

Изобретение относится к области гальваностегии, в частности, к электролитическому извлечению цинка из растворов ванн улавливания хлораммиакатных электролитов цинкования.

Наиболее близким техническим решением является способ извлечения цинка из растворов ванн улавливания хлораммиакатных электролитов с помощью погружаемого в ванну улавливания электродного блока без разделения электродных пространств. В качестве нерастворимого анода используют титан-диоксидномарганцевый электрод, в качестве катода - пластины из нержавеющей стали или титана. Электролиз осуществляют при плотности тока 20-40 А/м<sup>2</sup>, поддержании значения рН равным 5,5 и концентрации ионов цинка 1,0-2,0 кг/м<sup>3</sup> (остальные компоненты электролита цинкования - в накапливаемых количествах) [1].

Способ позволяет упростить оборудование (не требуется дефицитных мембран и катодных материалов, резервуаров и насосов). Недостатком способа является то, что его можно осуществить лишь на небольших линиях при наличии свободного от промываемых деталей объема ванны улавливания. Осадок цинка не является готовой продукцией из-за его грубой структуры и загрязненности соосаждающимися примесями (темное покрытие), а представляет собой сырье для металлургической промышленности, следствием чего является необходимость забот об утилизации извлеченного цинка. Высокая скорость подкисления раствора требует, во избежание ухудшения качества осадка цинка и уменьшения выхода по току при его выделении, часто корректирования значения рН, что создает дополнительные сложности при эксплуатации процесса. При промывании деталей в растворе ванны улавливания, одновременно служащей электролизером, имеет место растворение цинка покрытия. Это обстоятельство налагает условие соответствующего упреждающего увеличения толщины рабочего слоя при цинковании, а также увеличивает количество цинка, которое необходимо извлекать из раствора ванны улавливания. Выход по току при осаждении цинка составляет 20-60%. Кроме того, следствием накопления в ванне улавливания ионов аммония почти до их содержания в электролите цинкования является существенный вынос промываемыми в ванне улавливания деталями ионов, затрудняющих последующую очистку сточных вод (т.к. ионы аммония образуют растворимые в условиях реагентной нейтрализации соединения со многими металлами).

В основу изобретения поставлена задача усовершенствования способа извлечения цинка, в котором использование в качестве катодов промываемых в ванне улавливания деталей при определенных условиях позволит увеличить выход цинка по току, снизить вынос ионов аммония, улучшить качество покрытий деталей, а также упростить процесс.

Поставленная задача решается предложенным способом извлечения цинка из ванн улавливания хлораммиакатных электролитов осаждением на катоде при плотности тока 20-40 А/м, содержании ионов цинка 1,0-2,0 кг/м и использовании титан-диоксидномарганцевых анодов, в котором в качестве катодов используют промываемые в ванне улавливания детали при отношении площади поверхности анодов к площади поверхности этих деталей 1:(8—10), а значение рН раствора поддерживают в диапазоне 9,0-9,5.

Процесс осуществляют следующим образом. Оборудуют ванну улавливания питанием постоянным током. Наполняют ее водой. Доводят рН раствора ванны улавливания до значения 9,5 20%-ым раствором щелочи (гидроокиси калия, натрия или каким-либо щелочным цинксодержащим отходом). Промывают в ванне улавливания детали до накопления  $\beta$  ней 2 кг/м<sup>3</sup> ионов цинка. Завешивают на анодные штанги титан-диоксидномарганцевые аноды, площадь поверхности которых в 0-10 раз меньше площади поверхности промываемых деталей. Включают перемешивание, источник питания постоянным током. Во время промывки детали подключают к катодной штанге. На выпрямителе включают силу тока, обеспечивающую плотность тока на деталях 20-40 А/м<sup>3</sup>. Поддержание концентрации ионов цинка в растворе в пределах 1,0-2,0 кг/м обеспечивают временем нахождения деталей в ванне улавливания, которое в зависимости от состава выносимого электролита и удельного выноса его деталями составляет 5-20 минут. 1-2 раза в неделю добавляют 10-20%-ный раствор щелочи до достижения рН-9,5.

При выполнении совокупности указанных операций обеспечиваются условия электролиза в ванне улавливания (замена электролита на поверхности деталей при промывке на раствор ванны улавливания, имеющий рН-9-9,5, соотношение электродных площадей; время осаждения), позволяющие осаждать с высоким выходом по току (65-88%) и достаточно большим межкорректировочным интервалом (1-2 раза в неделю, что, в сравнении с 1-2 раза в день по способу-прототипу, упрощает процесс) светлые мелкокристаллические осадки, которые могут служить частью слоя рабочего покрытия. Использование при извлечении цинка в качестве катода промываемых деталей упрощает процесс также и за счет отсутствия необходимости изготовления и обслуживания катодов, забот об утилизации извлеченного цинка, снятия габаритных ограничений по катоду, предотвращения растворения цинкового покрытия промываемых деталей.

Использование электродов с соотношением их площадей поверхности в диапазоне 1:(8—10) и рН раствора в диапазоне 9,0-9,5 способствует интенсификации не только испарения свободного аммиака (сравнить примеры 9 и 10), но и окисления ионов аммония на аноде и в объеме раствора за счет продуктов анодных реакций (сравнить примеры 3 и 10). Это приводит к снижению содержания ионов аммония в ванне улавливания и к соответствующему уменьшению выноса ионов аммония из ванны улавливания в сточные воды (сравнить примеры 1 и 2).

В технологическом плане отличительной особенностью предполагаемого изобретения является то, что выделение цинка осуществляют не на специально помещаемых в ванну улавливания катодах одновременно с операцией промывки оцинкованных деталей, а непосредственно на подключаемых к отрицательному полюсу источника питания промываемых в это время оцинкованных деталях при отношении площади поверхности анодов к площади поверхности этих деталей 1:(8-10). В растворе поддерживают значение рН не 5,5, а 9,0-9,5.

В описании способа-прототипа не указано, при каком соотношении площадей поверхности анода и катода используют титан-диоксидномарганцевый анод. Экспериментально выявлено (см. пример 11), что при соотношении  $S_a:S_k < 1:3$  при реализации способа-прототипа на аноде наблюдается выделение хлора (что требует работы в открытом электролизере, который не может быть одновременно и ванной улавливания). В

совокупности с другими признаками использование электродов при соотношении их площади поверхности в диапазоне 1:(8-10) является необходимым в заявляемом способе для получения качественных покрытий, уменьшения выноса ионов аммония и обеспечения стабильности работы ванны улавливания в качестве электролизера при длительной эксплуатации.

По заявляемому способу уменьшение содержания в сточных водах ионов аммония (сравнить примеры 1 и 2) происходит в результате анодных и объемных реакций электролитического процесса извлечения цинка на катоде, т.е. является положительным побочным результатом основного процесса и не требует каких-либо дополнительных затрат.

Примеры осуществления способа.

Пример 1. Извлечение цинка (способ-прототип) производят следующим образом. Цинкуют стальные пластины площадью поверхности по 0,54 дм<sup>2</sup> в электролите состава (кг/м<sup>3</sup>): цинк хлористый (в пересчете на металл)- 2, аммоний хлористый - 220, Лиме да НЦ-10 - 50, Лимеда НЦ-20 - 8, промывают в первой ванне улавливания, имеющей объем 0,3 дм<sup>3</sup> и подключенной источнику питания постоянным током, во второй ванне улавливания и в ванне промывки. Ежедневно анализируют раствор ванны- улавливания на содержание в нем ионов цинка и аммония. После накопления ионов цинка до концентрации 2 кг/м<sup>3</sup> в первую ванну улавливания загружают 6 титандиоксидмарганцевых анодов \*) (8-0,03х6=0,18 дм<sup>2</sup>, S<sub>a</sub>:S<sub>k</sub>=1:3) и титановый катод, имеющий площадь поверхности 0,54 дм<sup>2</sup>. Включают перемешивание магнитной мешалкой и источник питания постоянным током (1-1,6А), продолжая промывать оцинкованные в ванне цинкования пластины. Через каждые 3 часа электролиза взвешивают катод, контролируют значение рН (доводят 20%-ным раствором щелочи до рН 6,5, если значение рН ниже 4,5). Технические показатели способа (в течение месяца работы) приведены в таблице 1.

Пример 2. Извлечение цинка производят следующим образом: цинкуют стальные пластины площадью поверхности 0,54 дм<sup>2</sup> в электролите по примеру 1, промывают в первой ванне улавливания, имеющей объем 0,3 дм<sup>3</sup> и подключенной к источнику питания постоянным током (предварительно вводят в нее гидроокись натрия до рН-9,5), во второй ванне улавливания и в ванне промывки. Ежедневно анализируют раствор первой и второй ванн улавливания на содержание в них ионов цинка и аммония. После накопления ионов цинка до концентрации 2 кг/м<sup>3</sup> в первую ванну улавливания загружают два титандиоксидмарганцевых анода (S<sub>a</sub>=0,03х24)0,6 дм<sup>3</sup>, S<sub>a</sub>:S<sub>k</sub>-1:9). Включают перемешивание магнитной мешалкой и источник питания постоянным током (Н<sub>1</sub> ,6 А). Каждую промываемую пластину завешивают на катодную штангу (время электролиза 10 минут). Ежедневно контролируют значение рН (доводят 20%-ым раствором щелочи до рН»9,5, если значение рН ниже 9,0). Технические показатели процесса (пределы их изменения в течение месяца работы) приведены в табл.1.

Примеры 3-5. Извлечение цинка производят по примеру 2. Исходные составы растворов и показатели процесса приведены в табл.2.

Пример 6 (см. табл.2). Извлечение цинка производят следующим образом: в ванне, имитирующей ванну улавливания и имеющей исходный состав по примеру 3, электроосаждение цинка производят на промытые в воде оцинкованные стальные пластины, а электролит вносят в нее каждые 10 минут по 1 мл пипеткой.

Пример 7 (см. табл.2). Извлечение цинка производят следующим образом: в ванне, имитирующей ванну улавливания и имеющей исходный состав по примеру 3, электроосаждение цинка производят на титановую пластину, а электролит вносят по 1 мл пипеткой.

Пример 8 (см. табл.2). Извлечение цинка производят по примеру 3, но S<sub>a</sub>=0,18 дм<sup>2</sup>(S<sub>a</sub>:S<sub>k</sub>=1:3).

Пример 9 (см. табл.2). Извлечение цинка производят по примеру 3, но значение рН исходного раствора равно 5,5.

Пример 10 (см. табл.2). Имитируют накопление ионов аммония в ванне улавливания, внося в нее каждые 7,5 минут по 1,1 мл пипеткой.

Пример 11 (си. табл.2). Извлечение цинка производят по способу-прототипу при соотношении площадей электродов S<sub>a</sub>:S<sub>k</sub>=1:8. На аноде выделяется хлор.

При рН более 9,5 падает выход по току цинка, при рН менее 9,0 ухудшается внешний вид покрытий, увеличивается скорость подкисления раствора, возрастает удельный вынос ионов аммония.

При соотношении электродных площадей поверхности S<sub>a</sub>:S<sub>k</sub>>1:8 не достигается высокое качество осадков цинка (покрытие темное), возрастает удельный вынос ионов аммония, при соотношении менее 1:10 наблюдается выделение хлора в атмосферу.

Предлагаемый способ более прост в реализации (т.к. не требует изготовления катодов, забот об утилизации извлеченного цинка, частого корректирования по рН), цинк выделяется с большим выходом по току, меньше удельный вынос деталями ионов аммония.

Экономический эффект от использования предлагаемого способа достигается за счет меньших затрат на электродные материалы (при равной производительности требуется в 3 раза меньше титандиоксидмарганцевых анодов, а 1,1-1,3 раза меньше удельный расход цинковых анодов, отсутствуют затраты на изготовление катодов), снижения расхода электроэнергии (за счет уменьшения на 5-10% времени цинкования в ванне цинкования и большего в 1,5-3 раза выхода по току в ванне улавливания), снижения затрат на обезвреживание сточных вод (за счет уменьшения выноса ионов аммония).

Таблица 1

Показатель процесса	№ примера	
	1 (прототип)	2 (заявляемый способ)
Содержание ионов цинка в растворе 1-й ванны улавливания	1-2 кг/м <sup>3</sup>	1-2 кг/м <sup>3</sup>
рН раствора	2,5-6,5	9,0-9,5
Катодный выход по току	20-60 %	65-88 %
Удельный вынос ионов аммония**)	0,36-1,8 г/дм <sup>3</sup>	0,08-0,26 г/дм <sup>3</sup>
Качество покрытий	крупнокристаллические, темные	мелкокристаллические светлые, полублестящие и блестящие

\*) в этом и дальнейших примерах титандиоксидномарганцевый анод представляет собой пластину из пористого титана с нанесенным термическим способом слоем диоксида марганца (а.с. СССР № 1488360).

\*\*) удельный вынос пластинами (в граммах на единицу площади поверхности) ионов аммония определяли по результатам анализа на содержание ионов аммония во 2-й ванне улавливания

Параметры и показатели процесса	№ примера					
	3	4	5	6	7	8
Состав раствора, кг/м <sup>3</sup> :						
цинк хлористый	1,5	2,0	1,0	1,5	1,5	1,5
аммоний хлористый	16,5	20,0	10,0	16,5	16,5	16,5
Лимеда НЦ-10	3,75	5,00	2,50	3,75	3,75	3,75
Лимеда НЦ-20	0,6	0,8	0,4	0,6	0,6	0,6
$pH_{исх}$	9,25	9,50	9,00	9,25	9,25	9,25
$pH_{кон}$	9,23	9,42	8,98	9,23	9,23	8,60
Катодная плотность тока, А/м <sup>2</sup>	30	40	20	30	30	30
$S_a:S_k$	1:9	1:8	1:10	1:9	1:9	1:3
Время электролиза*), мин.	7,5x40	8,0x40	10x40	11x40	300x1	7,5x40
Удельный вынос ионов аммония, $\frac{C_{исх}}{C_{кон}}$	$\frac{0,144}{0,148}$	$\frac{0,160}{0,230}$	$\frac{0,080}{0,080}$	$\frac{0,144}{0,148}$	$\frac{0,144}{0,148}$	$\frac{0,144}{0,285}$
Катодный выход по току, %	88	83	71	62	60	78
Качество покрытия	светлое мелкокрис.	светлое мелкокрис.	светлое мелкокрис.	светлое крупнокр.	светлое крупнокр.	темное мелкокрис.

\*) приведено время электролиза, образующееся из сомножителей: время осаждения цинка на один улавливания образцов