. В більшості випадків кореляція є позитивною, тобто зі зростанням  $x$  зростає і значення  $y$ . В деяких випадках є негативна кореляція - зі зростанням  $x$  значення  $y$  знижується, експериментів з такими результатами спостерігається чотири в таблиці 4.4 та одне регресійне рівняння в таблиці 4.5. Тому можна стверджувати, що мембранне електровідновлення цинку має



в цілому позитивну кореляцію (Таблиця 4.5), тоді як процес відновлення кадмію має позитивну та негативну кореляцію з майже однаковою ймовірністю (Таблиця 4.4).

Слід зупинитись на оцінках рівнянь регресій. Так при відновленні кадмію на катоді в експериментах 1,4,4а та 9 та 1-5 (дані таблиці 3.11) рівняння регресій збігаються повністю з отриманими вище та уточнюються (Таблиця 4.4), тобто коефіцієнти кореляції є ідентичними, а процеси лінійними. В експериментах 2, 9" та 1-5 (дані табл. 3.10) коефіцієнти кореляції відрізняються незначно, що підтверджує їх уточнення та незначне відхилення від лінійності. В експерименті 3 відрізняється незначно лише вільний коефіцієнт кореляції.

Таблиця 4.4. Кореляційний аналіз рівнянь регресій електровідновлення кадмію.

№ табл.	№ експ.	$\bar{x}$	$\bar{y}$	$xy$	$S^2(x)$	$S^2(y)$	$S(x)$	$S(y)$	$r_x$	$y_x =$	$y = a + bx$
3.3	1	6,5	1,358	9,688	5,0000	0,2144	2,236	0,463	0,8343	$0,23459 + 0,172755x$	$0,234 + 0,172x$
3.3	2	6	2,030	$11,330$	2,6700	0,3291	1,634	0,574	-0,9673	$4,06772 - 0,339621x$	$3,983 - 0,325x$
3.3	3	4	1,530	6,270	2,6700	0,0191	1,634	0,138	0,6642	$1,30529 + 0,0561765x$	$1,333 + 0,05x$
3.3	4	4	1,600	6,930	2,6700	0,1270	1,634	0,356	0,9102	$0,805954 + 0,198512x$	$0,8 + 0,2x$
3.5	4а	4	2,443	9,507	2,6660	0,0443	1,633	0,210	-0,7761	$2,84334 - 0,100011x$	$2,843 - 0,1x$
3.7	9	4	2,350	9,354	2,0000	0,3938	1,414	0,628	-0,0518	$2,44194 - 0,0229844x$	$2,442 - 0,023x$
3.7	9"	3,5	2,860	9,855	2,9100	0,2346	1,706	0,484	-0,1877	$3,0464 - 0,0532576x$	$3,063 - 0,057x$
3.10	1-5	0,06	0,754	0,050	0,0008	0,0314	0,028	0,177	0,9985	$0,378709 + 6,25651x$	$0,383 + 6,17x$
3.11	1-5	0,08	1,144	0,099	0,0008	0,0847	0,028	0,291	0,9835	$0,333648 + 10,1237x$	$0,333 + 10,121x$

Таблиця 4.5. Кореляційний аналіз рівнянь регресій електровідновлення цинку.

№ табл	№ експ	$\bar{x}$	$\bar{y}$	$xy$	$S^2(x)$	$S^2(y)$	S(x)	S(y)	$r_x$	$y_x =$	$y = a + bx$
3.3	5	5,0 0	0,48 8	2,765	5,0000	0,2032	2,236	0,450 8	0,322 3	0,162605 + 0,0649489 $x$	0,16 + 0,065 $x$
3.3	6	5,0 0	1,40 3	6,570	5,0000	0,4125	2,236	0,642 2	- 0,308 2	1,84509 - 0,0885179 $x$	1,845 - 0,0885 $x$
3.3	7	5,0 0	2,05 8	11,83 5	5,0000	0,7589	2,236	0,871 1	0,794 5	0,509895 + 0,309521 $x$	0,51 + 0,309 $x$
3.3	8	5,0 0	2,28 0	11,48 0	5,0000	2,9945	2,236	1,730 5	0,020 7	2,1999 + 0,0160203 $x$	2,2 + 0,016 $x$
3.5	8a	4,0 0	2,04 3	8,398	2,6666	0,0301	1,6329	0,173 4	0,802 4	1,70177 + 0,085208 $x$	1,701 + 0,085 $x$
3.7	10	4,0 0	3,34 2	14,68 5	2,6666	0,6685	1,6329	0,817 6	0,986 7	1,36582 + 0,49405 $x$	1,366 + 0,494 $x$
3.7	10"	4,0 0	4,93 3	21,29 3	2,6666	0,9182	1,6329	0,958 2	0,997 6	2,5914 + 0,5854 $x$	2,593 + 0,585 $x$
3.10	6-10	0,0 6	0,95 7	0,059	0,0008	0,0093	0,0282 8	0,096 4	0,758 6	0,801406 + 2,58589 $x$	0,801 + 2,585 $x$
3.11	6-10	0,0 8	1,22 9	0,102	0,0011	0,0177	0,0332	0,133	0,841 6	0,960082 + 3,37147 $x$	0,856 + 4,67 $x$

При електромембранному відновленні цинку на катоді в усіх експериментах, крім експериментів 6-10 (дані таблиці 3.11), коефіцієнти кореляції збігаються повністю з отриманими вище (Таблиця 4.5) та також уточнюються, процеси є лінійними. Експерименти 6-10 (дані табл.3.11) незначно відхиляються від лінійності – коефіцієнти кореляції відрізняються незначно.

Проведені вище розрахунки по створенню математичних моделей експериментів та проведені їх кореляційні аналізи свідчать про те, що більшість проведених експериментів в розділі 3 мають лінійні або близькі до них закономірності виділення металів на катодах катодних камер електрохімічних модулів. Внаслідок статистичної обробки отримані однофакторні моделі не можуть повною мірою відобразити закономірності мембранного електровідновлення домішкових металів.

### **4.3 Створення багатофакторних регресійних моделей мембранного електровідновлення кадмію та цинку**

Для створення математичних моделей та проведення їх кореляційних аналізів [111] результатом було виділення металу на катоді катодної камери мембранного електрохімічного пристрою. При проведенні експериментів змінювали один із факторів впливу на процес (Таблиці 4.6, 4.8), інші фактори залишалися незмінними. Так для створення вище відображених лінійних рівнянь регресій в експериментах, що проводили, змінювали по чергово концентрацію йонів забруднюючого металу в аноліті, густину струму на мембрані чи гідродинамічні особливості примембранної зони електроліту. При цьому інші фактори підтримувалися стабільними.

Для створення багатофакторних математичних моделей були використані дані таблиць 3.3, 3.5, 3.7, 3.10, 3.11 та 3.12 розділу 3 даної роботи. Для цього масу катодного осаду металу виражено в ммоль/год, і позначено «N» як результат, або як залежну змінну. За незалежні змінні взяли концентрацію забрудненого йона в аноліті  $C$  (моль/л), густину мембранного струму  $I$  (А/см<sup>2</sup>), температуру проведення експерименту  $t$  (°С) та гідродинамічні умови примембранної зони електроліту  $Re$ .

#### **4.3.1 Розрахування багатофакторної регресійної моделі процесу електровідновлення кадмію в електрохімічному модулі**

Для побудови математичної моделі мембранного електролізу електровідновлення кадмію на катоді було використано програму Statgraphics Centurion 18-64X. Експериментальні дані, що були занесені до програми Statgraphics Centurion 18-64X відображено в таблиці 4.6.

Таблиця 4.6. Сумарні результати експериментальних даних з мембранного електрохімічного відновлення кадмію.

	N, ммоль	[Cd <sup>2+</sup> ], моль/л	I, А/см <sup>2</sup>	t, °C	Re
1	0,5716	0,013	0,06	16	389,8
2	0,7625	0,018	0,06	16	390,5
3	0,7500	0,022	0,06	16	390,9
4	0,7983	0,027	0,06	16	391,4
5	1,2166	0,026	0,06	16	2974,8
6	1,9616	0,089	0,06	16	397,0
7	2,8650	0,089	0,06	16	2977,8
8	0,4919	0,027	0,02	16	391,6
9	0,6165	0,027	0,04	16	391,6
10	0,7885	0,027	0,06	16	391,6
11	0,9128	0,027	0,08	16	391,6
12	0,9608	0,027	0,10	16	391,6
13	0,6903	0,027	0,04	16	2975,2
14	0,9608	0,027	0,06	16	2975,2
15	1,1788	0,027	0,08	16	2975,2
16	1,4039	0,027	0,10	16	2975,2
17	1,4839	0,027	0,12	16	2975,2
18	0,8924	0,027	0,06	14	382,6
19	1,1475	0,027	0,06	18	417,5
20	1,3462	0,027	0,06	22	456,3
21	1,5248	0,027	0,06	26	463,7
22	1,7069	0,027	0,06	30	503,4
	<b>N(Cd)</b>	<b>C</b>	<b>I</b>	<b>t</b>	<b>Re</b>

Для розроблення множинних моделей регресій використано нормалізовані значення вхідної вибірки (Табл.4.6) та прикладний програмний пакет Statgraphics Centurion 18-64X. Результати розрахунків наведено в табл. 4.7, економетрична модель представлена формулою (4.23).

Таблиця 4.7. Результати розроблення моделі мембранного електровідновлення кадмію.

Параметр	Оцінка	Стандартна помилка	Критерій Стьюдента	Рівень значущості, P-Value
Вільний член	0,167177	0,042831	3,90317	0,0011
C	0,736868	0,0624757	11,7945	0,0000
I	0,292842	0,0762655	3,83976	0,0013
t	0,44803	0,066813	6,70574	0,0000
Re	0,115641	0,0356322	3,2454	0,0048

Рівняння економетричної моделі, що описує залежність  $N(\text{Cd})$  та чотирьох незалежних змінних:

$$N(\text{Cd}) = 0,167177 + 0,736868 * C + 0,292842 * I + 0,44803 * t + 0,115641 * Re \quad (4.23)$$

де C – концентрація йонів  $\text{Cd}^{2+}$  в аноліті (моль/л), I – густина струму на мембрані ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ), t – температура проведення експерименту ( $^{\circ}\text{C}$ ), Re – гідродинамічні умови проведення експерименту.

Оскільки значення P-value у таблиці ANOVA менше 0,05, то існує статистично значуща залежність між змінними на рівні 95,0% довіри. Статистика R-Squared – коефіцієнт детермінації, вказує на те, що модель пояснює 92,5012% мінливості залежної величини  $N(\text{Cd})$  – мембранного електровідновлення кадмію на катоді. Стандартизоване значення коефіцієнта детермінації становить 90,7368%, що свідчить про адекватність та статичну значущість економетричної множинної регресійної моделі (4.23). Стандартна похибка оцінки показує середньоквадратичне відхилення залишків 0,0702. Середня абсолютна похибка (MAE) 0,0486 становить середнє значення залишків. Критерій Дарбіна-Уотсона (DW) перевіряє залишки, щоб визначити, чи суттєва кореляція між незалежними змінними в тому порядку, в якому вони введені в моделі. Розраховане значення критерію Дарбіна-Уотсона (1,98) лежить у проміжку від 0,584 до 2,464, що свідчить про відповідність зоні невизначеності. Подальше дослідження автокореляції залишків за допомогою критерію Джона фон

Неймана свідчить про її відсутність. Крім того, значення P-value менше 5%, що підтверджує відсутність ознак серійної автокореляції залишків на рівні довіри 95,0%.

Отже, розроблене рівняння є статистично значущим, що підтверджують критерії Стьюдента (t-statics), Фішера (Fst) та Дарбіна-Уотсона (DW-statistic). (Додаток В)

#### 4.3.2 Розрахування багатofакторної регресивної моделі процесу електровідновлення цинку в електрохімічному модулі

Для побудови математичної моделі мембранного електролізу електровідновлення цинку на катоді, також було використано програму Statgraphics Centurion 18-64X. Експериментальні дані відображено в таблиці 4.8.

Таблиця 4.8. Сумарні результати експериментальних даних процесу мембранного електрохімічного відновлення цинку.

	N, ммоль	[Zn <sup>2+</sup> ], моль/л	I, А/см <sup>2</sup>	t, °C	Re
1	0,2425	0,013	0,06	16	399,7
2	0,7050	0,018	0,06	16	400,2
3	1,0225	0,022	0,06	16	400,6
4	1,1338	0,027	0,06	16	401,3
5	1,0216	0,025	0,06	16	3048,5
6	1,7166	0,089	0,06	16	406,6
7	2,4133	0,089	0,06	16	3049,8
8	0,7661	0,027	0,02	16	406,6
9	0,9784	0,027	0,04	16	406,6
10	1,0230	0,027	0,06	16	406,6
11	1,0030	0,027	0,08	16	406,6
12	1,0123	0,027	0,10	16	406,6
13	1,0276	0,027	0,04	16	3049,8
14	1,1615	0,027	0,06	16	3049,8
15	1,2200	0,027	0,08	16	3049,8
16	1,3276	0,027	0,10	16	3049,8
17	1,4123	0,027	0,12	16	3049,8
18	0,7134	0,027	0,06	14	389,2
19	0,8645	0,027	0,06	18	420,1
20	1,1417	0,027	0,06	22	478,5
21	1,4467	0,027	0,06	26	560,1
22	1,5869	0,027	0,06	30	658,7
	<b>N(Zn)</b>	<b>C</b>	<b>I</b>	<b>t</b>	<b>Re</b>

Представлені в таблиці 4.9 дані були нормалізовані та обраховані також за допомогою програми Statgraphics Centurion 18-64X, і були отримані наступні результати:

Таблиця 4.9. Результати розроблення моделі мембранного електровідновлення цинку.

Параметр	Оцінка	Стандартна помилка	Критерій Стьюдента	Рівень значущості, P-Value
Вільний член	0,0722801	0,0458996	1,57475	0,1337
C	0,608043	0,0669194	9,08619	0,0000
I	0,161202	0,0817681	1,97145	0,0652
T	0,363309	0,0712671	5,09785	0,0001
Re	0,133541	0,0381976	3,49604	0,0028

Рівняння економетричної моделі, що описує залежність  $N(\text{Zn})$  та чотирьох незалежних змінних:

$$N(\text{Zn}) = 0,0722801 + 0,608043 \cdot C + 0,161202 \cdot I + 0,363309 \cdot t + 0,133541 \cdot \text{Re} \quad (4.24)$$

де C – концентрація йонів  $\text{Zn}^{2+}$  в аноліті (моль/л), I – густина струму на мембрані ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ), t – температура проведення експерименту ( $^{\circ}\text{C}$ ), Re – гідродинамічні умови проведення експерименту.

Оскільки значення P-value у таблиці ANOVA менше 0,05, існує статистично значуща залежність між змінними на рівні 95,0% довіри. Статистика R-Squared – коефіцієнту детермінації, вказує на те, що модель, як встановлена, пояснює 88,27773% змінності  $N(\text{Zn})$  - мембранного електровідновлення цинку на катоді. Стандартизоване значення коефіцієнта детермінації становить 85,519%, що свідчить про адекватність та статичну значущість економетричної множинної регресійної моделі (4.24). Стандартна похибка оцінки показує середньоквадратичне відхилення залишку 0,0752598. Середня абсолютна похибка (MAE) 0,0473136 становить середнє значення залишків. Критерій Дарбіна-Уотсона (DW) перевіряє залишки, щоб визначити, чи суттєва кореляція між незалежними змінними в тому порядку, в якому вони введені в

моделі. Розраховане значення критерію Дарбіна-Уотсона (1,35714) лежить у проміжку від 0,584 до 2,464, що свідчить про відповідність зоні невизначеності. Найвище значення P-value на незалежних змінних 0,0652, що належить I. Оскільки значення P-value більше 0,05, що підтверджує присутність ознак серійної автокореляції залишків на рівні довіри 95,0%.

Розроблене рівняння є статистично значущим, що підтверджують критерії Стьюдента (t-statics), Фішера (Fst) та Дарбіна-Уотсона (DW-statistic). (Додаток Г)

#### **4.4 Створення та кореляційний аналіз математичної моделі середовища катодної камери**

В розділі 3.4 експериментальним шляхом було визначено межі середовища (рН) католіту для катодного осадження кадмію та цинку у виді простих речовин металів (Рисунок 3.6). Таким чином зібрані металічні осади з катодів можливо використовувати в металургії на відміну їх суміші гідроксидів, що утворюються в результаті нейтралізації стоків гальванічного виробництва. Для побудови регресійних математичних моделей було використано дані Таблиці 3, метод найменших квадратів, розрахунки як і в розділі 4.2 проводили за допомогою онлайн-калькулятора WolframAlpha. Час проведення електролізу позначали за  $x$ , зміну рН середовища катодної камери позначали за  $y$ ,  $n$  – кількість проведених вимірювань. При цьому рівняння регресії також буде мати загальний вид рівняння 4.12. Системи рівнянь, також як і в розділі 4.2, вирішували за допомогою методу Гаусса-Жардона. Отримані дані та розрахунки відображені в таблиці 4.10.

Перевірку рівнянь регресій також проводили за допомогою кореляційного аналізу. Результати кореляційного аналізу відображено в таблиці 4.11.



Таблиця 4.10. Рівняння регресій зміни середовища катодної камери.

№ табл.	№ експер.	$n$	$\Sigma x$	$\Sigma x^2$	$\Sigma y$	$\Sigma xy$	$y = a + bx$
3.1	1	5	31	271	7,31	51,07	$1,009 + 0,072x$
3.1	2	5	31	271	7,39	52,69	$0,937 + 0,087x$

Таблиця 4.11. Кореляційний аналіз рівнянь регресій зміни середовища катодної камери.

№ табл	№ експ	$\bar{x}$	$\bar{y}$	$xy$	$S^2(x)$	$S^2(y)$	$S(x)$	$S(y)$	$r_x$	$y_x =$	$y = a + bx$
3.1	1	6,2	1,462	10,214	15,76	0,0869	3,9698	0,2949	0,9820	$1,0097 + 0,0729487x$	$1,009 + 0,072x$
3.1	2	6,2	1,478	10,538	15,76	0,1265	3,9698	0,3556	0,9736	$0,937178 + 0,0872294x$	$0,937 + 0,087x$

Аналізуючи дані розрахунку рівнянь регресій (Таблиця 4.8) та проведеним кореляційним їх аналізом (Таблиця 4.9) є очевидним, що рівняння оцінки регресій повністю збігаються та уточнюються з рівняннями регресій розрахованими за допомогою методу найменших квадратів. Коефіцієнти кореляцій Пірсона мають досить високу позитивну кореляцію. Отримані регресійні математичні моделі є значимими, і відображають реально процеси катодного електромембранного осадження даних металів. Порівнюючи між собою дані рівняння регресій та коефіцієнти кореляцій є очевидним, вони відрізняються незначно, так коефіцієнти кореляцій відрізняються сотими значеннями. Також сотими значеннями відрізняються і лінійні коефіцієнти кореляцій, вільні коефіцієнти кореляцій рівнянь регресій відрізняються десятими частками. Отже, створені математичні моделі регресій є досить подібними, тобто аналогічними.

## Висновки до розділу 4

Мембранний електроліз є досить складним процесом, результати якого залежать від впливу багатьох різних факторів. Деякі фактори досить важко точно визначити внаслідок їх нестабільності. Так концентрація йонів  $\text{Cd}^{2+}$  та  $\text{Zn}^{2+}$  в примембранній зоні аноліту, в зовнішньому, середньому та внутрішньому шарі (зі сторони катодної камери) практично визначити неможливо. Тому завдяки проведеним експериментальним дослідженням було вивчено вплив чотирьох основних факторів на дані електромембранні процеси: концентрація, струм, температура та гідродинамічні умови. Так, експериментальні дослідження зі зміною концентрацій та гідродинамічних умов було розраховано та отримані константи їх миттєвих швидкостей реакцій катодного осадження металів (Таблиця 4.1). Для цих досліджень та досліджень зі зміною густини мембранного струму були отримані однофакторні рівняння регресій (Таблиці 4.2, 4.4) та проведений їх кореляційний аналіз та оцінка рівнянь регресій (Таблиці 4.3, 4.5). Для отримання багатофакторних регресійних моделей мембранного електролізу крім попередньо використаних факторів було використано експериментальні дані розділу 3.6 - катодного виділення металів при різних значеннях температури електрохімічного модуля.

Створені багатофакторні регресійні математичні моделі мембранного електровідновлення кадмію (4.23) та цинку (4.24) відображують зміну виділення металу на катоді із впливом усіх цих факторів. Коефіцієнти регресій в рівняннях відображають співвідношення між кожним фактором і показником, що досліджується. Тобто коефіцієнт регресії показує на скільки зміниться досліджуваний показник зі зміною даного фактору при фіксованому значенні решти факторів. Аналізуючи дані регресійні моделі, а особливо їх лінійні коефіцієнти, можна стверджувати, що найвище значення значення коефіцієнта регресії в обох моделях належить концентрації забрудненого йона в аноліті  $C$ . На другому місці є температура проведення експерименту  $t$ . Відповідно третє та четверте місця за

значимістю розподіляють густина мембранного струму **I** та гідродинамічні умови примембранної зони електроліту **Re**.

Отже, дані математичні моделі показують, що найбільший вплив на виділення металу на катоді має концентрація його йона в аноліті.

Температура є другим за значимістю фактором і становить близько 60% від впливу концентрацій. Тобто можна вважати закономірним, що концентрація забруднюючого йона та температура проведення електролізу мають найбільш значимий вплив на вихід від мембранного електролізу.

Густина мембранного струму має порівняно високе значення в процесі електровідновлення кадмію, тоді як в процесі електровідновлення цинку порівняно низька і наближається за значенням до останнього фактору. В процесі мембранного електровідновлення цинку вплив густини струму та гідродинамічних умов відрізняється незначно, і тому є подібним.

В цілому можна стверджувати, що отримані багатофакторні рівняння регресій мембранного електровідновлення кадмію та цинку є адекватними та значимими за умови підтримання рівня рН катодної камери від 1,5 до 1,8, згідно створеним лінійним рівнянням регресій в частині 4.4 даного розділу. В разі відхилення рівня рН від встановленого рівня, як відомо з розділу 3.4, кількість катодного металічного осаду зменшується.

## РОЗДІЛ 5

### ПРОМИСЛОВЕ ВПРОВАДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ПРИСТРОЇВ МЕМБРАННОГО ТИПУ В УМОВАХ РЕАЛЬНОГО ВИРОБНИЦТВА

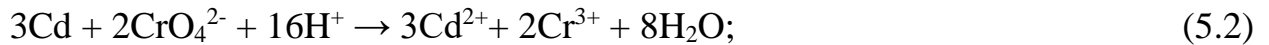
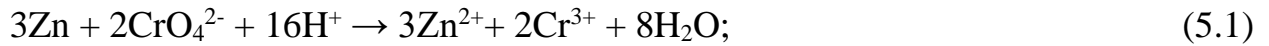
#### 5.1 Особливості роботи ванн пасивації кадмієвих та цинкових гальванічних покриттів в промислових умовах, необхідність їх регенерації

Як було показано в розділі 1 поряд із класичними методами нейтралізації та знешкодження токсичних відходів застосовують їх вторинне використання та регенерацію [25,103]. Регенерація та вторинне використання відпрацьованих технологічних розчинів відбувається, як відомо, при застосуванні іонообмінних мембран та постійного електричного струму [63]. За допомогою постійного електричного струму та відповідної іонообмінної мембрани відбувається проходження певного виду йонів через мембрану у концентраційну камеру. Дані закономірності, як відображено в розділі 1, є в основі роботи електродіалізерів та установок із застосуванням мембранного електролізу.

В процесах електрохімічного кадмування та електрохімічного цинкування на гальванічному виробництві АТ «Сумський завод «Насосенергомаш» застосовуються ванни пасивації або хроматування в процесах електрохімічного кадмування та цинкування деталей, а також ванни освітлення (технологічний процес електрохімічного кадмування). Ці ванни є технологічно необхідними, так як за допомогою них створюються захисні конверсійні плівки на відповідних гальванічних покриттях [122]. Конверсійна плівка утворюється із хроматів кадмію та цинку відповідно і слугує додатковим захистом покриття від корозії.

Розчин ванни пасивації, згідно технологічного процесу гальванічних робіт АТ «Сумський завод «Насосенергомаш», має такий склад:  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  - натрію дихромат – 150-200г/л,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  - кислота сульфатна 10-12г/л. Розчин ванни освітлення має наступний склад:  $\text{CrO}_3$  – ангідрид хромовий 100-150г/л,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  - кислота сульфатна 8-

10г/л,  $\text{HNO}_3$  – кислота нітратна 5-7г/л. В результаті роботи цих ванн концентрації хромового ангідриду і натрій дихромату поступово знижуються та накопичуються йони  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  в результаті реакцій:



Через деякий час в даних технологічних ваннах концентрація хрому шестивалентного та йонів гідроксонію настільки знижується, що концентрація домішкових йонів зростає до критичної, і як результат – втрачаються функції ванни: створення якісної захисної конверсійної плівки на поверхні покриття. Для відновлення їх функціонування необхідно збільшувати концентрацію хрому шестивалентного та кислоти, додаючи їх певну кількість у ванну, або розбавляти по можливості ванни водою для зниження критичної концентрації забруднюючих йонів металів, чи комбінувати ці методи.

Як правило такі дії, що є традиційними у гальванотехніці, дають необхідні результати лише на деякий час, і потім їх потрібно періодично повторювати. Побічним явищем при таких коректуваннях ванн є досить велика кількість відходів при розбавлянні ванн. Відходи, що утворюються, містять велику кількість сполук шестивалентного хрому та іони важких металів. Для знешкодження та нейтралізації утворених відходів необхідно витратити значні кількості реактивів, що значно впливає на вартість гальванічного покриття [122]. Крім того при залповому скиданні концентрованих розчинів відходів ймовірність їх повної нейтралізації традиційними методами, що описані в розділі 1.3, може бути досить сумнівною.

При коректуванні ванн освітлення та пасивації додаванням нових порцій хромового ангідриду чи натрій дихромату ванни відновлюють свою працездатність також лише на деякий час. Коректування відбуваються з певною періодичністю. Внаслідок коректувань концентрація як реагентів так і продуктів реакцій 5.1, 5.2, 5.3,

5.4 поступово зростає. Це призводить до збільшення кількості виносу реагентів та продуктів у промивні води. Відомо, що середній винос розчинів хрому шестивалентного становить  $0,3\text{л/м}^2$  загальної площі деталей [127], тому кількість реагентів та продуктів значно збільшується у стічних водах гальванічного виробництва, внаслідок цього збільшуються витрати реагентів на нейтралізацію як хрому шестивалентного, так і на осадження іонів важких металів. Крім того, втрачаються безповоротно цінні компоненти – сполуки шестивалентного хрому.

Внаслідок такої роботи ванн пасивації та освітлення є нераціональним використанням ресурсів: реактивів та водних запасів. Використовуючи закони електролізу, властивості іонообмінних мембран та їх застосування в світовій практиці для електродіалізу, мембранної фільтрації та мембранного електролізу, що відображено в розділі 1, пропонується схема мембранного електролізу для очищення та регенерації ванн пасивації та освітлення.

З метою регенерації та раціонального використання ресурсів та зниження тиску на очищення стічних вод було створено промисловий електрохімічний модуль аналогічний з лабораторним пристроєм, який використовували для вивчення закономірностей електроосадження металів в розділі 3. Схема лабораторного електрохімічного пристрою зображена на рисунку 3.1 та детально відображена в розділі 3.1. На відміну від лабораторного модуля електрохімічного промисловий зразок відрізняється розмірами. Оскільки промислові ванни пасивацій та освітлення мають об'єм  $\approx 150\text{л}$ , то площа мембрани  $25\text{см}^2$  і розміри катоду та аноду лабораторного модуля є занадто недостатніми для ефективної регенерації складу даних ванн [14,88]. Тому промисловий модуль повинен мати значно більші розміри мембрани, катоду, аноду та катодної камери але одночасно і компактним - не займати великий об'єм в робочій технологічній ванні.

Для виготовлення промислового електрохімічного модуля, враховуючи компактність, розміри мембрани, аноду та катодної камери було збільшено в декілька разів порівняно з лабораторною моделлю [96]. Корпус катодної камери був

виготовлений із хімічно стійкого поліпропілену марки РРН з робочим об'ємом католіту 3,7л, висотою 400мм, шириною 190мм та товщиною 55мм. В одній із стінок камери було прорізане вікно для закріплення мембрани RALEX®СМ-PES 11-66 висотою 300мм та шириною 60мм, при цьому площа мембрани складала 1,8дм<sup>2</sup> або 180см<sup>2</sup>. Катодом слугувала титанова пластина марки ВТ0 з робочими розмірами 350х20х1мм, робоча площа катоду складала 1,05дм<sup>2</sup> або 105см<sup>2</sup>. В якості аноду застосовували свинець марки С2 з робочими розмірами 320х60х3мм, робоча площа аноду складала 2,88дм<sup>2</sup> або 288см<sup>2</sup>. Співвідношення площі катоду до площі аноду складало 1:2,74. Анод знаходився в робочій камері ванни пасивації на відстані 8-10мм від мембрани. В катодній камері промислового модуля, також як і в лабораторному, містився 1% розчин сульфатної кислоти в якості католіту. Електроліз проводили за допомогою джерела постійного електричного струму «Выпрямитель ВУ12/6» при напрузі 9В та силі струму 5А. Таким чином катодна густина струму становила 4,76А/дм<sup>2</sup> або 0,0476 А/см<sup>2</sup>. Анодна густина струму при цьому становила 1,736А/дм<sup>2</sup> або 0,01736А/см<sup>2</sup>, а густина струму на мембрані становила 2,77А/дм<sup>2</sup> або відповідно 0,0277А/см<sup>2</sup>.

Розчини пасивації та освітлення є анодними камерами та містять аноди зі свинцю (С2) на яких головною електрохімічною реакцією є реакція окислення води з виділенням кисню та підкисленням розчину:



Особливістю свинцевих анодів є здатність до окислення іонів Cr<sup>3+</sup> в іони CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> [63,131,152]. Йони Cr<sup>3+</sup> утворюються в ваннах пасивацій та освітлення внаслідок взаємодії кадмієвого чи цинкового покриття в процесах утворення на них захисних конверсійних плівок. Тому дані йони завжди присутні в робочих технологічних ваннах та постійно накопичуються і внаслідок тривалої роботи забруднюють їх (реакції 5.1,5.2). Реакція окислення йонів Cr<sup>3+</sup> на аноді відбувається з одночасним підкисленням розчину:



Швидкість анодного окислення йонів  $\text{Cr}^{3+}$  до йонів  $\text{CrO}_4^{2-}$  залежить від концентрації йонів  $\text{Cr}^{3+}$  в розчині, температури та густини струму на аноді [54]. Так для підтримання концентрації на рівні 1% в електролітах електрохімічного хромування необхідно мати співвідношення між площами катодів та анодів в ванні 1:2. Відсутність пропорційності між швидкістю реакції та густиною анодного струму свідчать про те, що окислення йонів  $\text{Cr}^{3+}$  до йонів  $\text{CrO}_4^{2-}$  на аноді не є чисто електрохімічним процесом [47,131].

Отже в результаті роботи даного пристрою відбувається регенерація сполук хрому шестивалентного [76,114] розчинів пасивації та освітлення, і видалення шкідливих домішок йонів важких металів, що накопичуються в результаті роботи даних технологічних ванн. Таким чином за допомогою постійного електричного струму, катіонообмінної мембрани, що відділяє катодну камеру від основного складу ванни, проходить регенерація основного компоненту ванни з підкисленням розчину та видалення забруднюючих домішок.

## **5.2 Дослідження ефективності процесу відновлення йонів шестивалентного хрому в промислових технологічних ваннах**

Дослідження ефективності відновлення розчинів пасивування кадмієвих та цинкових гальванічних покриттів проводили в процесі застосування мембранного електролізу за допомогою створених промислових електрохімічних модулів. Дані дослідження проводили в робочих технологічних ваннах. Для з'ясування вмісту йонів  $\text{Cr}^{+6}$  та йонів  $\text{Cr}^{3+}$  в ваннах пасивацій були використані титриметричний та фотоколориметричний методи аналізу (розділ 2.1). За допомогою вище вказаних видів аналізу визначення концентрацій йонів  $\text{Cr}^{+6}$  та йонів  $\text{Cr}^{3+}$  проводили через певні проміжки часу роботи в ваннах електрохімічних модулів, результати аналізів фіксували та заносили до таблиці 5.1.



Таблиця 5.1. Динаміка зміни концентрацій йонів  $\text{Cr}^{+6}$  та йонів  $\text{Cr}^{3+}$  в ваннах пасивацій кадмієвих та цинкових покриттів під час роботи модулів електрохімічних.

№	Заб-рудню-ючий йон	Концентрації йонів, г/л			Т, °С	Час роботи, год	Приріст йонів $\text{Cr}^{+6}$ , г/л	Загальний приріст йонів $\text{Cr}^{+6}$ , г	Швидкість регенерації йонів $\text{Cr}^{+6}$	
		$\text{Cr}^{+6}$	$\text{Cr}^{3+}$	Заг. Cr					г/год	Моль/год
	$\text{Cd}^{2+}$	44,01	39,25	83,26	18	0	-	-	-	-
1		45,10	37,80	82,90	18	24	1,09	163,5	6,8125	0,1310
2		46,53	35,19	81,72	18	24	1,43	214,5	8,9375	0,1718
3		46,99	33,92	80,91	17	24	0,46	69,0	2,8750	0,0553
4		47,59	32,64	80,23	18	24	0,60	90,0	3,7500	0,0721
5		48,66	31,08	79,74	18	24	1,07	160,5	6,6875	0,1286
						120	4,65	697,5	5,8125	0,2421
	$\text{Zn}^{2+}$	59,14	28,27	87,41	18	0	-	-	-	-
6		60,17	26,94	87,11	18	24	1,03	154,5	0,6042	0,0116
7		61,07	25,18	86,25	17	24	0,90	135,0	5,6250	0,1082
8		61,68	24,22	85,9	18	24	0,61	91,5	3,8125	0,0733
9		62,83	22,34	85,17	18	24	1,15	172,5	7,1875	0,1382
10		64,42	20,45	84,87	18	24	1,59	238,5	13,6875	0,2632
						120	5,28	792,0	6.6000	0,1269

Отримані результати аналізів свідчать про те, що концентрації йонів  $\text{Cr}^{+6}$  в технологічних ваннах пасивацій покриттів поступово підвищується, а концентрації йонів  $\text{Cr}^{3+}$  знижуються завдяки роботі модулів електрохімічних. Дана зміна концентрацій йонів  $\text{Cr}^{+6}$  та йонів  $\text{Cr}^{3+}$  обумовлена побічною анодною реакцією 5.6, що зображено вище. В процесі роботи ванн концентрації загального хрому в них

поступово знижуються завдяки осіданню сполук хрому на деталях у вигляді конверсійних плівок та виносу електроліту з деталями у промивні води.

Як видно з даних таблиці 5.1, зростання концентрацій йонів  $\text{Cr}^{+6}$  в ваннах відбувається нерівномірно. Це пояснюється нерівномірністю завантаження ванн, внаслідок чого реакції 5.1 та 5.2 проходять з різною швидкістю. Тому дані зміни концентрацій йонів  $\text{Cr}^{+6}$  та йонів  $\text{Cr}^{3+}$  показують різниці між швидкостями реакцій 5.1 та 5.2 і анодною реакцією 5.6. Завдяки підвищенню концентрації йонів  $\text{Cr}^{+6}$  внаслідок роботи електрохімічних модулів відбувається підвищення концентрації хромат-йонів в ваннах пасивації. Тому завдяки постійному утворенні на аноді йонів  $\text{Cr}^{+6}$  технологічний розчин постійно збагачується на основний компонент – йони  $\text{CrO}_4^{2-}$ , що не потребує добавляння додаткових порцій натрій дихромату внаслідок його відновлення. Так із табличних даних видно, що в середньому при анодній густині струму  $1,736\text{A}/\text{дм}^2$  на свинцевому аноді площею  $2,88\text{дм}^2$ , завдяки побічній реакції, відновлюється близько  $6\text{г}/\text{год}$  йонів хрому шестивалентного в ванні. Тому при роботі модуля електрохімічного в ванні пасивації кадмієвого чи цинкового покриття відбувається очищення розчину ванни від забруднюючих йонів  $\text{Cd}^{2+}$  та  $\text{Zn}^{2+}$  відповідно і регенерація хроматів, тобто їх збагачення.

### **5.3 Дослідження ефективності процесів видалення йонів $\text{Cd}^{2+}$ та $\text{Zn}^{2+}$ із технологічних ванн пасивації відповідних гальванічних покриттів**

Ефективність роботи створених промислових електрохімічних модулів вивчали порівнюючи з роботою лабораторних електрохімічних модулів. Експериментальним шляхом в розділі 3 було доведено залежність ефективності очищення модельних розчинів пасивації від густини струму на мембрані, температури, гідродинамічних умов та концентрації забруднюючого йона в аноліті. Результатом розділу 4 було створення багатofакторних регресійних моделей мембранного електрохімічного відновлення кадмію (4.23) та цинку (4.24) відносно даних факторів. Тому було

визначено температуру, густину мембранного струму та гідродинамічні умови примембранної зони електроліту даних електрохімічних систем. Так під час проведення мембранного електролізу температура складала 18 °С, густина струму на мембрані, що вдалося отримати за допомогою джерела струму, складала 0,0277А/см<sup>2</sup>. Гідродинамічні умови, тобто числа Рейнольдса, визначали за допомогою методики відображеної в розділі 3.5.3. Для знаходження динамічної в'язкості за співвідношенням 2.9 було табличні дані для динамічної в'язкості та густини води при температурі 18 °С, що відповідно становлять 1,056·10<sup>-3</sup>Па·с та 998,6кг/м<sup>3</sup>. Були визначені експериментально густини ванн пасивацій кадмієвих та цинкових гальванічних покриттів, і відповідно склали 1096кг/м<sup>3</sup> та 1075кг/м<sup>3</sup>. За допомогою віскозиметру ВПЖ-1 [123] з діаметром капіляру 1,16мм знайдено  $t_0$  та значення  $t$  для кожного розчину:

$$t_0 = 11,631с, \quad t_{Zn^{2+}пр.} = 10,46с, \quad t_{Cd^{2+}пр.} = 10,92с.$$

Відповідно динамічні в'язкості технологічних розчинів становлять:

$$\mu_{Cd^{2+}пр.} = 1,0304 \cdot 10^{-3} \text{Па} \cdot \text{с}; \quad \mu_{Zn^{2+}пр.} = 0,9681 \cdot 10^{-3} \text{Па} \cdot \text{с};$$

Кінематичну в'язкість також як і в розділі 3.5.3 визначаємо за співвідношенням 2.10:

$$\nu_{Cd^{2+}пр.} = 0,9401 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}; \quad \nu_{Zn^{2+}пр.} = 0,9005 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с};$$

Для знаходження чисел Рейнольдса знаходимо гідродинамічний діаметр та швидкості потоків.

Швидкість потоку, як і в розділі 3, визначаємо спостерігаючи за рухом твердих частинок на поверхні аноліту. В результаті експериментів було з'ясовано, що тверді частинки рухаються по еліптичних поверхнях. Еліптичні поверхні мають довгу вісь А і коротку вісь В. Периметри еліпсів Р знаходимо за співвідношенням:

$$P = 2\pi \sqrt{(A^2 + B^2)/8} \quad (5.7)$$

В результаті дослідження з'ясувалося, що ванни пасивацій кадмієвого та цинкових покриттів мають однакові розміри та об'єм. Модулі, що в них були занурені,

також мали ідентичні розміри та об'єм. Електрохімічні системи працювали одночасно при температурі розчинів  $18\text{ }^{\circ}\text{C}$  та густині струму на мембранах  $0,0277\text{ A}/\text{cm}^2$ . Тому в результаті тривалих спостережень за рухом твердих частинок на поверхнях даних електролітів еліптичні поверхні виявилися з однаковими розмірами, що зображено на рисунку 5.1.

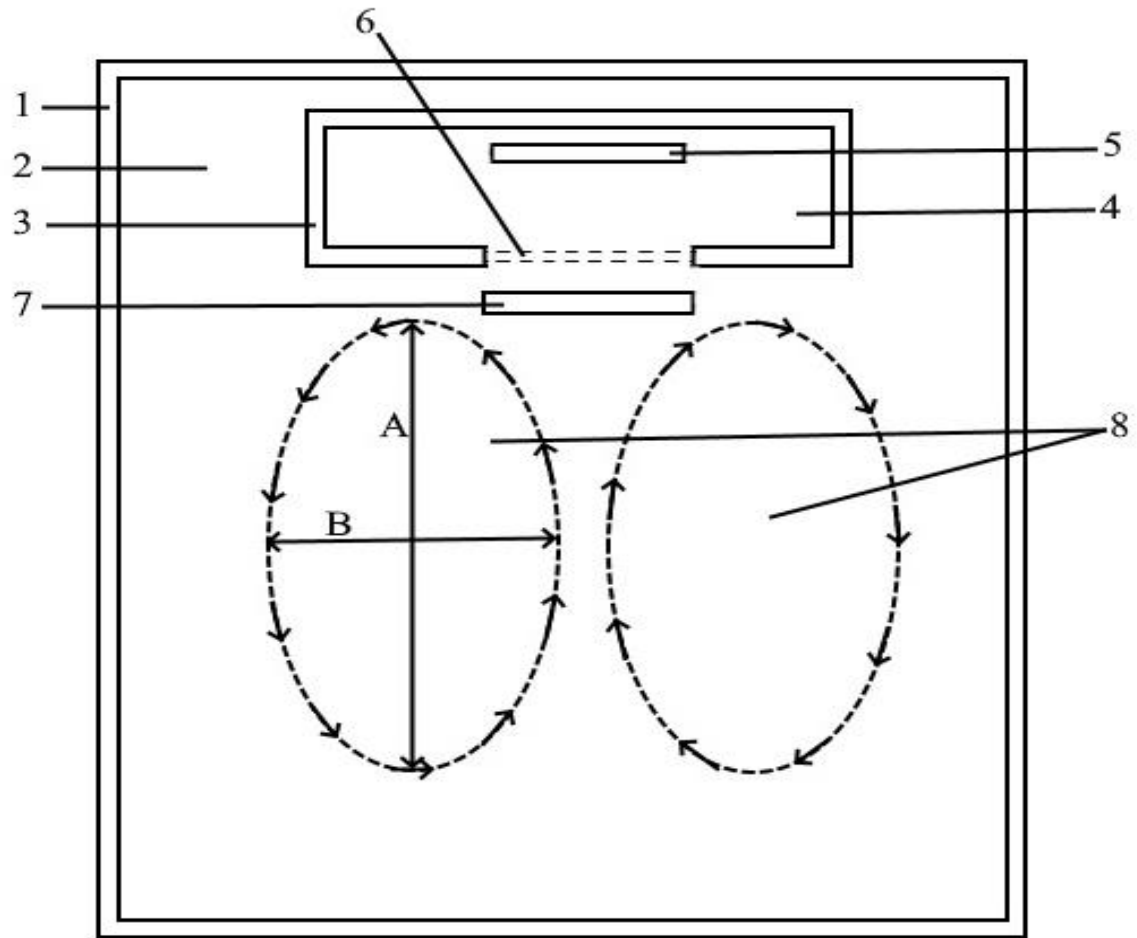


Рисунок 5.1. Схематичне зображення руху аноліту під дією постійного електричного струму в технологічних ваннах пасивацій (вид зверху).

1 – ванна пасивації(анодна камера); 2 – пасивуючий розчин (аноліт); 3 – катодна камера; 4 – католіт; 5 – катод; 6 – катіонообмінна мембрана RALEX®CM-PES 11-66 з фільтрувальною тканиною ззовні; 7 – анод; 8 – вихори еліптичної форми; А – довга вісь еліпсу; В – коротка вісь еліпсу.

Так довгі вісі еліпсів А дорівнювали 430 мм, а короткі В склали 130 мм, звідси  $P = 1063,08\text{ мм}$ . Час  $t$ , за який тверді частинки проходили повний шлях на поверхнях

розчинів анолітів складав відповідно 189 с для ванни пасивації кадмієвих покриттів та 187 с для ванни пасивації цинкових покриттів. Швидкості потоків знаходимо за співвідношенням:

$$\vartheta = \frac{P}{t} \quad (5.8)$$

$$\text{звідки } \vartheta_{\text{Cd}^{2+}_{\text{пр.}}} = 5,62 \text{ мм/с} = 0,00562 \text{ м/с}; \quad \vartheta_{\text{Zn}^{2+}_{\text{пр.}}} = 5,68 \text{ мм/с} = 0,00568 \text{ м/с};$$

Гідродинамічний діаметр  $d_h$  дорівнює діаметрам утворених вихорів. Діаметр вихору представляє собою неправильне коло, тому прирівнюємо його до діаметру кола. Звідси довжина кола  $S$  дорівнює периметру вихору  $P$ :

$$S = P, \quad (5.9)$$

тоді

$$S = \pi d_h; \quad (5.10)$$

отже гідродинамічні діаметри дорівнюють:

$$d_h = \frac{P}{\pi}; \quad (5.11)$$

$$d_h = \frac{1063,08 \text{ мм}}{3,1415} = 338,4 \text{ мм} = 0,3384 \text{ м};$$

отже, числа Рейнольдса за співвідношенням 3.7 відповідно дорівнюють:

$$\text{Re}_{\text{Cd}^{2+}_{\text{пр.}}} = \frac{0,3384 \text{ м} \cdot 0,00562 \text{ м/с}}{0,9401 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}} = 2022,98;$$

$$\text{Re}_{\text{Zn}^{2+}_{\text{пр.}}} = \frac{0,3384 \text{ м} \cdot 0,00568 \text{ м/с}}{0,9005 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}} = 2134,49;$$

Для перемішування даних технологічних розчинів було також застосовано, як і описано в розділі 3, вертикальну механічну мішалку плосколопатевого типу. Мішалка за розмірами відрізнялася від лабораторної і була пристосована до промислових умов: шириною 30 мм, висотою 330 мм та товщиною 2 мм з частотою обертання  $n=2,7$  об/с, швидкості створених потоків  $\vartheta_2$  склали при цьому 81 мм/с, або 0,081 м/с за співвідношенням 3.5. Гідродинамічний діаметр, як і в лабораторній моделі, представляє плоску трубу між мембраною та анодом з висотою  $H$  та шириною  $W$ , який знаходимо за співвідношенням 3.8:

$$d_h = 2HW/(H+W);$$

звідки  $H=0,3\text{м}$ ,  $W=0,06\text{м}$ , отже  $d_h=0,1\text{м}$ ;

тоді числа Рейнольдса відповідно співвідношення 3.7 мають значення при даних умовах:

$$Re_{Cd^{2+}}^{\text{пр.пер.}} = \frac{0,1\text{м} \cdot 0,081\text{м/с}}{0,9401 \cdot 10^{-6}\text{м}^2/\text{с}} = 8616,1;$$

$$Re_{Zn^{2+}}^{\text{пр.пер.}} = \frac{0,1\text{м} \cdot 0,081\text{м/с}}{0,9005 \cdot 10^{-6}\text{м}^2/\text{с}} = 8995,0;$$

В результаті роботи промислових модулів електрохімічних в ваннах пасивації кадмієвих та цинкових гальванічних покриттів, при даних умовах без застосування примусового перемішування, протягом 6 годин роботи на катодах утворились металічні осади кадмію та цинку. Маса металів вимірювали за методикою як і в розділі 3 та відповідно склали 4,425г та 1,645г. За годину маси кадмію та цинку, що утворилися, дорівнюють відповідно 0,7375 г/год та 0,2742г/год, а кількості речовин відповідно дорівнюють 6,56ммоль/год та 4,1934ммоль/год .

Отже, виходячи зі знайдених регресійних математичних моделей мембранного електрохімічного відновлення кадмію (4.23) та цинку (4.24) знаходимо концентрації забруднюючих йонів  $Cd^{2+}$  та  $Zn^{2+}$  в ваннах пасивації(C).

Підставляючи дані  $N(Cd) = 6,56$  ммоль/год,  $I = 0,0277$  А/см<sup>2</sup>,  $t = 18$  °С,  $Re = 2022,98$  в регресійне рівняння 4.23, попередньо нормалізувавши їх, отримуємо нормалізоване значення С. Завдяки зворотним математичним перетворенням знаходимо реальне значення С, тобто концентрацію йонів  $Cd^{2+}$  в ванні пасивації, що становить 0,2386 ммоль/л (таблиця 5.2).

Для знаходження значення концентрації йонів  $Zn^{2+}$  в ванні пасивації цинкових покриттів проводимо відповідно з попередніми розрахунками використовуючи регресійне рівняння 4.24 та дані:  $N(Zn) = 4,1934$  ммоль/год,  $I = 0,0277$  А/см<sup>2</sup>,  $t = 18$  °С,  $Re = 2134,49$  (Re). В результаті розрахунків концентрація С йонів  $Zn^{2+}$  становить 0,2081 ммоль/л (таблиця 5.2).

За допомогою отриманих значень концентрацій йонів  $Cd^{2+}$  та  $Zn^{2+}$  в ваннах пасивації змінюючи густину струму та гідродинамічні умови знаходимо кількості

речовин кадмію та цинку, що повинні виділитися на катодах катодних камер модулів. Так силу струму в обох випадках знижуємо до 4 А, при цьому густина струму на мембрані становить 0,0222 А/см<sup>2</sup>. Розрахунки проводимо для гідродинамічних умов без примусового перемішування та з примусовим перемішуванням. Також для порівняння розраховуємо кількості виділених на катодах кадмію та цинку при густині струму 0,0277 А/см<sup>2</sup> та примусовому перемішуванні примембранних зон анодів. Для перевірки практичної значимості даних регресійних моделей проводимо відповідні експериментальні дослідження. Кожен експеримент тривав 6 годин. Отримані дані розрахунків та експериментів заносимо до таблиці 5.2.

Таблиця 5.2. Результати регресійних розрахунків та практичного виходу мембранного електровідновлення кадмію та цинку.

Ме-тал	Рів-няння регресії	C	I	T	Re	N	m <sub>мет.заг</sub> г	m <sub>мет</sub> , г/ГОД	N <sub>прак.</sub>	N/ N <sub>прак.</sub>
Cd	4.23	0,2386	0,0277	18	2022,9	-	4,4240	0,7373	6,5600	-
		0,2386	0,0222	18	2022,9	6,5217	4,3230	0,7205	6,4100	1,017
		0,2386	0,0222	18	8616,1	7,2188	4,9800	0,8300	7,3840	0,978
		0,2386	0,0277	18	8616,1	7,2571	4,9480	0,8246	7,3369	0,989
Zn	4.24	0,2081	0,0277	18	2134,5	-	1,6448	0,2741	4,1934	-
		0,2081	0,022	18	2134,5	4,1741	1,6226	0,2704	4,1363	1,009
		0,2081	0,022	18	8995,0	4,9216	1,9034	0,3172	4,8520	1,014
		0,2081	0,0277	18	8995,0	4,9408	2,008	0,3346	5,1187	0,965

З отриманих результатів розрахованих за рівняннями регресій кількостей утворених речовин на катодах та практично отриманих результатів мембранного електролізу можна зробити висновок, що створені математичні моделі є значимими і в реальних промислових умовах та можуть бути застосованими в виробничих умовах. Отримані практично кількості виділених металів відрізняються від значень

розрахованих на 1-3,5%, що є в межах експериментальних похибок. З даних таблиці 5.2 є очевидним, що примусове перемішування аноліту також знижує вплив концентраційної поляризації на перенесення йонів  $Cd^{2+}$  та  $Zn^{2+}$  через мембрану. Так примусове перемішування технологічного розчину пасивації кадмування підвищує вихід кадмію на 12% та 15% при підвищенні числа Рейнольдса в 4,26 рази, а вихід цинку на катоді катодної камери збільшується на 17% та 22% при збільшенні числа Рейнольдса в 4,21 рази.

За результатами даної дисертаційної роботи на гальванічній ділянці цеху №3 АТ «Сумський завод «Насосенергомаш» було впроваджено технологічні процеси, що підтверджено актами впровадження:

- електрохімічної регенерації складу ванни пасивації лінії електрохімічного кадмування (Додаток Д);
- електрохімічної регенерації складу ванни пасивації лінії електрохімічного цинкування (Додаток Е);
- електрохімічної регенерації складу ванни освітлення лінії електрохімічного кадмування (Додаток Ж).

#### **5.4 Еколого-економічна оцінка регенерації розчинів шестивалентного хрому**

В результаті проведених розрахунків за рівняннями регресій та проведених експериментальних досліджень були з'ясовані реальні концентрації забруднюючих йонів  $Cd^{2+}$  та  $Zn^{2+}$  в ваннах пасивації. Також були розраховані та знайдені експериментально кількості катодно утворених металів, за одиницю часу, в результаті зміни деяких параметрів процесів. Так за допомогою роботи даних мембранних електрохімічних пристроїв при максимальній густині струму  $0,0277 \text{ А/см}^2$  та без застосування примусового перемішування аноліту на катодах утворюється  $0,7373 \text{ г/год}$  кадмію та  $0,2741 \text{ г/год}$  цинку (таблиця 29) при концентраціях їх йонів в ваннах пасивації відповідно  $0,2386 \text{ моль/л}$  та  $0,2081 \text{ моль/л}$ . Отже за добу роботи



модулів електрохімічних із ванн пасивації вилучаються йони  $\text{Cd}^{2+}$  та  $\text{Zn}^{2+}$  у вигляді простих речовин металів масами:

$$m(\text{Cd}) = 0,7373\text{г/год} \cdot 24 \text{ год} = 17,695\text{г};$$

$$m(\text{Zn}) = 0,2741\text{г/год} \cdot 24 \text{ год} = 6,578\text{г};$$

Аналізуючи дані таблиці 5.1 можна стверджувати, що концентрації хромат-аніонів зростають за добу роботи модуля за рахунок анодної реакції 5.6 на 0,6-1,59г/л. При цьому загальна маса відновлених на анодах хромат-аніонів коливається в межах 90-238,5г на добу. А вміст загального хрому поступово знижується на 0,3-1,18г/л, що в середньому становить 0,6 г/л. Нестабільна динаміка зростання концентрації йонів хрому шестивалентного та нестабільне зниження концентрації загального хрому обумовлена нерівномірним виносом електроліту поверхнею деталей, що в них занурюють для обробки. Відомо, що  $1\text{м}^2$  площі деталі виносить 0,2-0,4л електроліту [127] в промивні ванни, а звідти і на станцію нейтралізації.

До початку роботи промислових електрохімічних модулів в ваннах пасивації кадмієвих та цинкових гальванічних покриттів на гальванічній дільниці цеху №3 АТ «Сумський завод «Насосенергомаш» ванни 1-2 рази на місяць виходили з ладу, тобто втрачали свої функції. Для відновлення функцій проводили коригування їх складу додаванням реактивів на 1/3, тобто в ванни вносили по 5 кг натрій дихромату та 0,3кг сульфатної кислоти. Якщо додавання нових порцій реактивів не давало результатів, то вміст ванн на 1/2 частини або повністю зливали на станцію нейтралізації та готували нові розчини відповідно. Заміна розчинів на 1/2 частини чи повністю проводилась 1-2 рази на рік.

Після введення в експлуатацію промислових модулів електрохімічних ванн пасивації гальванічних покриттів стали працювати стабільно та якісно, з ладу не виходили та не спостерігалось погіршення їх функцій. Внаслідок постійного анодного оновлення хромат-аніонів (реакція 5.6) зникла необхідність щомісяця додавати нові порції натрій дихромату та сульфатної кислоти для підкислення розчинів. Так необхідність додати нові порції реагентів виникла лише після 6 місяців роботи

електрохімічних приладів завдяки зниженню концентрацій іонів хрому шестивалентного до 20-25г/л внаслідок виносу з поверхнею деталей в промивні ванни та на станцію нейтралізації. В результаті роботи модулів електрохімічних було знижено навантаження хроматами на станцію нейтралізації в 6 разів. Тобто до застосування модулів електрохімічних потреба в натрій дихроматі становила 5кг/місяць на кожен ванну пасивації, а в результаті їх застосування склала 0,833кг/місяць.

Екологічна небезпека технологічного розчину (ЕН) визначається відношенням концентрації забруднюючої речовини в розчині ( $C_0$ ) до гранично допустимої концентрації (ГДК) [131]. Так до застосування модулів електрохімічних в кадмієвих та цинкових ваннах пасивації концентрації іонів  $Cr^{+6}$  коливалися в межах 100-200 г/л, тобто в середньому становили близько 150 г/л. В результаті роботи даних електрохімічних пристроїв робоча концентрація іонів  $Cr^{+6}$  знизилась до 30-50 г/л, що в середньому становить 40 г/л. Згідно з наказом Міністерства регіонального розвитку, будівництва та житлово-комунального господарства України від 01.12.2017 № 316 [137], додатку 5 до правил приймання стічних вод до систем централізованого водовідведення ГДК(іонів  $Cr^{+6}$ ) = 0,1 г/м<sup>3</sup>, відповідно:

$$ЕН = \frac{C_0}{ГДК}; \quad (5.12)$$

$$ЕН_{б.мод} = \frac{150г/л}{0,1г/л} = 1500;$$

$$ЕН_{з.мод} = \frac{40г/л}{0,1г/л} = 400;$$

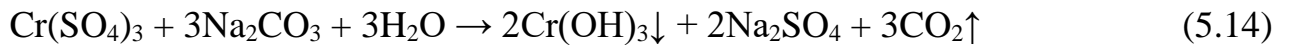
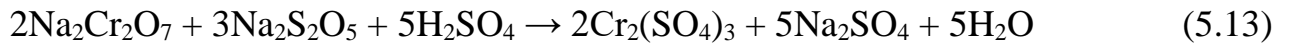
Таким чином екологічна небезпека технологічних розчинів пасивації кадмієвих та цинкових гальванічних покриттів знизилася в середньому в 3,75 рази.

Різниця у використанні натрій дихромату до застосування електрохімічних модулів та при їх використанні в одній ванні становить:

$$\Delta m(Na_2Cr_2O_7) = 5 \text{ кг/місяць} - 0,833 \text{ кг/місяць} = 4,167 \text{ кг/місяць};$$

Дана різниця показує ефективність використання реагентів в технологічних цілях та затратах на нейтралізацію стічних вод. Так на гальванічній ділянці цеху №3 АТ

«Сумський завод «Насосенергомаш» застосовується реагентний метод знешкодження стічних вод гальванічного виробництва. Як відображено в розділі 3.1 нейтралізація проходить в 2 етапи. На першому етапі використовують натрій піросульфід, а на другому етапі - натрій карбонат (кальциновану соду):



Провівши розрахунки за рівнянням реакції 5.13 знайшли, що для переведення натрій дихромату масою 4,167 кг в йони  $\text{Cr}^{3+}$  необхідно витратити теоретично натрій піросульфід  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  масою 4,533 кг та сульфатну кислоту масою 3,8966кг. Для переведення утвореного  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  масою 6,2346 кг у вигляді нерозчинного гідроксиду (реакція 5.14) необхідно витратити теоретично 5,0576 кг соди кальцинованої  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

За даними на січень 2021 року ціни, без урахування ПДВ, на перелічені речовини становлять:

$$\text{Ц}(\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 120 \text{ грн/кг};$$

$$\text{Ц}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5) = 24,75 \text{ грн/кг};$$

$$\text{Ц}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 35,18 \text{ грн/кг};$$

$$\text{Ц}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 11,67 \text{ грн/кг}.$$

Загальну вартість реактивів  $V_{\text{реак.}}$ , що беруть участь в реакціях, знаходимо за співвідношенням:

$$V_{\text{реак.}} = (\text{Ц}(\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot m(\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) + \text{Ц}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5) \cdot m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5) + \text{Ц}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot m(\text{H}_2\text{SO}_4) + \text{Ц}(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot m(\text{Na}_2\text{CO}_3)) \cdot 1,2; \quad (5.15)$$

де 1,2 коефіцієнт для врахування 20% ПДВ, тоді:

$$V_{\text{реак.}} = (120 \text{ грн/кг} \cdot 4,167 \text{ кг} + 24,75 \text{ грн/кг} \cdot 4,533 \text{ кг} + 35,18 \text{ грн/кг} \cdot 3,8966 \text{ кг} + 11,67 \text{ грн/кг} \cdot 5,0576 \text{ кг}) \cdot 1,2 = 969,99 \text{ грн}.$$

Отже, в результаті застосування електрохімічного промислового модулю в одній технологічній ванні пасивації за місяць, економія на реактиви, що працюють в даній ванні та їх нейтралізація становить теоретично 969,99 грн.

Також в результаті роботи модуля електрохімічного витрачається електроенергія. При роботі даного електрохімічного пристрою показники напруги та сили постійного струму на джерелі струму мали відповідно показники: 6В та 1,5А. Джерело постійного живилось змінним струмом від електромережі змінного струму напругою 220В. Завдяки затискувальному мультиметру DT-399В було виміряно силу змінного струму, що витрачається на живлення даного джерела постійного струму при роботі модуля електрохімічного, вона становила 1,3А, отже потужність споживання за співвідношенням 2.11 дорівнює:

$$W = 1,3A \cdot 220V = 286Vt/год;$$

За добу роботи модулю витрачається:

$$W_{доб.} = 286Vt/год \cdot 24год = 6864Vt = 6,864кVt;$$

За 30 діб, що умовно становить 1 місяць:

$$W_{міс.} = 6,864кVt \cdot 30діб = 205,92кVt/місяць.$$

Станом на січень 2021 року ціна 1кVt електроенергії для АТ «Сумський завод «Насосенергомаш» склала  $S_{ел.} = 2,54$ грн/кVt враховуючи доставку. Отже витрати за електроенергію  $S$  на роботу одного модулю за місяць становили:

$$S = W_{міс.} \cdot S_{ел.}; \tag{5.16}$$

$$S = 205,92кVt/місяць \cdot 2,54грн/кVt = 523,04грн/місяць;$$

Отже, ефективність роботи  $E$  промислового мембранного електрохімічного пристрою становить різницю між вартістю заощаджених за місяць реактивів  $V_{реак}$  та витратами за електроенергію  $S$  на роботу модулю:

$$E = V_{реак.} - S; \tag{5.17}$$

$$E = 969,99грн - 523,04грн/місяць = 446,95грн/місяць.$$

Ефективність роботи даного приладу розрахована без урахування податку за скидання забруднюючих речовин. Згідно зі Статею 249.5 Податкового кодексу України [135]: сума податку, який справляється за скидання забруднюючих речовин у водні об'єкти (Пс), обчислюються платниками податків щокварталу виходячи з фактичних обсягів скидів, ставок податку та коригуючих коефіцієнтів за формулою:

$$P_c = \sum (M_{li} \cdot N_{pi} \cdot K_{oc}) \quad (5.18)$$

де  $M_{li}$  – обсяг скиду і-тої забруднюючої речовини за рік, в тонах (т);

$N_{pi}$  – ставки податку в поточному році за тонну і-того виду забруднюючої речовини, у гривнях з копійками;

$K_{oc}$  – коефіцієнт, що дорівнює 1,5 і застосовується у разі скидання забруднюючих речовин у ставки і озера (в іншому випадку коеф. дорівнює 1).

Виходячи із даної формули розрахунку розраховуємо різницю суми місячного податку на яку зменшуються платежі в результаті роботи одного модуля електрохімічного ДПс:

$$\Delta P_c(\text{кадм.}) = \Delta M_{л}(\text{Cr}^{+6}) \cdot N_{п}(\text{Cr}^{+6}) \cdot K_{oc} + \Delta M_{л}(\text{Cd}^{2+}) \cdot N_{п}(\text{Cd}^{2+}) \cdot K_{oc}; \quad (5.19)$$

$$\Delta P_c(\text{цинк.}) = \Delta M_{л}(\text{Cr}^{+6}) \cdot N_{п}(\text{Cr}^{+6}) \cdot K_{oc} + \Delta M_{л}(\text{Zn}^{2+}) \cdot N_{п}(\text{Zn}^{2+}) \cdot K_{oc}; \quad (5.20)$$

Звідки  $\Delta M_{л}(\text{Cr}^{+6})$  є різницею у використанні натрій дихромату в місяць до використання роботи модулів електрохімічних та в процесі їх використання і дорівнює 4,167кг або 0,004167т.. Ставка податку  $N_{п}(\text{Cr}^{+6})$ , до якої відносяться високотоксичні йони  $\text{Cr}^{+6}$ , за скидання 1т речовин з концентрацією 0,001-0,1мг/л становить 122347,23грн. Йони  $\text{Cd}^{2+}$  відносять також до високотоксичних, тому  $N_{п}(\text{Cd}^{2+})=122347,23\text{грн}$ . Ставка податку  $N_{п}(\text{Zn}^{2+})$  становить 21092,69грн/т за скидання 1т речовин з концентрацією 0,1-1мг/л. Різниці обсягів скидів  $\Delta M_{л}(\text{Cd}^{2+})$  та  $\Delta M_{л}(\text{Zn}^{2+})$  становлять маси кадмію та цинку, що виділилися на катодах катодних камер за один місяць їх роботи. За січень 2021 року маси кадмію та цинку склали відповідно 457,8г та 178,08г. Коефіцієнт  $K_{oc}$  дорівнює 1, оскільки скидів у ставки та озера шкідливих речовин не відбувається, тому:

$$\Delta P_c(\text{кадм.}) = 0,004167\text{т} \cdot 122347,23\text{грн/т} \cdot 1 +$$

$$+ 0,0004578\text{т} \cdot 122347,23\text{грн/т} \cdot 1 = 565,83\text{грн}$$

$$\Delta P_c(\text{цинк.}) = 0,004167\text{т} \cdot 122347,23\text{грн/т} \cdot 1 +$$

$$+ 0,00017808\text{т} \cdot 21092,69\text{грн/т} \cdot 1 = 513,58\text{грн}$$

Отже, щомісячно податок на забруднюючі речовини завдяки економії натрій дихромату зменшується на вище розраховані суми, тому сумарні ефективності  $E_{\text{сум}}$ .

роботи модулів електрохімічного у технологічних ваннах пасивації кадмієвого та цинкового гальванічного покриттів відповідно становлять:

$$E_{\text{сум.}} = E + \Delta P_{\text{с}}; \quad (5.21)$$

$$E_{\text{сум.}}(\text{кадм.}) = E + \Delta P_{\text{с}}(\text{кадм.}) = 446,95 \text{грн} + 565,83 \text{грн} = 1012,78 \text{грн}$$

$$E_{\text{сум.}}(\text{цинк.}) = E + \Delta P_{\text{с}}(\text{цинк.}) = 446,95 \text{грн} + 513,58 \text{грн} = 960,53 \text{грн.}$$

За даними 2019 та 2020 років сумарна площа деталей  $S_{\text{заг}}$ , що покривались кадмієм та цинком на гальванічній дільниці цеху №3 АТ «Сумський завод «Насосенергомаш» становить відповідно  $1287,74 \text{м}^2$  та  $604,35 \text{м}^2$ . Оскільки реакції пасивування кадмієвого чи цинкового покриття відбуваються на його поверхні, то проводимо розрахунки ефективності роботи модулів електрохімічних на одиницю площі поверхні, тобто  $1 \text{м}^2$ . Для цього знаходимо середньомісячну площу деталей  $S_{\text{міс.}}$ , що були покриті кадмієм та цинком:

$$S_{\text{міс.}}^{\text{Me}} = \frac{S_{\text{заг.}}^{\text{Me}}}{24}; \quad (5.22)$$

Звідки:

$$S_{\text{міс.}}^{\text{Cd}} = \frac{1287,74 \text{м}^2}{24} = 53,66 \text{м}^2;$$

$$S_{\text{міс.}}^{\text{Zn}} = \frac{604,35 \text{м}^2}{24} = 25,18 \text{м}^2;$$

Знаючи загальну площу покритих кадмієм та цинком деталей протягом 1 місяця  $S_{\text{міс.}}^{\text{Me}}$  та сумарні ефективності  $E_{\text{сум.}}$  роботи модулів електрохімічних за 1 місяць знаходимо ефективність роботи  $E_{\text{s}}$  даних модулів на  $1 \text{м}^2$  відповідного гальванічного покриття:

$$E_{\text{s}} = \frac{E_{\text{сум.}}}{S_{\text{міс.}}}; \quad (5.23)$$

$$E_{\text{s.}}^{\text{Cd}} = \frac{E_{\text{сум.}}(\text{кадм.})}{S_{\text{міс.}}^{\text{Cd}}} = \frac{1012,78 \text{грн}}{53,66 \text{м}^2} = 18,74 \text{грн/м}^2;$$

$$E_{\text{s.}}^{\text{Zn}} = \frac{E_{\text{сум.}}(\text{цинк.})}{S_{\text{міс.}}^{\text{Zn}}} = \frac{960,53 \text{грн}}{25,18 \text{м}^2} = 38,15 \text{грн/м}^2;$$

Проведені практичні підрахунки виходу продуктів мембранного електролізу, різниці споживання натрій дихромату, розрахунки за хімічними рівняннями та розрахунки різниці скидів свідчать, що використання модулів електрохімічних у

ваннах пасивації гальванічних покриттів є економічно ефективним. Так, є очевидним, що місячна ефективність промислового електрохімічного пристрою становить близько 1000 грн/місяць та завдяки роботі модулів електрохімічних відбувається здешевлення кадмієвого та цинкового гальванічних покриттів відповідно на 18,74 грн/м<sup>2</sup> та 38,15 грн/м<sup>2</sup>.

## **Висновки до розділу 5**

1. Встановлено геометричні особливості промислових електрохімічних пристроїв для роботи в технологічних ваннах пасивації, визначено параметри їх роботи.

2. Досліджено ефективність процесу анодної регенерації йонів хрому шестивалентного в ваннах пасивації в реальних виробничих умовах. Встановлено зниження робочої концентрації йонів хрому шестивалентного в ваннах пасивації у наслідок постійного очищення ванни від катіонів забруднюючих металів та постійному анодному синтезі йонів хрому шестивалентного.

3. Встановлено адекватність практично отриманих результатів мембранного електролізу з розрахунками за регресійними математичними моделями отриманими в розділі 4 (рівняння 4.23 та 4.24).

4. Проведено розрахунки еколого-економічної ефективності промислових модулів електрохімічних в результаті їх роботи протягом півроку. Встановлено значне зниження екологічної небезпеки розчинів пасивації внаслідок зниження в них робочих концентрацій хроматів з 100 – 200 г/л до 30 – 50 г/л.

## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі на основі експериментальних і теоретичних узагальнень вирішено важливу науково-практичну задачу дослідження закономірностей процесів регенерації гальванічних технологічних розчинів електрохімічними мембранними пристроями. Визначено основні закономірності роботи мембранних електрохімічних пристроїв. У процесі досліджень отримано висновки:

1. Розроблено модель мембранного електрохімічного пристрою, що дозволила вивчити та провести аналіз фізичних процесів, що дало змогу результативно регенерувати гальванічні хромовмісні розчини.

2. Вивчено вплив різних гідродинамічних умов на примембранну зону анолізу електромембранного пристрою та вдосконалено процес регенерації технологічних гальванічних розчинів.

3. Розроблено математичні моделі мембранного електролізу, які дозволяють розраховувати конструктивні і режимні параметри модуля для досягнення стабільної концентрації реагентів.

4. Вивчено процеси регенерації гальванічних розчинів та встановлено кінетичні та масообмінні особливості процесу, удосконалено математичну модель кінетики електромембранного виділення кадмію та цинку.

5. Розроблено технологію регенерації гальванічних розчинів, що містять сполуки шестивалентного хрому.

6. Встановлено оптимальний діапазон значень рН католіту катодного відновлення металічних кадмію та цинку в діапазоні 1,5-1,8. У процесі статистичної обробки дослідних даних отримано рівняння регресій зміни середовища катодних камер електровідновлення кадмію та цинку, адекватність яких підтверджено кореляційним аналізом.

7. Досліджено експериментально вплив сили струму, температури, концентрації забруднюючого йона в аноліті та примусового механічного перемішування на катодний вихід металу. У процесі математичної обробки експериментальних даних



розраховано константи їх миттєвих швидкостей реакцій катодного осадження металів кадмію та цинку при різних їх концентраціях в анолітах та різних гідродинамічних умовах.

8. Використовуючи дані експериментальних досліджень побудовано багатофакторні регресійні моделі процесів електровідновлення кадмію та цинку. За побудованими моделями було з'ясовано вплив кожного змінного фактору на процеси електровідновлення кадмію та цинку. Статистичну значущість даних рівнянь було підтверджено критеріями Стьюдента, Фішера та Дарбіна-Уотсона.

9. Встановлено у промислових експериментальних умовах ефективність процесу регенерації хромат-йонів на свинцевому аноді в технологічних ваннах пасивацій кадмієвих та цинкових гальванічних покриттів. В результаті проведених досліджень встановлено ефективність регенерації хроматів на рівні 0,6-1,59г/л на добу в працюючих ваннах об'ємом 150л.

10. Проведено розрахунковий аналіз еколого-економічної ефективності впровадження модулів електрохімічних у промислові технологічні лінії. Встановлено зниження екологічної небезпеки розчинів пасивації даних гальванічних покриттів внаслідок зниження робочих концентрацій натрій дихромату як наслідку постійної анодної їх регенерації.

11. Підтверджено практичну значущість багатофакторних регресійних моделей та встановлено адекватність практично отриманих результатів мембранного електролізу з розрахунками за регресійними математичними моделями у ході експериментальних досліджень в промислових технологічних ваннах пасивацій кадмієвого та цинкового гальванічних покриттів гальванічної ділянки цеху №3 АТ «Сумський завод «Насосенергомаш». Результати дисертаційної роботи впроваджено у виді технологічних процесів електрохімічного відновлення хромовмісних технологічних гальванічних розчинів АТ «Сумський завод «Насосенергомаш» (Додатки Д, Е, Ж).

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Abdin Z., Webb C., Gray E. Modelling and simulation of a proton exchange membrane (PEM) electrolyser cell. *International journal of hydrogen energy*. 2015. Vol. 40, No. 39, P. 13243–13257.
2. Abou-Shady A., Peng C., Bi J., Xu H., Almeria O, J. Recovery of Pb(II) and removal of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> from aqueous solutions using integrated electrodialysis, electrolysis, and adsorption process. *Desalination*. 2012. Vol. 286, P. 304–315.
3. Acar Y., Gale R., Alshawabkeh A., Marks R., Puppala S., Bricka M., Parker R., Electrokinetic remediation: Basics and technology status. *Journal of Hazardous Materials*. 1995. Vol. 40, No 2, P. 117–137.
4. Ahmed M., Chang H., Selman J., Holsen T. Electrochemical chromic acid regeneration process: fitting of membrane transport properties. *Journal of Membrane Science*. 2002. Vol. 197, No 1-2, P. 63–74.
5. Alshawabkeh A., Yeung A., Bricka M. Practical aspects of in-situ electrokinetic extraction. *Journal of Environmental Engineering*. 1999. Vol. 125, No 1, P. 27–35.
6. An L., Zhao T., Chai Z., Tan P., Zeng L. Mathematical modeling of an anion-exchange membrane water electrolyzer for hydrogen production. *International journal of hydrogen energy*. 2014. Vol. 39, No 35, P. 19869–19876.
7. Anderko A., McKenzie P., Young R. Computation of Rates of General Corrosion Using Electrochemical and Thermodynamic Models. *Corrosion*. 2001. Vol. 57, No 3, P. 202–211.
8. Ashrafi A., Gupta N., Neděla D. An investigation through the validation of the electrochemical methods used for bipolar membranes characterization. *Journal of Membrane Science*. 2017. Vol. 544, P. 195–207.
9. Barmashenko V., Jorissen J. Recovery of chlorine from dilute hydrochloric acid by electrolysis using a chlorine resistant anion exchange membrane. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2005. Vol. 35, No 12, P. 1311–1319.

10. Belaid C., Kallel M., Kyadhraou M., Lalleve G., Elleuch B., Fauvarque J. Electrochemical treatment of olive mill wastewaters: Removal of phenolic compounds and decolourization. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2006. Vol. 36, No 10, P. 1175–1182.
11. Benvenuti T., Krapf R., Rodrigues M., Bernardes A., Zoppas-Ferreira J. Recovery of nickel and water from nickel electroplating wastewater by electro dialysis. *Separation and Purification Technology*. 2014. Vol. 129, P. 106–112.
12. Berube P., Afonso G., Taghipour F., Chan C. Quantifying the shear at the surface of submerged hollow fiber membranes. *Journal of Membrane Science*. 2006. Vol. 279, No 1-2, P. 495–505.
13. Bessarabov D., Michaels W., Sanderson R. Preparation and characterisation of chemically-modified perfluorinated cation-exchange platinum-containing membranes. *Journal of Membrane Science*. 2000. Vol.179, No1-2, P. 221–229.
14. Bohm L., Jankhah S., Tihon J., Berruber P., Kraume I M. Application of the electrodiffusion method to measure wall shear stress: Integrating theory and practice. *Chemical Engineering and Technology*. 2014. Vol. 37, No 6, P. 938–950.
15. Bolshanina S., Serdiuk V., Ponomarova L., Yanovska A., Ableev A. Ion exchange membranes for regeneration of hydrochloric acid from etching solutions. *Коллективна монографія «Membrane and Sorption Materials and Technologies: Present and Future»* - під ред. докт. хім. наук Ю. С. Дзязько, канд. хім. наук Т.В. Пліско, М.О. Чабан, 2018. С.75–78.
16. Bolshanina S. B., Serdiuk V. O., Ivchenko V.D. Membrane regeneration of galvanic solutions. *105-й Міжнародний конгрес “Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування”*: матеріали конференції. Львів, 2018. С. 101.
17. Borisenko Z., Mubarakshin G., Nachinkin O. Fibre ion-exchangers and membranes based on them for electrochemical processes of local purification of industrial media. *Fibre Chemistry*. 1997. Vol. 29, No 2, P. 145–148.

18. Bosko M., Rodrigues M., Ferreira J., Miró E., Bernardes A. Nitrate reduction of brines from water desalination plants by membrane electrolysis. *Journal of Membrane Science*. 2014. Vol. 451, P. 276–284.
19. Bouzek K., Schmidt M., Wragg A. Influence of electrolyte hydrodynamics on current yield in ferrate (VI) production by anodic iron dissolution. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*. 2000. Vol. 65, No 1, P. 133–140.
20. Cao Y., Wu X., Scott K. A quaternary ammonium grafted polyvinyl benzyl chloride membrane for alkaline anion exchange membrane water electrolyzers with non-noble-metal catalysts. *International journal of hydrogen energy*. 2012. Vol. 37, No 12, P. 9524–9528.
21. Carrillo-Abad J., García-Gabaldón M., Pérez-Herranz V. pH effect on zinc recovery from the spent pickling baths of hot dip galvanizing industries. *Separation and Purification Technology*. 2017. Vol. 177, P. 21–28.
22. Carrillo-Abad J., Garcia-Gabaldon M., Perez-Herranz V. Study of the zinc recovery from spent pickling baths by means of an electrochemical membrane reactor using a cation-exchange membrane under galvanostatic control. *Separation and Purification Technology*. 2014. Vol.132, P. 479–486.
23. Chan C., B'érub'e P., Hall E. Shear profiles inside gas sparged submerged hollow fiber membrane modules. *Journal of Membrane Science*. 2007. Vol. 297, No 1-2, P. 104–120.
24. Chanthasakda N., Nitiyanontakit S., Varanusupakul P. Electro-enhanced hollow fiber membrane liquid phase microextraction of Cr(VI)oxoanions in drinking water samples. *Talanta*. 2016. Vol. 148, P. 680–685.
25. Chaudhary A., Ganguli B., Grimes S. The regeneration and recycle of chromium etching solutions using concentrator cell membrane technology. *Chemosphere*. 2006. Vol. 62, No 5, P. 841–846.

26. Chen H., Guan J., Fang W. Microscopic mechanism of periodical electroosmosis in reservoir rocks. *Applied Mathematics and Mechanics (English Edition)*. 2012. Vol. 33, No 10, P. 1275–1286.
27. Chou S., Cheng M., Yen S. The Enhanced Removal of Cadmium and Lead from Contaminated Soils and the pH Effect by Electrochemical Treatment. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*. 2004. Vol. 39, No 5, P. 1213–1232.
28. Costa R., Rodrigues M., Ferreira J. Transport of trivalent and hexavalent chromium through different ion-selective membranes in acidic aqueous media. *Separation Science and Technology*. 1998. Vol. 33, No 8, P. 1135–1143.
29. Costamagna P., Selimovic A., Del Borghi M., Agnew G. Electrochemical model of the integrated planar solid oxide fuel cell (IP-SOFC). *Chemical Engineering Journal*. 2004. Vol. 102, No 1, P. 61–69.
30. Davoudi M., Gholami M., Naseri S., Mahvi A., Farzadkia M., Esrafilii A., Alidadi H. Application of electrochemical reactor divided by cellulosic membrane for optimized simultaneous removal of phenols, chromium, and ammonia from tannery effluents. *Toxicological & Environmental Chemistry*. 2014. Vol. 96, No 9, P. 1310–1332.
31. Dimitris P. Zagklis, Eleni C. Arvaniti, Vagelis G. Papadakis, Christakis A. Paraskeva, Sustainability analysis and benchmarking of olive mill wastewater treatment methods. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2013. Vol. 88 P. 742–750.
32. Ding J., Li W., Zhao Q., Wang K., Zheng Z., Gao Y. Electroreduction of nitrate in water: Role of cathode and cell Configuration. *Chemical Engineering Journal*. 2015. Vol. 271, P. 252–259.
33. Długołęcki P., Nymeijer K., Metz S., Wessling M. Current status of ion exchange membranes for power generation from salinity gradients. *Journal of Membrane Science*. 2008. Vol. 319, No 1-2, P. 214–222.
34. Doležel M., Keslerov' K. Measurement of Non-Effective Electric Current in Electrodialysis Stack. *Journal of The Electrochemical Society*. 2017. Vol. 164, No 9,

P. 276–282.

35. Elena Vallejo M., Huguet P., Innocent C., Persin F., Bribes J., Pourcelly G. Contribution of raman spectroscopy to the comprehension of limiting phenomena occurring with a vinylpyridinium anion exchange membrane during the electrolysis of Cr(VI) solutions. *Journal of Physical Chemistry B*. 1999. Vol. 103, No 51, P. 11366–11371.

36. Elmuntasir M., Ahmed I., Huang K., Holsen T. Nafion-117 Behavior during cation separation from spent chromium plating solutions. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2009. Vol. 48, No 14, P. 6805–6810.

37. Esmaeili A., Hejazi E., Vasseghian Y. Comparison study of biosorption and coagulation/air flotation methods for chromium removal from wastewater: experiments and neural network modeling. *RSC Advances*. 2015. Vol. 5, No 111, P. 91776–91784.

38. Faverjon F., Durand G., Rakib M. Regeneration of hydrochloric acid and sodium hydroxide from purified sodium chloride by membrane electrolysis using a hydrogen diffusion anode-membrane assembly. *Journal of Membrane Science*. 2006. Vol. 284, No 1-2, P. 323–330.

39. Faverjon F., Rakib M., Durand G. Electrochemical study of a hydrogen diffusion anode-membrane assembly for membrane electrolysis. *Electrochimica Acta*. 2005. Vol. 51, No 3, P. 386–394.

40. Feng H., Huang C., Xu T. Production of Tetramethyl Ammonium Hydroxide Using Bipolar Membrane Electrodialysis. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2008. Vol. 47, No 20, P. 7552–7557.

41. Field R., Zhang K., Cui Z., Hwang B. Flat sheet MBRs: analysis of TMP rise and surface mass transfer coefficient. *Desalination and Water Treatment*. 2011. Vol. 35, No 1-3, P. 82–91.

42. Gain E., Laborie S., Viers Ph., Rakib M., Hartmann D., Durand G. Ammonium nitrate wastewaters treatment by an electromembrane process. *Desalination*. 2002. Vol. 149, No 1-3, P. 337–342.

43. Gaucher C., Legentilhomme P., Jaouen P., Comiti J., Pruvost J. Hydrodynamics study in a plane ultrafiltration module using an electrochemical method and particle image velocimetry visualization. *Experiments in fluids*. 2002. Vol. 32, No 3, P. 283–293.
44. González-Urtiaga A., Presvytes D., Scott K. Solid acids as electrolyte materials for proton exchange membrane (PEM) electrolysis: Review. *International journal of hydrogen energy*. 2012. Vol. 37, No 4, P. 3358–3372.
45. Goubaa H., Escobar-Teran F., Ressam I., Gao W., El Kadib A., Lucas I., Raihane M., Lahcini M., Perrot H., Sel O. Dynamic Resolution of Ion Transfer in Electrochemically Reduced Graphene Oxides Revealed by Electrogravimetric Impedance. *Journal of Physical Chemistry C, Published by American Chemical Society*. 2017. Vol. 121, No 17, P. 9370–9380.
46. Hansen H., Ottosen L., Kliem B., Villumsen A. Electrodialytic Remediation of Soils Polluted with Cu, Cr, Hg, Pb and Zn. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 1997. Vol. 70, No 1, P. 67–73.
47. Hasnat M., Alam M., Karim M., Rashed M., Machida M. Divergent catalytic behaviors of Pt and Pd films in the cathode of a sandwiched type membrane reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2011. Vol. 107, No 3-4, P. 294–301.
48. Henquín E., Bisang J. Effect of leakage currents on the primary current distribution in bipolar electrochemical reactors. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2008. Vol. 38, No 9, P. 1259–1267.
49. Henquín E., Bisang J. Simplified model to predict the effect of the leakage current on primary and secondary current distributions in electrochemical reactors with a bipolar electrode. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2005. Vol. 35, No 12, P. 1183–1190.
50. Holze R., Ahn J. Advances in the use of perfluorinated cation exchange membranes in integrated water electrolysis and hydrogen/oxygen fuel cell systems. *Journal of Membrane Science*. 1992. Vol. 73, No 1, P. 87–97.

51. Huang K., Holsen T., Chou T., Selman J. Comparing nafion and ceramic separators used in electrochemical purification of spent chromium plating solutions: Cationic impurity removal and transport. *Environmental Science and Technology*. 2003. Vol. 37, No 9, P. 1992–1998.
52. Huang K., Holsen T., Chou T., Yang M. The use of air fuel cell cathodes to remove contaminants from spent chromium plating solutions. *Environmental Technology*. 2004. Vol. 25, No 1, P. 39–49.
53. Immanuel V., Gokul K., Shukla A. Membrane electrolysis of Bunsen reaction in the Iodine-sulphur process for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012. Vol. 37, No 4, P. 3595–3601.
54. Jegadeesan G., Mondal K., Lalvani S. Iron removal and simultaneous regeneration of hexavalent chromium in spent plating solutions. *Journal of the Electrochemical Society*. 2005. Vol. 152, No 2, D26–D33.
55. Jörissen J., Breiter S., Funk C. Ion transport in anion exchange membranes in presence of multivalent anions like sulfate or phosphate. *Journal of Membrane Science*. 2003. Vol.213, No 1-2, P. 247–261.
56. Kadakia K., Datta M., Velikokhatny O., Jampani P., Park S., Chung S., Kumta P. High performance fluorine doped (Sn,Ru)O<sub>2</sub> oxygen evolution reaction electro-catalysts for proton exchange membrane based water electrolysis. *Journal of Power Sources*. 2014. Vol. 245, P. 362–370.
57. Kariduraganavar M., Nagarale R., Kittur A., Kulkarni S. Ion-exchange membranes: preparative methods for electrodialysis and fuel cell applications. *Desalination*. 2006. Vol. 197, No 1-3, P. 225–246.
58. Kedem O., Bromberg L. Ion-exchange membranes in extraction processes. *Journal of Membrane Science*. 1993. Vol. 78, No 3, P. 255–264.
59. Kim W., Kim S., Kim K. Enhanced electrokinetic extraction of heavy metals from soils assisted by ion exchange membranes. *Journal of Hazardous Materials*. 2005. Vol. 118, No 1-3, P. 93–102.



60. Kontturi K., Forssell P., Ekman A. Separation of ions using counter current electrolysis in a thin, porous membrane. *Separation science and technology*. 1982. Vol. 17, No 10, P. 1195–1204.
61. Kruglikov S. Application of electromembrane processes in chromium electroplating technology. *Petroleum Chemistry*. 2016. vol. 56, No 10, P. 969–976.
62. Kruglikov S., Kolesnikov V., Nekrasova N., Gubin A. Regeneration of chromium electroplating electrolytes by the application of electromembrane processes. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2018. Vol. 52, No 5, P. 800–805.
63. Kruglikov S. Removal of metal cations from chromate-based solutions by membrane electrolysis. *Metal Finishing*. 2009. Vol. 107, No 11, P.13–15.
64. Kubán P., Bocek P. The effects of electrolysis on operational solutions in electromembrane extraction: The role of acceptor solution. *Journal of Chromatography A*. 2015. vol.1398, P. 11–19.
65. Kuznetsov V. V., Turaev D. Yu., Kruglikov S. S., Kudryavtsev V. N. Application of ion-exchange membranes for stabilizing acidity of a chromium-plating electrolyte based on chromium(III) sulfate. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2004. Vol. 40, No 10, P. 1024–1028.
66. Lee H., Choi J., Cho J., Moon S. Characterization of anion exchange membranes fouled with humate during electrodialysis. *Journal of Membrane Science*. 2002. Vol. 203, No 1-2, P. 115–126.
67. Liang Y.Y., Chapman M. B., Fimbres Weihs G. A., Wiley D.E., CFD modelling of electro-osmotic permeate flux enhancement on the feed side of a membrane module. *Journal of Membrane Science*. 2014. Vol. 470, P. 378–388.
68. Liato V., Labrie S., Benali M., Aïder M. Ion exchange membrane-assisted electro-activation of aqueous solutions: Effect of the operating parameters on solutions properties and system electric resistance. *Process Safety and Environmental Protection*. 2015. Vol. 93, P. 124–138.

69. Linkous C., Anderson H., Kopitzke R., Nelson G. Development of new proton exchange membrane electrolytes for water electrolysis at higher temperatures. *International Journal of Hydrogen Energy*. 1998. Vol. 23, No 7, P. 525–529.
70. Liu X., Chen X., He L., Zhao Z. Study on extraction of lithium from salt lake brine by membrane electrolysis. *Desalination*. 2015. Vol. 376, P. 35–40.
71. Liu Y., Chen J., Chen R., Zhou T., Ke C., Chen X. Effects of multi-walled carbon nanotubes on bipolar membrane properties. *Materials Chemistry and Physics*. 2018. Vol. 203, P. 259–265.
72. Lorrain Y., Pourcelly G., Gavach C. Transport mechanism of sulfuric acid through an anion exchange membrane. *Desalination*. 1997. Vol. 109, No 3, P. 231–239.
73. Luo G., Pan S., Liu J. Use of the electro dialysis process to concentrate a formic acid solution. *Desalination*. 2002. Vol. 150, No 3, P. 227–234.
74. Momose T., Tomiie K. Membrane Water electrolysis cells with a fluorinated cation exchange membrane. *Journal of the Electrochemical Society*. 1988. Vol. 135, No 12, P. 3071–3073.
75. Muniruzzaman M., Rolle M. Modeling multicomponent ionic transport in groundwater with IPhreeqc coupling: electrostatic interactions and geochemical reactions in homogeneous and heterogeneous domains. *Advances in Water Resources*. 2016. Vol. 98, P. 1–15.
76. Nebavskaya K. A., Sarapulova V. V., Sabbatovskiy K. G., Sobolev V. D., Pismenskaya N. D., Nekrasova, N. E., Nevmyatullina, Kh. A., Kharin P. A., Kruglikova E. S. Application of a two-chamber immersion electrochemical module for increasing the stability of a lead anode in aggressive media. *Electroplating and Surface Treatment*. 2016. Vol. 24, No. 1, P. 22.
77. Nikonenko V., Pismenskaya N., Belova E., Sistat P., Huguet P., Pourcelly G., Larchet C. Intensive current transfer in membrane systems: Modelling, mechanisms and application in electro dialysis. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2010. Vol. 160, No 1-2, P. 101–123.

78. Njau K., Woude M., Visser G., Janssen L. Electrochemical removal of nickel ions from industrial wastewater. *Chemical Engineering Journal*. 2000. Vol. 79, No 3, P. 187–195.
79. Ögütveren U., Koparal S., Özel E. Electrodialysis for the removal of copper ions from wastewater. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*. 1997. Vol. 32, No 3, P. 749–761.
80. Onuki K., Hwang G., Arifal., Shimizu S. Electro-electrodialysis of hydriodic acid in the presence of iodine at elevated temperature. *Journal of Membrane Science*. 2001. Vol. 192, No 1-2, P. 193–199.
81. Paidar M., Fateev V., Bouzek K. Membrane electrolysis - history, current status and perspective. *Electrochimica Acta*. 2016. Vol. 209, P. 737–756.
82. Parker R. An inexpensive electrodeposition device and its use in a quantitative analysis laboratory exercise. *Journal of Chemical Education*. 2011. Vol. 88, No 10, P. 1428–1430.
83. Pavel C., Cecconi F., Emiliani C., Santiccioli S., Scaffidi A., Catanorchi S., Comotti M. Highly efficient platinum group metal free based membrane-electrode assembly for anion exchange membrane water electrolysis. *Angewandte Chemie - International Edition*. 2014. Vol. 53, No 5, P. 1378–1381.
84. Prasek J., Adamek M., Hubalek J., Adam V., Trnkova L., Kizek R. New hydrodynamic electrochemical arrangement for cadmium ions detection using thick-film chemical sensor electrodes. *Sensors*, 2006. Vol. 6, No 11, P. 1498–1512.
85. Puthiyapura V., Mamlouk M., Pasupathi S., Pollet B., Scott K. Physical and electrochemical evaluation of ATO supported IrO<sub>2</sub> catalyst for proton exchange membrane water electrolyser. *Journal of Power Sources*. 2014. Vol. 269, P. 451–460.
86. Qian Y., Huang L., Pan Y., Quan X., Lian H., Yang J. Dependency of migration and reduction of mixed Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> on electric field, ion exchange membrane and

metal concentration in microbial fuel cells. *Separation and Purification Technology*. 2018. Vol. 192, P. 78–87.

87. Ren X., Wei Q., Hu S., Wei S. The recovery of zinc from hot galvanizing slag in an anion-exchange membrane electrolysis reactor. *Journal of Hazardous Materials*. 2010. Vol. 181, No 1-3, P. 908–915.

88. Robbins B., Field R., Kolaczkowski S., Lockett A. Rationalisation of the relationship between proton leakage and water flux through anion exchange membranes. *Journal of Membrane Science*. 1996. Vol. 118, No 1, P. 101–110.

89. Rozendal R., Sleutels T., Hamelers H., Buisman C. Effect of the type of ion exchange membrane on performance, ion transport, and pH in biocatalyzed electrolysis of wastewater. *Water Science and Technology*. 2008. Vol. 57, No 11, P. 1757–1762.

90. Sánchez J., Butter B., Basáez L., Rivas B., Thotiyl M. Efficient removal of Cr(VI) BY Polyelectrolyte-assisted ultrafiltration and subsequent electrochemical reduction to Cr(III). *Journal of the Chilean Chemical Society*. 2017. Vol. 62, No 3, P. 3647–3652.

91. Sata T. Ion exchange membranes and separation processes with chemical reactions. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1991. Vol. 21, No 4, P. 283–294.

92. Sata T. Modification of properties of ion exchange membranes II. Transport properties of cation exchange membranes in the presence of water-soluble polymers. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1973. Vol. 44, No 3, P. 393–406.

93. Serdiuk V. O., Sklavbinskyi V. I., Bolshanina S. B., Ivchenko V. D., Qasim M. N., Zaytseva K. O. Membrane Processes during the Regeneration of Galvanic Solution. *Journal of Engineering Sciences*, 2018. Vol. 5, No 2. F1–F6.  
DOI: 10.21272/jes.2018.5(2).f1.

94. Serdiuk V., Sklabinskyi V., Bolshanina S., Ableyev A., Dychenko T. Effect of Hydrodynamic Parameters on Membrane Electrolysis Enhancement. 2020. In: Ivanov V., Pavlenko I., Liaposhchenko O., Machado J., Edl M. (eds) *Advances in Design, Simulation and Manufacturing III. DSMIE 2020. Lecture Notes in Mechanical Engineering*. Springer, Cham. DOI: [10.1007/978-3-030-50491-5\\_22](https://doi.org/10.1007/978-3-030-50491-5_22)

95. Serdiuk V., Sklabinskyi V., Bolshanina S., Ableyev A., Dychenko T. Prevention of Hydrosphere Contamination with Electroplating Solutions through Electromembrane Processes of Regeneration. *Journal of Ecological Engineering*. 2020. Vol. 21, No 4. P. 61–69. DOI: [10.12911/22998993/119801](https://doi.org/10.12911/22998993/119801)

96. Serdiuk V., Zaytseva K., Sklabinsky V., Ivchenko V., Ponomarova L. Laboratory and industrial testing of membrane electrochemical devices for purification and regeneration of chromium containing galvanic solutions. *Коллективна монографія «Membrane and Sorption Materials and Technologies: Present and Future»* - під ред. докт. хім. наук Ю. С. Дзязько, канд. хім. наук Т.В. Пліско, М.О. Чабан, 2018. С.40–45.

97. Setiawan R., Ratnayake P., Bao J., Fimbres Weihs G., Wiley D. Reduced-order model for the analysis of mass transfer enhancement in membrane channel using electro-osmosis. *Chemical Engineering Science*. 2015. Vol. 122, P. 86–96.

98. Shen J., Yu J., Huang J., Van der Bruggen B. Preparation of highly pure tetrapropyl ammonium hydroxide using continuous bipolar membrane electro dialysis. *Chemical Engineering Journal*. 2013. Vol. 220, P. 311–319.

99. Sleutels T., Hamelers H., Rozendal R., Buisman C. Ion transport resistance in Microbial Electrolysis Cells with anion and cation exchange membranes. *International journal of hydrogen energy*. 2009. Vol. 34, No 9, P. 3612–3620.

100. Sun S., Shao Z., Yu H., Li G., Yi B. Investigations on degradation of the long-term proton exchange membrane water electrolysis stack. *Journal of Power Sources*. 2014. Vol. 267, P. 515–520.

101. Tamburinia A., La Barbera G., Cipollina A., Micale G., Ciofalo M. CFD prediction of scalar transport in thin channels for reverse electro dialysis. *Desalination and Water Treatment*. 2015. Vol. 55, No 12, P. 3424–3445.

102. Turaev D., Kruglikov S., Parfenova A. Regeneration by membrane electrolysis of an etching solution based on copper chloride. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2005. Vol. 78, No 9, P. 1444–1449.

103. Turaev D. Use of membrane electrolysis for recovery of heavy metal ions. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2007. Vol. 80, No 1, P. 83–86.
104. Turek M., Mitko K., Chorazewska M., Dydo P. Use of the desalination brines in the saturation of membrane electrolysis feed. *Desalination and Water Treatment*. 2013. Vol. 51, No 13-15, P. 2749–2754.
105. Tzanetakis N., Varcoe J., Slade R., Scott K. Salt splitting with radiation grafted PVDF anion-exchange membrane. *Electrochemistry Communications*. 2003. Vol. 5, No 2, P. 115–119.
106. Ursu'a A., Gandi'a L., Sanchis P. Hydrogen Production From Water Electrolysis: Current Status and Future Trends. *Proceedings of the IEEE*. 2012. Vol. 100, No 2, P. 410–426.
107. Urutiaga A., Bringas E., Mediavilla R., Ortiz I. The role of liquid membranes in the selective separation and recovery of zinc for the regeneration of Cr(III) passivation baths. *Journal of Membrane*. 2010. Vol. 356, No 1-2, P. 88–95.
108. Van der Stegen J., Van der Veen A., Weerdenburg H., Hogendoorn J., Versteeg G. Application of the Maxwell-Stefan theory to the transport in ion-selective membranes used in the chloralkali electrolysis process. *Chemical Engineering Science*. 1999. Vol. 54, No 13-14, P. 2501–2511.
109. Vasil'eva V. I., Grigor'chuk O. V., Shaposhnik V. A. Limiting current density in electromembrane systems with weak electrolytes. *Desalination*. 2006. Vol. 192, P. 401–407.
110. Veerman J., Post J., Saakes M., Metz S., Harmsen G. Reducing power losses caused by ionic shortcut currents in reverse electrodialysis stacks by a validated model. *Journal of Membrane Science*. 2008. Vol. 310, No 1-2, P. 418–430.
111. Wang T., Yang W. Factors affecting the current and the voltage efficiencies of the synthesis of quaternary ammonium hydroxides by electrolysis–electrodialysis. *Chemical Engineering Journal*. 2001. Vol. 81, No 1-3, P. 161–169.

112. Wen T., Solt G., Gao D. Electrical resistance and coulomb efficiency of electro dialysis (ED) apparatus in polarization. *Journal of Membrane Science*. 1996. Vol. 114, No 2, P. 255–262.
113. Wöhr M., Bolwin K., Schnurnberger W., Fischer M., Neubrand W., Eigenberger G. Dynamic modelling and simulation of a polymer membrane fuel cell including mass transport limitation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 1998. Vol. 23, No 3, P. 213–218.
114. Xing Y., Chen X., Wang D. Electrically regenerated ion exchange for removal and recovery of Cr(VI) from wastewater. *Environmental Science and Technology*. 2007. Vol. 41, No 4, P. 1439–1443.
115. Xu T. In exchange membranes: State of their development and perspective. *Journal of Membrane Science*. 2005. Vol. 263, No 1-2, P. 1–29.
116. Yamashita H., Yoshimoto K. Application of a membrane-electrode composite assembly to the cathodic reaction in brine electrolysis. *Electrochimica Acta*. 1993. Vol. 38, No 16, P. 2431 – 2434.
117. Yao Y., Wei Q., Sun M., Chen Y., Ren X. Environmentally friendly chromium electrodeposition: effect of pre-electrolysis on a Cr(III) bath in an anion-exchange membrane reactor. *RSC Advances*, 2013. Vol. 3, No 32, P. 13131–13136.
118. Zabolotsky V., Novak L., Kovalenko A., Nikonenko V., Urtenov M., Lebedev K., But A. Electroconvection in systems with heterogeneous ion-exchange membranes. *Petroleum Chemistry*. 2017. Vol. 57, No 9, P. 779–789.
119. Zeng L., Zhao T. Integrated inorganic membrane electrode assembly with layered double hydroxides as ionic conductors for anion exchange membrane water electrolysis. *Nano Energy*. 2015. Vol. 11, P. 110–118.
120. Zhang Y., Wei L. Physio-chemical treatment technologies for chromium removal. *4th International Conference on Renewable Energy and Environmental Technology (ICREET 2016). Advances in Engineering Research*. 2016. Vol. 112, P. 166–173.

121. Zhang Y., Sun J., Zhang Y., Li X., Cao G. Dynamic modeling and simulation test of a 60 kW PEMFC generation system. *Journal of Zhejiang University: Science A*. 2011. Vol. 12, No 6, P. 475–482.
122. Большанина С. Б., Сердюк А. В., Воробьева И. Г. Хромсодержащие технологические отходы. Повышение эффективности регенерации. *Науково-виробничий журнал "Хімічна промисловість України"*. 2016. № 1. С. 132.
123. Большанина С. Б., Сердюк В. О. Гідродинамічні особливості роботи мембранного електролізера. *Сучасні технології у промисловому виробництві* : матеріали VI Всеукраїнської науково-технічної конференції. Суми, 2019. С. 281.
124. Бондарь А.Г. Математическое моделирование в химической технологии : навч. підр. Київ: Вища школа. 1973. 280 с.
125. Булатов М. И., Калинин И. П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа: Ленинград : Химия. 1986. 432 с.
126. Городыский А. В. Вольтамперометрия : Кинетика стационарного электролиза : монографія. Київ : Наукова думка, 1988. 176 с.
127. Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник. В 2 томах : Под ред. Шлугера М.А., Тока Л.Д. Москва : Машиностроение, 1985. Т. 2. 248 с.
128. Гальванотехника: Справ. изд. : Ажогин Ф. Ф., Беленький М. А., Галль И. Е. и др. Москва : Металлургия, 1987. 736 с.
129. ГОСТ 10028-81. Вискозиметры капиллярные стандартные. Технические условия.
130. Зінчук В. К., Левицька Г. Д., Дубенська Л. О. Фізико-хімічні методи аналізу : Навчальний посібник. Львів : Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2008. 362 с.
131. Матулис Ю. Ю., Мицкус М. А. Теория и практика электролитического хромирования : Москва : Издание АН СССР 1957. С. 31-43.
132. Мулдер М. Введение в мембранную технологию: учеб. пособие. Москва: Мир. 1999. 514 с.



133. Пат. 109623 Україна, МПК (2006.01) C02F 1/46. Спосіб електролітичної регенерації хромовмісних розчинів/ С. Б. Большанина, І. Ю. Аблесва, О. М. Кириченко, Л. Л. Алтуніна, О. Б. Кліманов, В. О. Сердюк; заявник та патентовласник Сумський державний університет. – № у 2016 02830; заявл. 21.03.2016; опубл. 25.08.2016, бюл. № 16. 4 с.

134. Пат. 139615 U Україна МПК C02F 1/46 (2006.01), C02F 1/461 (2006.01), C25D 21/16 (2006.01). Спосіб електролітичної регенерації хромовмісних розчинів / С. Б. Большанина, В. О. Сердюк, О. М. Кириченко, В. І. Склабінський, К. О. Зайцева, В. Д. Івченко; заявник та патентовласник Сумський держ. ун-т. - № у 201907069; заявл. 25.06.2019; опубл. 10.01.2020, бюл. № 1.

135. Податковий кодекс України від 02.12.2010 № 2755-VI. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/2755-17/conv#n6042> (дата звернення: 13.04.2021).

136. Пономарев К.К. Составление дифференциальных уравнений : учеб. пособие. Минск: Вышэйшая школа. 1973. 560 с.

137. Про затвердження Правил приймання стічних вод до систем централізованого водовідведення та Порядку визначення розміру плати, що справляється за понаднормативні скиди стічних вод до систем централізованого водовідведення: наказ Міністерства регіонального розвитку, будівництва та житлово-комунального господарства України від 01.12.2017 р. № 316. Офіційний вісник України 2018. № 10, с. 132.

138. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: В 2-х книгах. Книга 2. Пер. С англ./Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эрчил П. и др.: Москва : Мир. 1984. 248 с.

139. С.С. Виноградов. Экологически безопасное гальваническое производство : монография. Москва. Глобус, 2002. 352 с.

140. Сердюк В. А., Склабинский В. И., Большанина С. Б. Интенсификация процессов электромембранного извлечения кадмия и цинка. «*Priority directions of*

*science development*»: матеріали IV Міжнародної науково-практичної конференції. Львів, 2020. С. 236–239.

141. Сердюк В. А., Склабинский В. И., Большанина С. Б. Изучение влияния плотности тока на процессы электромембранного извлечения кадмия и цинка при незначительном загрязнении пассивирующих растворов. «*Science, Societe, Education: Topical issues and development prospects*»: матеріали IV Міжнародної науково-практичної конференції. Харків, 2020. С. 183–185.

142. Сердюк В. О., Большанина С. Б., Склабинський В. І. Застосування трикамерного мембранного електрохімічного пристрою для регенерації гальванічних розчинів. *Сучасні технології у промисловому виробництві*: матеріали VI Всеукраїнської науково-технічної конференції. Суми, 2019. С. 236–237.

143. Сердюк В. О., Склабинський В. І., Большанина С. Б. Вивчення впливу температури на електрохімічне відновлення ванн хроматування кадмієвих та цинкових гальванічних покриттів. *Сталий розвиток: Захист навколишнього середовища. Енергоощадливість. Збалансоване природокористування*: матеріали 6-го Міжнародного молодіжного конгресу. м. Львів, 2021. С. 180.

144. Сердюк В. О., Склабинський В. І., Большанина С. Б. Вивчення енергетичних витрат електрохімічного відновлення ванн хроматування цинкових та кадмієвих гальванічних покриттів. *Сталий розвиток: Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування*: матеріали 6-го Міжнародного конгресу. Львів, 2020. С.128.

145. Сердюк В. О., Склабинський В. І., Большанина С. Б. Вплив зміни густини струму та примусового перемішування аноліту на процеси катодного відновлення кадмію та цинку. *Сучасні технології у промисловому виробництві (СТПВ-2020)*: матеріали VII Всеукраїнської науково-технічної конференції. Суми, 2020. С. 254-255.

146. Сердюк В. О., Склабинський В. І., Большанина С. Б. Кінетика электромембранного відновлення кадмію та цинку. *Сучасні технології у*

*промислового виробництва (СТПВ-2021)*: матеріали VIII Всеукраїнської науково-технічної конференції. Суми, 2021. С. 230.

147. Сердюк В. О., Склабінський В. І., Большаніна С. Б. Побудова регресійних математичних моделей оптимального катодного електромембранного осадження металів. *Сучасні технології у промислового виробництва (СТПВ-2021)*: матеріали VIII Всеукраїнської науково-технічної конференції. Суми, 2021. С. 203.

148. Сердюк В. О., Склабінський В. І., Зайцева К. О. Особливості застосування мембранної регенерації хромовмісних розчинів. *Теоретичні та прикладні аспекти розвитку науки*: матеріали X Міжнародної науково-практичної інтернет-конференції. Дніпро, 2018. С. 26–30.

149. Сердюк В. О., Большаніна С. Б., Склабінський В. І., Зайцева К. О. Процеси інтенсифікації мембранної регенерації гальванічних хромовмісних розчинів. *«Водопостачання і водовідведення проектування, будівництво, експлуатація, моніторинг. Національний Університет «Львівська Політехніка»*: матеріали III Міжнародної науково-технічної конференції. Львів, 2019. С. 156–157.

150. Сердюк В.О., Большаніна С.Б., Склабінський В.І. Мембранна регенерація хромовмісних розчинів. *«Сучасні технології у промислового виробництва»*: матеріали V Всеукраїнської міжвузівської науково-технічної конференції. Суми, 2018. С. 237–238.

151. Согнина О. А., Захаров В. А. Амперометрическое титрование : монографія. Москва : Химия, 1979. 304 с.

152. Солодкова Л. Н., Кудрявцев В. Н. Электролитическое хромирование : монографія. Москва : Глобус, 2007. 191 с.

153. Шшикина С. В., Желонкина Е. А., Кононова Т. В. Влияние соединений хрома на свойства ионообменных мембран. *Мембраны и мембранные технологии*. 2013. Том 3, №1. С. 63–68.

## ДОДАТКИ

*Додаток А*

### Список публікацій здобувача

#### *Монографії:*

1. Serdiuk V., Zaytseva K., Sklabinsky V., Ivchenko V., Ponomarova L. Laboratory and industrial testing of membrane electrochemical devices for purification and regeneration of chromium containing galvanic solutions . *Колективна монографія «Membrane and Sorption Materials and Technologies: Present and Future»* - під ред. докт. хім. Наук Ю. С. Дзязько, канд. хім. наук Т.В. Пліско, М.О. Чабан, 2018. С.40-45.

*Здобувач провів лабораторні та промислові випробування мембранних електрохімічних пристроїв. Участь автора 60%.*

2. Bolshanina S., Serdiuk V., Ponomarova L., Yanovska A., Ableev A. Ion exchange membranes for regeneration of hydrochloric acid from etching solutions . *Колективна монографія «Membrane and Sorption Materials and Technologies: Present and Future»* - під ред. докт. хім. наук Ю. С. Дзязько, канд. хім. наук Т.В. Пліско, М.О. Чабан, 2018. С.75-78.

*Здобувач брав участь у проведенні процесу регенерації хлоридної кислоти. Участь автора 30%.*

#### *Публікації, що обліковуються у міжнародних наукометричних базах даних*

#### *(Scopus, WoS):*

3. Serdiuk V., Sklabinskyi V., Bolshanina S., Ableyev A., Dychenko T. Prevention of Hydrosphere Contamination with Electroplating Solutions through Electromembrane Processes of Regeneration. *Journal of Ecological Engineering*. 2020. Vol. 21, No 4. P. 61–69. [DOI: 10.12911/22998993/119801](https://doi.org/10.12911/22998993/119801)

*Здобувач проводив експериментальні дослідження, проводив розрахунки. Участь автора 70%.*

4. Serdiuk V., Sklabinskyi V., Bolshanina S., Ableyev A., Dychenko T. Effect of Hydrodynamic Parameters on Membrane Electrolysis Enhancement. 2020. In: Ivanov V., Pavlenko I., Liaposhchenko O., Machado J., Edl M. (eds) *Advances in Design, Simulation and Manufacturing III. DSMIE 2020. Lecture Notes in Mechanical Engineering*. Springer, Cham. [DOI: 10.1007/978-3-030-50491-5\\_22](https://doi.org/10.1007/978-3-030-50491-5_22)

*Здобувач проводив експериментальні дослідження, проводив розрахунки. Участь автора 70%.*

#### ***Публікації у наукових фахових виданнях України:***

5. Большанина С. Б., Сердюк А. В., Воробьева И. Г. Хромсодержащие технологические отходы. Повышение эффективности регенерации. *Научно-производственный журнал "Хімічна промисловість України"*. 2016. № 1. С. 132.

*Здобувач проводив експериментальні дослідження. Участь автора 25%.*

6. Serdiuk V. O., Sklavbinskyi V. I., Bolshanina S. B., Ivchenko V. D., Qasim M. N., Zaytseva K. O. Membrane Processes during the Regeneration of Galvanic Solution. *Journal of Engineering Sciences*, 2018. Vol. 5, No 2. F1–F6. DOI: 10.21272/jes.2018.5(2).f1.

*Здобувач проводив експериментальні дослідження, проводив розрахунки. Участь автора 40%.*

#### ***Тези доповідей на наукових конференціях:***

7. Сердюк В.О., Большанина С.Б., Склабінський В.І. Мембранна регенерація хромовмісних розчинів. «Сучасні технології у промисловому виробництві»: матеріали V Всеукраїнськ[і] міжвузівськ[ої] науково-технічної конференції. Суми, 2018.

С. 237–238.

8. Bolshanina S. B., Serdiuk V. O., Ivchenko V.D. Membrane regeneration of galvanic solutions. «Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування»: матеріали 5 Міжнародного конгресу. Львів, 2018. С. 101.

9. Сердюк В. О., Большанина С. Б., Склабінський В. І. Застосування трикамерного мембранного електрохімічного пристрою для регенерації гальванічних розчинів. *Сучасні технології у промисловому виробництві: матеріали VI Всеукраїнської науково-технічної конференції*. Суми, 2019. С. 236 – 237.

10. Сердюк В. О., Склабінський В. І., Зайцева К. О. Особливості застосування мембранної регенерації хромовмісних розчинів. *Теоретичні та прикладні аспекти розвитку науки: матеріали X Міжнародної науково-практичної інтернет-конференції*. Дніпро, 2018. С. 26 – 30.

11. Большанина С. Б., Сердюк В. О. Гідродинамічні особливості роботи мембранного електролізера. *Сучасні технології у промисловому виробництві : матеріали VI Всеукраїнської науково-технічної конференції*. Суми, 2019. С. 281.

12. Сердюк В. О., Большанина С. Б., Склабінський В. І., Зайцева К. О. Процеси інтенсифікації мембранної регенерації гальванічних хромовмісних розчинів. *«Водопостачання і водовідведення проектування, будівництво, експлуатація, моніторинг. Національний Університет «Львівська Політехніка»: матеріали III Міжнародної науково-технічної конференції*. Львів, 2019. С.156–157.

13. Сердюк В. А., Склабинский В. И., Большанина С. Б. Интенсификация процессов электромембранного извлечения кадмия и цинка. *«Priority directions of science development»: матеріали IV Міжнародної науково-практичної конференції*. Львів, 2020. С. 236–239.

14. Сердюк В. А., Склабинский В. И., Большанина С. Б. Изучение влияния плотности тока на процессы электромембранного извлечения кадмия и цинка при незначительном загрязнении пассивирующих растворов. *«Science, Societe, Education: Topical issues and development prospects»: матеріали IV Міжнародної науково-практичної конференції*. Харків, 2020. С. 183–185.

15. Сердюк В. О., Склабінський В. І., Большанина С. Б. Вплив зміни густини струму та примусового перемішування аноліту на процеси катодного відновлення

кадмію та цинку. *Сучасні технології у промисловому виробництві (СТПВ-2020)*: матеріали VII Всеукраїнської науково-технічної конференції. Суми, 2020. С. 254-255.

16. Сердюк В. О., Склабінський В. І., Большаніна С. Б. Вивчення енергетичних витрат електрохімічного відновлення ванн хроматування цинкових та кадмієвих гальванічних покриттів. *Сталий розвиток: Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування*: матеріали 6-го Міжнародного конгресу. Львів, 2020. С.128.

17. Сердюк В. О., Склабінський В. І., Большаніна С. Б. Вивчення впливу температури на електрохімічне відновлення ванн хроматування кадмієвих та цинкових гальванічних покриттів. *Сталий розвиток: Захист навколишнього середовища. Енергоощадливість. Збалансоване природокористування*: матеріали 6-го Міжнародного молодіжного конгресу. Львів, 2021. С. 180.

18. Сердюк В. О., Склабінський В. І., Большаніна С. Б. Побудова регресійних математичних моделей оптимального катодного електромембранного осадження металів. *Сучасні технології у промисловому виробництві (СТПВ-2021)*: матеріали VIII Всеукраїнської науково-технічної конференції. Суми, 2021. С. 203.

19. Сердюк В. О., Склабінський В. І., Большаніна С. Б. Кінетика електромембранного відновлення кадмію та цинку. *Сучасні технології у промисловому виробництві (СТПВ-2021)*: мат. та прогр. VIII Всеукраїнської науково-технічної конференції. Суми, 2021. С. 230.

#### ***Патенти:***

20. Пат. 109623 Україна, МПК (2006.01) C02F 1/46. Спосіб електролітичної регенерації хромовмісних розчинів/ С. Б. Большаніна, І. Ю. Аблєєва, О. М. Кириченко, Л. Л. Алтуніна, О. Б. Кліманов, В. О. Сердюк; заявник та патентовласник Сумський державний університет. – № у 2016 02830; заявл. 21.03.2016; опубл. 25.08.2016, бюл. № 16. 4 с.

*Здобувач запропонував схему пристрою для електролітичної регенерації та проводив експериментальні дослідження.*

21. Пат. 139615 U Україна МПК C02F 1/46 (2006.01), C02F 1/461 (2006.01), C25D 21/16 (2006.01). Спосіб електролітичної регенерації хромовмісних розчинів /

С. Б. Большаніна, В. О. Сердюк, О. М. Кириченко, В. І. Склабінський, К. О. Зайцева, В. Д. Івченко; заявник та патентовласник Сумський держ. ун-т. - № u 201907069; заявл. 25.06.2019; опубл. 10.01.2020, бюл. № 1.

*Здобувач проводив експериментальні дослідження та розрахунки ефективності процесу електролітичної регенерації хромовмісних розчинів.*



## ВЛАСТИВОСТІ МЕМБРАНИ RALEX® CM(H)-PP



### МЕМБРАНА RALEX® CM(H)-PP

#### ОПИСАНИЕ:

Гетерогенная катионообменная мембрана для электродиализа, электродеионизации и мембранного электролиза.



Основная спецификация материала		
Ионообменная группа	R - SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	сульфон
Ионная форма – противоион	Na <sup>+</sup>	натрий
Инертное связующее	PE	полиэтилен
Армирующая ткань	PP	полипропилен

Механические характеристики			
Толщина сухой мембраны	tl <sub>1</sub> [мм]		< 0,45
Толщина набухшей мембраны	tl <sub>2</sub> [мм]		< 0,70
Изменение размеров при набухании Δ (в обессоленной воде)	толщина	Δ tl [%]	< 50
	длина	Δ l [%]	< 7
	ширина	Δ w [%]	< 10
	масса	Δ m [%]	< 70
Гидродинамическая проницаемость в воде	Δ P = 1 bar	[л/ч.м <sup>2</sup> ]	0

Электрохимические характеристики			
Сопротивление в 0,5 М NaCl (измеренное при постоянном токе)	поверхностное	R <sub>A</sub> [Ω.см <sup>2</sup> ]	< 8
	специфическое	R <sub>S</sub> [Ω.см]	< 120
Число переноса	0,5/0,1М KCl	t <sup>m</sup>	> 0,95
Селективность	0,5/0,1М KCl	P <sub>STAT</sub> [%]	> 90

Дополнительные характеристики	
Хорошая термостойкость: вне мембранного модуля (регенерация, санитария) – до 1 часа 90 °С, более 1 часа 65 °С, внутри мембранного модуля при постоянном токе 40 °С, кратковременно 45 °С.	
Устойчивость к агрессивным химическим средам и загрязняющим веществам.	
Долгосрочная стабильность при pH 0–14, кроме сильных окислителей.	
Возможность частой регенерации кислотными или щелочными средствами.	
Высокая устойчивость к некоторым промышленным мембранным ядам.	
Длительный срок службы.	

#### СЕРТИФИКАТЫ:

Производство мембран сертифицировано в соответствии со стандартом **ČSN EN ISO 9001:2009** и **ČSN EN ISO 14001:2005**.

**Мембраны типа CMH-PP сертифицированы для использования в пищевой промышленности.**

АО «МЕГА» (MEGA a.s.), Дивизия мембранных процессов, Pod Vinicí 87, 471 27 Stráž pod Ralskem, Чешская Республика  
Телефон: +420 487 888 300, Факс: +420 487 888 302, E-mail: sales@mega.cz, Веб: www.ralex.eu, www.mega.cz



## ТЕХНОЛОГИЯ НАБУХАНИЯ МЕМБРАН RALEX®

**ralex**<sup>®</sup>  
MEMBRANES

### ВВЕДЕНИЕ:

Набухание ионообменных гетерогенных мембран RALEX® проводится с целью приведения их в «рабочее состояние». В процессе набухания физические, механические и электрохимические свойства мембраны изменяются и мембрана становится электропроводимой. Также происходит изменение размеров и объема по сравнению с исходными параметрами сухой мембраны. Окончание процесса набухания определяется по достижении мембраной стабильного состояния, при котором не происходит дальнейших изменений размеров и свойств.

Мембраны RALEX® могут работать в широком диапазоне pH при температурах от 10°C до 50°C, в условиях отсутствия каких-либо окислителей и агрессивных веществ. Возможности использования мембран RALEX® желательно обсудить с изготовителем!

### СТАНДАРТНЫЙ ПРОЦЕСС НАБУХАНИЯ:

Стандартный процесс набухания мембран RALEX® производится в обессоленной воде (или, как минимум, в питьевой воде после консультации с производителем) при температуре от 25°C до 45°C в течение не менее 48-ми часов. Сухую мембрану необходимо погрузить в воду с вышеописанными характеристиками или в раствор для ее набухания. В ходе процесса набухания необходимо следить за тем, чтобы лист мембраны был полностью погружен в раствор или воду, и необходимо устранять пузырьки воздуха с поверхности мембраны. Мембраны не должны контактировать с поверхностно-активными веществами (детергентами), органическими веществами, окислителями и другими так называемыми «мембранными ядами», так как они могут привести к деструкции материала мембраны.

### ПРОЦЕСС НАБУХАНИЯ ПРИ ЗАМЕНЕ ОРИГИНАЛЬНОЙ ИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНЫ:

Данный процесс проводится в специальном растворе для набухания с последующим приведением мембраны к необходимому состоянию. Данная процедура может различаться в зависимости от специфики использования мембран и требует предварительной консультации с изготовителем.

### ОБРАЩЕНИЕ С МЕМБРАНОЙ:

Любые манипуляции с мембранами RALEX® рекомендуется проводить в набухом состоянии, в котором они становятся более гибкие и менее подвержены деформации. При этом необходимо не допускать высыхания уже набухшей мембраны, так как это может привести к изменению размеров, что в свою очередь может вызвать расхождение при последующей подгонке размеров мембран для аппарата. В единичных случаях мембраны RALEX® могут быть высушены и возможно произвести их повторное набухание, однако данная процедура не рекомендуется изготовителем. В набухом состоянии мембраны RALEX® легко сгибаются и поддаются нарезке; в сухом состоянии любые воздействия могут привести к их деформации. Важно не допускать возникновения каких-либо повреждений (разрывов, трещин, царапин и т.п.), необходимо осторожно обращаться с мембранами.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ:

Мембраны RALEX® должны находиться в набухом, «рабочем состоянии», при использовании в электромембранных процессах. Последующие манипуляции с мембранами, особенно их сборка в модуль, очень зависит от правильности проведения процесса набухания. Поэтому важно уделять особое внимание этому процессу.

**БАГАТОФАКТОРНА РЕГРЕСІЙНА МОДЕЛЬ МЕМБРАННОГО  
ЕЛЕКТРОЛІЗУ ПРОЦЕСУ ЕЛЕКТРОВІДНОВЛЕННЯ КАДМІЮ**

**Multiple Regression – N(Cd)**

Dependent variable: N(Cd)

Independent variables:

C

I

t

Re

Number of observations: 22

		<i>Standard</i>	<i>T</i>	
<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Error</i>	<i>Statistic</i>	<i>P-Value</i>
CONSTANT	0,167177	0,042831	3,90317	0,0011
C	0,736868	0,0624757	11,7945	0,0000
I	0,292842	0,0762655	3,83976	0,0013
t	0,44803	0,066813	6,70574	0,0000
Re	0,115641	0,0356322	3,2454	0,0048

**Analysis of Variance**

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	1,03304	4	0,258261	52,43	0,0000
Residual	0,0837458	17	0,00492623		
Total (Corr.)	1,11679	21			

R-squared = 92,5012 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 90,7368 percent

Standard Error of Est. = 0,0701871

Mean absolute error = 0,0485785

Durbin-Watson statistic = 1,9844 (P=0,2785)

Lag 1 residual autocorrelation = -0,000926202

### The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a multiple linear regression model to describe the relationship between y and 4 independent variables. The equation of the fitted model is

$$N(\text{Cd}) = 0,167177 + 0,736868 * C + 0,292842 * I + 0,44803 * t + 0,115641 * \text{Re}$$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0,05, there is a statistically significant relationship between the variables at the 95,0% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 92,5012% of the variability in N(Cd). The adjusted R-squared statistic, which is more suitable for comparing models with different numbers of independent variables, is 90,7368%. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 0,0701871. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Reports option from the text menu. The mean absolute error (MAE) of 0,0485785 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the P-value is greater than 0,05, there is no indication of serial autocorrelation in the residuals at the 95,0% confidence level.

In determining whether the model can be simplified, notice that the highest P-value on the independent variables is 0,0048, belonging to Re. Since the P-value is less than 0,05, that term is statistically significant at the 95,0% confidence level. Consequently, you probably don't want to remove any variables from the model.

### 95,0% confidence intervals for coefficient estimates

		<i>Standard</i>		
<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Error</i>	<i>Lower Limit</i>	<i>Upper Limit</i>
CONSTANT	0,167177	0,042831	0,0768112	0,257543
C	0,736868	0,0624757	0,605056	0,868681
I	0,292842	0,0762655	0,131935	0,453748
t	0,44803	0,066813	0,307067	0,588994
Re	0,115641	0,0356322	0,0404633	0,190818

### The StatAdvisor

This table shows 95,0% confidence intervals for the coefficients in the model. Confidence intervals show how precisely the coefficients can be estimated given the amount of available data and the noise which is present.

#### Further ANOVA for Variables in the Order Fitted

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
C	0,68681	1	0,68681	139,42	0,0000
I	0,106546	1	0,106546	21,63	0,0002
t	0,187801	1	0,187801	38,12	0,0000
Re	0,0518861	1	0,0518861	10,53	0,0048
Model	1,03304	4			

### The StatAdvisor

This table shows the statistical significance of each variable as it was added to the model. You can use this table to help determine how much the model could be simplified, especially if you are fitting a polynomial.

#### Further ANOVA for Variables in the Order Fitted

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
C	0,68681	1	0,68681	139,42	0,0000
I	0,106546	1	0,106546	21,63	0,0002
t	0,187801	1	0,187801	38,12	0,0000
Re	0,0518861	1	0,0518861	10,53	0,0048
Model	1,03304	4			

### The StatAdvisor

This table shows the statistical significance of each variable as it was added to the model. You can use this table to help determine how much the model could be simplified, especially if you are fitting a polynomial.

### Correlation matrix for coefficient estimates

	CONSTANT	C	I	t
CONSTANT	1,0000	0,4081	0,7488	0,4120
C	0,4081	1,0000	0,1092	0,0522
I	0,7488	0,1092	1,0000	0,0136
t	0,4120	0,0522	0,0136	1,0000
Re	0,0213	-0,1713	-0,3223	0,2036

	Re
CONSTANT	0,0213
C	-0,1713
I	-0,3223
t	0,2036
Re	1,0000

### The StatAdvisor

This table shows estimated correlations between the coefficients in the fitted model. These correlations can be used to detect the presence of serious multicollinearity, i.e., correlation amongst the predictor variables. In this case, there are no correlations with absolute values greater than 0,5 (not including the constant term).

### Regression Results for N(Cd)

	<i>Fitted</i>	<i>Std. Error</i>	<i>Lower 95,0%</i>	<i>Upper 95,0%</i>	<i>Lower 95,0%</i>
<i>Row</i>	<i>Value</i>	<i>CL for Forecast</i>	<i>CL for Forecast</i>	<i>CL for Forecast</i>	<i>CL for Mean</i>

	<i>Upper 95,0%</i>
<i>Row</i>	<i>CL for Mean</i>

## The StatAdvisor

This table contains information about  $y$  generated using the fitted model. The table includes:

- (1) the predicted value of  $y$  using the fitted model
- (2) the standard error for each predicted value
- (3) 95,0% prediction limits for new observations
- (4) 95,0% confidence limits for the mean response

Each item corresponds to the values of the independent variables in a specific row of your data file. To generate forecasts for additional combinations of the variables, add additional rows to the bottom of your data file. In each new row, enter values for the independent variables but leave the cell for the dependent variable empty. When you return to this pane, forecasts will be added to the table for the new rows, but the model will be unaffected.

## Unusual Residuals

		<i>Predicted</i>		<i>Studentized</i>
<i>Row</i>	<i>Y</i>	<i>Y</i>	<i>Residual</i>	<i>Residual</i>
6	-0,619317	-0,743475	0,124159	3,41
7	-1,0	-0,858473	-0,141527	-4,13
13	-0,0836037	-0,198302	0,114698	2,15

## The StatAdvisor

The table of unusual residuals lists all observations which have Studentized residuals greater than 2 in absolute value. Studentized residuals measure how many standard deviations each observed value of  $y$  deviates from a model fitted using all of the data except that observation. In this case, there are 3 Studentized residuals greater than 2, 2 greater than 3. You should take a careful look at the observations greater than 3 to determine whether they are outliers which should be removed from the model and handled separately.

### Influential Points

		<i>Mahalanobis</i>	
<i>Row</i>	<i>Leverage</i>	<i>Distance</i>	<i>DFITS</i>
6	0,562788	24,792	3,86993
7	0,536382	22,1866	-4,44143
13	0,300217	7,62789	1,40959

Average leverage of single data point = 0,227273

### The StatAdvisor

The table of influential data points lists all observations which have leverage values greater than 3 times that of an average data point, or which have an unusually large value of DFITS. Leverage is a statistic which measures how influential each observation is in determining the coefficients of the estimated model. DFITS is a statistic which measures how much the estimated coefficients would change if each observation was removed from the data set. In this case, an average data point would have a leverage value equal to 0,227273. There are no data points with more than 3 times the average leverage. There are 3 data points with unusually large values of DFITS.



**БАГАТОФАКТОРНА РЕГРЕСІЙНА МОДЕЛЬ МЕМБРАННОГО  
ЕЛЕКТРОЛІЗУ ПРОЦЕСУ ЕЛЕКТРОВІДНОВЛЕННЯ ЦИНКУ**

**Multiple Regression – N(Zn)**

Dependent variable: N(Zn)

Independent variables:

C

I

t

Re

Number of observations: 22

		<i>Standard</i>	<i>T</i>	
<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Error</i>	<i>Statistic</i>	<i>P-Value</i>
CONSTANT	0,0722801	0,0458996	1,57475	0,1337
C	0,608043	0,0669194	9,08619	0,0000
I	0,161202	0,0817681	1,97145	0,0652
t	0,363309	0,0712671	5,09785	0,0001
Re	0,133541	0,0381976	3,49604	0,0028

**Analysis of Variance**

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	0,725094	4	0,181274	32,00	0,0000
Residual	0,0962886	17	0,00566404		
Total (Corr.)	0,821383	21			

R-squared = 88,2773 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 85,519 percent

Standard Error of Est. = 0,0752598

Mean absolute error = 0,0473136

Durbin-Watson statistic = 1,35714 (P=0,0159)

Lag 1 residual autocorrelation = 0,147905

### The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a multiple linear regression model to describe the relationship between N(Zn) and 4 independent variables. The equation of the fitted model is

$$N(\text{Zn}) = 0,0722801 + 0,608043 * C + 0,161202 * I + 0,363309 * t + 0,133541 * \text{Re}$$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0,05, there is a statistically significant relationship between the variables at the 95,0% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 88,2773% of the variability in N(Zn). The adjusted R-squared statistic, which is more suitable for comparing models with different numbers of independent variables, is 85,519%. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 0,0752598. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Reports option from the text menu. The mean absolute error (MAE) of 0,0473136 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the P-value is less than 0,05, there is an indication of possible serial correlation at the 95,0% confidence level. Plot the residuals versus row order to see if there is any pattern that can be seen.

In determining whether the model can be simplified, notice that the highest P-value on the independent variables is 0,0652, belonging to I. Since the P-value is greater or equal to 0,05, that term is not statistically significant at the 95,0% or higher confidence level. Consequently, you should consider removing I from the model.

### Further ANOVA for Variables in the Order Fitted

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
C	0,491176	1	0,491176	86,72	0,0000
I	0,0474308	1	0,0474308	8,37	0,0101
T	0,11726	1	0,11726	20,70	0,0003
Re	0,0692276	1	0,0692276	12,22	0,0028

Model	0,725094	4			
-------	----------	---	--	--	--

### The StatAdvisor

This table shows the statistical significance of each variable as it was added to the model. You can use this table to help determine how much the model could be simplified, especially if you are fitting a polynomial.

#### 95,0% confidence intervals for coefficient estimates

		<i>Standard</i>		
<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Error</i>	<i>Lower Limit</i>	<i>Upper Limit</i>
CONSTANT	0,0722801	0,0458996	-0,0245597	0,16912
C	0,608043	0,0669194	0,466855	0,74923
I	0,161202	0,0817681	-0,0113141	0,333718
T	0,363309	0,0712671	0,212948	0,51367
Re	0,133541	0,0381976	0,0529504	0,214131

### The StatAdvisor

This table shows 95,0% confidence intervals for the coefficients in the model. Confidence intervals show how precisely the coefficients can be estimated given the amount of available data and the noise which is present.

#### Correlation matrix for coefficient estimates

	CONSTANT	C	I	t
CONSTANT	1,0000	-0,4079	-0,7501	-0,4129
C	-0,4079	1,0000	0,1079	0,0570
I	-0,7501	0,1079	1,0000	0,0225
t	-0,4129	0,0570	0,0225	1,0000
Re	-0,0182	-0,1685	-0,3221	0,1773

	Re
CONSTANT	-0,0182
C	-0,1685
I	-0,3221

T	0,1773
Re	1,0000

### The StatAdvisor

This table shows estimated correlations between the coefficients in the fitted model. These correlations can be used to detect the presence of serious multicollinearity, i.e., correlation amongst the predictor variables.

In this case, there are no correlations with absolute values greater than 0,5 (not including the constant term).

### Regression Results for N(Zn)

	<i>Fitted</i>	<i>Std. Error</i>	<i>Lower 95,0%</i>	<i>Upper 95,0%</i>	<i>Lower 95,0%</i>
<i>Row</i>	<i>Value</i>	<i>CL for Forecast</i>	<i>CL for Forecast</i>	<i>CL for Forecast</i>	<i>CL for Mean</i>

	<i>Upper 95,0%</i>
<i>Row</i>	<i>CL for Mean</i>

### The StatAdvisor

This table contains information about  $y$  generated using the fitted model. The table includes:

- (1) the predicted value of  $y$  using the fitted model
- (2) the standard error for each predicted value
- (3) 95,0% prediction limits for new observations
- (4) 95,0% confidence limits for the mean response

Each item corresponds to the values of the independent variables in a specific row of your data file. To generate forecasts for additional combinations of the variables, add additional rows to the bottom of your data file. In each new row, enter values for the independent variables but leave the cell for the dependent variable empty. When you return to this pane, forecasts will be added to the table for the new rows, but the model will be unaffected.

### Unusual Residuals

		<i>Predicted</i>		<i>Studentized</i>
<i>Row</i>	<i>Y</i>	<i>Y</i>	<i>Residual</i>	<i>Residual</i>
1	0	0,182705	-0,182705	-3,22
6	0,679058	0,791094	-0,112036	-2,60

### The StatAdvisor

The table of unusual residuals lists all observations which have Studentized residuals greater than 2 in absolute value. Studentized residuals measure how many standard deviations each observed value of  $y$  deviates from a model fitted using all of the data except that observation. In this case, there are 2 Studentized residuals greater than 2, one greater than 3. You should take a careful look at the observations greater than 3 to determine whether they are outliers which should be removed from the model and handled separately.

### Influential Points

		<i>Mahalanobis</i>	
<i>Row</i>	<i>Leverage</i>	<i>Distance</i>	<i>DFITS</i>
1	0,119367	1,75856	-1,18663
6	0,561699	24,6783	-2,94617
7	0,537027	22,2467	1,66821

Average leverage of single data point = 0,227273

### The StatAdvisor

The table of influential data points lists all observations which have leverage values greater than 3 times that of an average data point, or which have an unusually large value of DFITS. Leverage is a statistic which measures how influential each observation is in determining the coefficients of the estimated model.

DFITS is a statistic which measures how much the estimated coefficients would change if each observation was removed from the data set. In this case, an average data point would have a leverage value equal to 0,227273. There are no data points with more than 3 times the average leverage. There are 3 data points with unusually large values of DFITS.

АТ «Сумський завод «Насосенергомаш»



Затверджено

Головний інженер

28.108 2020р

Акт № 364

впровадження технологічного процесу

Електрохімічної регенерації складу ванни пасивації  
лінії електрохімічного кадмування 01007.72203.22550

Технологічний процес дає змогу вилучати йони  $Cd^{2+}$  та інші домішкові катіони з технологічного розчину ванни пасивації лінії електрохімічного кадмування та відновлювати йони  $Cr^{3+}$  до хромат-йонів  $CrO_4^{2-}$  з наступною їх димеризацією до дихромат-йонів  $Cr_2O_7^{2-}$ .

Технологічний процес представлений двокамерним електролізером однією з камер є ванна пасивації – анодна камера. Катодна камера заглиблена в ванну освітлення та містить електроліт 1% розчин сульфатної кислоти та титановий катод з розмірами 1x20x350мм, в одній із стінок прорізаний отвір розміром 60x350мм, закритий катіонообмінною мембраною RALEX®CM-PES 11-66. На відстані 8-10мм до мембрани в аноліті розміщений свинцевий анод з розміром 3x60x350мм. Був випробуваний в цеху №3: протягом 24 годин роботи утворилося 28,376г катодного осаду та концентрація йонів  $Cr^{3+}$  знизилася з 21,63 г/л до 20,38г/л, а концентрація йонів  $Cr^{+6}$  відповідно зросла з 162,74г/л до 163,48г/л за результатом хімічного аналізу.


Голова комісії:

Головний технолог

 П.В.Лизогуб

Члени комісії:

Начальник технологічного бюро цеху №3

 О.А.Сердюк

Начальник БТК цеху №3

 А.В.Мирошніченко

Інженер-технолог розробник цеху №3

 В.О.Сердюк

З рішенням комісії ознайомлений:

Начальник цеху №3

 О.Б.Кліманов

АТ «Сумський завод «Насосенергомаш»



Затверджено

Головний інженер

2020р

Акт №365

впровадження технологічного процесу від 01.09.2020р.

Електрохімічної регенерації складу ванни пасивації

лінії електрохімічного цинкування 01007.72203.22551

Технологічний процес дає змогу вилучати йони  $Zn^{2+}$  та інші домішкові катіони з технологічного розчину ванни пасивації лінії електрохімічного цинкування та відновлювати йони  $Cr^{3+}$  до хромат-йонів  $CrO_4^{2-}$  з наступною їх димеризацією до дихромат-йонів  $Cr_2O_7^{2-}$ .

Технологічний процес представлений двокамерним електролізером однією з камер є ванна пасивації – анодна камера. Катодна камера заглиблена в ванну освітлення та містить електроліт 1% розчин сульфатної кислоти та титановий катод з розмірами  $1 \times 20 \times 350$  мм, в одній із стінок прорізаний отвір розміром  $60 \times 350$  мм, закритий катіонообмінною мембраною RALEX®CM-PES 11-66. На відстані 8-10 мм до мембрани в аноліті розміщений свинцевий анод з розміром  $3 \times 60 \times 350$  мм. Був випробуваний в цеху №3: протягом 36 годин роботи утворилося 21,845 г катодного осаду та концентрація йонів  $Cr^{3+}$  знизилася з 23,63 г/л до 20,92 г/л, а концентрація йонів  $Cr^{+6}$  відповідно зросла з 135,81 г/л до 137,43 г/л за результатом хімічного аналізу.

Голова комісії:

Головний технолог

 Г.В.Лизогуб

Члени комісії:

Начальник технологічного бюро цеху №3

О.А.Сердюк

Начальник БТК цеху №3

А.В.Мирошніченко

Інженер-технолог розробник цеху №3

В.О.Сердюк

З рішенням комісії ознайомлений:

Начальник цеху №3

О.Б.Кліманов

АТ «Сумський завод «Насосенергомаш»



Акт № 366

впровадження технологічного процесу від 03.09.2020р.

Електрохімічної регенерації складу ванни освітлення  
лінії електрохімічного кадмування 01007.72203.22552

Технологічний процес дає змогу вилучати йони  $Cd^{2+}$  та інші домішкові катіони з технологічного розчину ванни освітлення лінії електрохімічного кадмування та відновлювати йони  $Cr^{3+}$  до хромат-йонів  $CrO_4^{2-}$  з наступною їх димеризацією до дихромат-йонів  $Cr_2O_7^{2-}$ .

Технологічний процес представлений двокамерним електролізером однією з камер є ванна освітлення – анодна камера. Катодна камера заглиблена в ванну освітлення та містить електроліт 1% розчин сульфатної кислоти та титановий катод з розмірами 1x20x350мм, в одній із стінок прорізаний отвір розміром 60x350мм, закритий катіонообмінною мембраною RALEX®CM-PES 11-66. На відстані 8-10мм до мембрани в аноліті розміщений свинцево-сурм'янистий анод з розміром 3x60x350мм. Був випробуваний в цеху №3: протягом 24 годин роботи утворилося 37,125г катодного осаду та концентрація йонів  $Cr^{3+}$  знизилася з 18,21г/л до 16,42 г/л, а концентрація йонів  $Cr^{+6}$  відповідно зросла з 126,35г/л до 127,89г/л за результатом хімічного аналізу.

Голова комісії:

Головний технолог

П.В.Лизогуб

Члени комісії:

Начальник технологічного бюро цеху №3

О.А.Сердюк

Начальник БТК цеху №3

А.В.Мирошніченко

Інженер-технолог розробник цеху №3

В.О.Сердюк

З рішенням комісії ознайомлений:

Начальник цеху №3

О.Б.Кліманов