

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**  
**Сумський державний університет**  
Факультет технічних систем та енергоефективних технологій

Кафедра теоретичної та прикладної хімії

«До захисту допущено»

В. о. завідувача кафедри  
Людмила ПОНОМАРЬОВА

\_\_\_\_\_ 2024 р.

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА**  
**на здобуття освітнього ступеня бакалавр**

зі спеціальності 102 «Хімія»,  
освітньо-професійної програми «Прикладна хімія»,  
на тему: «Використання мембранного електролізу в гальванічних процесах».

Здобувачки групи ПХ-01 Радченко Анастасії Едуардівни

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

Анастасія РАДЧЕНКО

\_\_\_\_\_

(підпис)

Керівник Доцент кафедри ТПХ, доц., к.х.н., Большаніна С.Б.

\_\_\_\_\_

(підпис)

Суми – 2024

СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
Факультет технічних систем та енергоефективних технологій  
Кафедра теоретичної та прикладної хімії  
Спеціальність 102 «Хімія»  
Освітня програма «Прикладна хімія»

**ЗАТВЕРДЖУЮ:**

**В. о. зав. кафедрою Пономарьова Л. М.  
«27» березня 2024 р.**

**ЗАВДАННЯ  
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ БАКАЛАВРА**

Студенту Радченко А. Е. Група ПХ-01

1. Тема випускної роботи  
«Використання мембранного електролізу в гальванічних процесах»

2. Вихідні дані  
Дослідження процесу мембранного електролізу, впливу концентрації аноліту та сумісної і окремої присутності іонів цинку і кадмію на значення чисел перенесення йонів  $Zn^{2+}$  та  $Cd^{2+}$ .

3. Етапи виконання випускної роботи

№	Етапи і розділи проектування	ТИЖНІ					
		1	2	3	4	5	6
1	Літературний огляд				+		
2	Аналіз проблеми		+				
3	Виконання хімічного експерименту	+					
4	Обговорення результатів аналізу			+	+		
5	Оформлення роботи					+	+

Дата видачі завдання 27.03. 2024 р.

Науковий керівник \_\_\_\_\_  
(підпис)

доцент кафедри ТПХ  
Світлана Большаніна  
(посада, прізвище)

## РЕФЕРАТ

Бакалаврська кваліфікаційна робота складається зі вступу, 3 розділів і загальних висновків. Загальний обсяг роботи 51 сторінки, зокрема 4 рисунків, 6 таблиці, 44 літературних джерел.

Предметом бакалаврської роботи є процес мембранного електролізу виділення іонів цинку і кадмію з модельних розчинів, які відповідають технологічним гальванічним ваннам.

Робота складається з трьох частин: 1. Огляд літературних джерел; 2. Матеріали та методика експерименту; 3. Визначення закономірностей процесу мембранного електролізу.

Об'єктом дослідження є модельні розчини промивних та гальванічних ванн, які містять іони цинку і кадмію.

Головною метою цієї кваліфікаційної роботи є встановлення кінетичних особливостей електрохімічного процесу мембранного електролізу, зокрема числа перенесення іонів цинку і кадмію в експериментальному модулі

У роботі виконано дослідження процесу мембранного електролізу, впливу концентрації аноліту та сумісного і окремої присутності іонів цинку і кадмію на значення чисел перенесення йонів  $Zn^{2+}$  та  $Cd^{2+}$ .

Ключові слова: мембранний електроліз, виділення йонів, електролізер.

## ABSTRACT

The bachelor's thesis consists of an introduction, 3 chapters and general conclusions. The total volume of the work is 51 pages, including 4 figures, 6 tables, 44 references.

The subject of the bachelor's thesis is the process of membrane electrolysis for the separation of zinc and cadmium ions from model solutions corresponding to technological galvanic baths.

The work consists of three parts: 1. Literature review; 2. Materials and methods of the experiment; 3. Determination of the regularities of the membrane electrolysis process.

The object of study is model solutions of washing and galvanic baths containing zinc and cadmium ions.

The main purpose of this qualification work is to establish the kinetic features of the electrochemical process of membrane electrolysis, in particular, the number of zinc and cadmium ions transferred in the experimental module.

The work investigates the process of membrane electrolysis, the effect of anolyte concentration and the combined and separate presence of zinc and cadmium ions on the values of the transfer numbers of  $Zn^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  ions.

Key words: membrane electrolysis, ion separation, electrolyzer.

## ЗМІСТ

<b>КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА .....</b>	<b>1</b>
------------------------------------	----------

<b>ВСТУП.....</b>	<b>5</b>
<b>РОЗДІЛ I Огляд літературних джерел.....</b>	<b>11</b>
<b>1.1. Огляд експериментальних, фізико-хімічних, електрохімічних методів, що використовуються для вилучення домішкових йонів з технологічних розчинів. ....</b>	<b>11</b>
<b>1.2. Використання методів комплексиметричного титрування для вивчення процесів мембранного електролізу .....</b>	<b>24</b>
<b>1.3. Використання методу атомного абсорбційного аналізу для вивчення процесів мембранного електролізу .....</b>	<b>26</b>
<b>РОЗДІЛ 2 Матеріали та обладнання .....</b>	<b>31</b>
<b>2.1. Стенд для проведення досліджень .....</b>	<b>31</b>
<b>2.2. Матеріали та обладнання.....</b>	<b>33</b>
<b>РОЗДІЛ III Результати дослідження .....</b>	<b>35</b>
<b>3.1. Опис електрохімічних процесів в системі .....</b>	<b>35</b>
<b>3.2. Результати роботи електрохімічного модуля.....</b>	<b>36</b>
<b>3.3. Визначення чисел перенесення йонів та виходу за струмом .....</b>	<b>41</b>
<b>3.4. Обговорення результатів досліджень.....</b>	<b>43</b>
<b>Висновки.....</b>	<b>46</b>
<b>Література .....</b>	<b>47</b>

## **ВСТУП**

Європейська Зелена угода має на меті перетворити ЄС на справедливую, процвітаючу та нейтральну до клімату економіку. Встановлення чітких цілей на період до 2030 року додасть впевненості в галузі інвесторам і допоможе енергоємним галузям промисловості розробити інноваційні кліматично нейтральні технології. Основна мета-використати значний потенціал світових ринків технологій з низьким рівнем викидів, стійких продуктів та послуг для досягнення кліматичної нейтральності до 2050 року. Але досягнення нейтральності до клімату економіки, замкнутого циклу, вимагає повної мобілізації галузей. Ключову роль у цьому відіграватимуть усі виробничо-збутові ланцюжки, включаючи енергоємні сектори. Від технологій відновлюваної енергетики, палива та інфраструктури до екологічно чистого транспорту, промислових процесів та оновлення – ці пропозиції створюють перспективні можливості для європейського бізнесу та працівників. Цей «зелений» перехід має принести користь усім якнайшвидше і справедливіше, одночасно зміцнюючи конкурентоспроможність, створюючи робочі місця завтрашнього дня та ефективно усуваючи витрати та наслідки [1].

Для того, щоб по-справжньому брати участь у процесі економічного розвитку зеленої Європи, пропонуємо значно покращити виробництво екологічно шкідливих та ресурсомістких гальванічних покриттів. У гальванічних покриттях використовуються агресивні розчини разом з великим обсягом промивних операцій. Це призводить до великого споживання чистої води і утворення небезпечних стічних вод, що вимагають подальшої нейтралізації та утилізації.

**Актуальність** даної роботи полягає тому, щоб підвищити рівень екологічної безпеки і досягти цілей економіки Зеленого курсу за рахунок впровадження мембранних електрохімічних процесів в гальванічному

виробництві. В якості такого обладнання в даній роботі пропонується використовувати електрохімічний модуль з катіонообмінною мембраною.

На сучасних гальванічних підприємствах в якості основних антикорозійних покриттів застосовують нікелювання, цинкування та ін., і рідше, для спеціальних цілей, кадмування залізних виробів. Для покращення корозійної стійкості таких покриттів їх додатково обробляють в хроматних розчинах ванн пасивації для одержання хроматної плівки, що створює додатковий захисний шар і покращує антикорозійні властивості виробів. Тривале застосування розчинів хроматів призводить до зниження вмісту необхідних компонентів в їх складі, і у відповідь на це накопичуються іони домішкових металів. Все це призводить до нестабільної роботи ванн, падіння якості нанесеного покриття. [2] Заміна складу ванни пов'язана із необхідністю нейтралізувати сполуки шестивалентного хрому та іонів важких металів.

Йони важких металів є високотоксичними та мутагенними у зв'язку з чим вони включені до додатка I Базельської Конвенції [3, 4]. Також дані йони характеризуються стійкістю у навколишньому середовищі. Показник потенційної небезпеки екосистем для таких іонів становить 0,002 мг/л. Нейтралізація скидів з таких ванн приведе до накопичення йонів в екосистемі, утворенню твердих осадів, що містять вказані йони і потребує застосування додаткових заходів їх захоронення. Це іде в розріз із тенденціями замкнутого, безвідходного виробництва і «Зеленого курсу» в економіці ЄС і нашої країни.

Тому актуальним є вивчення можливостей осаджувати домішкові йони з технологічних розчинів в умовах реального виробництва.

### **Мета і задачі дослідження**

**Мета роботи** полягає у встановленні електрокінетичних закономірностей процесів, що відбуваються при мембранному електролізі розчинів забруднених іонами цинку і кадмію при їх сумісній присутності та

окремо. Числа переносу іонів, вихід за струмом та інші показники кінетики процесу дозволять в подальшому прогнозувати режими роботи електрохімічного модуля для найбільш ефективного його використання у промислових масштабах.

### **Задачі:**

1. Вивчити процеси, що здатні підвищити рівень екологічної безпеки і досягнути економіки замкнутого циклу Європейського Зеленого курсу (The European Green Deal) в одному з найбільш екологічно небезпечному і ресурсовитратному гальванічному виробництві.
2. За рахунок хімічних, електрохімічних, спектрометричних та електронікроскопічних аналізів довести можливість використання мембранного електролізу для вилучення іонів металів з модельних розчинів.
3. Встановити кінетичні особливості електрохімічного процесу мембранного електролізу, зокрема числа перенесення іонів цинку і кадмію в експериментальному модулі.
4. Прогнозувати реальний технологічний процес, а саме - час роботи модулю, характеристики струму та ін. для вилучення іонів цинку і кадмію з модельних розчинів.

**Об'єкт** – промивні гальванічні ванни, які містять іони цинку і кадмію.

**Предмет** – процес мембранного електролізу виділення іонів цинку і кадмію з технологічних гальванічних ванн.

### **Методи дослідження.**

1. Експериментальний метод: Включає планування та проведення експериментів з використанням двохкамерного електролізера та модульних



розчинів, що містять іони цинку та кадмію. Включає вплив концентрацій та природи іонів на ефективність електрохімічного процесу .

2. Хімічний аналіз: Для визначення ефективності очищення модельних розчинів необхідно аналізувати склад католіту, вміст і концентрації іонів кадмію та цинку та маси виділених на катоді металів.

3. Фізичні вимірювання: проведення фізичних вимірювань, такі як рН розчину, виходу за струмом, а також масу та об'єм продуктів, що утворюються під час процесу.

4. Статистичний аналіз: Для обробки та аналізу отриманих даних може бути використаний статистичний підхід. Це дозволило визначити статистичну значимість результатів експериментів та зробити об'єктивні висновки щодо ефективності методу.

### **Наукова новизна одержаних результатів.**

1. Застосування методики мембранного електролізу та вивчення його кінетичних особливостей для виділення іонів металів цинку і кадмію з модельних розчинів, що імітують забруднені гальванічні ванни.

2. Екологічна та економічна вигода: Дослідження дозволяє підвищити рівень екологічної безпеки і досягти цілей економіки Зеленого курсу за рахунок впровадження мембранних електрохімічних процесів в гальванічному виробництві

3. Впровадження виробничого процесу: Рекомендації щодо впровадження розробленої методики дозволяють реально знизити витрати підприємства та покращити його екологічний статус.

### **Апробація результатів роботи:**

1. Serdiuk V., Sklabinskyi V., Bolshanina S., Ochowiak M., Radchenko A., Babenko O., Kharchenko Y. (2022). Regeneration of chromate galvanic solutions in membrane electrochemical devices. *Journal of Engineering Sciences*, Vol. 9(2), pp. F37-F42, doi: 10.21272/jes.2022.9(2).f3 DOI: 10.21272/jes.2022.9(2).f3
2. Участь у Літній школі в рамках проєкту «Зелені стандарти для українських університетів», яка відбулась у Вроцлавській політехніці (Польща), 16-23 вересня, 2023 року.
3. Большаніна С.Б., Радченко А.Е. ВИЗНАЧЕННЯ ЧИСЕЛ ПЕРЕНЕСЕННЯ ІОНІВ ПРИ МЕМБРАННОМУ ЕЛЕКТРОЛІЗІ // Сучасні технології у промисловому виробництві: матеріали та програма X Всеукраїнської науково-технічної конференції (м. Суми, 18–21 квітня 2023 р.) / редкол.: О. Г. Гусак, І. В. Павленко. – Суми : Сумський державний університет, 2023. – С. 217-218
4. Радченко А.Е., Большаніна С.Б., Дудіна Г. В.ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ В РЕАЛІЗАЦІЇ ЄВРОПЕЙСЬКОГО «ЗЕЛЕНОГО КУРСУ». ПРИНЦИП ЗАМКНУТОГО РЕСУРСОБІГУ// Сучасні технології у промисловому виробництві: матеріали та програма X Всеукраїнської науково-технічної конференції (м. Суми, 22–25 квітня 2024 р.) / редкол.: О. Г. Гусак, І. В. Павленко. – Суми : Сумський державний університет, 2024. –С
5. Большаніна С., Радченко А., Шоколенко О., Масюк А. ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ ПРИСТРІЙ ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ.//XIX International scientific and practical conference «Modern Trends are the Driving Force of Scientific Progress» (April 17-19, 2024) Lisbon, Portugal. International Scientific Unity, 2024. P.41.

## РОЗДІЛ I Огляд літературних джерел.

### 1.1. Огляд експериментальних, фізико-хімічних, електрохімічних методів, що використовуються для вилучення домішкових йонів з технологічних розчинів.

Гальванічне виробництво є досить вартісним та небезпечним для довкілля внаслідок застосування сполук важких металів. В процесі нанесення такого покриття з подальшою його обробкою використовуються технічні рішення і промивні ванни з цінними компонентами. В результаті роботи ванн для технічних гальванічних розчинів і очищення деталей знижується концентрація активної речовини, замість нього з'являються домішкові іони металів. Таким чином, технічне рішення вимагає регулярного відновлення необхідної концентрації активних речовин і зменшення забруднення продуктами реакції. Таке відновлення здійснюють за рахунок додавання діючих речовин або розведення водою. І той, і інший спосіб дає незначний тимчасовий результат. [5] При цьому йони цінних металів не лише втрачаються для виробництва, а й несуть небезпеку для наземних і водних екосистем.

Забруднені, у зв'язку з діяльністю людини, важкими металами ґрунти, привертають увагу науковців і з'являється все більше досліджень про їх токсикологічний вплив у екосистемах та для здоров'я людини. Згідно з Державними санітарними нормами, ГДК важких металів коливаються від 0,0005 мг/л (для ртуті) до 0,1 мг/л (для кобальту). У стічних водах ГДК для кадмію 0,001 мг/л, усі сполуки кадмію токсичні, вони відносяться до речовин другого класу токсичності. Цинк відноситься до речовин третього класу токсичності з ГДК 1,0 г/л. Таб. 1.1

Таблиця 1.1. Нормативні показники вмісту важких металів в очищених стічних водах [6]

№п/п	Важкий метал	ГДК речовин (мг/дм <sup>3</sup> )		Клас токсичності
		Стічні води, що поступають на очищення	Води водойм господарсько-питного водопостачання	
1	Fe <sup>2+,3+</sup>	2,5	0,3	3
2	Cu <sup>2+</sup>	0,5	0,1	3
3	Zn <sup>2+</sup>	1,0	1,0	2
4	Pb <sup>2+</sup>	0,1	0,03	2
5	Cd <sup>2+</sup>	0,01	0,001	2
6	Ni <sup>2+</sup>	0,5	0,1	3
7	Cr <sup>3+</sup>	0.05	0.05	3

Для очищення водних розчинів від небезпечних речовин на сьогодні розроблені методи, які дозволяють частково очистити стічні води до прийнятних показників. До таких методів належать реагентний, електрокоагуляційний, іонообмінний, гальванокоагуляційний, електродіалізний, ультрафільтраційний, зворотньоосмотичний, рідинної екстракції, дозованого випарювання, біологічний, тощо.

Найбільш значне навантаження йонів важких металів спостерігається у стічних водах гальванічних виробництв, які на сьогодні скидаються у довкілля із залишковим вмістом поллютантів. Враховуючи систематичність скидів, забруднення ґрунтових розчинів у місцях цих скидів є досить значним. Стічні води гальванічної промисловості, як правило, містять розчинені мінеральні кислоти (сульфати, хлориди, нітрати та ін.). Або розчинений луг (каустична сода, каустичний калій тощо). Крім того, солі важких металів (залізо, мідь, кадмій, цинк, нікель та ін.). Під час нейтралізації стічні води видаляються як з

вільних кислот і лугів, так і з іонів важких металів в результаті їх перетворення в нерозчинні гідроксиди або основні карбонати.[7]

Кислотні стічні води нейтралізуються за допомогою лужних реагентів, таких як гідроксид калію та гідроксид натрію, оксид кальцію та карбонат натрію. Нейтралізація лужних стічних вод здійснюється за допомогою сульфатів [8].

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

Кислотні стічні води вапняне молоко і розчин кальцинованої соди, цинк, мідь і т.д. наприклад, при нейтралізації деякими важкими металами, осідає у вигляді основних карбонатів. Основні карбонати мають меншу розчинність у воді, ніж відповідні гідроксиди, тому проходить більш повне виділення із води йонів важких металів.

Недоліком застосування вапняного молока для нейтралізації стічних вод є низька розчинність кальцій гідроксиду у воді, це викликає його передозування, і великий вміст у складі осаду відстійника.

Перевага цього методу полягає в тому, що безперервне очищення до ГДК може бути автоматизована. До недоліків можна віднести те, що очищену воду не можна використовувати в зворотному циклі через високий вміст солоності, неможливість видалення важких металів з осаду для утилізації і неможливість використання великої кількості води для зберігання осаду[8].

Йонообмінний метод очищення стічних вод застосовують для стічних вод з концентраціями йонів металічних елементів не більше ніж 300мг/л та хлорид-іонів не більше ніж 50мг/л. Цей метод забезпечує регенерацію відпрацьованих електролітів для повторного використання. Очищення стічних вод проводять за допомогою синтетичних йонообмінних смол (іонітів), які мають вигляд практично нерозчинних у воді полімерних гранул величиною 0,2-2мм. В складі молекули іоніту є рухливий йон - катіон чи аніон, який може вступати в реакцію обміну з йонами такого ж заряду, що містяться у стічній

воді. Відповідно до здатності обмінювати свої рухливі йони на катіони чи аніони всі іоніти діляться на катіоніти та аніоніти.

Катіонообмін іонів  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , що беруть участь в катіонообміні іонів  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , обмінюється протонами під час фільтрації через Н-подібні катіони, і стічні води, очищені від забруднених катіонів, піддаються аніонообміну. Сполуки важких металів видаляються з елюату хімічними та фізико-хімічними методами для їх видалення. Після видалення йонів важких металів стічна вода поступає на подальше очищення. Катіоніти періодично регенеруються 5-10%-ним розчином  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [8, 9].

Після регенерації іоніту кислотні та основні стічні води можуть бути очищені наступним чином для отримання катіону у формі Н та аніоніту у формі ОН для повного опріснення та повторного використання.

Перевагами іонообмінного методу є повернення очищеної води в зворотний виробничий цикл (до 90-95%), можливість утилізації відходів важких металів і можливість автоматизації процесів очищення стічних вод.

Недоліком є те, що стічні води можуть містити розчинники, масла, органічні сполуки, поверхнево-активні речовини і т.д. це ретельна попередня обробка, яка необхідна. Потреба у значній кількості хімічних речовин для регенерації іонітів та очищення осаду, а також у попередньому розведенні промивної води [8, 9].

Серед електрохімічних методів, які використовуються у гальванічному виробництві найчастіше використовується електрокоагуляційний метод з розчинними залізними анодами. Його застосовують перш за все для знешкодження стічних вод при сумарній концентрації іонів важких металів до 100мг/л, для регенерації відпрацьованих розчинів від процесів хромокислого анодування та нанесення хромових гальванічних покриттів.

Під час електролізу кислотність розчину змінюється до більш лужного і це сприяє коагуляції пухких пластівців  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  з розгорнутою сорбційною поверхнею, на якій відбувається співосадження йонів важких металів [8, 9].

Оптимальне значення рН становить 3-7, при зміні співвідношення різних іонів у стічних водах може корегуватися. Матеріалом для електродів є сталь з низьким вмістом вуглецю. Для підтримання оптимальної електропровідності розчину найменший загальний вміст солей не повинен перевищувати 300мг/л.

Осад, що утворюється, відстоюють та ущільнюють. Залишкові концентрації  $Fe^{2+}$  та іонів інших важких металів в стічній воді в результаті такого очищення не перевищує ГДК.

Перевагами цього методу є компактність, простота використання та висока продуктивність пристрою, відсутність необхідних хімічних реагентів, низька чутливість до змін параметрів процесу (рН,  $t, ^\circ C$ ), можливість автоматизації процесу.

Основними недоліками цього методу є значні витрати металу на розчинні аноди, пасивація анодів, необхідність попереднього розведення концентрованих стічних вод перед очищенням і значне утворення осаду. Застосування іонообмінного методу необхідно для використання води в оборотному циклі з високою солоністю [8].

Електрохімічний метод з нерозчинними анодами застосовують для знешкодження стічних вод з великими концентраціями  $>2$  г/л. Електроліз проводиться зі свинцевими анодами, які в даному середовищі електролітично нерозчинні. Також застосовують аноди зі сплавів Pb-Sb. Катоди застосовуються із легованої сталі [8].

Перевагами цього методу є відсутність реагентів-відновників, суттєве зменшення кількості шламів, простота експлуатації виробничих установок. При цьому спостерігається економічний ефект від скорочення витрат на хімічні реагенти [9].

Недоліком є те, що аноди виготовляють із дорогого свинцю та його сплавів.

Мембранні методи представлені ультрафільтрацією та гіперфільтрацією. Застосовують їх для очищення стічних вод від токсичних сполук в оборотній системі водозабезпечення з утилізацією цінних компонентів.

Ультрафільтрація-це процес відокремлення розчиненої речовини від розчинника за допомогою пористої напівпроникної мембрани розміром 0,005-0,2 мкм при тиску 0,1-0,5 МПа. Надфільтрація(гіперфільтрація) або зворотний осмос – це гідратація розчиненої солі при фільтрації через напівпроникну мембрану товщиною 0,1-0,2 мкм з порами 0,001 мкм при тиску 6-10 МПа. [9].

Мембрани, що застосовують при ультрафільтрації та гіперфільтрації повинні мати високу селективність, велику проникність, стійкість до дії середовища, достатню механічну міцність та стабільність при експлуатації [10]. Виготовляють мембрани з полімерних матеріалів. Найбільше поширеними є мембрани з ацетилцелюлози, які є стійкими при тиску до 10МПа, температурі 0-30 °С, рН 3-8. На сьогодні такі конструкції гіперфільтраційних апаратів: а) з трубчастими мембранами; б) типу фільтр-прес (корпусна та безкорпусна моделі); в) з мембранами у вигляді порожнистих волокон; г) типу фільтр-прес (корпусна та безкорпусна моделі) [11, 12].

За останні кілька років були розроблені полімерні аніонообмінні мембрани (АЕМ) для застосування в електрохімічних системах. Вони пропонують переваги як для лужного електролізу, так і для паливних елементів. Основна відмінність між лужним електролізом і електролізом з АЕМ полягає в заміні звичайної діафрагми на АЕМ в електролізі лужної води. Електроліз АЕМ має кілька переваг.

1. Використовується каталізатор з перехідного металу замість благородного металу (метал платинової групи; МПГ).
2. В якості електроліту замість концентрованого КОН можна використовувати дистильовану воду або лужний розчин низької концентрації.
3. Мембрана, що містить четвертинну амонієву іонообмінну групу, яка використовується в електролізі АЕМ, є менш дорогою, ніж мембрани на основі Nafion.
4. Взаємодія між  $\text{CO}_2$  і АЕМ низька через відсутність іонів металу в АЕМ.



5. Відсутність корозійного рідкого електроліту в цій технології забезпечує такі переваги, як відсутність витоків, об'ємна стабільність, легкість у використанні та зменшення розміру та ваги електролізера.

Електроліз АЕМ є технологією, що розвивається. Багато дослідницьких організацій та університетів беруть активну участь у цьому дослідженні, головним чином завдяки його низькій вартості та високій продуктивності, яку воно пропонує. Загалом технологія АЕМ є дешевою та високостабільною для виробництва водню.

Але електроліз АЕМ все ще потребує подальших досліджень енергоефективності, стабільності мембрани та каталізатора, простоти поводження та зниження вартості елемента. [11]

На гальванічному виробництві застосовують на сьогодні двостадійне очищення стічних вод. На першому етапі стічні води концентруються, а отриманий концентрат повертається у виробництво. На другому етапі проводиться додаткове очищення фільтрату з першого етапу.

Переваги методів мембранної фільтрації полягають в повному використанні стічних вод в системі циркуляції, значному зниженні енергетичних потреб і цінних хімікатів, можливості рециркуляції цінних компонентів стічних вод і можливості автоматизації процесів.

Недоліком є велика інвестиція в обладнання та експлуатаційні витрати, явище поляризації концентрації на поверхні мембрани знижує проникність, ступінь поділу і термін служби [8, 9].

Найбільш перспективним є метод електродіалізу. Електродіаліз уже застосовують у виробництві для виділення солей з розчинів в концентрованому вигляді. Електродіаліз проводиться в спеціальному приладі електролізері, що складається з катода, анода і катіонообмінної мембрани, розташованої між ними. Розчин електроліту і електричний струм проходять між мембраною, катодом і анодом. Цей метод уже застосовується для опріснення морської води, при цьому добувають хлор та натрій гідроксид у промисловому масштабі [13].

Використання електродіалізера для очищення стічних вод зараз активно вивчається щодо параметрів застосування. Так, було досліджено, що при електродіалізі стічних вод, які містять  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  видаляються з розчину токсичні йони  $\text{Pb}^{2+}$  та відновлюється нітратна кислота. Найвпливовішими факторами цього процесу електродіалізу були концентрація, напруга, швидкість потоку та температура (еквівалент). Для електродіалізу концентрація іонів  $\text{Pb}^{2+}$  знизилася з 600 мг / л у розведеному розчині до 15-17 мг / л [14].

Також проводилися дослідження застосування електродіалізу для обробки вод промивних ванн нікелевого гальванічного покриття. Електрохімічне відновлення іонів нікелю в розбавлених промислових стічних водах гальванічних установок проводилося на об'ємних і обертових дискових електродах в газодифузійних електродах. Залежно від складу розчину та умов електролізу можна осаджувати металевий нікель, оксид нікелю та гідроксид нікелю, а також гідроксид нікелю. У цьому методі може бути отриманий концентрований розчин іонів нікелю та перенесений до ванни нікелювання. [15]

Мембранний електроліз застосовували також для денітрифікації солоної води. Зниження концентрації нітратів в солоній воді опріснювальної установки здійснювалося в електрохімічній двокамерній осередку, розділеної катіонообмінною мембраною, а катод був виготовлений з анода з оксиду міді і діоксиду титану (70%  $\text{TiO}_2$  / 30%  $\text{RuO}_2$ ). Продуктом цього процесу виявився нітрит, амоній і, можливо, газоподібний азот. Найвище значення було досягнуто при напрузі 9 В і початкової концентрації іонів  $\text{NO}_3$  - 523 мг / л. Відповідно до цих умов 64% іонів  $\text{NO}_3$  були перетворені в 523 мг / л нітритів і газоподібних сполук з утворенням 7,8 мг / л амонію [16, 17].

Пряме електричне відновлення нітратів спостерігалось в складі графіту, сплаву купрамнікола  $\text{Cu}_9\text{ONi}_{10}$ , титану  $\text{Ti}$  і однокамерних і двокамерних осередків, а також факторів впливу -  $\text{Cl}^-$  і  $\text{SO}_4^{2-}$ . В результаті цього дослідження показали, що графітові катоди показали найкраще зниження

вмісту нітратів (70%). і корозійна стійкість. Найбільша ефективність відновлення нітратів спостерігалася при потенціалі 1,8 в. Наявність хлоридних аніонів у розчині може, залежно від утворення вільного хлору, утворювати побічний продукт відновлення нітратів - катіон амонію  $\text{NH}_4^+$ , який потім окислюється до газоподібного азоту, тим самим сприяючи процесу видалення нітратні аніони в двокамерних комірках. Сульфат-аніони як виявилось негативно впливали на зменшення концентрації нітратів через їх конкуренцію за активні ділянки адсорбції на поверхні катоду. Варто зазначити, що дане дослідження виявило і суттєву проблему прямої електроредукції нітратів у двокамерних комірках з графітовим катодом. Це утворення побічних продуктів йонів амонію та нітрит-аніонів, які залишаються критичною проблемою для обмеження цього електрохімічного процесу [18].

Регенерацію кислотного розчину для травлення міді в основі хлоридної кислоти, купрум(II) хлориду, а також амоній хлориду також пропонують проводити шляхом мембранного електролізу. Щоб зменшити втрати іонів міді в стічних водах травильних установок, було запропоновано використовувати промивку в уловлювальній ванні, де низькі концентрації іонів міді утримуються у ванні шляхом мембранного електролізу. Перевагою даного методу є розділення катодних і анодних просторів катіонообмінною мембраною. Тому що не відбувається окиснення йонів  $\text{Cu}^+$  до  $\text{Cu}^{2+}$ , а низька густина струму на катоді та аноді зменшує виділення водню на катоді та хлору на аноді (додавання розчину сульфатної кислоти  $\text{H}_2\text{SO}_4$  перешкоджає виділенню хлору). Це дає й економічний ефект, бо дозволяє зменшити витрати електроенергії на кілограм відновленого купрум(II) оксиду [19, 20].

Відновлення хлору з розведеного розчину соляної кислоти, що утворюється як побічний продукт у процесі, що вимагає використання хлору, відбувалося в анодній камері [20]. Для цього дослідження використали розроблену хлоростійку аніонообмінну мембрану, яка забезпечила покращене відновлення хлору з хлоридної кислоти, але недоліком процесу став енерговитратний водний транспорт через мембрану. Щоб зменшити

енерговитрати використовують концентрований розчин кальцій хлориду як аноліт і католіт, і як середовище для поглинання розбавленого потоку гідрогенхлориду, при цьому ефективність процесу досягла 98%.

Електролітичне відновлення цинку з гарячецинкованого шлаку проводили в аніонообмінному електролітичному реакторі. Експеримент проводився в аміачній системі з хлоридом амонію. Щільність струму, концентрація хлориду амонію та перемішування суттєво впливали на пропускну здатність катодного струму та швидкість розчинення анода, тоді як концентрація іонів цинку не сильно впливала на температуру та рН. Оптимізовані умови: щільність струму  $500 \text{ A / m}^2$ , концентрація іонів цинку не менше  $30 \text{ г / л}$ , концентрація хлориду амонію більше  $60 \text{ г / л}$ ,  $\text{pH} = 8$ , кімнатна температура, швидкість перемішування  $300$  і  $400 \text{ об / хв}$ . [21].

Досліджено ефективність катіонообмінної мембрани, яка використовується для вилучення цинку з використовуваної травильної ванни з високим вмістом хлориду цинку та хлориду фермі у водному розчині соляної кислоти. Доведено, що присутність іонів цинку в катодній камері на початку електролізу не тільки пригнічує спільне осадження заліза, але і сприяє переважанню реакції осадження цинку, і що виділення водню стає вторинним, тим самим покращуючи загальний результат процесу. Найкращі результати електролізу спостерігалися при концентраціях іонів цинку в катодному декамері від  $0,1 \text{ M}$  до  $0,05 \text{ M}$ , що дозволяло підтримувати баланс між цинком, що переноситься через мембрану, і осадженим на катоді, а також запобігало накопиченню заліза [22].

Завдяки експериментальним дослідженням вивчено вплив змін основних факторів на електромембранні процеси; а саме концентраційні та гідродинамічні умови. Визначено, що при високих концентраціях йонів  $\text{Cd}^{2+}$  і  $\text{Zn}^{2+}$  в аноліті (близько  $0,089 \text{ моль/л}$ ) механічне змішування їх розчинів істотно впливало на процеси осадження металів на катодах. Зокрема, зі збільшенням числа Рейнольдса від  $0$  до  $3 \cdot 10^3$  швидкість осадження  $\text{Cd}$  істотно зросла з  $0,147 \text{ г/год}$  до  $0,327 \text{ г/год}$ . При цьому інтенсивність швидкості

осадження Zn зросла на 27%. Швидкість катодного осадження металу зі збільшенням числа Рейнольдса зростала за рахунок зменшення впливу концентраційної поляризації, зниження адсорбції на поверхні мембрани, зменшення закупорювання пор мембрани та руйнування гелеподібного шару біля поверхні мембрани.

Таким чином, можна стверджувати, що при заданій концентрації йонів Cd в аноліті швидкість їх осадження на катоді може бути збільшена в 2,2 рази за допомогою активного гідродинамічного середовища (перехідних або турбулентних гідродинамічних режимів), отриманого інтенсивним перемішуванням аноліту [23, 24, 25].

Експерименти з використанням аніонообмінної мембрани Neosepta ANA® (Токуяма Сорп.) проводились для електролізу розчинів натрій сульфату та натрій ортофосфату. Було відзначено відсутність ефективного потоку йонів  $H^+$  при концентраціях приблизно 7-8 мас.% кислоти. Це пояснено взаємодією багатозарядних аніонів з фіксованими йонами мембрани, що стримують потік йонів  $H^+$  з аноліту. З іншого боку, вони можуть об'єднуватися з йонами гідроксонію, переносячи їх у зворотньому напрямку до аноліту. Однак при використанні одноосновних кислот цей ефект взагалі не проявляється. В даний час відсутність продуктивності катіонообмінних і аніонообмінних мембран для розщеплення сульфату натрію є серйозною перешкодою для їх рентабельного промислового використання: якщо поточний ККД повинен становити не менше 80%, концентрація продукту обмежена максимум 10 мас.% сульфатної кислоти і до 20 мас.% розчин гідроксиду натрію [26, 27].

Вивчення процесу електродіалізу хлориду міді в електролітичній деці, що складається з катода, анода де чергуються катіонообмінних мембран, розташованих між ними, і аніонообмінних мембран. Стічні води, що містять  $CuCl_2$ , проходили через мембрану, катод і Ано дек, збільшуючи щільність струму, що призводило до скорочення часу, необхідного для ефективного видалення хлориду міді (II). Таким чином, ефективність вилучення складала

96,8% через 175 хвилин. При використанні енергії 11,6 кВт.г / м<sup>3</sup> було напругою 20 В, а ефективність вилучення становила 98%, тоді як ефективність вилучення була високою через 75 хв. Використовуючи питома витрата енергії 15,83 кВт. При використанні енергії 36,9 кВт. Напряга г / м<sup>3</sup> при 40 В протягом 175 хвилин. Було досягнуто 100% видалення іонів Cu<sup>2+</sup>. рН дренажу знаходився в грудні від 6, 5 до 7, 5, а рН дренажу становив 9. Таким чином, процес електродіалізу позбавляє від необхідності регулювати рН перед скиданням демінералізованого розчину в стічні води. Експлуатаційні витрати цього методу можна знизити, ізолювавши мідь або сконцентрувавши її іони в катодній камері [17, 28].

Датський технологічний інститут розробив метод електрокінетичного відновлення. Комбінація електродіалізу та електродіалізу отримала назву електродіалізного процесу відновлення ґрунту. Завдяки використанню цього методу забруднені ґрунти, що містять сполуки купраму, з недавнім вмістом сухих ґрунтів 1400 мг / кг були відновлені до середнього значення сухих ґрунтів 200 мг / кг, що нижче критичного значення. Хром видаляється в меншій мірі, ніж купрам, але виявляється, що його вміст має більш низьке критичне значення в відновлених ґрунтах і досягає 100 мг / кг в сухих ґрунтах. Електродіалізу дезактивацію ртуті проводили в сухому ґрунті при початковій концентрації 685 мг / кг. після експерименту середній вміст ртуті в сухому ґрунті знизився на 520 мг / кг, а в сухому ґрунті - на 165 мг / кг, що еквівалентно знезараженню на 23%. Швидкість видалення може бути збільшена за рахунок оптимізації процесу з урахуванням конкретних типів ґрунтів і забруднень [29].

Вивчено можливість двостадійної електрохімічної обробки для регенерації кислої технічної води, що містить важкі метали. Технологічна вода надходила в результаті біовилуговування осаду і характеризувалася широким спектром розчинених металів, високим вмістом сульфату та рН близько 3. У використаній модульній лабораторній моделі камери анодна та катодна камери були розділені центральною камерою, яка обмежена іонообмінною мембраною з обох боків. Експерименти проводились із застосуванням

платинового анода та графітового катода при густині струму  $0,1 \text{ А/см}^2$ . Циркуляційний потік технологічної води в періодичному процесі становив 35 л/год, тривалість електролізу становила максимум 5,5 год, а загальний струм електролізу становив близько 1 А. На першому етапі кисла технологічна вода, що містить метали, проходила через катодну камеру. На другій стадії проводився анодний електроліз технічної води, попередньо обробленої катодом. У катодній камері було усунуто основне навантаження розчинених  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cr}$  і  $\text{Pb}$ . Надлишок сульфатної кислоти 3-4 г/л знизився приблизно до 1 г/л, рН піднявся з початкових 3,0 до 4-5, але бажаного рН 9-10 не було досягнуто. Осадження на катоді, очевидно, відбуваються при вищому рН. Домінуючим процесом в анодній камері було осадження аморфного  $\text{MnO}_2$  внаслідок окиснення розчиненого  $\text{Mn(II)}$ . Осадження решти важких металів у катоднообробленій технологічній воді відбувалося шляхом наступної анодної обробки і було майже вичерпним, понад 99 %  $\text{Cd}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Pb}$  і  $\text{Zn}$  було видалено з фільтрату. Видалення важких металів може бути наслідком як сорбції осадів  $\text{MnO}_2$  та/або основного сульфату феруму, утвореного анодно, так і міграції іонів металу через катіонообмінну мембрану через середню камеру в катодну камеру. В анодній камері вміст сульфатної кислоти збільшився до 6-7 г/л, а рН знизився до 1,7. Усі важкі метали, за винятком  $\text{Zn}$ , були видалені до рівнів, нижчих за ГДК. Крім того, збіднені металами та збагачені кислотами технологічні води можуть бути повернуті в процес вилуговування, таким чином зменшуючи вихід стічних вод. Результати показали, що важкі метали можна значною мірою видалити з кислих технічних вод за допомогою двоступеневої електрохімічної обробки. Однак, щоб підвищити ефективність видалення металу та налагодити електрохімічну обробку на практиці, необхідна подальша робота з оптимізації процесу щодо густини струму, енергоспоживання, розрядки металевих осадів, що осідають в електродних камерах, і запобігання мембрані засмічення. [30, 31]

Значення рН значно впливає на видалення іонів важких металів. Метод стабілізації рН був розроблений з використанням буферного методу та

використання катіонообмінних мембран у катодній камері. Такі методи виявилися ефективними при видаленні кадмію і свинцю з ґрунтових розчинів. Ефективність видалення іонів  $Cd^{2+}$  може досягати 99%, а швидкість видалення іонів  $Pb^{2+}$  може досягати 85%. [32]

Результати експериментів з використання імпрегнаційно-редукційного (I-R) Pt Nafion мембранних електрохімічних систем у середовищі катодних паливних елементів для видалення домішкових йонів важких металів ( $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) з відпрацьованих ванн хромування показують, що норми їх видалення були пропорційні градієнтам концентрацій. Швидкість видалення іонів  $Si^{2+}$  та  $Ni^{2+}$  була однаковою, але вищою, ніж у іонів  $Fe^{3+}$  [33]. Середня швидкість екстракції кожної домішки була майже пропорційна добутку початкової концентрації та розміру сепаратора. Оскільки було встановлено, що використання платинових елементів дуже дорого, а економія енергії мінімальна, використання мембранних електродних з'єднань може бути невиправданим в комерційних цілях.

Отже, дослідження мембранного електролізу як такого і його застосування для очищення від домішкових йонів гальванічних ванн та промивних вод перебуває на етапі вивчення і розробки технологічних параметрів для впровадження у виробництво.

## **1.2. Використання методів комплексиметричного титрування для вивчення процесів мембранного електролізу**

Комплексиметричне титрування – це аналітичний метод утворення комплексних сполук між йонами металів та лігандами. Його можна проводити монодентатними і полідентатними лігандами. Особливістю монодентатних лігандів є те, що вони не дають стехіометричних співвідношень у реакції, точку еквівалентності зафіксувати складно, тому, незважаючи на їх значну кількість, вони рідко застосовуються. Полідентатні ліганди - це сполуки різних металів (Ca, Sr, Ba, Mg, Al, Cu, Zn та ін.) утворює складні сполуки зі своїми



катионами.). Вони стабільні у співвідношенні 1: 1 незалежно від валентності іонів металів і добре розчиняються у воді. Кінцева точка титрування визначається візуально за допомогою металохромних індикаторів, а також потенціометричних, фотометричних та інших методів.

Методи комплексиметрії класифікують залежно від природи ліганда, який і утворює комплекс з катіоном металу:

- меркуриметрія (застосування монодентатних лігандів з утворенням галоїдних, ціано- та тіоціанокомплексів ртуті (II); перевагою даного методу є можливість проводити аналіз у кислому середовищі та його вибірковість, недоліком – токсичність солей ртуті);
- фторометрія (Іони алюмінію, цирконію, торію та кальцію найчастіше визначають титруванням розчинами NaF; цей метод застосовується до точних методів титрування.)
- ціанометрія (використовується для визначення ряду важких металів, які утворюють міцні ціанідні комплекси визначеного складу, титрують, як правило, їх аміачні розчини; ціанід калію сильна отрута, тому ціанідометричні титрування застосовують рідко.)
- комплексонометрія (застосовують для визначення широкого спектру катіонів металів, оскільки комплекси добре розчинні у воді та в інших розчинниках, легко утворюються навіть з лужноземельними металами, мають високі значення координаційної ємкості).

Комплексонометричне титрування – це найбільш поширений аналітичний метод комплексиметрії, який ґрунтується на реакції комплексоутворення, переважно з утворенням хелатних комплексів за участю ЕДТА. Крім ЕДТА, як титранти застосовують амінодіоцтову, нітрилодіоцтову (комплексон I, трилон А), етилендіамінтетраоцтову кислоти (комплексон II) і динатрієву сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти (комплексон III, трилон Б).

Цей метод використовується уже майже століття, але найбільшого поширення набув з 1944 р., коли Г. Шварценбах запропонував використовувати

поліамінополікарбоніві кислоти (комплексони) для кількісного аналізу. Крім того, ним же було введено як індикатори еквівалентної точки застосовувати металоіндикатори. На сьогодні метод комплексонометричного титрування практично витіснив гравіметрію при визначенні катіонів металів у аналізованих розчинах.

Комплексонометрію використовують як пряме титрування, зворотне, замісне або кислотно-основне.

Комплексонометричний метод вимірювання широко використовується для цілей аналітичного визначення фармацевтичних, природних і промислових об'єктів. Цей метод дозволяє кількісно визначати речовини з концентрацією  $10^{-1}$ - $10^{-4}$  г. [34, 35, 36]

### **1.3. Використання методу атомного абсорбційного аналізу для вивчення процесів мембранного електролізу**

Фотометрія полум'я - це тип спектрального аналізу, при якому джерелом розпилення речовини є полум'я. У ньому атоми або молекули можуть збуджуватися і випромінюватися (емісійна версія вимірювання полум'я). Не збуджені атоми можуть поглинати характерне випромінювання, що є основою атомно-адсорбційної версії цього методу.

Абсорбційний спектральний аналіз заснований на дослідженні спектрів поглинання аналізованих речовин. Якщо відбувається поглинання випромінювання атомами, то абсорбція називається атомною, а якщо молекулами, то — молекулярною. Метод ААС заснований на виявленні резонансного поглинання випромінювання видимого або УФ діапазону вільними незбудженими атомами. Основна умова резонансного поглинання — довжина хвилі, що відповідає максимуму поглинання атомних випарів елемента, що визначається, повинна дорівнювати довжині хвилі максимуму інтенсивності випромінювання джерела. Для практичної реалізації цих умов

застосовують спеціальні джерела випромінювання — лампи з пустотілим катодом, виготовленим з матеріалу, що містить атоми визначеного елемента.

Прилад для атомно-абсорбційних спектрометрів - атомно-абсорбційні спектрометри являють собою прецизійні високоавтоматизовані пристрої, які забезпечують відтворення результатів вимірювань, автоматичне введення і запис зразків в умовах вимірювання. У деяких моделях вбудовані мікроЕВМ.

Переведення аналізованого об'єкта в атомізований стан і утворення поглинаючого шару випарів певної та відтворюваної форми здійснюється в атомізаторі - як правило, в полум'ї. Пальник з щільною насадкою з довжиною 50-100 мм і шириною 0,5-0,8 мм встановлюється вздовж оптичної осі приладу для збільшення довжини шару, що поглинається.

При атомно-абсорбційному аналізі необхідно виключити накладання випромінювання атомізатора на випромінювання джерела світла, врахувати можливу зміну яскравості останнього, спектральні перешкоди в атомізаторі, спричинені частковим розсіюванням та поглинанням світла твердими частинками та молекулами сторонніх компонентів проби. Тому вони використовують різні технології. Наприклад, модулюйте випромінювання джерела за допомогою 2-променевої схеми або оптичної схеми з 2 джерелами світла (з використанням дискретних і безперервних спектрів) на частоті, на яку майже налаштований рекордер. Найбільш ефективна схема, заснована на Семенівському розподілі і поляризації спектральних ліній в розпилювачі. У цьому випадку необхідно враховувати неселективні спектральні перешкоди, які досягають значення  $A = 2$  при вимірюванні в кілька сотень разів слабшого сигналу, оскільки світло, поляризоване перпендикулярно магнітному полю, проходить через поглинаючий шар.

Перевагами атомно-абсорбційного спектрометра є простота, висока селективність і мінімальний вплив складу зразка на результати аналізу. Обмеженням цього методу є неможливість одночасного визначення декількох елементів за допомогою лінійного джерела випромінювання, що, як правило, вимагає перенесення зразка в розчин.

Атомно-абсорбційний аналіз застосовують для визначення близько 70 елементів (переважно металів).

Відносне стандартне відхилення в оптимальних умовах вимірювання досягає 0,2-0,5% для полум'я і 0,5-1,0% для печі. [37, 38]

Визначення іонів цинку та кадмію в розчинах проводили методом атомно-абсорбційної спектроскопії на С-115 М1 спектрофотометрі. Рис. 1.3.1.



Рис. 1.3.1. Атомно-абсорбційний спектрофотометр С-115М1

Атомно-абсорбційний спектрофотометр С – 115М1 являє собою спеціалізоване науково-дослідне обладнання (спектрофотометр) для проведення атомно-абсорбційного зонда з різних матеріалів. Він відрізняється від своїх аналогів великою різноманітністю вимірювань, високою точністю, тривалим терміном служби, можливістю розширення функціоналу за рахунок додаткового обладнання, низьким енергоспоживанням і наявністю сучасних систем захисту.

Атомно-абсорбційний спектрофотометр С–115М1 призначений для визначення концентрації хімічних елементів у воді: питній воді, поверхневих

стічних водах рибальства; ґрунті, повітрі, харчових продуктах і т.д. Хімія, Геологія, Екологія, фармакологія, медицина, Металургія і т. д. він адаптується до аналітичних умов біохімії, пестицидів, аналітичних лабораторій, науково-дослідних інститутів і промислових підприємств, які проводять фундаментальний аналіз зразків в польових умовах. Конструктивно він призначений для роботи в лабораторіях в хімічно агресивних середовищах.

### ***Технічна характеристика***

Оптична система: Однопроменева, з високим коефіцієнтом світловіддачі, завдяки модульованому випромінюванню тактового фонового(суцільного) і лінійчастого випромінювачів, а також завдяки дзеркальній асферичній оптиці з кварцовим покриттям і високочутливим ФЕУ.

Монохроматор: дифракційний монохроматор з плоскою голографічною решіткою 1800 штр/мм працює в діапазоні 190-855 нм. Ширина щілини 0.1; 0.4; 1 нм.

Застосовувані типи атомізації: полум'яні, електротермічні, гідридні методи.

Блок пальника полум'яної атомізації і блок графітового атомізатора з автосамплером ПДП-5

Блок пальника швидко замінюється на гідридну систему, електротермічний атомізатор серій графіт -2,5,7, включаючи автомат подачі проб ПДП - 5 на сорок дві проби (автосамплер).

### ***Система обробки та зберігання інформації:***

Зовнішній ПК і вбудований інтерфейс забезпечує роботу приладу, збір і зберігання вимірювальної інформації.

Усереднення і інтегрування в широкому часовому інтервалі. Фільтрація шумів. Мінімальна постійна часу.

Представлення результатів в одиницях оптичної щільності, інтенсивності або концентрації. Статична обробка з видачею значень стандартних відхилень і нормативів збіжності.

Автоматичне градування по 2-7 градувальних розчинів. Сканування спектрів в будь-якому заданому інтервалі. [38]

Він зберігає спектри, калібрувальні графіки, результати вимірювань (включаючи піки поглинання) та аналітичні методи для всіх елементів пам'яті.

Комплекс являє собою модульну систему, керовану за допомогою ПК, забезпеченого спеціалізованим ПЗ, що забезпечує гнучке налаштування робочих параметрів, обробку отриманих даних, відображення результатів у декількох форматах. Конструктивні особливості пристрою дають змогу під'єднувати додаткове сумісне обладнання: автомат подавання проб, електротермічний атомізатор, приставка ПР-115 тощо.

## РОЗДІЛ 2 Матеріали та обладнання

### 2.1. Стенд для проведення досліджень

В даній роботі визначали числа перенесення іонів цинку, кадмію окремо а також при їх сумісній присутності використовуючи двохкамерний електролізер, що містив катодну камеру, яка відділена від анодної катіонообмінною мембраною RALEX®CM-PES 11-66.

Гетерогенно-обмінні мембрани Ralex CM Pes виробництва MEGA a.s. (Чехія) є композитом сульфатованого іонообмінника з інертним зв'язуючим з поліетилену та поліетилену та армуючого поліефірного волокна. Поверхня мембрани електрично однорідна.

#### ***Механічні характеристики:***

Товщина сухої мембрани – < 0,45 мм

Товщина набухлої мембрани – < 0,70 мм

Зміні розмірів при набуханні (у знесоленій воді):

товщина – < 50%

довжина - < 7%

ширина - < 10%

маса - < 70%

Гідродинамічна проникність у воді (при  $\Delta p = 1 \text{ bar}$ ) – 0 л/год.м<sup>2</sup>

#### ***Електрохімічні характеристики:***

Опір (в 0,5М NaCl при постійному струмі)

поверхневий - < 8  $\Omega/\text{cm}^2$

специфічний - < 120  $\Omega/\text{cm}^2$

Число переносу – 0,5/0,1 М KCl - > 0,95

Селективність – 0,5/0,1 М KCl - > 0,90

#### ***Додаткові характеристики:***

Гарна термостійкість:

поза мембранним модулем (регенерація, санітарія) – до 1 год. 90°, більше за 1 год 65°.

всередині мембранного модуля при постійному струмі 40°, короткочасно 45°

Стійність до агресивних середовищ і забруднюючих речовин.

Довготермінова стабільність при рН 0-14, крім сильних окиснювачів.

Можливість частої регенерації кислотними чи лужними засобами.

Висока стійкість до промислових мембранних отрут.

Тривалий термін використання.

В катодному розчині католіті – розчин сульфатної кислоти 1%, а в анодному розчині – аноліті – 0,5(0,25) моль-екв/л модельний розчин, що містить іони  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  та розчин що містить вказані іони при їх сумісній присутності в концентраціях по 0,25 моль-екв/л кожного іона. Катод – пластина з титану і анод – свинцева пластина під'єднані до джерела постійного електричного струму.

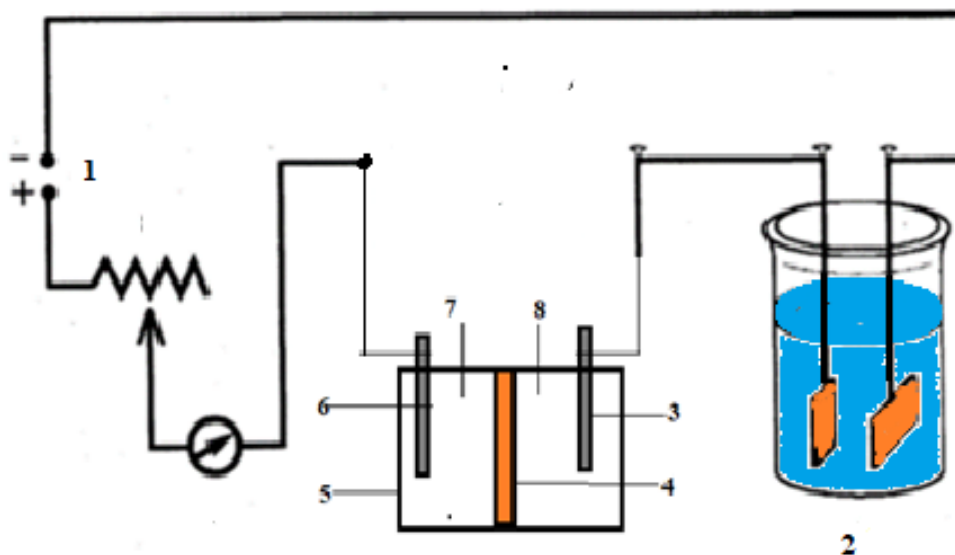


Рисунок 2.1. Стенд дослідження для чисел переносу через мембрану. 1 – джерело постійного електричного струму; 2 – кулонометр; 3 – катод електролізера; 4 – катіонообмінна мембрана; 5 електролізер; 6 – анод; 7 –



анодна камера (аноліт – розчин  $Zn^{2+}$ ); 8 – катодна камера (католіт – розчин  $H_2SO_4$ , 1%)

Окрім мембанного модулю для створення дослідного стенду використовували джерело постійного електричного струму (Регульований лабораторний блок живлення Masteram MR 5010E BC-24), кулонометр для контролю за кількістю електрики, що проходить крізь систему. Електроліз проводять при густині анодного струму 0,5–0,6 А/дм<sup>2</sup> та напрузі 10 В [41]

## 2.2. Матеріали та обладнання

Шафа сушильна ШС-40 М або аналогічна з похибкою регулювання температури трохи більше  $\pm 2,5$  °С;

- Ексикатор за ГОСТ 25336 заповнений осушувачем;
- Бюкс СН діаметром 32-58 мм та висотою 50 мм за ГОСТ 25336;
- Склянки, колби скляні лабораторні за ГОСТ 25336;
- Колби мірні, циліндри, мензурки за ГОСТ 1770;
- Бюретки ГОСТ 29251-91, піпетки (без поділів з однією відміткою) 2-го класу точності ГОСТ 29227-91;
- Лабораторні ваги, клас точності 2 (ГОСТ 24104)
- Кислота сірчана згідно з ГОСТ 4204;
- Еріхром чорний (індикатор), сух. з масовою часткою 0,1 %, готують за ГОСТ 31340-2013
- ЕДТА розчин 0,1 н за ГОСТ 10652-73;
- Буферний розчин (аміачний) рН =10 за ГОСТ 3773;

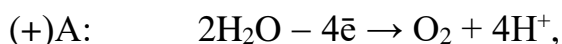
- Дистильована вода за ГОСТ 6709;
- Сіль Цинк сульфат за ГОСТ 4174-77;
- Сіль кадмій сульфат за ГОСТ 4465-75 [40].

## РОЗДІЛ III Результати дослідження

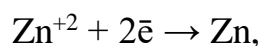
### 3.1. Опис електрохімічних процесів в системі

Розглянемо процес вилучення **йонів цинку** з модельного розчину цинк сульфату, що міститься в анодній камері. У процесі електролізу за участю двохкамерного модуля з катіонообмінною мембраною відбувається два паралельні процеси: анодний і катодний.

В анодному розчині (аноліт) на аноді, відбувається процес окиснення. В аноліті наявні у водному розчині йони  $\text{SO}_4^{-2}$ . Однак, за рахунок значної перенапруги, ці йони не здатні розряджатися. Тому на аноді розряджаються молекули води з утворенням кисню і підкисленням розчину біля аноду за рахунок утворення додаткових йонів Гідрогену:



Катодний процес відбувається у катодній камері. Матеріал катоду – титан. Катодна камера заповнена розчином сульфатної кислоти і під впливом електричного поля йони Гідрогену рухаються в напрямку катода. Там вони розряджаються з виділенням водню. Одночасно з цим йони  $\text{Zn}^{+2}$  з анодного простору перемішуються крізь катіонообмінну мембрану в катодну камеру і також можуть розряджатися на катоді (Рис. 2). Однак процес відновлення йонів цинку на катоді відбувається одночасно з виділенням водню, що обумовлено від'ємним значенням електродного потенціалу цинку ( $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ V}$ ).



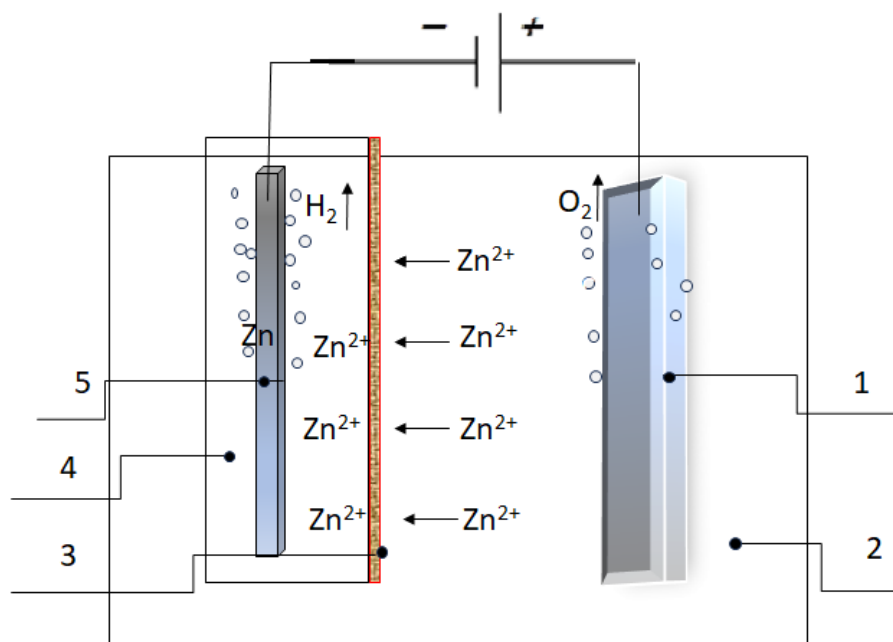


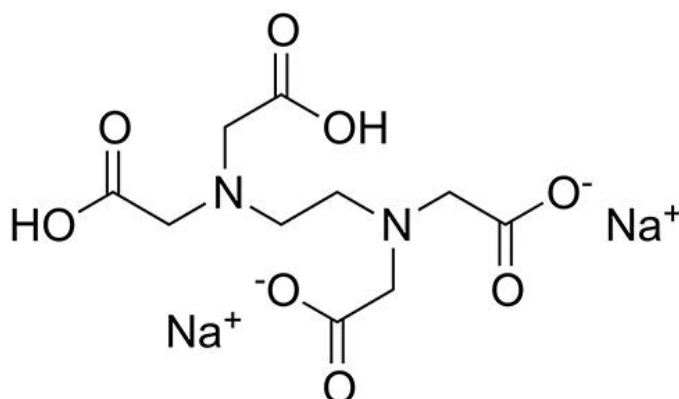
Рисунок 3.1. Схема мембранного електролізера 1 – анод електролізера; 2 – анодна камера (аноліт – розчин  $Zn^{2+}$ ); 3 – катіонообмінна мембрана; 4 – катодна камера (католіт – розчин  $H_2SO_4$  1%)

У зв'язку з цим у катодному розчині (католіті) з'являється певна кількість йонів цинку за рахунок їх міграції з аноліту крізь катіонообмінну мембрану. Частково катіони цинку разом з йонами Гідрогену відновлюються на катоді до металу. При цьому в католіті кількість йонів Гідрогену зменшується, а кількість йонів цинку зростає.

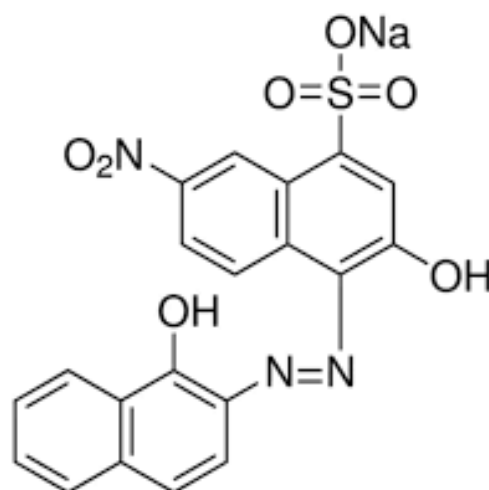
### 3.2. Результати роботи електрохімічного модуля

Для визначення кінетики процесу міграції йонів цинку і кадмію визначали еквівалентні концентрації вказаних йонів в католіті до і після електролізу. Визначення концентрації йонів цинку, що утворилася під час електролізу в католіті ( $C(Zn^{2+})_{католіт}$ , моль-екв/л) проводили **комплексометричним титруванням** аліквоти католіту стандартним розчином ЕДТА в присутності еріхрому чорного при рН 10.

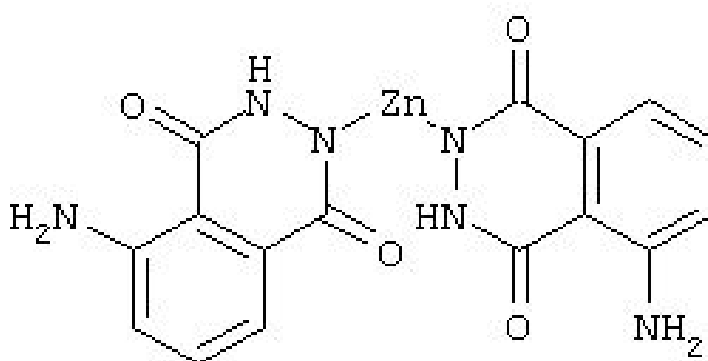
Двонатрієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ ),  
 комплексон III, трилон Б,  $\text{Na}_2[\text{H}_2\text{Y}]$ :



Ерихром чорний Т ( $\text{NaH}_2\text{Ind}$ ) - натрієва сіль (1-оксі-2-нафтилазо)-6-нітро-2-нафтол-4-сульфо кислоти.



Цинк (II) стехіометрично реагує з трилоном Б з утворенням стійкої безбарвної внутрішньокмплексної сполуки.



При сумісній присутності йонів цинку і кадмію в розчині аноліту і їх наступній міграції в католіт, вміст їх в католіті визначали **методом атомно-абсорбційної спектрометрії** з атомізацією в пропан-бутановому полум'ї. Використовували серійний спектрофотометр С-115-М1 (ВАТ «Selmi», Суми, Україна), вимірювання проводили без розведення зразків. Визначення йонів цинку та кадмію проводили під час використання атомізації в полум'ї пропан-повітря як емісії без розведення зразків.

Електронна мікроскопія була використана для визначення основного складу продукту, ізольованого на катоді. Зразки досліджуваних катодних відкладень наносили на двосторонню вуглецеву клейку стрічку. Підготовлені зразки поміщали в електронний мікроскоп "REM-1 06-і" (ВАТ Сельмі, Україна) досліджено в діапазоні електрооптичного збільшення в 1000 разів при прискорювальній напрузі 20 кВ в грудні-електронному режимі-15000 часи. Програмне забезпечення мікроскопа дозволяло регулювати склад зразка зі швидкістю 1 град / хв за допомогою рентгенофазового аналізу на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-1-УМ у випромінюванні кобальтового ка. У «РЭМ-106-и» рентгенівський диференціальний аналіз проводили з використанням значення енергії характерного рентгенівського піку для кожного хімічного елемента, усередненого за масовою часткою елементів у локальному перерізі зразка та поля зору.

Масу металевого цинку ( $\Delta m_{\text{катоду}}$ , г), що виділився на катоді заміряли з точністю до 0,001 після промивання катоду дистильованою водою та висушування. Далі визначали сумарну кількість йонів цинку ( $n(\text{Zn})_{\text{загал}}$ ), що відновлювалися на катоді та перейшли в католіт з анодного блоку. Кількість електрики ( $Q(\text{Zn})$ ), що витратилося на процеси пов'язані із виділенням та міграцією йонів цинку визначала на основі законів електролізу.

$$Q(\text{Zn}) = n(\text{Zn})_{\text{загал}} \cdot F, \text{ де}$$

F- стала Фарадея 96500 Кл

Таблиця 3.1. Характеристика кінетичних показників електрохімічних процесів роботи модуля при вилученні йонів цинку з модельного розчину аноліту

ZnSO<sub>4</sub>. Режими електролізу: час 3600 сек; напруга 10 В, вихідні концентрації розчинів аноліту ZnSO<sub>4</sub> (C<sub>аноліту</sub> (ZnSO<sub>4</sub>) моль-екв/л) 0,25 і 0,5 моль-екв/л. Маса сухого катода заміряли до і після електролізу.

C <sub>аноліту</sub> (ZnSO <sub>4</sub> ) моль-екв/л	C(Zn <sup>2+</sup> ) <sub>католіт</sub> , моль-екв/л	m <sub>катода</sub> почат. , Г	m <sub>катода</sub> кінцев Г	Δ m (Zn) катода, Г	n(Zn) <sub>загал</sub> , МОЛЬ	Q(Zn), Кл
0,25	0,004	8,34	8,38	0,04	0,004223	408
0,25	0,004	8,34	8,4	0,06	0,004071	393
0,25	0,0045	8,35	8,38	0,03	0,003911	377
0,5	0,009	8,39	8,43	0,04	0,007703	743
0,5	0,0085	8,34	8,381	0,041	0,007374	712
0,5	0,0105	8,35	8,4	0,05	0,009089	877

При сумісній присутності в розчині йонів цинку (C<sub>аноліту</sub> (ZnSO<sub>4</sub>)= 0,25 моль-екв/л) і кадмію (C<sub>аноліту</sub> (CdSO<sub>4</sub>) = 0,25 моль-екв/л), данні щодо результатів мембранного електролізу наведені в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2. Характеристика кінетичних показників електрохімічних процесів роботи модуля при вилученні іонів цинку і кадмію з модельного розчину аноліту, що містив ZnSO<sub>4</sub> і CdSO<sub>4</sub>. Режими електролізу: час 3600 сек; напруга 10 В, вихідні концентрації розчинів аноліту ZnSO<sub>4</sub> і CdSO<sub>4</sub> 0,25 моль-екв/л. Маса сухого катода заміряли до і після електролізу

ΣC <sub>аноліту</sub> (ZnSO <sub>4</sub> CdSO <sub>4</sub> ) моль-екв/л	C(Zn <sup>2+</sup> Cd <sup>2+</sup> ) <sub>католіт</sub> , моль-екв/л	m <sub>катода</sub> почат. , Г	m <sub>катода</sub> кінцев Г	Δ m (Zn,Cd) катода, Г	n(Zn, Cd) <sub>загал</sub> , МОЛЬ	Q(Zn, Cd), Кл
0,25+0,25	0,01	8,364	8,583	0,219	0,0100	969,75
0,25+0,25	0,0105	8,34	8,56	0,22	0,0104	998,84
0,25+0,25	0,008	8,35	8,59	0,24	0,0093	902,13

Для розуміння, яка частина електрики витрачалася на вилучення йонів цинку і йонів кадмію, проводили аналіз католіту на вміст вказаних іонів після електролізу методом атомно-абсорбційної спектрометрії з атомізацією в пропан-бутановому полум'ї. Використовували серійний спектрофотометр С-115-М1. Даний аналіз дає можливість отримати значення концентрацій в католіті після електролізу для вказаних іонів окремо для кожного. В таблиці 3.3. наведені данні щодо вмісту вказаних йонів в католіті.

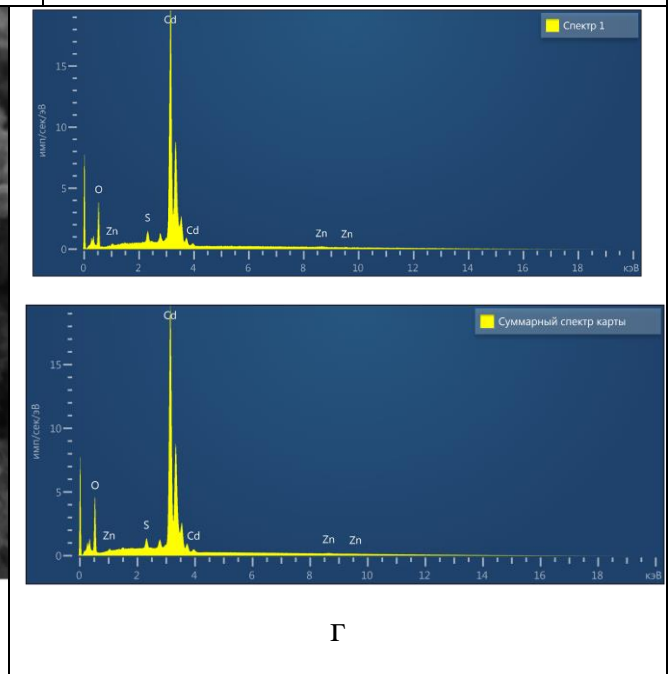
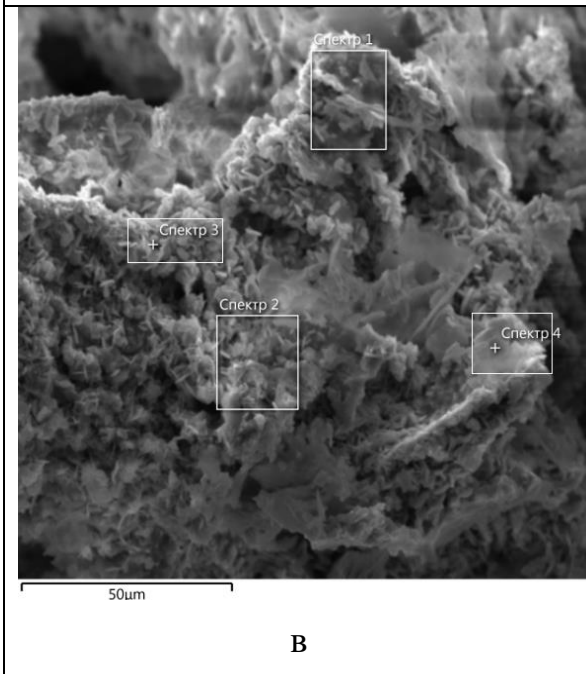
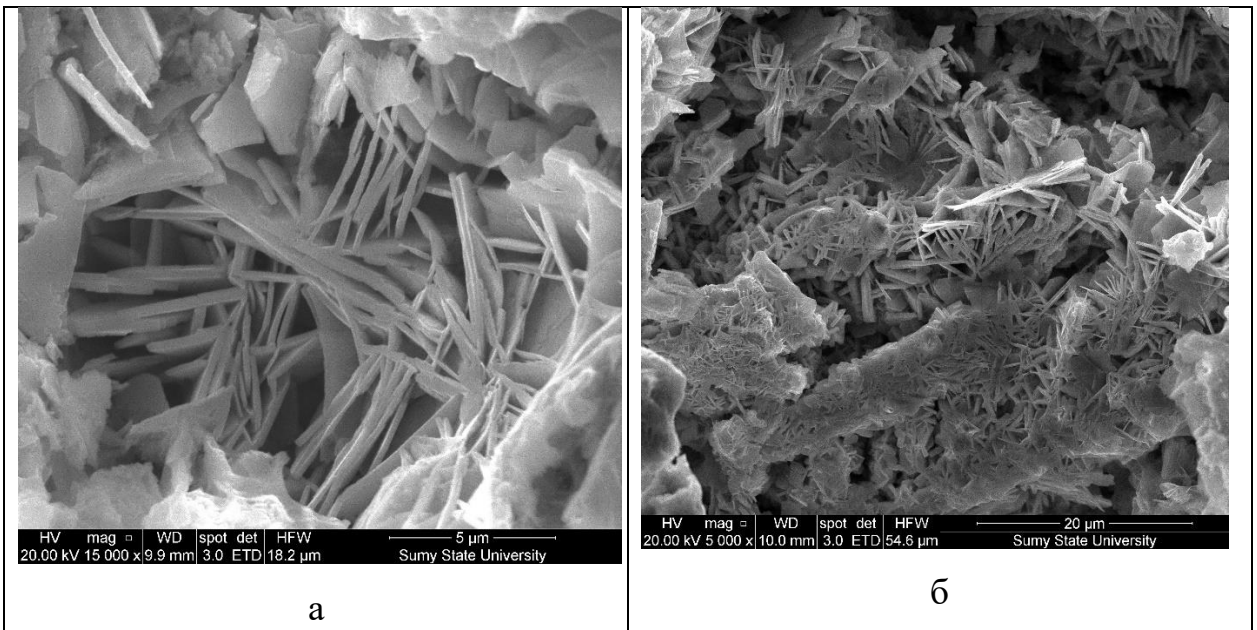
Таблиця 3.3. Результати аналізу вмісту йонів в католіті після електролізу методом атомно-абсорбційної спектрометрії.

Йони	Вміст в католіті г/л	Концентрація в католіті, моль-екв/л	Співвідношення %
Zn <sup>2+</sup>	0,207	0,0063	29
Cd <sup>2+</sup>	0,882	0,0158	71

За результатами представленими в таблиці 3.3. визначили процентне співвідношення кількості іонів, за яким визначимо кількість іонів цинку і кадмію та їх сумарну кількість в католіті. Розрахунки загальної кількості моль-екв іонів металів в розчині католіту надані в таблиці 3.2. ( $n(Zn, Cd)_{загал}$ ).

При сумісній присутності йонів Zn<sup>2+</sup> і Cd<sup>2+</sup> на катоді в катодній камері виділяються метали цинк і кадмій. При цьому кількість кадмію, що відновилася до металу на катоді значно більша ніж цинку (70 % кадмію). Про це свідчать результати растрової електронної мікроскопії та спектрограми з результатами мікроаналізу представлені на Рис. 3





Сумарний спектр карти

Елемент	Тип лінії	Маса , %
O	K	28,16
S	K	0,87
Cd	L	70,52
Zn	K	0,45

Рисунок 3.а, б, в – РЕМ-фотографії зразків осадів на катоді при роботі модуля. г – Спектрограми зразків катодних осадів та результати мікроаналізу.

**3.3. Визначення чисел перенесення йонів та виходу за струмом**

Для визначення, яке значення виходу за струмом і число перенесення данного йона в системі застосовували мідний кулонометр. Зміна маси катода кулонометру ( $\Delta m_k \text{ Cu, г}$ ) свідчить про загальну кількість електрики ( $Q_{\text{заг, Кл}}$ ), що проходить крізь систему. Враховуючи дані табл. 3.1. стосовно значення електрики для перенесення йонів цинку, можна розрахувати числа перенесення йонів цинку  $t_+(\text{Zn}^{2+})$  та вихід за струмом на катоді.

$$t_+(\text{Zn}^{2+}) = Q(\text{Zn}) / Q_{\text{заг}}, \text{ де}$$

$t_+(\text{Zn}^{2+})$  – числа перенесення іону  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $Q(\text{Zn})$  – кількість електрики на загальну міграцію іонів цинку з аноліту;  $Q_{\text{заг}}$  – загальна кількість електрики, що пройшла крізь систему.

$$BC = \frac{\Delta m(\text{Zn}) \cdot M(\text{Cu})}{\Delta m_k \text{ Cu} \cdot M(\text{Zn})} \cdot 100\%, \text{ де}$$

$BC$  – вихід за струмом,  $\Delta m(\text{Zn})$  – маса металевого цинку, що виділилася на катоді,  $\Delta m_k \text{ Cu}$  – маса міді що виділилася на катоді кулонометра,  $M(\text{Cu})M(\text{Zn})$  – молярні маси міді і цинку.

В таблиці 3.4. наведені данні роботи кулонометра для розрахунків чисел перенесення іонів цинку ( $t_+(\text{Zn}^{2+})$ ) і виходу за струмом процесу мембранного електролізу різних по концентраціях вихідних розчинів анолітів  $\text{ZnSO}_4$  ( $C_{\text{аноліту}}(\text{ZnSO}_4)$  моль-екв/л) 0,25 і 0,5 моль-екв/л

Таблиця 3.4. Дані для розрахунку чисел перенесення іонів цинку і виходу за струмом процесу електрохімічного вилучення іонів цинку з модельного розчину

$C_{\text{аноліту}}(\text{ZnSO}_4)$	$Q(\text{Zn}), \text{ Кл}$	$\Delta m_k \text{ Cu, г}$	$Q_{\text{заг, Кл}}$	$t_+(\text{Zn}^{2+})$	$BC, \%$
-------------------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------	-----------------------	----------

Моль-екв/л					
0,25	407,5428	0,688	2089,77	0,195	5,7
0,25	392,8929	0,7	2126,22	0,185	8,3
0,25	377,3839	0,7	2126,22	0,177	4,2
0,5	743,3628	0,644	1956,122	0,380	6,0
0,5	711,5739	0,65	1974,347	0,360	6,1
0,5	877,0935	0,78	2369,216	0,370	6,2

При сумісній присутності в розчині йонів цинку ( $C_{\text{анодити}}(\text{ZnSO}_4) = 0,25$  моль-екв/л) і кадмію ( $C_{\text{анодити}}(\text{CdSO}_4) = 0,25$  моль-екв/л), данні щодо розрахунку чисел перенесення іонів у наведені в таблиці 3.5.

Таблиця 3.5. Дані для розрахунку чисел перенесення іонів цинку процесу електрохімічного вилучення іонів цинку та кадмію з модельного розчину

$C_{\text{анодити}}(\text{ZnSO}_4, \text{CdSO}_4)$ моль-екв/л	$Q(\text{Zn}, \text{Cd}),$ Кл	$\Delta m_{\text{к}} \text{Cu}, \text{г}$	$Q_{\text{заг}}, \text{Кл}$	$t_{+}(\text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+})$
0,25+0,25	969,75	0,579	1758,69	0,55
0,25+0,25	998,84	0,6	1822,47	0,55
0,25+0,25	902,13	0,55	1670,60	0,54

### 3.4. Обговорення результатів досліджень

Як видно з даних таблиці 3.1. і таблиці 3.2. вилучення йонів цинка є повністю можливим із застосуванням двохкамерного електрохімічного модуля з катіонообмінною мембраною. Католіт в початковий етап дослідження представляв собою розчин сульфатної кислоти і не містив іони металів. Іони цинку мігрують в католіт крізь напівпроникну мембрану і залишаються в католіті і частково осідають у вигляді металевого цинку на катоді. Зрозуміло, що здатність іонів металів розряджатися на катоді визначається не тільки величиною їх електродного потенціалу, але і їх концентрацією в розчині. Якщо концентрація  $\text{H}^+$  - йонів незначна, а йонів металу велика, то розряджаються останні. Даний процес досліджений при різних концентраціях вихідних

модельних розчинів. Встановлено, що найбільш ефективно даний процес відбувається при збільшенні вихідних розчинів цинк сульфату. При цьому збільшується числа перенесення йонів цинку  $t_+(Zn^{2+})$  в середньому з 0,17 до 0,37 при збільшенні концентрацій вихідних розчинів в 2 рази. Слід зазначити, що вихідний струм на катоді, пов'язаний з відновленням іонів цинку до металу, не має явної залежності від початкової концентрації розчину. ( $ZnSO_4$  моль-екв / л). Вихідний струм при концентрації 0,25 становить в середньому 6%, а навіть при 0,5 моль-екв / л - в середньому 6%. Не великі і до того ж однакові значення виходу за струмом виділення металевого цинку на катоді обумовлені як від'ємним значенням електродного потенціалу цинку, так і конкурентним процесом газоутворення - виділенням водню. [42,43]

### **Визначення технологічних режимів та терміну роботи модулю для вилучення домішкових металів**

Проведемо розрахунок кількості електрики і часу необхідного для зменшення вмісту йона в модельному розчині об'ємом 1 л з концентрації 0,5 моль-екв/л до нормованих показників – менше 5 г/л, що відповідає 0,15 моль-екв/л.

Визначимо кількість електрики виходячи із законів електролізу

$$Q(Me) = n(Me)_{загал} \cdot F, \text{ де}$$

F- стала Фарадея 96500Кл

$$Q(Zn) = Q(Zn, Cd) = (0,5 - 0,15) \cdot 96500 = 33775 \text{ Кл}$$

Враховуючи, значення чисел перенесення йону в розчині в середньому для вихідної концентрації Zn 0,5 мол-екв/л становить 0,37, тоді кількість електрики загальна, що необхідна для даного процесу визначимо з рівняння:

$$t_+(Zn^{2+}) = Q(Zn) / Q_{заг}, \text{ де}$$

$t_+(Zn^{2+})$  – числа перенесення іону  $Zn^{2+}$ ,  $Q(Zn)$  – кількість електрики на загальну міграцію іонів з аноліту;  $Q_{заг}$  – загальна кількість електрики, що пройшла крізь систему.

$$Q_{заг} = Q(Zn) / t_+(Zn^{2+}) = 33775 / 0,37 = 91284 \text{ Кл}$$

$$Q_{заг} = Q(\text{Zn}^{2+} \text{ Cd}^{2+}) / t_+(\text{Zn}^{2+} \text{ Cd}^{2+}) = 33775 / 0,55 = 61\,409 \text{ Кл}$$

Час який необхідно витратити для отримання такої кількості електрики розраховується залежно від встановленої сили струму. На виробничих гальванічних ділянках найчастіше подається струм силою 10-15 А. Час роботи модулю по видаленню такої кількості Zn при силі струму 10 А буде становити:

$$t = 91284 / 10 = 9128,4 \text{ сек} = 2,5 \text{ год.}$$

Час роботи модулю по видаленню такої кількості суміші йонів цинку і кадмію при силі струму 10 А буде становити

$$t = 61409 / 10 = 6140,9 \text{ сек} = 1,7 \text{ год}$$

Таким чином можна прогнозувати режими і термін роботи модулю для вилучення необхідної кількості домішкових металів. [44]

## Висновки

В роботі вивчені процеси, що здатні підвищити рівень екологічної безпеки і досягнути економіки замкнутого циклу Європейського Зеленого курсу (The European Green Deal) в одному з найбільш екологічно небезпечному і ресурсовитратному гальванічному виробництві. Доведено, що можна досягти безвідходного і замкнутого циклу за рахунок впровадження електрохімічного модуля з катіонообмінною мембраною. Використання модуля дозволяє поповнювати склад гальванічної ванни за рахунок видалення іонів металів, що забруднюють її. Вивчення окремих показників і особливостей цього процесу показало наступне:

1. На катоді при роботі електрохімічного модуля відновлюються йони металів одночасно із йонами водню. Це доведено результатами комплекметричного титрування, атомно-абсорбційної спектрометрії, електронікроскопічних аналізів зразків катодних відкладень та розчинів.
2. Електрику переносять катіони і аніони, при чому визначені числа перенесення. Число перенесення катіонів цинку крізь катіонообмінну мембрану становить 0,35-0,37 а при сумісній присутності з іонами кадмію 0,55-0,56.
3. Аналіз числа перенесення йонів крізь катіонообмінну мембрану дозволяє прогнозувати реальний технологічний процес, а саме - час роботи модулю, характеристики струму та ін. Так для вилучення іонів цинку до нормованих значень необхідно  $91284 \text{ Кл}$ , а для еквімолярної суміші йонів цинку і кадмію  $61409 \text{ Кл}$  електрики.
4. Це дозволить створювати безвідходний замкнутий цикл виробництва, звільняти технологічні розчини від домішок металів і повертати їх у виробництво.

## Література

1. European industrial strategy: веб-сайт.  
[URL:https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/europe-fit-digital-age/european-industrial-strategy\\_en](https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/europe-fit-digital-age/european-industrial-strategy_en)
2. Serdiuk, V. O., Sklavbinskyi, V. I., Bolshanina, S. B., Ivchenko, V. D., Qasim, M. N., Zaytseva, K. O. (2018). Membrane processes during the regeneration of galvanic solution. Journal of Engineering Sciences, Vol. 5(2), pp. F1-F6, DOI: 10.21272/jes.2018.5(2).f1.
3. ЗАКОН УКРАЇНИ Про приєднання України до Базельської конвенції про контроль за транскордонними перевезеннями небезпечних відходів та їх видаленням (Відомості Верховної Ради України (ВВР), 1999, N 34, ст.284 ).
4. Технічні керівні принципи щодо екологічно обґрунтованої рециркуляції/утилізації металів та їх сполук (R4) Затверджено рішенням VII/14 на сьомій Конференції Сторін Базельської конвенції (Женева, жовтень 2004) URL:  
[https://treaties.un.org/Pages/ViewDetails.aspx?src=TREATY&mtdsg\\_no=XXVII-3&chapter=27&clang=en](https://treaties.un.org/Pages/ViewDetails.aspx?src=TREATY&mtdsg_no=XXVII-3&chapter=27&clang=en)
5. Сердюк В.О. Мембранні електрохімічні пристрої в процесах регенерації гальванічних розчинів: дис.. ... доктора філософії за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія (16 - Хімічна біоінженерія) – Сумський державний університет, Суми, 2021. 199 с.
6. Про затвердження Гігієнічних нормативів якості води водних об'єктів для задоволення питних, господарсько-побутових та інших потреб населення. НАКАЗ МОЗ від 02.05.2022 № 721(Із змінами, внесеними згідно з Наказом МОЗ № 77 від 13.01.2023 )  
<https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0524-22>
7. Vasyl Serdiuk, Vsevolod Sklavbinskyi, Svetlana Bolshanina, Alexey Ableyev, Tetiana Dychenko. Prevention of Hydrosphere Contamination

with Electroplating Solutions through Electromembrane Processes of Regeneration // *Journal of Ecological Engineering*, 2020; 21(4):61–69.  
<https://doi.org/10.12911/22998993/119801>

8. Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник. В 2 томах : Под ред. Шлугера М.А., Тока Л.Д. Москва : Машиностроение, 1985. Т. 2. 248 с.
9. Гальванотехника: Справ. изд. : Ажогин Ф. Ф., Беленький М. А., Галль И. Е. и др. Москва : Metallurgia, 1987. 736 с.
10. Paidar M., Fateev V., Bouzek K. Membrane electrolysis - history, current status and perspective. *Electrochimica Acta*. 2016. Vol. 209, P. 737–756.
11. Vincent I., Bessarabov D. Low cost hydrogen production by anion exchange membrane electrolysis: A review *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 01.2018. Vol. 81, Part 2, P. 1690-1704 URL:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1364032117309127?via%3Dihub>
12. Sata T. Ion exchange membranes and separation processes with chemical reactions. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1991. Vol. 21, No 4, P. 283–294.
13. 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.
14. 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.
15. 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.



16. Benvenuti T., Krapf R., Rodrigues M., Bernardes A., Zoppas-Ferreira J. Recovery of nickel and water from nickel electroplating wastewater by electrodialysis. *Separation and Purification Technology*. 2014. Vol. 129, P. 106–112.
17. 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.
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. 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.
20. 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.
21. 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.
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. Serdiuk, V.; Pavlenko, I.; Bolshanina, S.; Sklabinskyi, V.; Włodarczak, S.; Krupińska, A.; Matuszak, M.; Bielecki, Z.; Ochowiak, M. Kinetic Features of Cd and Zn Cathodic Formations in the Membrane Electrolysis Process. *Fluids* 2023, 8, 74. <https://doi.org/10.3390/fluids8020074>
24. Vasyl Serdiuk, Vsevolod Sklabinskyi, Svetlana Bolshanina, Alexey Ableyev, Tetiana Dychenko. Prevention of Hydrosphere Contamination

with Electroplating Solutions through Electromembrane Processes of Regeneration // *Journal of Ecological Engineering*, 2020; 21(4):61–69.  
<https://doi.org/10.12911/22998993/119801>

25. Vasyl Serdiuk, Vsevolod Sklabinskyi, Svetlana Bolshanina, Alexey Ableyev, Tetiana Dychenko. Effect of Hydrodynamic Parameters on Membrane Enhancement. // *Advances in Design, Semulation and Manufacturing: Proceedings of the 3rd International Conference on Design, Semulation and Manufacturing: The innovation Exchange, DSME-2020, June 9-10, 2020. – Kharkiv, Ukraine: Springer, 2020. – Volum 2: Mechanical and Chemical Engineering. – P. 228-238.*
26. 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.
27. 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.
28. 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.
29. 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.
30. Fischer R., Seidel H., P. Morgenstern P., Förster H.-J., Thiele W., Krebs P. Treatment of process water heavy metals with a two-stage electrolysis procedure in a membrane electrolysis cell. *Engineering in Life Sciences*. 14 April 2005

- <https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/elsc.200420067>
31. Fischer R., Seidel H., Rahner D., P. Morgenstern P., Löser C. Elimination of heavy metals from leachates by membrane electrolysis. *Analytical science journals* .07 October 2004  
<https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/elsc.200420049>
32. 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.
33. 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.
34. Коваленко С.І. Васюк С.О., Портна О.О. Комплексиметрія у фармацевтичному аналізі. Навч. посібник. Запоріжжя : ЗДМУ, 2014. с. 194 с..
35. Лебедев С. Ю. Фізична хімія [Електронний ресурс] Суми : СумДУ, 2014.  
<https://lib.sumdu.edu.ua/library/DocumentDescription?docid=SuSDU.BibRecord.459643>
36. 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.
37. Адсорбционная спектроскопия. Классификация методов по типу излучения.. - 23 01 2022 г.. - 16 01 2023 г.. - <https://chaplin-lounge.ru/adsorbtsionnaya-spektroskopiya-klassifikatsiya-metodov-po-tipu-izlucheniya/>

38. Методи вимірювання параметрів навколишнього середовища : конспект лекцій / укладачі: І. С. Козій., Л. Д. Пляцук .Суми : Сумський державний університет, 2023. –168 с.
39. Атомно-абсорбційний спектрофотометр С-115М1  
<https://labresurs.com.ua/ua/p1298448749-atomno-absorbtsijnij-spektrofotometr.html>
40. ДСТУ ГОСТ 27025:2009 Реактиви. Загальні вказівки з проведення випробувань [https://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page?id\\_doc=52716](https://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page?id_doc=52716)
41. Большаніна С., Радченко А., Шоколенко О., Масюк А. Електрохімічний пристрій для вилучення іонів важких металів.*XIX International scientific and practical conference «Modern Trends are the Driving Force of Scientific Progress»* (April 17-19, 2024) Lisbon, Portugal. International Scientific Unity, 2024. P.41.
42. Serdiuk V., Sklabinskyi V., Bolshanina S., Ochowiak M., Radchenko A., Babenko O., Kharchenko Y. (2022). Regeneration of chromate galvanic solutions in membrane electrochemical devices. *Journal of Engineering Sciences*, Vol. 9(2), pp. F37-F42, doi: 10.21272/jes.2022.9(2).f3 DOI: 10.21272/jes.2022.9(2).f3
43. Большаніна С.Б., Радченко А.Е. Визначення чисел перенесення іонів при мембранному електролізі. *Сучасні технології у промисловому виробництві: матеріали X Всеукраїнської науково-технічної конференції* (м. Суми, 18–21 квітня 2023 р.) / редкол.: О. Г. Гусак, І. В. Павленко. Суми: Сумський державний університет, 2023. С. 217-218
44. Радченко А.Е., Большаніна С.Б., Дудіна Г. В. Електрохімічні процеси в реалізації європейського «зеленого курсу». Принцип замкнутого ресурсообігу. *Сучасні технології у промисловому виробництві: матеріали X Всеукраїнської науково-технічної конференції* (м. Суми, 22–25 квітня 2024 р.) / редкол.: О. Г. Гусак, І. В. Павленко. Суми: Сумський державний університет, 2024.