

## Очистка и переработка отходов

УДК 621.357.7

### Электролитическое извлечение металлов из системы промывных ванн гальванических линий

**Трубникова Л.В.**

*Национальный технический университет «ХПИ», Харьков*

Предложено новое направление в технологии электролитического извлечения металлов из ванн улавливания системы промывных ванн гальванических линий. Металл, извлекаемый из раствора ванны улавливания, утилизируют на месте в виде покрытия рабочих деталей. Состав раствора ванны улавливания стабилизируют и модифицируют введением дополнительных компонентов. Приведены примеры использования модифицированных ванн улавливания для никелирования деталей из алюминиевых сплавов и нанесения многослойных покрытий на стальные детали. Показано, что экономия воды на промывку сочетается со снижением расхода анодов рабочей ванны, отсутствием затрат на изготовление катодов ванны улавливания и на переработку либо сбыт извлеченного металла.

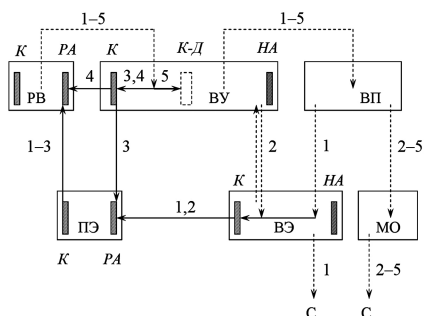
**Ключевые слова:** ванна улавливания, модифицированный раствор, электролиз, извлечение металлов.

Запропоновано новий напрямок у технології електролітичного вилучення металів із ванн уловлювання системи промивних ванн гальванічних ліній. Метал, що вилучений із розчину ванни уловлювання, утилізують на місці у вигляді покриття робочих деталей. Склад розчину ванни уловлювання стабілізують та модифікують введенням додаткових компонентів. Наведено приклади використання модифікованих ванн уловлювання для нікелювання деталей з алюмінієвих сплавів та нанесення багат шарових покриттів на сталеві деталі. Показано, що економія води на промивання поєднується зі зниженням витрати анодів робочої ванни, відсутністю витрат на виготовлення катодів ванни вловлювання та на переробку або збут вилученого металу.

**Ключові слова:** ванна уловлювання, модифікований розчин, електроліз, вилучення металів.

Промывные воды гальванических линий содержат ионы металлов, не только экологически опасные, но и достаточно дорогие. К сожалению, у предприятий нет экономических стимулов предотвращать экологический ущерб. Поэтому актуальны исследования, направленные

на разработку способов извлечения металлов, которые обеспечивают реальную окупаемость затрат предприятий, чем стимулируют реализацию на производстве разработанных способов извлечения металлов из промывных вод.



Электролиз растворов: 1 — стока; 2-5 — ванны улавливания; 4 — комплексного; 5 — модифицированного; 1, 2 — в выносном электролизере; 3-5 — непосредственно в ванне улавливания. Сплошные линии — движение металла, штриховые — электролита, вынесенного деталями. РВ — рабочая ванна; ВУ — ванна улавливания; ВП — комплекс ванн промывок; МО — модуль очистки; ВЭ — выносной электролизер; ПЭ — электролизер для переработки катодного осадка; С — сток системы промывных ванн; К — катод; К-Д — детали в качестве катода; РА — растворимый анод; НА — нерастворимый анод.

Действующие на крупных предприятиях реагентные станции очистки суммарных стоков предотвращают, но с образованием вторичных отходов, загрязнение ионами металлов водного бассейна страны. Возвратить металл в производство возможно только в условиях локальной обработки промывных вод. Однако и в этом случае характер вторичных отходов может существенно затормозить окупаемость затрат по очистке стоков.

Существует много методов, позволяющих при локальной обработке промывных вод вернуть в том или ином виде металл в производство [1, 2]: методы концентрирования, например, ионный обмен, электродиализ, обратный осмос, испарение — в виде концентрата электролита либо соли металла, реагентные методы в локальном варианте — в виде осадков соединений металлов, которые можно использовать в этой же линии или в другом производстве. При этом в рассчитываемом экономическом эффекте большую долю занимает составляющая, оценивающая предотвращение ущерба, наносимого окружающей среде. Общество в целом заинтересовано в этом предотвращении ущерба, но конкретное предприятие реальный экономический эффект получает далеко не всегда.

Особое место занимает электролитическое извлечение металлов (Cu, Ni, Zn, Cd, Sn, Au, Ag, Bi, Sb, Pb) из системы промывных ванн с использованием нерастворимых анодов, поскольку позволяет получать металл в виде, нуждающемся лишь в минимальной обработке для его утилизации, без постоянного загрязнения стока химикатами. Металлы извлекают из стока системы промывных ванн и из раствора ванны улавливания. Рассмотрим этапы формирования нового подхода к использованию электролиза

при извлечении металлов из системы промывных ванн гальванических линий (5 вариантов обработки промывных вод представлены на рисунке).

### Вариант 1. Электролитическое извлечение металлов из стока системы промывных ванн.

Электролиз стока гальванической линии используется в локальных схемах без дополнительных ступеней обработки. Однако основные характеристики стока: низкая концентрация ионов металлов ( $0,01 \text{ г/дм}^3$  для финишной промывки или  $0,1 \text{ г/дм}^3$  для стока противоточной промывки) и низкое общее содержание — не способствуют эффективности электролиза, а значит, и окупаемости затрат предприятия на очистку. Электролиз в настолько разбавленных растворах эффективен только в области плотности тока, близкой или равной предельной. Для эффективного извлечения металла при уменьшении концентрации ионов металлов в обрабатываемом растворе должна быть пропорционально снижена и рабочая плотность тока. Поэтому необходимо не только увеличение площади поверхности катода для повышения силы тока на электролизере с целью увеличения производительности установок, но и обеспечение соответствия плотности тока постоянно меняющейся концентрации ионов металла в стоке. Кроме того, для снижения сопротивления на электролизере необходимо уменьшать расстояние между электродами, что повышает требования к конструкции электродов. Условие увеличения производительности за счет увеличения удельной площади поверхности электрода удовлетворяют объемноразвитые электроды с прокачкой электролита и электродные блоки, представляющие собой скрученные в спираль или собранные в пакеты листы из электродных материалов, разделенные диафрагмами, удовлетворяющие и условию близкого расположения электродов.

Катодный осадок, выделяющийся в области плотности тока, близкой или равной предельной, как правило, из-за интенсивного подщелачивания приэлектродного слоя представляет собой смесь металла с гидроксо соединениями. Такой катодный осадок можно, затратив дополнительную электроэнергию, растворить анодно в дополнительном электролите с получением концентрированной соли металла или чистого металла на катоде.

Целесообразность использования электролитического извлечения металлов на стоке в системе промывных ванн является спорным вопросом, поскольку с этой задачей неплохо справляются и другие физико-химические мето-

ды. Наиболее используемы в промышленности с этой целью ионообменные установки. Электролиз эффективнее в растворе ванны улавливания электролита, то есть в условиях более высокой по сравнению со стоком концентрации ионов металлов и лучшей электропроводности раствора [3].

**Варианты 2–5. Электролитическое извлечение металлов из растворов ванн улавливания.** Для восполнения потери рабочего электролита из-за его выноса с деталями обычно используют ванну улавливания (назовем ее классической). Поэтому желательно, чтобы концентрация компонентов электролита в ней была максимально возможной. Однако, с ростом концентрации ионов металла в ванне улавливания увеличивается вынос из нее электролита в ванны промывки. Необходимость в такой ванне улавливания в системе промывных ванн определяется с учетом потерь компонентов электролита с выносом и разности анодного и катодного выхода по току в рабочей ванне. В случае использования в рабочей ванне нерастворимых анодов (в процессах хромирования, щелочного цинкования с анодами из нержавеющей стали) нужна ванна улавливания электролита.

Классическая ванна улавливания может быть не нужна при использовании в рабочей ванне анода, который растворяется с выходом по току настолько больше катодного, что в электролите со временем увеличивается содержание ионов металлов, ухудшая технологические характеристики электролита. Для этих процессов особенно эффективно электролитическое извлечение металлов из раствора ванны улавливания. Если баланс по ионам металла в рабочей ванне таков, что классическая ванна улавливания нужна и при этом стоимость солей выше стоимости анодного металла, то электролитическое извлечение металлов целесообразно проводить во второй ванне улавливания для снижения содержания ионов металлов в последующих ваннах промывки и стоке. Это позволит иметь более концентрированную классическую ванну улавливания без опасения, что увеличивается вынос металла.

Использование электролитического извлечения металла из раствора ванны улавливания (вне зависимости от того, это 1-я или 2-я ванна улавливания) позволяет дополнительно (в том числе и в сравнении со схемой промывки, включающей классическую ванну улавливания) снизить расход воды на промывные операции, поскольку в 5–15 раз уменьшается вынос ионов металлов в промывные ванны. Расход воды на промывку фактически может определяться уже

не концентрацией ионов металлов, а общим содержанием ванн промывки.

Электролиз в растворе ванны улавливания имеет такие преимущества перед электролизом стока: снижение расхода воды на промывные операции за счет снижения выноса ионов металлов из этой ванны улавливания по сравнению с рабочей и с классической ваннами улавливания; возможность повышения производительности рабочей ванны благодаря безопасности использования концентрированных по ионам металлов рабочих электролитов, поскольку вынос ионов металлов в промывные воды будет определяться лишь концентрацией ионов металлов в ванне улавливания; возможность повышения концентрации ионов металлов в классической ванне улавливания для более эффективного корректирования ею рабочей ванны, по той же причине определяющего выноса ионов из ванны улавливания-электролизера; снижение удельных затрат электроэнергии на извлечение металлов благодаря более высокому содержанию компонентов электролита в ванне улавливания по сравнению со стоком линии; более высокая производительность электролиза за счет более высокой концентрации металлов и электропроводности.

Единственным недостатком процессов электролитического извлечения металлов из раствора ванны улавливания по сравнению с извлечением из стока промывных ванн является необходимость доочистки стока из-за концентрации ионов металла в стоке, превышающей ПДК. Оптимальными, по-видимому, являются комбинированные схемы очистки промывных вод гальванических линий, которые включают стадию электролитического извлечения из ванны улавливания 90–98 % выносимого из рабочей ванны количества ионов металлов и доочистку стока, уже меньшего объема и содержащего на порядок меньше ионов металлов, другими методами [4–8]. При этом большего внимания заслуживают схемы, позволяющие утилизировать вторичные отходы, образовавшиеся на стадии доочистки, в этой же ванне улавливания.

**Вариант 2. Периодическая электролитическая обработка раствора ванны улавливания в выносном электролизере.** Электролитическое извлечение металла из раствора ванны улавливания может быть осуществлено непосредственно в ванне улавливания (если есть возможность поместить в нее электроды или увеличить ее объем) или в выносном электролизере (для этого необходима прокачка раствора ванны улавливания). Электролиз может быть периодическим и постоянным. В са-

мом простом варианте электролиз в ванне улавливания проводят в выносном электролизере периодически после накопления в ванне улавливания технологически удобной концентрации, снижая ее до содержания ионов металлов в стоке системы промывки. Затраты на очистку промывных вод не окупаются, поскольку при периодическом изменении их загрязненности практически невозможно снизить расход воды на промывку, электролиз производится с уменьшением в цикле обработки выхода металла по току, катодный осадок требует последующей переработки.

**Варианты 3–5. Электролиз в ванне улавливания с постоянной концентрацией ионов металлов.** Целесообразно проводить электролиз непосредственно в ванне улавливания. Возможность электролиза в таком варианте определяется производительностью гальванической линии, ее загруженностью, запасом габаритных размеров ванны, возможностью подключения к ней источника питания постоянным током, циклограммой автоматической линии. В период накопления компонентов электролита в ванне улавливания в нее вводят дополнительно фоновые соли для повышения электропроводности. Электролиз проводят, поддерживая концентрацию ионов металлов на постоянном уровне [3]. Это позволяет более эффективно использовать электроэнергию и получать более качественные катодные осадки металлов, чем при периодическом электролизе.

**Вариант 3. Электролиз в ваннах улавливания электролитов на основе простых солей металлов.** Практика осаждения металлов из ванн улавливания электролитов на основе простых солей металлов при естественно накапливаемом составе раствора показывает, что технически невозможно поддерживать условия получения качественного катодного осадка. Помимо изменения концентрации компонентов, растворы ванн улавливания обладают слабой рассеивающей способностью, крайне низкой буферной емкостью, следствием чего является подщелачивание приэлектродного слоя и включение в катодный осадок гидроксосоединений. Выход по току при разбавлении электролита до содержания ионов металлов 1–3 г/дм<sup>3</sup> снижается на порядок, что ставит под сомнение целесообразность электролиза при таких удельных затратах электроэнергии.

**Вариант 4. Электролитическое извлечение металлов из раствора ванны улавливания электролитов на основе комплексных солей металлов.** Из ванны улавливания комплексных электролитов можно получить более качественные катодные осадки. Это обеспечивается не только высокой поляри-

зацией катодного процесса, но и хорошей буферной способностью таких растворов. Однако, поскольку выход по току металлов в рабочих комплексных электролитах, как правило, не очень высокий, в разбавленном варианте он снижается еще в большей степени.

Чистые, компактные осадки металлов, полученные на катодах ванны улавливания, могут без переработки служить анодным материалом в рабочей гальванической ванне. Такие осадки могут быть получены и на инертной подложке, например, на объемноразвитом углеграфитовом материале, титане, а также на дополнительных анодах рабочей ванны. Форма электрода, образовавшаяся за счет концентрирования силовых линий на соответствующих участках катода при извлечении металла, будет компенсировать более интенсивное его растворение с этих участков, что продлевает в сравнении с литыми анодами, имеющими форму параллелепипеда, срок эксплуатации полученного электрода в качестве анода.

Таким образом, металл, извлекаемый из ванны улавливания комплексного электролита, может быть достаточно эффективно утилизирован в виде анодного материала для рабочей ванны. Для электролиза необходимы, помимо нерастворимых анодов, либо катоды из инертного материала, либо в качестве катодов дополнительные растворимые аноды рабочей ванны. В последнем случае, чтобы на катоде ванны улавливания доращивать по толщине аноды рабочей ванны, их поверхность должна быть пригодна для катодного осаждения хорошо сцепленного покрытия. Это создает трудности, поскольку аноды рабочей ванны в процессе эксплуатации далеко не всегда имеют поверхность, не загрязненную продуктами электролиза.

**Вариант 5. Новое направление — электролитическое извлечение металлов из раствора ванны улавливания в виде покрытия на рабочих деталях.** Это самый короткий путь утилизации металла, извлеченного из системы промывных ванн гальванической линии [9–11]. Методы обработки промывных вод в локальных схемах с утилизацией металла либо в виде концентрата электролита или соли металла, либо в виде анодного материала не обеспечивают получение конечного продукта, так как и из электролита, и из анода надо, затратив электроэнергию, получить покрытие [12]. Даже утилизация извлеченного металла в виде готового продукта, но не используемого на предприятии, все-таки связана с затратами предприятия на его сбыт.

Новое направление в электролитическом извлечении металлов из ванны улавливания за-

ключается в том, что извлекаемый из системы промывных ванн гальванических линий металл утилизируется на месте непосредственно в виде покрытия на рабочих деталях. В таком варианте электролиза затраты на извлечение металла из ванны улавливания уже не будут просто затратами на очистку сточных вод, а заменят часть затрат на осаждение рабочего покрытия. Для того, чтобы реализовать такое совмещение операций извлечения металла и получения покрытия, состав раствора ванны улавливания, которая в этом случае одновременно является и дополнительной гальванической ванной, стабилизируют и модифицируют введением дополнительных компонентов с целью создания условий для выделения металлов с более высоким выходом по току и в виде покрытия заданного качества на обрабатываемых деталях, то есть в виде уже готовой продукции.

Стабилизация состава раствора ванны улавливания, которая эксплуатируется в условиях периодического вноса деталями рабочего электролита и выноса ими раствора ванны улавливания, осуществляется за счет использования заданного расхода промывной воды в системе промывных ванн. Поддержание постоянства концентрации ионов металлов количеством протекшего электричества является одним из факторов постоянства параметров системы промывки. Осаждение металла на поверхности рабочих деталей в отличие от варианта извлечения металла на специально предназначенных для этого катодах снижает ошибку в расчете материального баланса, поскольку металл выделяется на том же количестве деталей с той же площадью поверхности, которая и выносит ионы металла из электролита.

Дополнительным компонентом является, как правило, лиганд, образующий комплексы с ионом металла, которые могут устойчиво существовать в отсутствие значительного избытка лиганда, позволяют с меньшей точностью поддерживать концентрацию ионов металлов и обеспечивают осаждение качественных покрытий с высоким выходом по току. При этом разбавленные комплексные электролиты функционируют в необычных условиях: электролиз в них осуществляется с использованием нерастворимого анода; в их составе ионы металла находятся в малой концентрации; они работают в условиях постоянного вноса компонентов рабочего электролита и выноса компонентов ванны улавливания.

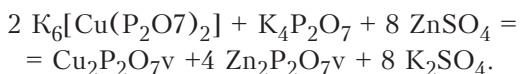
Из комплексных электролитов, содержащих небольшую концентрацию ионов металлов, с высокой поляризацией осаждаются качествен-

ные покрытия. Некоторые технологии предусматривают операции предварительного меднения, цинкования, никелирования электроотрицательной основы из специально приготовленных электролитов. Поэтому введение лигандов с целью получения качественных покрытий технически оправдано. И именно поэтому оно оправдано (речь не идет о введении лиганда — цианид-ионов) и в случае процесса извлечения металлов, совмещенного с получением покрытия.

Введение дополнительных компонентов по сравнению с электролизом растворов с естественно накапливающимися компонентами рабочего электролита загрязняют очищаемую воду. Однако они вводятся только при запуске для превращения раствора ванны улавливания в разбавленный электролит для осаждения покрытий. В отличие от реагентных способов с постоянным расходом химикатов эти компоненты расходуются только за счет выноса деталими уже разбавленного электролита не только по ионам металлов (не более 0,05 моль/дм<sup>3</sup>), но и соответствующим образом по содержанию лигандов, а значит, загрязняющего сток на порядок меньше, чем общеизвестные комплексные электролиты.

Принято считать, что наличие лигандов затрудняет очистку суммарного стока гальванического цеха, поскольку они связывают ионы металлов в прочные нерастворимые комплексы. Однако, при уменьшении числа координируемых групп во многих комплексах, то есть при увеличении в стоке соотношения металл — лиганд в пользу ионов металла, образуются малорастворимые соединения. Кроме того, при разбавлении и изменении значения pH растворов с реакциями образования комплексов конкурируют реакции гидролиза. Так, аммиачные комплексы меди, цинка, никеля не выпадают в осадок при разбавлении только при наличии значительного избытка аммиака. Поэтому уже в локальном стоке комплексы частично разрушаются при разбавлении, а в составе суммарного стока они и вовсе выпадают в осадок из-за изменения соотношения в пользу ионов металлов.

Растворимые пиррофосфатные комплексы металлов также практически не остаются в жидкой фазе при смешении стоков, поскольку в избытке ионов металлов из других линий образуются малорастворимые соединения с меньшим координационным числом. Например, при смешении стока, содержащего растворенные пиррофосфатные комплексы меди и избыток пиррофосфата калия, со стоком сернокислого электролита цинкования образуется осадок нерастворимых пиррофосфатов и меди, и цинка:



То есть сток, содержащий ионы пиррофосфата, может служить реагентом для связывания в нерастворимые соединения и ионов пиррофосфата, и ионов многих металлов, образующих соответствующие соединения.

Главное возражение гальваников против использования извлеченного металла в виде покрытия на деталях — необходимость дополнительных забот о ванне улавливания на уровне рабочей ванны. Придется не просто следить за промывкой деталей, а еще за одной гальванической ванной и обеспечить контроль за этой ванной. Предлагаемое направление не обеспечивает процесс производства металла совершенно бесplatно. Металл, ушедший во вторичные отходы, восполнять придется более сложным путем — путем добычи руды и многоступенчатого получения из нее металла.

Помимо психологических и организационных проблем, существуют и технические, присутствующие всем вариантам электролиза: выбор анода, химически стойкого в процессе эксплуатации в качестве нерастворимого в данной среде; последствия работы нерастворимого анода (подкисление прианодного пространства и подщелачивание прикатодного, окисление компонентов ванны улавливания); а также особенно важные для варианта 5: необходимость стабилизации концентраций компонентов раствора ванны улавливания; увеличение по сравнению с рабочей ванной удельных затрат электроэнергии на осаждение покрытия из ванны улавливания из-за большего перенапряжения электродных процессов.

Самой серьезной проблемой в решении вопроса электрохимической обработки сточных вод является нерастворимый анод. Для извлечения металлов из ванн улавливания наиболее распространенных кислых электролитов требуются стойкие в кислой среде аноды. Используются платинированные электроды, покрытые смесью оксидов благородных и неблагородных металлов. Введение в раствор ванны улавливания дополнительных веществ позволяет использовать менее дефицитные аноды, не содержащие благородных металлов. Кроме того, возможно понижение напряжения на электролизере за счет частичной замены реакции выделения кислорода на анодную реакцию, протекающую с меньшим перенапряжением. Так, повышение рН среды позволяет найти диапазон плотностей тока, в котором некоторые марки нержавеющей стали анодно не растворяются. Вариантом замены дорогих электродов является

в случае модифицированных электролитов использование одноименных металлов в полупассивном состоянии.

Один из первых вариантов извлечения металлов в виде покрытия был предложен для случая извлечения цинка из ванны улавливания хлораммиакатного электролита цинкования [13]. Оптимизация состава раствора ванны улавливания позволила получить в ней качественное покрытие на рабочих деталях. Это обеспечивает, в зависимости от программы и заданной толщины покрытия, экономию 10–20 % цинковых анодов. В отличие от варианта использования электролиза с выделением металла на специально загружаемых в ванну улавливания катодах, катодная защита деталей исключает подрастворение цинковых покрытий во время их промывания в ванне улавливания, находящейся под напряжением.

Хлораммиакатный электролит цинкования достаточно агрессивен по отношению к оборудованию линии за счет высокой концентрации хлор-иона. Поэтому в ванны улавливания линий цинкования из других электролитов (щелочного, сернокислого) целесообразно добавлять не хлорид, а сульфат аммония, поскольку в отличие от электролита цинкования, в котором хлор-ион необходим для растворения анодов, при извлечении металлов используют нерастворимые аноды, не нуждающиеся в хлор-ионе.

Несмотря на то, что ионы аммония присутствуют в ванне улавливания в гораздо меньшем количестве (в 10–30 раз), чем в аммиакатных электролитах, разработанные технологии предусматривают одновременно с ионами металлов очистку стока от ионов аммония. Предложен, например, способ локальной очистки стока от ионов аммония сорбцией на дешевом адсорбенте, специально обработанной глине [14], а также электрохимический способ очистки от ионов аммония стока гальванической линии, которая осуществляется одновременно во времени и пространстве с катодным процессом извлечения металлов и доочисткой стока по ионам металла [15].

На основе идеи модифицирования раствора ванны улавливания ионами аммония разработан способ никелирования деталей из алюминиевых сплавов [16, 17]. Высокая прочность сцепления с такой основой никелевого подслоя, осажденного из ванны улавливания электролита никелирования, позволяет сократить количество подготовительных операций при уменьшении расхода воды и никелевых анодов.

Низкая пористость мультислойного медно-никелевого покрытия, полученного в процес-

се извлечения металлов из модифицированного раствора ванны улавливания электролитов меди и никелирования, позволяет за счет улучшения сцепления покрытий со стальной основой и снижения толщины никелевых покрытий экономить 15–25 % металлов покрытия без ухудшения его качества [18–21].

Операция нанесения подслоя может выполнять функцию, контролирующую качество подготовительных операций при осаждении на проблемную основу, поскольку при обнаружении дефектов на этой стадии детали можно менее болезненно вернуть в производство.

Для извлечения металлов из ванн улавливания тетрафторборатных электролитов предложена замена агрессивного тетрафторборатного состава ванны улавливания на пирофосфатный [22]. Это позволяет выводить из сточных вод тетрафторборат-ион без потери металлов, в отличие от обработки фторсодержащих стоков известковым молоком, и осаждают металлы на катоде в виде качественных покрытий.

Таким образом, использование электролитического извлечения металлов из ванны улавливания в виде рабочего слоя покрытия целесообразно в таких случаях: в ванне улавливания гальванических линий, не использующих ее для корректирования рабочей ванны; во 2-й ванне улавливания в схеме промывки с классической ванной улавливания, для снижения выноса ионов металлов; для вновь вводимых гальванических процессов и для действующих с очисткой суммарных стоков, чтобы не выбрасывать ценные компоненты; для процессов с локальной очисткой, чтобы снизить эксплуатационные затраты на нее; для процессов осаждения покрытий, чтобы снизить расход анодов рабочей ванны; для процессов осаждения многослойных покрытий, чтобы заменить одну из операций на более дешевую.

### Выводы

Новое направление в технологии электролитического извлечения металлов из системы промывных ванн гальванических линий позволяет за счет стабилизации и модифицирования раствора ванны улавливания введением дополнительных компонентов утилизировать металл в виде готового продукта непосредственно в гальванической линии, чем усилить экономическую привлекательность процесса, поскольку отсутствуют затраты на изготовление катодов; нет необходимости в дополнительном объеме ванны улавливания для катода; электролиз осуществляется при более высокой плотности тока и с большим выходом по току; отсутствуют за-

траты на переработку либо сбыт извлеченного металла; возможно использование менее дефицитных и дорогих анодов за счет снижения агрессивности среды; экономятся аноды рабочей ванны за счет снижения толщины рабочего покрытия, наносимого в рабочей ванне; улучшается качество покрытия или снижается его толщина за счет повышения качества подслоя (снижения его пористости); облегчается стабилизация параметров системы ванн промывки для доочистки стока за счет стабилизации состава раствора ванны улавливания; возможен контроль качества подготовки поверхности под покрытие на стадии нанесения подслоя; усиливается ответственность за операцию извлечения металлов сотрудников, непосредственно эксплуатирующих гальваническую линию, за счет необходимости поддерживать качество покрытия в ванне улавливания.

### Список литературы

1. Зубченко В.Л., Захаров В.И., Рогов В.М. и др. Гибкие автоматизированные гальванические линии : Справ. / Под общ. ред. В.Л.Зубченко. — М. : Машиностроение, 1989. — 672 с.
2. McLay W.J., Reinhard F.P. Waste Minimization and Recovery Technologies // Metal Finishing. — 2003. — Vol. 100, № 1. — P. 798–829.
3. Трубникова Л.В., Байрачный Б.И. Локальные схемы извлечения металлов из отработанных растворов и промывных вод // Тез. докл. науч.-техн. конф. «Проблемы промышленной экологии», Черновцы, 10–13 окт. 1990 г. — Черновцы : Черновиц. гос. ун-т, 1990. — С. 121–122.
4. А.с. 176822 А1 СССР, МКИ<sup>5</sup> С 25 D 21/20. Способ извлечения металла из промывных вод гальванических линий / Ю.А.Кравченко, З.Н.Щербакова, Ю.И.Медвенский. — Оpubл. 15.09.92, Бюл. № 34.
5. Байрачный Б.И., Донской Д.Л., Трубникова Л.В., Слепцов Г.В. Возможности сорбционной метода при очистке сточных вод гальванохимических производств // Гальванотехника и обработка поверхности. — 1996. — Т. 4, № 4. — С. 49–52.
6. Гребенюк В.Д., Сорокин Г.В., Вербич С.В. Сорбционная технология регенерации тяжелых металлов из промывных вод гальванических цехов // Там же. — 2000. — Т. 4, № 1. — С. 53–59.
7. Пат. 14926 А Укр., МКИ<sup>6</sup> С 25 D 21/20. Спосіб вилучення металів з промислових вод гальванічних виробництв / Б.І.Байрачний, Л.В.Трубнікова, Д.Л.Донської, В.Г.Слепцов. — Оpubл. 30.06.97, Бюл. № 6.
8. Trubnikova L.V., Bayrachnyi B.I., Pushpavanam M. The local combined schema of purification of galvanic lines washing waters // Books of Abstracts of «ISAEST-8», Goa, India, 28–30 Nov., 2006. — Karaikudi : CERI, 2006. — P. 151.
9. Трубникова Л.В. Совмещение технологических процессов в гальваническом производстве // Сб.

- тр. XII Междунар. науч.-техн. конф. «Машиностроение и техносфера XXI века», Севастополь, 12–17 сент. 2005 г. — Донецк : ДонНТУ, 2005. — Т. 3. — С. 286–290.
10. Trubnikova L.V. Formation of Additional Metal Layers from the Solutions of Catching Baths in Galvanic Lines as the Factor of Payback on Rinsing Waters Purification // XVIII Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry, Moscow, 23–28 Sept., 2007. — Moscow : Granitsa, 2007. — Vol. 5. — P. 441.
  11. Трубникова Л.В. Факторы, определяющие выбор способа обработки промывных вод гальванических линий // Материалы IV Междунар. конф. «Сотрудничество для решения проблемы отходов», Харьков, 31 янв. — 1 февр. 2007 г. — Харьков : ЭкоИнформ, 2007. — С. 237–238.
  12. Трубникова Л.В., Байрачный Б.И., Донской Д.Л. Локальная схема извлечения металлов с доочисткой гальванических стоков с использованием глинистого адсорбента // Энерготехнологии и ресурсосбережение. — 2008. — № 6. — С. 47–52.
  13. Пат. 2080415 С1 РФ, МКИ<sup>6</sup> С 25 С 1/16. Способ извлечения цинка из ванн улавливания хлораммикатных электролитов / Б.И.Байрачный, Л.В.Трубникова, В.Н.Скорикова и др. — Оpubл. 27.05.97, Бюл. № 5.
  14. Донской Д.Л., Байрачный Б.И., Трубникова Л.В. Глинистый адсорбент для локальных схем очистки промывных вод гальванических линий // Вост.-европ. журн. передовых технологий. — 2007. — Т. 5, № 34 (29). — С. 21–24.
  15. Пат. 17162 на корисну модель Укр., МКИ<sup>8</sup> С 25 D 21/00. Спосіб очистки промивних вод від іонів металів й амонію / Л.В.Трубнікова, Б.І.Байрачний, З.О.Майзеліс та ін. — Оpubл. 15.09.06, Бюл. № 9.
  16. Пат. 78583 Укр., МКИ<sup>8</sup> С 25 D 5/44. Спосіб никелювання алюмінієвих сплавів / Б.І.Байрачний, Л.В.Трубнікова, Т.В.Ляшко, М.О.Водолаженко. — Оpubл. 10.04.07, Бюл. № 4.
  17. Трубникова Л.В. Утилизация никеля из раствора ванны улавливания системы промывных ванн в процессе никелирования деталей из сплава АЛ9 // Материалы VI Междунар. конф. «Сотрудничество для решения проблемы отходов», Харьков, 8–9 апр. 2009 г. — Харьков : ЭкоИнформ, 2009. — С. 218–220.
  18. Пат. 79556 Укр., МКИ<sup>8</sup> С 25 D 3/56, С 25 D 5/10. Спосіб одержання захисно-декоративних багат шарових покриттів / Л.В.Трубнікова, Б.І.Байрачний, В.О.Савченко, А.О.Майзеліс. — Оpubл. 24.06.07, Бюл. № 9.
  19. Trubnikova L.V., Bayrachniy B.I., Savchenko V.O., Majzelis A.A. Electrochemical Formation of the Multilayer Cu/Ni Deposits // XVIII Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry, Moscow, 23–28 Sept., 2007. — Moscow : Granitsa, 2007. — Vol. 2. — P. 559.
  20. Trubnikova L.V., Bayrachniy B.I., Savchenko V.O., Majzelis A.A. Copper-nickel multilayers obtained by electrodeposition from ammoniacal electrolyte // Сб. тр. XII Междунар. науч.-техн. конф. «Машиностроение и техносфера XXI века», Севастополь, 12–17 сент. 2005 г. — Донецк : ДонНТУ, 2005. — Т. 5. — P. 270–274.
  21. Trubnikova L.V., Bayrachniy B.Y., Savchenko V.O., Majzelis A.A. Ni/Cu Multilayers Coating Electrodeposition // Abstracts of ICFM'2005, Partenit, Crimea, Ukraine, 3–8 Oct., 2005. — Simferopol : TNU, 2005. — P. 279.
  22. Декл. пат. на корис. модель 29214 Укр., МКИ<sup>8</sup> С 25 D 21/00. Спосіб вилучення металу з ванн уловлювання тетрафторборатних електролітів / Л.В.Трубнікова, Б.І.Байрачний, А.О.Майзеліс. — Оpubл. 10.01.08, Бюл. № 1.

Поступила в редакцию 27.07.09

## New Approach in the Technology of Metals Electroextraction from the System of Galvanic Lines Rinsing Baths

*Trubnikova L.V.*

*National Technical University «KhPI», Kharkov*

The new trend in metals electrolytic extraction technology from galvanic lines washing baths system catching baths of system of galvanic lines rinsing baths is proposed. The metal extracted from catching bath solution is utilized ibidem as working details coating. The catching bath solution composition is stabilized and modified by additional components injection. The examples of modified catching baths application for aluminum alloys details nickel plating and of multilayer coatings on steel details deposition are aduced. It is displayed that washing process water economy is combined with working baths anodes consumption decrease, baths cathodes manufacture and extracted metal processing or sale expenses absence.

**Key words:** catching bath, modified solution, electrolysis, metals extraction, combined scheme.

Received July 27, 2009