

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА, НИКЕЛЯ И МЕДИ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

© К. В. Шестаков¹, С. И. Лазарев¹, К. К. Полянский², Н. Н. Игнатов¹

¹ Тамбовский государственный технический университет,
392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106

² Воронежский филиал Российского экономического университета им. Г. В. Плеханова,
394036, г. Воронеж, ул. Карла Маркса, д. 67А
E-mail: kostyanshestakov@mail.ru

Поступила в Редакцию 29 января 2020 г.
После доработки 15 марта 2021 г.
Принята к публикации 15 марта 2021 г.

Статья посвящена восстановлению железа, никеля и меди из сточных вод производства печатных плат методом электродиализа. Объектами исследования являлись ионообменные мембраны PC Acid 60 (PCCell GmbH) и CM(H) RALEX® (MEGA) и модельные растворы, содержащие ионы тяжелых металлов Fe^{3+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} и анионы SO_4^{2-} и NO_3^- . Получены зависимости коэффициентов задержания катионов Fe^{3+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} от времени, определена степень очистки растворов от анионов SO_4^{2-} и NO_3^- , рассчитаны потоки и числа переноса ионов. Установлено, что при разделении растворов, содержащих одну и все три соли целевых металлов, коэффициенты задержания по катионам Ni^{2+} и Cu^{2+} значительно различаются. Значения коэффициентов задержания катионов Fe^{3+} , наоборот, отличаются не более чем на 2–3%. Выявлено, что при разделении многокомпонентного раствора, содержащего сразу три соли, наблюдается снижение значений коэффициентов задержания катионов Ni^{2+} и Cu^{2+} по сравнению с соответствующими односолевыми растворами. Установлено, что применение электродиализа для разделения многокомпонентных растворов с целью дальнейшего восстановления металлов наиболее эффективно по катионам Fe^{3+} и Cu^{2+} .

Ключевые слова: электродиализ; сточные воды; ионообменная мембрана; катионы; анионы; железо; никель; медь

DOI: 10.31857/S0044461821050017

Применение электродиализа охватывает множество отраслей промышленности, Однако исследований электродиализного разделения промышленных растворов и сточных вод в области производства печатных плат проведено недостаточно [1, 2]. В частности, интерес представляет электродиализное разделение растворов, содержащих соединения железа(III), никеля(II) и меди(II), которые широко применяются на различных этапах производства печатных плат [3–5].

Цель работы — исследование восстановления железа, никеля и меди из сточных вод производства печатных плат методом электродиализа. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

— определение и сравнение коэффициентов задержания катионов Fe^{3+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} в процессе электродиализного разделения модельных растворов, аналогичных по компонентному составу реальным сточным водам производства печатных плат.

Таблица 1
Характеристики мембран

Мембрана	Тип мембраны	Число переноса	Толщина, мм	Инертное связующее	Армирующая ткань	Источник
PC Acid 60	Анионообменная	>0.95 (KCl 0.1/0.5 M)	0.1	Полиэтилен	Полиэстер	[6]
CM(H) RALEX®	Катионообменная	>0.95 (KCl 0.1/0.5 M)	0.35	Полиэтилен	Полиэстер	http://www.mpline.ru/oborudovanie/membrany/oborudovanie/17/114/

— определение и сравнение степени очистки исходных модельных растворов от анионов SO_4^{2-} и NO_3^- в процессе электродиализного разделения.

— расчет потоков и чисел переноса ионов при электродиализном разделении модельных растворов, аналогичных реальным сточным водам производства печатных плат.

Экспериментальная часть

Объектами исследования были ионообменные мембраны PC Acid 60 (PCCell GmbH), CM(H) RALEX® (MEGA) и модельные растворы, содержащие ионы тяжелых металлов Fe^{3+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} и анионы SO_4^{2-} и NO_3^- . Мембраны PC Acid 60 и CM(H) RALEX® (табл. 1) являются гетерогенными и предназначены для использования в электродиализных установках и электролизерах.

Для исследования процесса разделения и определения коэффициентов задержания катионов Fe^{3+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} было выбрано несколько модельных растворов. Данные растворы аналогичны по компонентному составу реальным сточным водам и промышленным растворам производства печатных плат. Раствор «Железо» — водный раствор $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ч., ООО «Полихром») концентрацией $1 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹, «Никель» — водный раствор $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч., ООО «Полихром») концентрацией $2 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹, «Медь» — водный раствор $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ч., ИП Кузмичева) концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹. Раствор «Ж + Н + М» — многокомпонентный водный раствор $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($1 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($2 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹) и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($1 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹). В каждый модельный раствор добавляли этилендиаминтетраацетат натрия ($\text{Na}_2\text{ЭДТА}$, ч., ООО «Компонент-Реактив») в мольном соотношении металл: $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ = 1:1.2 и 2–3 капли 40%-ного водного раствора HNO_3 (х.ч., ООО «Компонент-Реактив»). Это позволило предотвратить возможное выпадение

солей металлов в осадок и механическое повреждение мембран. Для поддержания стабильных значений плотности тока в камере разделения более долгий промежуток времени в растворы добавляли NaNO_3 (ч., АО «ОХК «УРАЛХИМ») до концентрации $3 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹.

Экспериментальные исследования проводили на лабораторной электродиализной установке (рис. 1), состоящей из электромембранной ячейки и четырех подключенных к ней независимых линий циркуляции растворов (по одной для дилютата и омывания электродов и две для концентрата). Электромембранную ячейку собирали из уложенных в определенном по-

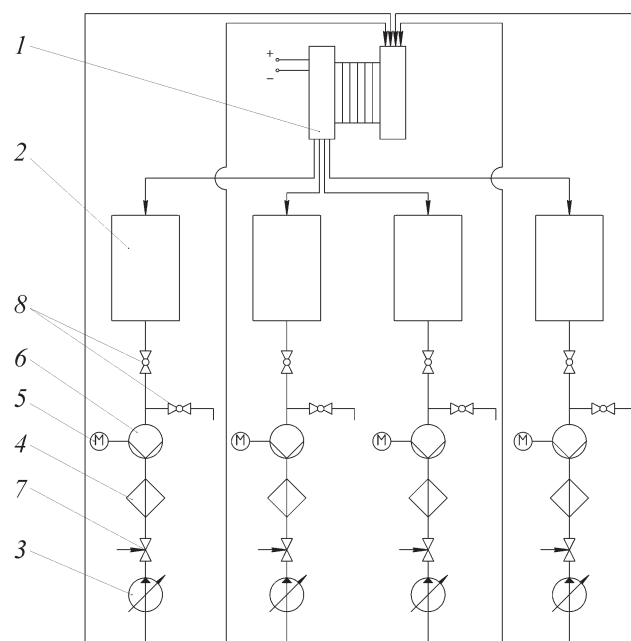


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

1 — электромембранная ячейка, 2 — емкость рабочего раствора (с охлаждающим кожухом), 3 — насос с производительностью 500 л·ч⁻¹, 4 — фильтр с пористостью 5 мкм, 5 — манометр, 6 — измеритель потока, 7 — контрольный клапан, 8 — краны для мытья и выпускных операций.

рядке анионо- и катионообменных мембран с активной площадью 100 см², полимерных прокладок, двух плит корпуса с каналами ввода и вывода растворов, двух электродов, входных и выходных штуцеров.

Модельные растворы заливали в емкость дилюата. В емкость раствора, омывающего электроды, заливали водный раствор Na₂SO₄ (ч.д.а., безводный, ООО «Компонент-Реактив») концентрацией 0.5 моль·л⁻¹. В две емкости концентрата перед началом эксперимента была залита деионизированная вода, полученная после предварительной обработки водопроводной воды. Обработка проводилась последовательно в два этапа на лабораторной обратноосмотической установке по методике, описанной в работе [7], и деионизаторе «Водолей» («НПП Химэлектроника»). Объем растворов в каждой из четырех емкостей составлял 5 л.

Напряжение к электромембранной ячейке подавали с помощью источника питания Genesys (TDK-Lambda). Рабочие параметры эксперимента: напряжение 0–30 В, сила тока 0–5 А, плотность тока 0–500 А·м⁻². Содержание ионов в образцах растворов в рабочих емкостях контролировали каждые 15 мин хроматографическим [на ионном хроматографе ICS-1100 (Dionex Corp.)] и атомно-адсорбционным методами [на атомно-абсорбционном спектрометре SpectrAA-55 (Varian)].

Коэффициент задержания мембран рассчитывали по уравнению

$$R = 1 - \left(\frac{c_f}{c_{in}} \right) \cdot 100\%, \quad (1)$$

где c_{in} и c_f — исходная и конечная концентрации вещества в дилюате соответственно (моль·м⁻³).

Расчет плотности потока J_j каждого j -того типа ионов проводили по формуле*

$$J_j = \frac{M}{S\tau}, \quad (2)$$

где M — число перенесенных через мембрану молей j -того типа ионов, S — площадь активной поверхности ионообменной мембраны (м²), τ — время процесса (с).

Числа переноса t_j каждого j -того типа ионов при разделении растворов «Железо», «Никель» и «Медь» определяли по уравнению**

$$t_j = \frac{z_j F J_j}{i}, \quad (3)$$

* Заболоцкий В. И., Никоненко В. В. Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996. С. 71.

** Заболоцкий В. И., Никоненко В. В. Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996. С. 208.

где z_j — заряд иона j -того типа, F — постоянная Фарадея (Кл·моль⁻¹), i — плотность тока (А·м⁻²).

Расчет чисел переноса t_j каждого j -того типа ионов при разделении многокомпонентного раствора «Ж + Н + М» проводили по выражению***

$$t_j = \frac{z_j F J_j}{i} / \sum \frac{z_j F J_j}{i}. \quad (4)$$

Обсуждение результатов

Кривые зависимостей коэффициента задержания R от времени по катиону Fe³⁺ (рис. 2) при разделении растворов «Железо» и «Ж + Н + М» (кривые 1 и 2 соответственно) идентичны по форме. Оба процесса разделения в первые 1800 с эксплуатации установки характеризовались незначительным уменьшением значений коэффициента задержания в пределах 5%, затем значения резко снижаются до итоговых 66.67 и 69% соответственно. Следует отметить, что значения коэффициента задержания при разделении многокомпонентного раствора «Ж + Н + М» на 2–3% выше значений, полученных при разделении раствора «Железо», на протяжении всего времени эксперимента.

Характер снижения коэффициента задержания по катиону Ni²⁺ (рис. 2) при разделении растворов «Никель» и «Ж + Н + М» (кривые 3 и 4 соответственно) различен. На начальном периоде процесса разделения раствора «Ж + Н + М» (первые 1500 с) снижения значений коэффициента задержания практически не наблюдалось, затем (в течение следующих 1200 с эксплуатации лабораторной установки) произошло резкое снижение этих значений до 37%. При разделении раствора «Никель» снижение коэффициента задержания по катиону Ni²⁺ наблюдалось с самого начала процесса разделения, его итоговое значение составило 78%. Эти результаты свидетельствуют о значительном снижении эффективности задерживания катионов Ni²⁺ при разделении многокомпонентного раствора.

Установлено, что задержание катионов Cu²⁺ при электролизом разделении многокомпонентного раствора «Ж + Н + М» менее эффективно по сравнению с разделением раствора «Медь». Так, коэффициент задержания от времени по катиону Cu²⁺ (рис. 2) при разделении раствора «Медь» (кривая 5) характеризуется высокими значениями (>95%) на всем протяжении процесса разделения. Разделение

*** Феттер К. Электрохимическая кинетика / Пер. с нем. под ред. Я. М. Колотыркина. М.: Химия, 1967. С. 70.

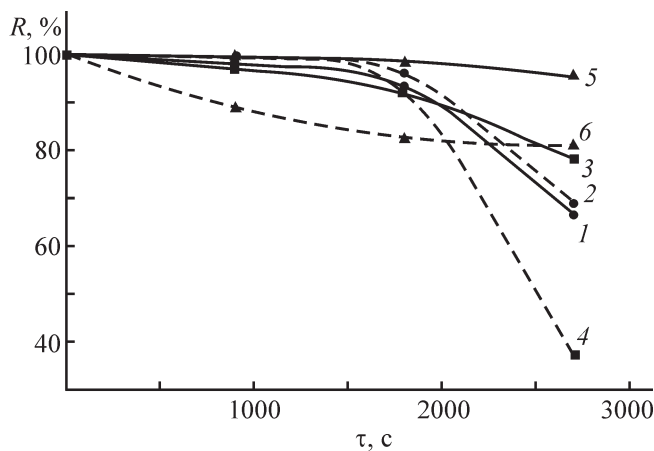


Рис. 2. Зависимость коэффициента задержания от времени по катионам Fe^{3+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} в емкости дилюата при разделении растворов.

1 — «Железо», 2 — «Ж + Н + М» (по катиону Fe^{3+}), 3 — «Никель», 4 — «Ж + Н + М» (по катиону Ni^{2+}), 5 — «Медь», 6 — «Ж + Н + М» (по катиону Cu^{2+}).

раствора «Ж + Н + М» характеризуется более интенсивным снижением значений коэффициента задержания по катиону Cu^{2+} (рис. 2, кривая 6). За время эксплуатации установки в течение 2700 с в емкости дилюата осталось около 84% от исходного количества катионов Cu^{2+} .

Выявлено снижение значений коэффициента задержания катионов Ni^{2+} и Cu^{2+} при разделении раствора «Ж + Н + М» по сравнению с разделением растворов «Никель» и «Медь». Вероятно, это связано с тем, что в результате конкуренции катионов нескольких металлов часть из них не образуют с анионами H_2Y^{2-} комплексные ионы и удаляются из емкости дилюата через катионообменную мембрану. Исключением являются катионы Fe^{3+} , которые лучше задерживаются при разделении раствора «Ж + Н + М».

Выявлено, что при разделении раствора «Железо» (рис. 3) степень его очистки от анионов NO_3^- высокая. Итоговая концентрация NO_3^- в емкости дилюата составила около 8% от исходного количества. Очистка от анионов NO_3^- при разделении раствора «Никель» менее эффективна по сравнению с раствором «Железо». Около 42% от их начального количества осталось в емкости дилюата. При разделении раствора «Медь» установлена относительно высокая степень очистки от анионов SO_4^{2-} — их концентрация в емкости дилюата после проведения эксперимента составляла немногим более 27%.

После эксплуатации лабораторной установки в течение 2700 с количество анионов SO_4^{2-} и NO_3^- в

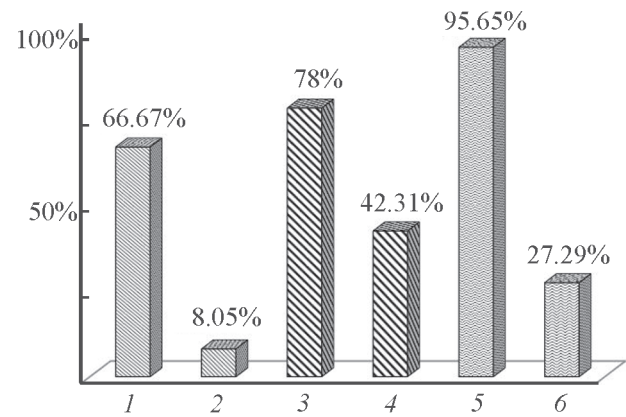


Рис. 3. Количество ионов, оставшихся в емкости дилюата после разделения растворов «Железо» (1, 2), «Никель» (3, 4) и «Медь» (5, 6).

1 — Fe^{3+} ; 2, 4 — NO_3^- ; 3 — Ni^{2+} ; 5 — Cu^{2+} ; 6 — SO_4^{2-} .

емкости дилюата составило 17 и 28% от начального количества соответственно (рис. 4), что позволило сделать вывод о достаточно хорошей степени очистки многокомпонентного раствора от анионов SO_4^{2-} и NO_3^- и целесообразности применения электродиализа.

Рассчитанные значения плотностей потока при разделении растворов «Железо», «Никель», «Медь» и «Ж + Н + М» (табл. 2, 3) позволили установить, что разделение многокомпонентного раствора «Ж + Н + М» характеризуется значительным увеличением значений плотности потока катионов всех целевых металлов через катионообменную мембрану по сравнению с разделением соответствующих растворов «Железо», «Никель» и «Медь». Значения чисел переноса ионов (табл. 2, 3) при разделении многокомпонентного раствора «Ж + Н + М», наоборот, стали меньше.

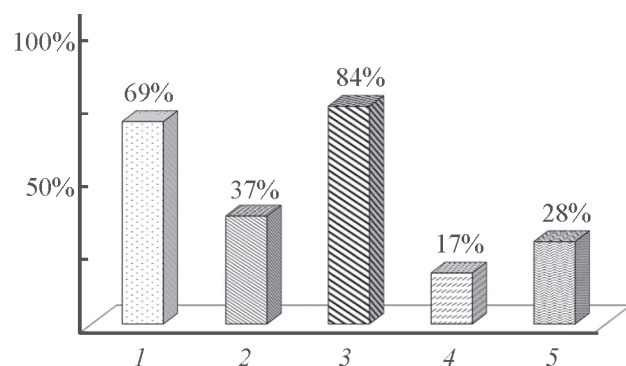


Рис. 4. Количество ионов, оставшихся в емкости дилюата после разделения многокомпонентного раствора «Ж + Н + М».

1 — Fe^{3+} , 2 — Ni^{2+} , 3 — Cu^{2+} , 4 — SO_4^{2-} , 5 — NO_3^- .

Таблица 2

Электрокинетические характеристики процесса разделения растворов «Железо», «Никель», «Медь»

Параметр	Раствор					
	«Железо» $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $1 \cdot 10^{-5}$ моль·л ⁻¹		«Никель» $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $2 \cdot 10^{-3}$ моль·л ⁻¹		«Медь» $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $1 \cdot 10^{-2}$ моль·л ⁻¹	
	Fe^{3+}	NO_3^-	Ni^{2+}	NO_3^-	Cu^{2+}	SO_4^{2-}
Плотность потока ионов J_j , моль·м ⁻² ·с ⁻¹	$8.223 \cdot 10^{-8}$	$3.407 \cdot 10^{-7}$	$2.228 \cdot 10^{-5}$	$2.148 \cdot 10^{-5}$	$2.704 \cdot 10^{-5}$	$3.388 \cdot 10^{-4}$
Число переноса ионов t_j	0.42	0.58	0.675	0.325	0.138	0.862

Таблица 3

Электрокинетические характеристики процесса разделения многокомпонентного раствора «Ж + Н + М» (концентрация солей в растворе равна их концентрации в растворах «Железо», «Никель», «Медь»)

Параметр	Fe^{3+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	NO_3^-	SO_4^{2-}
Плотность потока ионов J_j , моль·м ⁻² ·с ⁻¹	$8.49 \cdot 10^{-6}$	$9.605 \cdot 10^{-5}$	$6.21 \cdot 10^{-5}$	$2.376 \cdot 10^{-3}$	$3.23 \cdot 10^{-4}$
Число переноса ионов t_j	0.008	0.057	0.037	0.706	0.192

Выводы

При разделении растворов, содержащих одну и все три соли целевых металлов, значения коэффициентов задержания по катионам Ni^{2+} и Cu^{2+} различаются. Исключением являются коэффициенты задержания катионов Fe^{3+} , кривые зависимостей их значений от времени, полученные в обоих типах растворов, схожи по форме. Их значения различаются не более чем на 2–3%. В процессе разделения многокомпонентного раствора «Ж + Н + М» на разных этапах наблюдается снижение коэффициентов задержания катионов Ni^{2+} и Cu^{2+} по сравнению с односолевыми растворами. Вероятно, это связано с тем, что в результате конкуренции катионов нескольких металлов часть из них не образуют с анионами H_2Y^{2-} комплексные ионы и удаляются из емкости диализата через катионообменную мембрану.

Применение электродиализа при разделении многокомпонентных растворов и сточных вод производства печатных плат наиболее эффективно по катионам Fe^{3+} и Cu^{2+} . В данном случае достигаются высокие показатели коэффициентов задержания целевых катионов металлов в совокупности с достаточно эффективной параллельной очисткой растворов от анионов SO_4^{2-} и NO_3^- . Это позволяет использовать электродиализ для предварительной или более глубокой очистки многокомпонентных растворов и сточных вод при производстве печатных плат с целью дальнейшего восстановления целевых металлов.

Благодарности

Выражаем отдельную благодарность профессору Антонио Комите и сотрудникам лаборатории 326 департамента «Химия и промышленная химия» Университета г. Генуи за консультацию и помощь в выборе оптимальных рабочих параметров эксперимента, использованных при выполнении данной работы.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Шестаков Константин Валерьевич, к.т.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3429-1139>

Лазарев Сергей Иванович, д.т.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0746-5161>

Полянский Константин Константинович, д.т.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9959-6438>

Игнатов Николай Николаевич,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2673-6863>

Список литературы

- [1] *Шестаков К. В., Лазарев С. И., Хорохорина И. В., Лазарев Д. С.* Возможности применения мембранных методов в процессе очистки промышленных

- сточных вод производства печатных плат // Вестн. Тамбов. ун-та. Сер. Естеств. и техн. науки. 2016. Т. 21. № 1. С. 290–296.
<https://doi.org/10.20310/1810-0198-2016-21-1-290-296>
- [2] Шестаков К. В., Лазарев С. И., Полянский К. К. Исследование кинетических и структурных характеристик мембран в процессе электродиализной очистки медьсодержащих растворов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2019. Т. 62. № 7. С. 65–71.
<https://doi.org/10.6060/ivkkt.20196207.5827>
- [3] Медведев А. Печатные платы. Процессы травления рисунка // Технологии в электрон. пром-сти. 2013. № 8. С. 28–32.
- [4] Медведев А. Печатные платы. Гальваническое осаждение функциональных покрытий // Технологии в электрон. пром-сти. 2013. № 6. С. 11–14.
- [5] Капица М. Гальваническая металлизация в производстве печатных плат // Технологии в электрон. пром-сти. 2006. № 2. С. 20–24.
- [6] Erkmén J., Yapıcı S., Arzutug M., Aydın Ö., Ata O. N., Öner M. Hydrofluoric acid and sodium hydroxide production by bipolar membrane electrodialysis // Desalin. Water Treat. 2015. V. 57. P. 1–7.
<https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1107753>.
- [7] Ковалева О. А., Лазарев С. И. Исследование процесса обратноосмотического разделения технологических растворов производств кукурузного крахмала // Техника и технология пищ. пр-в. 2016. № 4 (43). С. 110–115.
<https://doi.org/10.21179/2074-9414-2016-4-110-115>
-