



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 87730

(13) C2

(51) МПК (2009)

C25D 21/00

C25C 1/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ВИЛУЧЕННЯ МЕТАЛУ З ВАНН УЛОВЛЮВАННЯ ТЕТРАФТОРБОРАТНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

1

(21) а200710528

(22) 24.09.2007

(24) 10.08.2009

(46) 10.08.2009, Бюл. № 15, 2009 р.

(72) ТРУБНИКОВА ЛАРИСА ВАЛЕНТИНІВНА,
БАЙРАЧНИЙ БОРИС ІВАНОВИЧ, МАЙЗЕЛІС АН-
ТОНІНА ОЛЕКСАНДРІВНА(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"

(56) RU 2080415, 27.05.1997, C1

RU 2034935, 10.05.1995, C1

GB 1305131, 31.01.1973, A

GB 1186936, 08.04.1970, A

2

GB 24203, 10.07.1913, A

(57) Спосіб вилучення металу з ванн уловлювання тетрафторборатних електролітів, що включає електроліз при катодній густині струму $10-30 \text{ A/m}^2$ з нерозчинним анодом при підтримці концентрації іонів металу на рівні $1-3 \text{ г/дм}^3$, який відрізняється тим, що у розчин ванни уловлювання додатково вводять пірофосфат калію в концентрації $50-100 \text{ г/дм}^3$, періодично додають гідроксид калію в кількості $0,5-1,0 \text{ г}$ на 1 г тетрафторборат-іонів, що вносять деталями при промиванні, і фільтрують розчин ванни уловлювання.

Винахід відноситься до області гальванотехніки, зокрема, до процесів очищення промивних вод гальванічних ліній на першому ступені - до обробки розчинів ванн уловлювання тетрафторборатних електролітів з метою вилучення з них металів і тетрафторборатів.

Відомий спосіб обробки промивних вод гальванічних ліній, що використовують розчини, які містять фтор, що полягає в обробці промивних вод вапняним молоком [1]. При цьому утворюється осад, що містить гіроксосолюки металів і фторид кальцію. У стічних водах знижується вміст фтору й іонів металів. Однак коштовні кольорові метали й солюки фтору при цьому губляться в складі багатоконпонентних вторинних відходів.

Відомі способи вилучення металів із промивних вод і розчинів ванн уловлювання різних електролітів [2] електролізом з використанням нерозчинних анодів в електролізерах з розділеними катодним і анодним просторами. Способи дозволяють знизити вміст іонів металів у стічних водах. Однак на катоді утворюються, як правило, пухкі, забруднені гіроксосолюками, осади металів, які необхідно переробляти, наприклад, анодним розчиненням.

Найбільш близьким технічним рішенням є спосіб вилучення металів з ванн уловлювання кислих, у тому числі й тетрафторборатних електролітів, що включає електроліз при катодній густині струму $10-30 \text{ A/m}^2$ з нерозчинним анодом при підтримці концентрації іонів металу на рівні $1-3 \text{ г/дм}^3$ [3]. Спо-

сіб дозволяє вилучати метал у компактному виді безпосередньо у ванні вловлювання без поділу катодного й анодного просторів. Однак катодні осади крупнокристалеві, їх якість при тривалому електролізі погіршується за рахунок включення в покриття гіроксосолюк. Крім того, спосіб не дозволяє знизити винос у стічні води тетрафторборат-іонів.

Задачею, що розв'язується даним винаходом, є поліпшення якості металу, що вилучається, при тривалому електролізі й зниження виносу в стічні води тетрафторборат-іонів.

В основу винаходу покладене завдання створення способу вилучення металу з ванн уловлювання тетрафторборатних електролітів, що включає електроліз при катодній густині струму $10-30 \text{ A/m}^2$ з нерозчинним анодом при підтримці концентрації іонів металу на рівні $1-3 \text{ г/дм}^3$.

Для рішення поставленої задачі запропонований спосіб, по якому в розчин ванни уловлювання додатково вводять пірофосфат калію в концентрації $50-100 \text{ г/дм}^3$, періодично додають гідроксид калію в кількості $0,5-1,0 \text{ г}$ на 1 г тетрафторборат-іонів, що вносяться деталями при промиванні, і фільтрують розчин ванни уловлювання.

Процес здійснюють у такий спосіб.

У ванну уловлювання тетрафторборатного електроліту, у якій накопичилися іони металу в концентрації $1-3 \text{ г/дм}^3$, додають $50-100 \text{ г/дм}^3$ пірофосфата калію й фільтрують розчин для відділення осаду тетрафторбората калію. Проводять елек-

(13) C2

(11) 87730

(19) UA

тролітичне вилучення металів при катодній струму $10-30 \text{ A/m}^2$ з використанням нерозчинних анодів у виносному електролізері або безпосередньо у ванні уловлювання, залежно від продуктивності гальванічної лінії. У міру промивання у ванні уловлювання деталей періодично фільтрують розчин ванни уловлювання й додають гідроксид калію в кількості $0,5-1,0 \text{ г}$ на 1 г тетрафторборат-іонів, що внесені деталями.

При виконанні сукупності зазначених операцій експериментально виявлено, що умови обробки розчину ванни уловлювання дозволяють стабілізувати вміст у розчині тетрафторборат-іонів на рівні $3-4 \text{ г/дм}^3$ і забезпечити сталість умов електролізу за рахунок кращих буферних властивостей розчину, що містить калію пірофосфат і пірофосфорну кислоту, і відсутності пасивації катода в пірофосфатному розчині в присутності тетрафторборат-іонів. Це забезпечує вилучення металу з одержанням при тривалому електролізі на катоді дрібнокристалевих покриттів металом, не забруднених гідроксосополюками, і зниження виносу тетрафторборат-іонів у стічні води, залежно від їх вмісту в електроліті, в $20-80$ разів.

У технічному плані відмінною рисою пропонованого винаходу є те, що до складу розчину ванни уловлювання додатково вводять $50-100 \text{ г/дм}^3$ пірофосфата калію, що виконує одночасно функцію ліганда для зв'язування іонів металу у розчинні комплексні сполуки й реагенту для зв'язування тетрафторборат-іонів у малорозчинний тетрафторборат калію. Таким чином, сольовий склад ванни уловлювання, що по відомих способах відповідає сольовому складу електроліту основної ванни гальванічної лінії, замінюється по пропонованому способі на пірофосфатний. Гідроксид калію вводять періодично в розчин ванни уловлювання для заповнення збитку з нього іонів калію в складі осаду тетрафторбората калію, на відміну від відомих способів, по яких розчин гідроксида калію використовують для коректування розчинів за значенням pH.

Відоме використання пірофосфата калію в пірофосфатних електролітах у якості ліганда для утворення комплексів металів з метою осадження дрібнокристалевих покриттів [4]. Однак електроосадження з них роблять у більш концентрованих розчинах і при більшому значенні співвідношення концентрацій іонів металів і пірофосфата калію. Відомо й електроосадження металів з розведених пірофосфатних розчинів, що містять, наприклад, комплекси міді - для поліпшення зчеплення мідних покриттів зі сталеву основою [4]. Однак електроосадження міді з них роблять при більш високих густинах струму разом з воднем. Таким чином, не відоме використання пірофосфата калію одночасно й для зв'язування тетрафторборат-іонів у малорозчинний тетрафторборат калію й для електроосадження металу, причому для електроосадження металу - у присутності тетрафторборат-іонів, що дозволяє зменшити до концентрації, обумовленої межею розчинності, тобто $3-4 \text{ г/дм}^3$, вміст у розчині ванни уловлювання тетрафторборат-іонів і ефективно вилучати метал у вигляді дрібнокристалевих, не забруднених гідро-

ксосполуками, покриттів протягом тривалого електролізу.

Відоме використання лугів, у тому числі й гідроксида калію, для коректування (підлужування) розчинів, у тому числі й розчинів ванн уловлювання. Однак із цією метою доцільніше використовувати більш дешевий луг - гідроксид натрію. По пропонованому способі використовується саме гідроксид калію, а не натрію, з іншою метою - для заповнення вмісту в розчині ванни уловлювання іонів калію. При цьому гідроксид калію виконує й відому при електролізі з нерозчинним анодом функцію підлужування розчину.

На відміну від відомих способів знешкодження розчинів, що містять фтор, вапняним молоком, гідроксидом кальцію та ін., у процесі яких випадає в осад, тобто губиться в багатоконпонентному відході, і гідроксид металу, у пропонованому способі, завдяки зв'язуванню пірофосфатом калію іонів металу в міцні розчинні комплекси, а тетрафторборат-іонів - у малорозчинний тетрафторборат калію, відбувається поділ іонів металу й тетрафторборат-іонів.

Таким чином, поліпшення якості металу, що вилучається, при тривалому електролізі й зниження вмісту в стічних водах тетрафторборат-іонів, що досягається тільки при виконанні сукупності умов: у розчин ванни уловлювання додатково вводять пірофосфат калію в концентрації $50-100 \text{ г/дм}^3$, періодично додають гідроксид калію в кількості $0,5-1,0 \text{ г}$ на 1 г тетрафторборат-іонів, що вносяться деталями при промиванні, і фільтрують розчин ванни уловлювання, установлено авторами вперше в процесі експериментів (див. приклади).

При введенні пірофосфата калію в концентрації менш 50 г/дм^3 не забезпечується необхідний надлишок пірофосфата калію над іонами металу для одержання дрібнокристалевих, не забруднених гідроксосополюками, покриттів протягом тривалого електролізу, а також ускладнюється процес коректування розчину по іонах калію. Його введення в концентрації більше 100 г/дм^3 недоцільно, оскільки не міняє умови електролізу.

При введенні гідроксиду калію менш $0,5 \text{ г}$ і більше $1,0 \text{ г}$ на 1 г внесених у ванну уловлювання деталями тетрафторборат-іонів спостерігається погіршення якості катодних покриттів. Завищення кількості гідроксиду калію більше $1,0 \text{ г}$ на 1 г внесених у ванну уловлювання деталями тетрафторборат-іонів недоцільно через ріст солемісту у ванні уловлювання, а значить і в стоці системи промивних ванн.

Періодичність введення гідроксиду калію, також як і режим фільтрування розчину з метою відділення осаду тетрафторбората калію (циркуляція розчину, періодичне фільтрування та ін.) визначається умовами конкретного виробництва.

Тобто, підтримка виявлених експериментально границь параметрів способу обробки розчину ванни уловлювання є істотно необхідним для реалізації способу.

Таким чином, порівняння технічного рішення, що заявляється, із прототипом і іншими технічними рішеннями дозволяє зробити висновок про від-

повідність способу, що заявляється, критеріям "новизна" і "істотні відмінності".

Приклад 1.

У ванні уловлювання кислого тетрафторборатного електроліту цинкування, що містить 270г/дм³ тетрафторбората цинку, 30г/дм³ тетрафторбората амонію, 12г/дм³ борної кислоти, 2,5г/дм³ тіомочевини й 9г/дм³ ОП-10, накопичують іони цинку до концентрації 2г/дм³. Занурюють у неї титандіоксидмарганцеві аноди й сталеві катоди. Проводять електроліз протягом 8 годин при катодній густині струму 20А/м². Кожні 20 хвилин у ванні уловлювання промивають деталі після цинкування в тетрафторборатному електроліті. Іони цинку, внесені у ванну уловлювання з робочої ванни, вилучають на катоді, тетрафторборат-іони - накопичуються в розчині ванни уловлювання й виносяться в систему промивних ванн.

Технічні показники способу наведені в таблиці.

Приклади 2-4 (см. табл.).

У ванні уловлювання тетрафторборатного електроліту цинкування, що використовується за прикладом 1, у якій накопичувалися іони цинку в концентрації 1-3г/дм³, додають 50-100г/дм³ пірофосфата калію й фільтрують розчин. Занурюють у неї графітові аноди й сталеві катоди. Проводять електроліз при катодній густині струму 10-30А/м². Кожні 20 хвилин у ванні уловлювання промивають деталі після цинкування в тетрафторборатному електроліті. Один раз на добу фільтрують розчин ванни уловлювання й додають гідроксид калію в кількості 0,5-1,0г на 1г тетрафторборат-іонів, що внесені деталями. Іони цинку, внесені у ванну уловлювання з робочої ванни, вилучають на катоді, тетрафторборат-іони віддаляють з розчину ванни уловлювання у вигляді осаду тетрафторбората калію. У систему промивних ванн виносяться лише тетрафторборат-іони, що перебувають у хімічній рівновазі з осадом тетрафторбората калію.

Технічні показники способу наведені в таблиці.

Приклад 5.

У ванну уловлювання тетрафторборатного електроліту цинкування, що використовується за прикладом 1, у якій накопичувалися іони цинку в концентрації 2г/дм³ занурюють графітові аноди й сталеві катоди. Додають гідроксид калію в кількості

0,64г на 1г тетрафторборат-іонів, що внесені деталями й фільтрують розчин. Проводять електроліз при катодній густині струму 20А/м². Кожні 20 хвилин у ванні уловлювання промивають деталі після цинкування в тетрафторборатному електроліті й додають гідроксид калію в кількості 0,64г на 1г тетрафторборат-іонів, що внесені деталями. Один раз на добу фільтрують розчин ванни уловлювання.

Технічні показники способу наведені в таблиці.

Приклад 6.

У ванні уловлювання тетрафторборатного електроліту цинкування, що використовується за прикладом 1, у якій накопичувалися іони цинку в концентрації 1-3г/дм³, додають 50-100г/дм³ пірофосфата калію й фільтрують розчин. Занурюють у неї графітові аноди й сталеві катоди. Проводять електроліз при катодній густині струму 10-30А/м². Кожні 20 хвилин у ванні уловлювання промивають деталі після цинкування в тетрафторборатному електроліті. Один раз на добу фільтрують розчин ванни уловлювання.

Технічні показники способу наведені в таблиці.

Приклад 7.

Роблять обробку ванни уловлювання тетрафторборатного електроліту міднення, що містить 450г/дм³ тетрафторбората міді, 30г/дм³ тетрафторборатної кислоти й 30г/дм³ борної кислоти, як у прикладі 2.

Технічні показники способу наведені в таблиці.

Таким чином, зіставлення даних, наведених у прикладах, показує, що запропонований спосіб забезпечує зниження вмісту тетрафторборат-іонів у ванні уловлювання, а значить і в стічних водах, в 20-40 разів і вилучення металів з розчинів ванн уловлювання протягом тривалого електролізу у вигляді дрібнокристалевих, не забруднених гідроксосолюками, покриттів металами. При цьому реалізується можливість роздільної утилізації й металу (не забруднені гідроксосолюками метали не вимагають вторинної переробки, можуть бути використані у вигляді покриттів), й тетрафторборат-іонів (у вигляді товарного продукту - тетрафторбората калію, що знаходить застосування при виробництві емалей, флюсів для пайки сталей і кольорових металів та ін.).

Таблиця

Технічні характеристики способів вилучення металу

Технічний параметр		№ прикладу						
		1	2	3	4	5	6	7
Концентрація іонів металу, г/дм ³		2	2	1	3	2	2	2
Катодна густина струму, А/м ²		20	20	10	30	20	20	20
Концентрація K ₄ P ₂ O ₇ , г/дм ³		-	75	50	100	-	75	75
Кількість КОН, г/г BF ₄ ⁻		-	0,75	0,5	1,0	0,75	-	0,75
Якість покриття після електролізу протягом	8 годин	Темні, крупно-кристалеві	Світлі дрібно-кристалеві			Темні, крупно-кристалеві	Світлі, дрібно-кристалеві	Рожеві, дрібно-кристалеві
	2 тижнів						Світлі, крупно-кристалеві	
Доля гідроксосополук в покритті, %		12	0			50	0	0
Кількість BF ₄ ⁻ , що виноситься в стік, по відношенню к 1г BF ₄ ⁻ , що виноситься з робочої ванни	після 2 тижнів	1,0	0,0115			0,0115	0,0115	0,0044
	після 6 місяців						1,0	

Економічна доцільність використання пропонуваного способу обумовлена зниженням збитку навколишньому середовищу від тетрафторборат-іонів у 20-40 разів і підвищенням ефективності утилізації більш якісного металу.

Джерела інформації:

1. Иванова Н.Д., Иванов С.В., Болдырев Е.И. Соединения фтора в гальванотехнике. - Киев: Наук, думка, 1986

2. Гибкие автоматизированные гальванические линии: Справочник /В.Л.Зубченко,

В.И.Захаров, В.М.Рогов и др.: Под общ. Ред. В.Л.Зубченко. - М.: Машиностроение, 1988.

3. Байрачный Б.И., Трубникова Л.В. Локальные схемы очистки промывных вод кислых электролитов цинкования и кадмирования // Создание технологий и оборудования для замкнутых систем водного хозяйства гальванических производств: Тез. докл. - Харьков, 1989. - С.58.

4. Пурин Б.А., Цера В.А., Озола Э.А., Вишня И.А. Комплексные электролиты в гальванотехнике. - Рига: Издательство «Лиесма», 1978.