

АНОТАЦІЯ

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

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

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

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

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

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

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

значущість багатofакторних рівнянь регресій рівнянь було підтверджено критеріями Стюдента, Фішера та Дарбіна-Уотсона.

В результаті впровадження експериментальних та математичних досліджень в промислові умови створено промисловий електрохімічний пристрій, що дозволяє ефективно регенерувати склад технологічних ванн пасивацій кадмієвих та цинкових гальванічних покриттів. Встановлено конструктивні розміри та режимні параметри роботи промислового модуля електрохімічного. На реальних виробничих ваннах пасивацій практично підтверджено адекватність багатofакторних регресійних математичних моделей електровідновлення кадмію та цинку. В результаті промислового впровадження та роботи мембранних електрохімічних пристроїв крім ефективного очищення даних технологічних ванн від йонів Cd^{2+} та Zn^{2+} теоретично та експериментально доведено процес регенерації йонів хрому шестивалентного з йонів Cr^{3+} .

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

Практично встановлено зменшення рівня екологічної небезпеки ванн пасивацій в результаті тривалої роботи в них електрохімічних модулів за рахунок постійної регенерації хроматів. Даний процес призвів до зниження в них загальної концентрації хроматів. Доведено, що робота створених мембранних електрохімічних пристроїв знижує навантаження на очисні споруди гальванічної

дільниці. Встановлене в процесі роботи модулів електрохімічних постійне утворення хроматів в пасивуючому розчині дало змогу створювати якісні конверсійні хроматні плівки на поверхні кадмієвого та цинкових гальванічних покриттів та економити натрій дихромат. Внаслідок утворення хроматів безпосередньо в пасивуючих ваннах зникла необхідність додавати часто натрій дихромат з ззовні. Встановлено зниження робочих концентрацій натрій дихромату в технологічних ваннах з 100 – 200 г/л до 30 – 50 г/л., завдяки його реагуванню з покриттям деталей та виносу в промивні ванни, що в результаті дало змогу знизити їх екологічну небезпеку в 3,75 рази. Вперше застосовано методику розрахунку еколого-економічної ефективності роботи даних електрохімічних пристроїв. Завдяки проведеним розрахункам показано результативність роботи створених промислових модулів електрохімічних в технологічних ваннах пасивації кадмієвих та цинкових гальванічних покриттів.

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

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

Abstract

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

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

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

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

The optimal pH range of values electrochemical module cathode chamber for the release of metallic cadmium and zinc at the cathode has been established. In the result of statistical processing of experimental data, the regression equation of environment

change of cathode chambers of electroreduction of cadmium and zinc in the mass transfer of data of metal ions through a cation exchange membrane RALEX®CM-PES 11-66 of the electrochemical module has received. The experimentally and statistically confirmed pH range in the range of 1.5-1.8 allows obtaining in the form of valuable products metallic cadmium and zinc, which can be used in metallurgy in contrast to their mixture of hydroxides in galvanic settlers.

As a result, the conducted researches laboratory model of the membrane electrochemical device has developed, the regularities of mass transfer of Zn^{2+} and Cd^{2+} ions through the cation exchange membrane RALEX®CM-PES 11-66 had experimentally investigated. Thanks to experimental research, it has become possible to create new industrial electrochemical devices that can effectively regenerate the contents of technological baths. In the course of work, the regularities of influence of the following factors on the process of membrane electrolysis were studied: concentration of polluting metal ion, current density, temperature and hydrodynamic conditions of the near-membrane zone of the anolyte. The conditions for effective regeneration of galvanic solutions have been experimentally established. The effect of the concentration of the metal ion contaminant in the catholyte at a stable temperature and current density on the cathode yield of the metal was determined experimentally. Experimental studies were also performed at constant concentrations of pollutant metal ions in anolytes and variable current densities or different values of system temperature. Particular attention was paid to the use of forced mechanical stirring of the membrane zone of the anolyte. The increase of mass transfer through the cation exchange membrane RALEX®CM-PES 11-66 in the process of electrolysis due to the increase of the concentration of the contaminating ion in the anolyte, the increase of the temperature, and the increase of the current density on the membrane is proved. As a result of theoretical and experimental generalizations, the current limit density for simulated solutions of cadmium and zinc galvanic coatings passivations are determined. The increase of metal yield up to 50% as a result of forced mechanical

mixing was established. The results of experimental studies have been analyzed mathematically. As a result of improving the known mathematical model, the kinetic parameters of research results with changes in the concentrations of contaminating ions of passivation baths and with changes in hydrodynamic conditions had established, instantaneous rate constants of cathodic electrodeposition of cadmium and zinc had found. Statistical analysis of research results is described adequately by the laws of membrane electrolysis by regression equations. The constructed equations of direct regressions of experimental researches had checked by regression and correlation analyzes. In the process of regression analysis, the coefficients in the regression equations were specified. Correlation analysis showed the different closeness of the relationships as a result of finding Pearson's correlation coefficients, which indicates the approximation of some experiments to both linear correlation and vice versa. As a result of general mathematical processing of the experiments results from data with changes in concentration, current density, temperature, and different hydrodynamic conditions, multifactor regression equations of membrane cathode electrodeposition of cadmium and zinc had constructed. Statgraphics Centurion 18-64X was used to find multifactor regression equations. The multifactor regression equations, obtained for the first time, show the share of influence of each variable factor by means of the corresponding coefficients. According to the constructed models, the influence of each variable factor on the electrical reduction processes of cadmium and zinc was determined. Thus constructed mathematical models allow to effectively carry out regeneration of passivating solutions by regulating the influence of variable factors on the process. The statistical significance of multifactorial regression equations was confirmed by the criteria of Student, Fisher, and Darbin-Watson.

The industrial electrochemical device, allowing to regenerate effectively the structure of technological passivation baths of cadmium and zinc galvanic coatings, has been created in the result of introducing the experimental and mathematical researches in the industrial conditions. The structural dimensions and operating parameters of the

industrial electrochemical module are established. The adequacy of multifactor regression mathematical models of cadmium and zinc electroreduction has been practically confirmed on real passivation production baths. As a result of industrial implementation and operation of membrane electrochemical devices, in addition to effective purification of these process baths from Cd^{2+} and Zn^{2+} ions, the regeneration process of hexavalent chromium ions from Cr^{3+} ions has been theoretically and experimentally proved.

Based on the analysis of information sources and the use of titrometric and photolorimetric analyzes, the presence of chromate ion regeneration process at the lead anode was established in industrial experimental conditions, in technological baths of passivations of cadmium and zinc galvanic coatings. An experimental study of the anodic regeneration process confirmed the gradual increase in the concentration of hexavalent chromium ions and the gradual decrease in the concentration of Cr^{3+} ions in the passivation baths of galvanic coatings. As a result of the conducted researches, the efficiency of chromate regeneration was established at the level of 0.6-1.59 g / l per day in working passivation baths with a volume of 150 l.

The reduction of the ecological danger level of passivation baths as a result of long-term operation of electrochemical modules in them due to constant regeneration of chromates had practically established. This process led to a decrease in the total concentration of chromates. It is proved that the operation of the created membrane electrochemical devices reduces the load on the treatment facilities of the galvanic section. The constant anodic regeneration of chromate anions installed during the operation of the electrochemical modules made it possible to create high-quality conversion chromate films on the surface of cadmium and zinc galvanic coatings and to save sodium dichromate. Due to the formation of chromates directly in the passivating baths, the need to often add sodium dichromate from the outside has disappeared. The reduction of working concentrations of sodium dichromate in technological baths from 100 - 200 g / l to 30 - 50 g / l had established due to its reaction

with a coating of parts and removal to washing baths, which as a result allowed to reduce their ecological danger by 3.75 times. The calculation procedure on the ecological and economic efficiency of the electrochemical devices operation has been applied for the first time. Thanks to the calculations, the effectiveness of the created industrial modules of electrochemical in technological baths of passivation of cadmium and zinc galvanic coatings is shown.

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

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

Список публікацій здобувача

Монографії:

1. Serdiuk V., Zaytseva K., Sklabinsky V., Ivchenko V., Ponomarova L. Laboratory and industrial testing of membrane electrochemical devices for purification and regeneration of chromium containing galvanic solutions . *Коллективна монографія «Membrane and Sorption Materials and Technologies: Present and Future»* - під ред. докт. хім. наук Ю. С. Дзязько, канд. хім. наук Т.В. Пліско, М.О. Чабан, 2018. С.40–45.
2. Bolshanina S., Serdiuk V., Ponomarova L., Yanovska A., Ableev A. Ion exchange membranes for regeneration of hydrochloric acid from etching solutions . *Коллективна монографія «Membrane and Sorption Materials and Technologies: Present and Future»* - під ред. докт. хім. наук Ю. С. Дзязько, канд. хім. наук Т.В. Пліско, М.О. Чабан, 2018. С.75–78.

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

3. Serdiuk V., Sklabinskyi V., Bolshanina S., Ableyev A., Dychenko T. Prevention of Hydrosphere Contamination with Electroplating Solutions through Electromembrane Processes of Regeneration. *Journal of Ecological Engineering*. 2020. Vol. 21, No 4.

P. 61–69. [DOI:10.12911/22998993/119801](https://doi.org/10.12911/22998993/119801)

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

Публікації у наукових фахових виданнях України:

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

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

Тези доповідей на наукових конференціях:

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

8. Bolshanina S. B., Serdiuk V. O., Ivchenko V.D. Membrane regeneration of galvanic solutions. «Захист навколишнього середовища. Енергоощадність.

Збалансоване природокористування»: матеріали 5-го Міжнародного конгресу. Львів, 2018. С. 101.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Патенти:

20. Пат. 109623 Україна, МПК (2006.01) C02F 1/46. Спосіб електролітичної регенерації хромовмісних розчинів/ С. Б. Большаніна, І. Ю. Аблєєва, О. М. Кириченко, Л. Л. Алтуніна, О. Б. Кліманов, В. О. Сердюк; заявник та

патентовласник Сумський державний університет. – № и 2016 02830; заявл. 21.03.2016; опубл. 25.08.2016, бюл. № 16. – 4 с.

21. Пат. 139615 U Україна МПК C02F 1/46 (2006.01), C02F 1/461 (2006.01), C25D 21/16 (2006.01). Спосіб електролітичної регенерації хромовмісних розчинів/

С. Б. Большаніна, В. О. Сердюк, О. М. Кириченко, В. І. Склабінський, К. О. Зайцева, В. Д. Івченко; заявник та патентовласник Сумський держ. ун-т. - № и 201907069; заявл. 25.06.2019; опубл. 10.01.2020, бюл. № 1.