



Электрокинетические характеристики электродеионизационной очистки и концентрирования технологических растворов гальванических производств, содержащих ионы кобальта, меди и кадмия

С.И. Лазарев, И.В. Хорохорина, М.И. Михайлин, О.С. Филимонова✉

Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Российская Федерация

Аннотация. Данное исследование посвящено изучению электрохимических и электрокинетических характеристик электродеионизационного извлечения ионов кобальта, меди и кадмия из технологических растворов гальванических производств для повторного использования. С целью обоснования выбора объектов исследования выполнен литературный обзор материалов на тему возможности использования электромембранных методов для очистки и концентрирования стоков промышленных производств. В ходе работы проведены экспериментальные исследования вольт-амперных характеристик процесса электродеионизации. Отмечено, что на кривых наблюдается минимальный линейный омический участок при напряжении от 1 до 3 В, на участке от 3 до 5 В – плато с небольшим уклоном вверх. При дальнейшем увеличении напряжения отмечается область сверхпредельного тока, обусловленная образованием на границах раздела мембрана – ионообменная смола ионов H^+ и OH^- . Проанализированы кинетические зависимости концентраций задерживаемых веществ от времени в камерах концентрирования и обессоливания электродеионизационного аппарата при разных плотностях тока и расходах. При низкой плотности тока 5 A/m^2 отмечено три основных участка: первый – в диапазоне от 0 до 900 с, обусловленный накоплением ионов на ионитах в камерах обессоливания и концентрирования; второй – в диапазоне от 900 до 2700 с, где наблюдается интенсивный перенос ионов; третий – в диапазоне от 2700 до 3600 с, в котором происходит электрохимическая регенерация ионитов в камерах очистки. По результатам разработана технологическая схема очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов.

Ключевые слова: ионообменная мембрана, смола, кинетическая зависимость, вольт-амперные характеристики, обменная емкость, выходной поток, ионы металлов

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта «Теоретические и экспериментальные исследования электрокинетических и структурных характеристик полимерных мембран посредством применения искусственных нейронных сетей в процессах электромембранной очистки промышленных растворов, содержащих ионы металлов» (FEMU-2024-0011).

Для цитирования: Лазарев С.И., Хорохорина И.В., Михайлин М.И., Филимонова О.С. Электрокинетические характеристики электродеионизационной очистки и концентрирования технологических растворов гальванических производств, содержащих ионы кобальта, меди и кадмия // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2025. Т. 15. N 2. С. 269–278. DOI: 10.21285/achb.972. EDN: UADNVO.

Electrokinetic characteristics of electrodeionization purification and concentration of electroplating solutions containing cobalt, copper, and cadmium ions

Sergey I. Lazarev, Irina V. Khorokhorina, Maxim I. Mikhailin, Olga S. Filimonova✉

Tambov State Technical University, Tambov, Russian Federation

Abstract. In this work, we investigate the electrochemical and electrokinetic characteristics of electrodeionization extraction of cobalt, copper, and cadmium ions from process solutions of electroplating plants for subsequent recycling. The research objects were selected following a review of publications on the possibility of using electromembrane methods for purification and concentration of industrial wastes. The current–voltage characteristics of the electrodeionization process were studied experimentally. The I–V curves showed the presence of a minimal linear ohmic section at voltages from 1 to 3 V and a plateau with a slight upward slope at the section from 3 to 5 V. Under a further increase in voltage, a region of supercritical current is observed, which is related to the formation of H^+ and OH^- ions at the membrane–ion-exchange resin interfaces. The kinetic dependencies of the concentrations of retained substances on the residence time in the desalting and concentration chambers of the electrodeionization unit at different current densities and flow rates were analyzed. At a low current density of 5 A/m^2 , three main sections were observed: (1) in the range from 0 to 900 s, where ion accumulation on ion-exchange membranes in desalting and concentration chambers occurs; (2) in the range from 900 to 2700 s, where intensive ion transfer is observed; (3) in the range from 2700 to 3600 s, where electrochemical regeneration of ions in purification chambers takes place. The results obtained were used to develop a technological scheme for wastewater treatment from heavy metal ions.

Keywords: ion-exchange membrane, resin, kinetic dependence, volt-ampere characteristics, exchange capacity, output flux, metal ions

Funding. The work was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of the project “Theoretical and experimental studies of the electrokinetic and structural characteristics of polymer membranes through the use of artificial neural networks in the processes of electromembrane purification of industrial solutions containing metal ions” (FEMU-2024-0011).

For citation: Lazarev S.I., Khorokhorina I.V., Mikhailin M.I., Filimonova O.S. Electrokinetic characteristics of electrodeionization purification and concentration of electroplating solutions containing cobalt, copper, and cadmium ions. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2025;15(2):269-278. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.972. EDN: UADNVO.

ВВЕДЕНИЕ

В гальванических и металлообрабатывающих производствах образуются технологические растворы и сточные воды, утилизация которых затруднена из-за их большого количества и различной концентрации ионов цветных металлов в них [1]. Хочется отметить, что две трети цветных металлов, содержащихся в технологических растворах и сточных водах, безвозвратно уносятся со стоками. Этот немаловажный фактор говорит о необходимости извлечения цветных металлов из растворов для их повторного использования в гальванопокрытиях и металлообрабатывающих производствах.

Перспективными методами концентрирования и очистки промышленных стоков являются мембранные методы, затраты энергии в которых сведены к минимальным термодинамическим, используемым только на разрыв межмолекулярных связей. В то же время для эффективного применения электромембранных методов в технологии концентрирования или очистки стоков необходимо владеть знаниями по изменению электрокинетических характеристик в зависимости от

режимных и технологических параметров. Так, авторы работы [2] на пилотной установке определили основные параметры электромембранного процесса извлечения ионов кадмия из сульфатно-аммонийного электролита кадмирования с высокими эксплуатационными характеристиками и ванны промывки кадмированных деталей в непроточной воде (ванны улавливания). В данном материале показано, что степень извлечения в стационарных условиях составляет около 99%, что соответствует значениям, полученным с другими сульфатно-аммонийными электролитами кадмирования, и позволяет рекомендовать исследуемый электролит для использования в промышленности. В исследованиях, представленных в работе [3], рассмотрен анализ двух процессов: электролиза и электродеионизации, изучены динамика и закономерности протекания процессов при обработке исследуемого модельного раствора, оценена эффективность процессов и проведена сравнительная оценка. В статье [4] разработана методика расчета электродеионизационного плоскокамерного аппарата для извлечения ионов тяжелых металлов из технологических

растворов. Авторы работы [5] описали технологические предпосылки электроосмотических процессов опреснения воды, обобщили свои прошлые и текущие попытки масштабирования и коммерциализации методов, провели критический обзор преимуществ и ограничения таких методов. В статье [6] авторами измерены выходы по току продуктов диссоциации воды и сняты вольт-амперные характеристики асимметричных биполярных мембран в двухкамерной электрохимической ячейке, образованной биполярной мембраной МБ-3 и гетерогенными монополярными мембранами МА-40 и МА-41. В ходе работы установлено, что диссоциация воды на монополярной мембране МА-40 в 0,01 М растворе хлорида натрия приводит к снижению выхода по току кислоты и щелочи как в канале с биполярной, так и в канале с асимметричной биполярной мембраной, определены эффективные числа переноса ионов через монополярные мембраны МА-40 и МА-41 при различных значениях pH. Авторами материала [7] исследовано электродиализное разделение растворов. 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+} . Авторы исследования [8] разработали новую технологию емкостной деионизации – электродеионизации с использованием механизма координации электромиграции, электроадсорбции и ионного обмена. Благодаря этому методу можно эффективно удалять ионы тяжелых металлов с низким содержанием в сточных водах с высокой минерализацией. Технология оптимизирована за счет уменьшения количества ионообменных мембран с 4 до 2 без потери эффективности, что позволило снизить стоимость установки.

В работе [9] описан массоперенос ионов через ионообменные мембраны. В ней исследовали числа переноса, а также потоки ионов соли и ионов среды, образующиеся при превышении предельно диффузионного тока. В работе [10] исследовано влияние разности потенциалов приложенной к электродам скорости потока литийсодержащего раствора, наличия сопутствующих ионов (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} и Mg^{2+}), а также влияние концентрации электролита в анодной и катодной камерах на удаление Li^+ . При напряжении 20 В из литийсодержащего раствора было удалено 99% Li^+ . Авторы исследования [11] разработали новые биоразлагаемые протонообменные мембраны для твердополимерных топливных элементов, полученные на основе сшитого сульфокватерной кислотой поливинилового спирта, допированного частицами цеолита типа BEA. Содержание цеолита в составе мембран варьировали в интервале от 1 до 25%. Повышение содержания цеолита от 1 до 25% приводит к увеличению ионообменной емкости мембран от 1,5 до 2,9 ммоль/г, понижению влагосодержания с 38 до 28% и

проницаемости по метанолу от $2,27 \times 10^{-6}$ до $6,91 \times 10^{-7} \text{ см}^2 \times \text{с}^{-1}$. Ими также изучена температурная зависимость протонной проводимости композитных мембран в диапазоне от 30 до 80 °С при относительной влажности 100%. Наибольшее значение удельной электропроводности продемонстрировала мембрана, содержащая 25% цеолита BEA, протонная проводимость которой составила $23,2 \text{ мСм} \times \text{см}^{-1}$.

В материале [12] описан новый электромембранный метод переработки технологических солевых растворов сложного состава с получением концентрированных растворов азотной кислоты (до 750 г/л) и щелочей (до 600 г/л NaOH и KOH), пригодных для повторного и самостоятельного использования. В исследовании [13] описан опыт использования электродиализа для переработки органо-минеральных сточных вод химической промышленности, позволивший создать безотходные производства и снизить техногенную нагрузку на окружающую среду. Авторами работы [14] изучена возможность применения углеродных сорбентов, обладающих микропористой структурой, для извлечения марганца из водных растворов. В статье [15] проведен анализ перспективных направлений использования и развития электродиализа. Для интенсификации процесса предложено использовать различные токовые режимы (например, пульсирующие токи).

Выполненный анализ материалов [1–15] позволил оценить состояние проблемы и сформулировать цель предстоящего исследования. В связи с вышесказанным проведенная работа была посвящена изучению электрохимических и электрокинетических характеристик электродеионизационного извлечения ионов кобальта, меди и кадмия из технологических растворов гальванических производств для повторного использования в процессе производства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные исследования электродеионизационного разделения проводили на минерализованных модельных растворах гальванических производств, содержащих сульфаты меди (CuSO_4), кадмия (CdSO_4) и кобальта (CoSO_4). В качестве объектов исследования использовались ионообменные мембраны производства отечественной компании «Щекиноазот» марок МК-40 и МА-41П, а также ионообменные смолы отечественной компании «Токем» марок КУ-2-8 и АВ-17-8. В табл. 1 и 2 представлены технические характеристики ионообменных мембран МК-40 и МА-41П и обменных смол КУ-2-8 ЧС и АВ-17-8 ЧС [16].

Выбор веществ для исследования обусловлен тем, что медь, кобальт, кадмий и их соединения являются токсичными и относятся ко II и III классам опасности. К предельно допустимым концентрациям (ПДК) этих химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования предъявляются жесткие требования. Так, ПДК для ионов Cu^{2+} составляет 1 мг/л, Co^{2+} – 0,1 мг/л, Cd^{2+} – 0,015 мг/л¹. Данные тяжелые металлы не поддаются разложению, обладают высокой

¹ Об утверждении Правил холодного водоснабжения и водоотведения и о внесении изменений в некоторые акты Правительства Российской Федерации: постановление Правительства Российской Федерации от 29 июля 2013 г. № 644 (ред. от 28 ноября 2023 г.) // КонсультантПлюс. Режим доступа: https://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_150474/d4c6cb4e5630ac0fbc8c7ff7aba49e22c1cca718/ (дата обращения: 13.12.2024).

Таблица 1. Технические характеристики ионообменных мембран

Table 1. Technical characteristics of ion exchange membranes

Марка мембраны	Прочность при разрыве, МПа	Изменение размеров при набухании в водной среде, %		Поверхностное электрическое сопротивление, Ом×см ²	Числа переноса	Материал
		по длине	по толщине			
МК-40	16,3	8	27	9,9	0,93	Сополимер полисульфона с дивинилбензолом
МА-41П	16,1	8	25	7,3	0,92	Сополимер полистирола с дивинилбензолом

Таблица 2. Технические характеристики ионообменных смол

Table 2. Technical characteristics of ion exchange resins

Марка смолы	Размер гранул/зерен, мм	Динамическая обменная емкость, моль/м ³	Массовая доля влаги, %	Осмотическая стабильность, %
КУ-2-8 ЧС	0,315–1,250	Более 526 моль/м ³	48–58	Не менее 94,5
АВ-17-8 ЧС	0,40–1,25	Более 1050 моль/м ³	35–50	Более 91

токсичностью и легко накапливаются, поэтому очистка растворов от этих ионов является важной задачей для обеспечения безопасности, защиты окружающей среды и здоровья человека. С экономической точки зрения выделение и концентрирование ионов Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} из сточных вод может быть выгодным [17], так как они являются одними из наиболее ценных металлов и могут повторно использоваться в различных отраслях промышленности.

Для проведения электрохимических и электрокинетических исследований была спроектирована экспериментальная установка электродеионизационного вида, подробно описанная в работах [4, 16]. Перед началом эксперимента проводилась активация ионообменных мембран, которая необходима для вытеснения всех неизвестных ионов из ионообменной структуры мембраны, насыщения ионообменных групп нужными ионами, а также для возобновления характеристик мембран.

Для подготовки ионообменной смолы использовалась методика, включающая следующие шаги [18]:

1. В одну емкость помещали катионообменную смолу, в другую – анионообменную.

2. Обе емкости заполняли раствором 4%-го хлорида натрия и оставляли на 4 ч для насыщения смол ионами Na^+ и Cl^- . Раствор обновляли два раза. Такая концентрация хлорида натрия была выбрана для предотвращения повреждения смолы из-за осмотического шока, вызванного интенсивным обменом ионами.

3. Смолу промывали деионизованной водой до тех пор, пока электропроводность не стала равной 5–10 мкСм/см для каждой смолы.

4. Анионообменную смолу обрабатывали 2%-м раствором гидроксида натрия, катионообменную – 2%-м раствором соляной кислоты. Иониты оставляли на 4 ч при условии периодического перемешивания раствора.

5. При хранении ионитов для предотвращения их окисления и высыхания смолы заливали рабочим раствором и хранили их только под слоем водного раствора.

Исследования вольт-амперных характеристик проводились на экспериментальном стенде, описанном в работе [16]. Исследовался модельный раствор, имити-

рующий промывочные воды гальванических производств. Концентрации ионов Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} составляли 25 мг/л. На электроды подавалось постоянное напряжение от 0 до 60 В. Для регистрации показаний амперметра и вольтметра использовалось специальное устройство, которое записывало данные с интервалом в 20 с. В ходе эксперимента расход модельного раствора составлял 0,8 л/мин. Благодаря этому было возможно проводить 10 циклов замены раствора в камерах в течение 1 мин, что позволяло получить более точные данные о вольт-амперной характеристике, поскольку слабоминерализованным растворам свойственна низкая электропроводность и, следовательно, малая плотность тока.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Вольт-амперные характеристики процесса электродеионизации важны для оценки ее эффективности и производительности, а также теоретического описания электромембранного процесса [19].

Вольт-амперные характеристики системы мембрана МК-40 – раствор – мембрана МА-41П представлены на рис. 1.

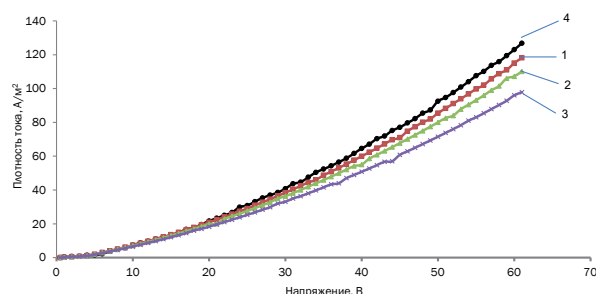


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики процесса электродеионизации системы мембрана МК-40 – раствор – мембрана МА-41П: 1 – Cu^{2+} ; 2 – Co^{2+} ; 3 – Cd^{2+} ; 4 – $\text{Cu}^{2+} + \text{Co}^{2+} + \text{Cd}^{2+}$

Fig. 1. Voltampere characteristics of the electrodeionization process of the МК-40 membrane – solution – МА-41P membrane system: 1 – Cu^{2+} ; 2 – Co^{2+} ; 3 – Cd^{2+} ; 4 – $\text{Cu}^{2+} + \text{Co}^{2+} + \text{Cd}^{2+}$

На графиках зависимости напряжения от плотности тока наблюдается минимальный линейный омический участок на напряжении от 1 до 3 В, на участке от 3 до 5 В – плато с небольшим уклоном вверх. При дальнейшем увеличении напряжения отмечается область сверхпредельного тока, обусловленная образованием на границах раздела мембрана – ионообменная смола ионов H^+ и OH^- , которые увеличивают миграцию ионов через систему электрод – ионообменные смолы – мембрана – ионообменные смолы – мембрана – электрод. Это, в свою очередь, ведет к увеличению эффективной площади поверхности системы мембрана – ионообменная смола, происходит снижение электрического сопротивления системы. Область сверхпредельного тока характеризует процесс электровосстановления ионообменных смол до их обменных групп H^+ и OH^- [20].

Ионообменные смолы находились в камерах обессоливания и концентрирования в смешанном состоянии. Для разделения смолы на катионит и анионит был использован гравитационный метод, основанный на разности плотности ионитов. После осаждения и разделения смол были отобраны пробы катионита и анионита для анализа.

Образцы ионообменных материалов были подготовлены и исследованы методом кислотно-основного титрования.

Данные полной и остаточной емкости мембран и ионообменных смол представлены в табл. 3. Из таблицы видно, что емкость анионообменной мембраны сократилась на 12,6%. Это обусловлено деградацией поверхностных слоев. Для катионообменной мембраны наблюдается еще большая потеря исходной емкости – на 43%, что обусловлено накоплением на поверхности мембраны солей тяжелых металлов, которые, в свою очередь, препятствуют проникновению ионов к ионообменным группам мембраны.

Иониты в отсеках для концентрирования также потеряли свои сорбционные свойства за счет накопления на сферической поверхности в зонах контакта раздела фаз ионит/ионит/раствор солей тяжелых металлов в связи с высокой концентрацией в камерах концентрирования. Анионит потерял 40,6%, а катионит уменьшил емкость на 50,6% от исходной.

Иониты в камере обессоливания имеют наименьшую степень деградации: для катионита – 9,9%, для анионита – 22%. Это связано с уникальной особенностью процесса электродеионизации. В камерах обессоливания электродеионизационной ячейки под воздействием элек-

трического тока за счет электрической проводимости ионитов на границе контакта двух разно-полюсных ионитов происходит расщепление воды на катион H^+ и анион OH^- . Образованные катионы и анионы создают кислотную и щелочную среду вокруг шарика ионита и способствуют вытеснению абсорбированных ионов металлов и кислотных остатков с поверхности смолы и замещению их на катион H^+ и анион OH^- . Подобная реакция способствует регенерации ионитов и увеличению их срока службы [21].

В работе были проведены исследования зависимости концентрации ионов в многокомпонентном растворе, содержащем ионы Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , от времени проведения процесса разделения при разных плотностях тока.

Результаты электродеионизационных исследований по изменению концентраций в камерах очистки и концентрирования приведены на рис. 2 и 3.

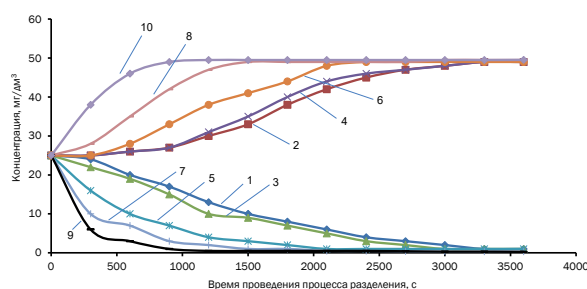


Рис. 2. Кинетические зависимости концентрации ионов Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} от времени проведения процесса разделения в камерах концентрирования и обессоливания при разных плотностях тока при расходе $0,167 \text{ м}^3/\text{с}$:

1 – дилуат при $i = 5 \text{ А/м}^2$; 2 – концентрат при $i = 5 \text{ А/м}^2$;
 3 – дилуат при $i = 10 \text{ А/м}^2$; 4 – концентрат при $i = 10 \text{ А/м}^2$;
 5 – дилуат при $i = 15 \text{ А/м}^2$; 6 – концентрат при $i = 15 \text{ А/м}^2$;
 7 – дилуат при $i = 20 \text{ А/м}^2$; 8 – концентрат при $i = 20 \text{ А/м}^2$;
 9 – дилуат при $i = 25 \text{ А/м}^2$; 10 – концентрат при $i = 25 \text{ А/м}^2$

Fig. 2. Kinetic dependences of the concentration of Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} ions on the time of the separation process in the concentration and desalination chambers at different current densities at a flow rate of $0,167 \text{ м}^3/\text{с}$:

1 – diluate at $i = 5 \text{ A/m}^2$; 2 – concentrate at $i = 5 \text{ A/m}^2$;
 3 – diluate at $i = 10 \text{ A/m}^2$; 4 – concentrate at $i = 10 \text{ A/m}^2$;
 5 – diluate at $i = 15 \text{ A/m}^2$; 6 – concentrate at $i = 15 \text{ A/m}^2$;
 7 – diluate at $i = 20 \text{ A/m}^2$; 8 – concentrate at $i = 20 \text{ A/m}^2$;
 9 – diluate at $i = 25 \text{ A/m}^2$; 10 – concentrate at $i = 25 \text{ A/m}^2$

Таблица 3. Данные полной и остаточной емкости мембран и ионообменных смол

Table 3. Data on the total and residual capacity of membranes and ion exchange resins

Образец	Исходная емкость, ммоль/м ³	Равновесная емкость, ммоль/м ³	Остаточная емкость, ммоль/м ³
МА-41П	1,11	1,01	0,97
МК-40	1,65	1,43	0,94
КУ-2-8 ЧС концентрированный	1,82	1,71	0,90
АВ-17-8 ЧС концентрированный	1,23	1,10	0,73
КУ-2-8 ЧС обессоленный	1,82	1,71	1,64
АВ-17-8 ЧС обессоленный	1,23	1,10	0,95

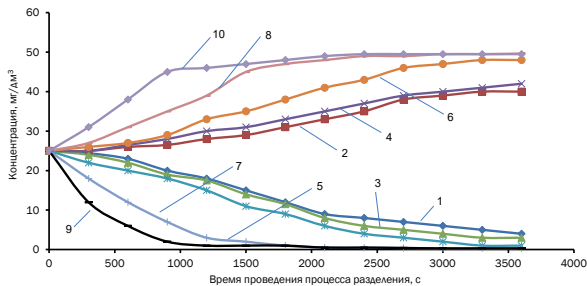


Рис. 3. Кинетические зависимости концентрации ионов Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} от времени проведения процесса разделения в камерах концентрирования и обессоливания при разных плотностях тока при расходе 0,42 м³/с:
1 – дилюат при $i = 5 \text{ А/м}^2$; 2 – концентрат при $i = 5 \text{ А/м}^2$;
3 – дилюат при $i = 10 \text{ А/м}^2$; 4 – концентрат при $i = 10 \text{ А/м}^2$;
5 – дилюат при $i = 15 \text{ А/м}^2$; 6 – концентрат при $i = 15 \text{ А/м}^2$;
7 – дилюат при $i = 20 \text{ А/м}^2$; 8 – концентрат при $i = 20 \text{ А/м}^2$;
9 – дилюат при $i = 25 \text{ А/м}^2$; 10 – концентрат при $i = 25 \text{ А/м}^2$

Fig. 3. Kinetic dependences of the concentration of Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} ions on the time of the separation process in the concentration and desalination chambers at different current densities at a flow rate of $0.42 \text{ m}^3/\text{s}$:

1 – diluate at $i = 5 \text{ A/m}^2$; 2 – concentrate at $i = 5 \text{ A/m}^2$;
3 – diluate at $i = 10 \text{ A/m}^2$; 4 – concentrate at $i = 10 \text{ A/m}^2$;
5 – diluate at $i = 15 \text{ A/m}^2$; 6 – concentrate at $i = 15 \text{ A/m}^2$;
7 – diluate at $i = 20 \text{ A/m}^2$; 8 – concentrate at $i = 20 \text{ A/m}^2$;
9 – diluate at $i = 25 \text{ A/m}^2$; 10 – concentrate at $i = 25 \text{ A/m}^2$

На кинетических зависимостях при низкой плотности тока, равной 5 А/м², можно отметить три основных участка: первый – в диапазоне от 0 до 900 с, обусловленный накоплением ионов на ионитах в камерах обессоливания и концентрирования; второй – в диапазоне от 900 до 2700 с, где наблюдается интенсивный перенос ионов; третий – в диапазоне от 2700 до 3600 с, в котором происходит электрохимическая регенерация ионитов в камерах обессоливания [6, 22].

С увеличением плотности тока можно наблюдать, как изменяются эти временные диапазоны. Для плотности тока, равной 10 А/м^2 , увеличивается скорость миграции ионов в камере обессоливания в связи с увеличением движущей силы. Для плотности тока 15 А/м^2 наблюдается смещение диапазона накопления до 420 с, диапазон интенсивного переноса находится в пределах 420–1800 с, диапазон электрохимической регенерации – в пределах 1800–3600 с. Для плотности тока 20 А/м^2 диапазон накопления отсутствует в связи с увеличением диссоциации воды и движущей силы. Диапазон интенсивного переноса соответствует значениям от 0 до 1500 с. Участок электрохимической регенерации имеет значения от 1500 до 3600 с. При плотности тока, равной 25 А/м^2 , также отсутствует диапазон накопления ионов, при этом диапазон интенсивного переноса сократился до 900 с. После 900 с до конца эксперимента наблюдается диапазон электрохимической регенерации [23].

Выполненные экспериментальные исследования позволили разработать технологическую схему очистки сточных вод с применением электродеионизации [23, 24] (рис. 4). Модернизированная технологическая схема очистки гальванистоков после процессов омеднения,

кадмирования и кобальтирования позволяет очищать и концентрировать промышленные растворы и сточные воды до уровней ПДК. Технологическая схема состоит из отстойника 1, флотатора 2, насосов 3, 9, фильтра грубой механической очистки 4, модуля электродеионизации 5, емкости для очищенной воды 6, баков 7 и 8 для хранения и последующей переработки кислотного и щелочного концентрата, выпарного аппарата 10.

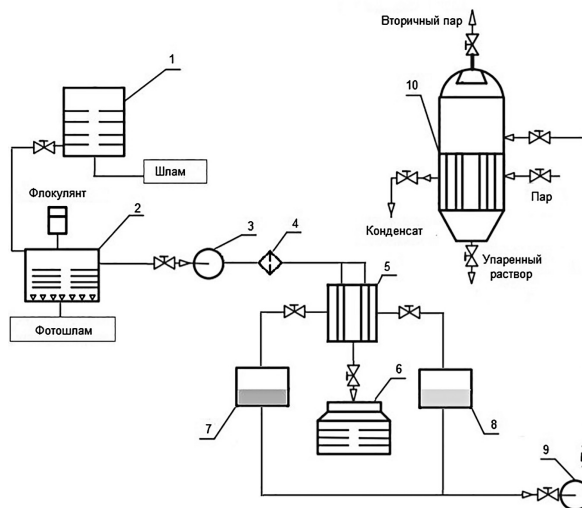


Рис. 4. Технологическая схема очистки промышленных растворов гальванических производств от ионов меди, кадмия и кобальта

Fig. 4. Technological scheme for the purification of industrial solutions of galvanic production from copper, cadmium and cobalt ions

Промышленные растворы поступают в отстойник 1, где из-за умеренного движения потока жидкости оседают нерастворимые вещества – песок, окалина, механические и другие примеси, которые, в свою очередь, отводятся в виде шлама, идущего на обезвреживание, за счет нейтрализации среды с последующей сублимацией. Из отстойника самотеком стоки попадают во флотатор 2, в который добавляются связывающие агенты – флокулянты. Образовавшийся флотошлам оседает в виде суспензии, состоящей из связанного флокулянта, и отводится из флотатора с последующим обезвреживанием и регенерацией флокулянта. Из флотатора осветленные стоки насосом 3 подаются на фильтр механической очистки 4. После флотации полученный слабоминерализованный раствор разделяется на два (диллюат и концентрат) и подается в модуль электродеионизации 5. В модуле электродеионизации под действием электрического тока происходит целенаправленное движение ионов солей растворенных веществ в камеры концентрирования и обессоливания. В свою очередь, из-за используемых ионнообменных мембран в модуле происходит разделение раствора на три фазы: диллюат – очищенный раствор, поступающий в бак 6, который может быть повторно использован для приготовления технологических растворов; прикатодный концентрат, имеющий кислотную среду и поступающий в емкость 7; прианодный концентрат, имеющий щелочную среду и поступающий в емкость 8. Концентраты могут

раздельно использоваться в технологическом процессе или смешиваться для получения концентрированного солевого раствора, который затем с помощью насоса 9 поступает для дальнейшего концентрирования в выпарной аппарат 10. Сконцентрированный раствор в выпарном аппарате может повторно использоваться в процессе гальванопокрытий или высушиваться до сухого остатка в сушильных установках с целью применения в производстве строительных изделий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенных экспериментальных исследований по концентрированию и очистке слабоминерализованных растворов методом электродеионизации со смешанным слоем катионита КУ-2-8 ЧС и анионита АВ-17-8 ЧС от сульфатов Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} можно сделать следующие выводы:

1. Получены вольт-амперные характеристики процесса электродеионизации с применением мембран МА-41П, МК-40 и ионитного заполнения камер концентрирования и очистки смешанным слоем катионита КУ-2-8 ЧС и анионита АВ-17-8 ЧС при разделении растворов, содержащих сульфаты Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} . Определены экспериментальные данные по полной и остаточной емкости ионообменных мембран и ионообменных

смол. Емкость анионообменной мембраны сокращается на 12,6%, а для катионообменной мембраны наблюдается еще большая потеря исходной емкости на 43%. Анионит теряет емкость на 40,6%, а катионит уменьшает емкость на 50,6% от исходной.

2. Проанализированы зависимости кинетических характеристик процесса электродеионизации при плотности тока от 5 до 25 А/м² и расхода раствора в камерах обессоливания и концентрирования от 0,167 до 0,420 м³/с. На кинетических зависимостях отмечаются три участка: первый – в диапазоне от 0 до 900 с, обусловленный накоплением ионов на ионитах в камерах очистки и концентрирования; второй – в диапазоне от 900 до 2700 с, где наблюдается интенсивный перенос ионов; третий – в диапазоне от 2700 до 3600 с, в котором происходит электрохимическая регенерация ионитов в камерах очистки.

3. По результатам исследования разработана технологическая схема очистки и концентрирования промышленных растворов, содержащих сульфаты Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} . В результате разделения получается очищенный раствор и сконцентрированный раствор, который можно использовать в дальнейшем в процессе нанесения гальванических покрытий, а также в виде сухого остатка в производстве строительных изделий.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Li S., Dai M., Wu Y., Fu H., Hou X., Peng C., et al. Resource utilization of electroplating wastewater: obstacles and solutions // *Environmental Science: Water Research & Technology*. 2022. Vol. 8. P. 484–509. DOI: 10.1039/D1EW00712B.
2. Кругликов С.С., Архипов Е.А., Жирухин Д.А., Смирнов К.Н., Ваграмян Т.А., Колесников В.А. [и др.]. Повышение эффективности электромембранных процессов на участке электрохимического кадрирования // *Теоретические основы химической технологии*. 2021. Т. 55. № 3. С. 286–290. DOI: 10.31857/S0040357121030106. EDN: EGWNHO.
3. Яковлева М.Р., Никулина О.К., Колоскова О.В., Дымар О.В. Сравнительная оценка процессов электродиализа и электродеионизации // *Пищевая промышленность: наука и технологии*. 2023. Т. 16. № 4. С. 61–68. EDN: DFYPER.
4. Lazarev S.I., Khorokhorina I.V., Mikhailin M.I., Filimonova O.S. Extraction of heavy metals from washing waters of electroplating industries and calculation method of electrodeionization apparatus // *Chemical and Petroleum Engineering*. 2023. Vol. 59. P. 174–181. DOI: 10.1007/s10556-023-01224-2.
5. Koseoglu-Imer D.Y., Karagunduz A. Recent developments of electromembrane desalination processes // *Environmental Technology Reviews*. 2018. Vol. 7, no. 1. P. 199–219. DOI: 10.1080/21622515.2018.1483974.
6. Заболоцкий В.И., Утин С.В., Шельдешов Н.В., Лебедев К.А., Василенко П.А. Исследование процесса коррекции pH разбавленных растворов электролитов электродиализом с биполярными мембранами // *Электрохимия*. 2011. Т. 47. № 3. С. 343–348. EDN: NDPAMB.
7. Shestakov K.V., Lazarev S.I., Polyanskii K.K., Ignatov N.N. Recovery of iron, nickel, and copper in waste water from printed circuit board manufacture by electrodialysis method // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2021. Vol. 94. P. 555–559. DOI: 10.1134/S1070427221050013.
8. Zhao C., Zhang L., Ge R., Zhang A., Zhang C., Chen X. Treatment of low-level Cu(II) wastewater and regeneration through a novel capacitive deionization-electrodeionization (CDI-EDI) technology // *Chemosphere*. 2019. Vol. 217. P. 763–772. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.11.071.
9. Гуляева Е.С., Беренгертен М.Г. Перенос ионов через ионообменные мембраны в процессе электродиализного концентрирования // *Вода: химия и экология*. 2011. № 10. С. 77–81. EDN: OIMJID.
10. Demir G., Mert A.N., Arar Ö. Utilization of electrodeionization for lithium removal // *ACS Omega*. 2023. Vol. 8, no. 20. P. 17583–17590. DOI: 10.1021/acsomega.2c08095.
11. Чеснокова А.Н., Жамсаранжапова Т.Д., Закарчевский С.А., Кулшреста В., Скорникова С.А., Макаров С.С. [и др.]. Влияние содержания цеолита на протонную проводимость и технические характеристики мембран на основе сшитого поливинилового спирта // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2020. Т. 10. № 2. С. 360–367. DOI: 10.21285/2227-2925-2020-10-2-360-367. EDN: AMJLOB.
12. Седнева Т.А., Иваненко В.И., Беликов М.Л. Электромембранная утилизация технологических растворов с получением кондиционных кислот и щелочей // *Труды Уральского научного центра РАН*. 2018. Т. 9. № 2-1. С. 349–352. DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.349-352. EDN: XYENHV.
13. Краснова Т.А. Опыт использования электродиализа для переработки сточных вод органических производств // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2012. Т. 12. № 3. С. 419–427. EDN: NMNKYS.
14. Дударев В.И., Минаева Л.А. Применение углеродных сорбентов для извлечения марганца из растворов // *Известия вузов. Прикладная химия и био-*

технология. 2024. Т. 14. N 1. С. 35–40. DOI: 10.21285/achb.897. EDN: NNHBMF.

15. Быков В.И., Ильина С.И., Логинов В.Я., Равичев А.В., Свитцов А.А. Электродиализ: история и перспективы развития // Вестник Технологического университета. 2021. Т. 24. N 7. С. 5–10. EDN: YWLUSF.

16. Михайлин М.И., Лазарев С.И., Хорохорина И.В., Полянский К.К. Исследование вольт-амперных характеристик процесса электродеионизации с использованием различного ионообменного наполнителя // Вестник Технологического университета. 2022. Т. 25. N 7. С. 60–63. DOI: 10.55421/1998-7072_2022_25_7_60. EDN: RHNJDI.

17. Гаврилова Т.Г., Кондратьев С.А. Развитие механизма активации сульфидной флотации ионами тяжелых металлов // Инновационные процессы комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья (Плаксинские чтения – 2020): материалы Междунар. конф. (г. Апатиты, 21–26 сентября 2020 г.). Апатиты: Изд-во ФИЦ КНЦ РАН, 2020. С. 147–149.

18. Ren Y., Han Y., Lei X., Lu C., Liu J., Zhang G., et al. A magnetic ion exchange resin with high efficiency of removing Cr (VI) // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2020. Vol. 604. P. 125279. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2020.125279.

19. Заболоцкий В.И., Лебедев К.А., Уртенев М.Х., Никоненко В.В., Василенко П.А., Шапошник В.А. [и др.]. Математическая модель для описания вольт-амперных

кривых и чисел переноса при интенсивных режимах электролиза // Электрохимия. 2013. Т. 49. N 4. С. 416–427. DOI: 10.7868/S0424857013040142. EDN: PWNFKJ.

20. Елисеева Т.В., Харина А.Ю. Особенности вольт-амперных и транспортных характеристик анионообменных мембран при электродиализе растворов, содержащих алкилароматическую аминокислоту и минеральную соль // Электрохимия. 2015. Т. 51. N 1. С. 74–80. DOI: 10.7868/S0424857015010041. EDN: TCJCRZ.

21. Овсянникова Д.В., Бондарева Л.П., Селеменев В.Ф., Карпов С.И. Равновесная сорбция метионина на карбоксильных катионообменниках из растворов различной кислотности // Журнал физической химии. 2009. Т. 83. N 5. С. 961–966. EDN: KAVNWD.

22. Никоненко В.В., Письменская Н.Д., Володина Е.И. Зависимость скорости генерации H^+ - и OH^- -ионов на границе ионообменной мембраны / разбавленный раствор от плотности тока // Электрохимия. 2005. Т. 41. N 11. С. 1351–1357. EDN: HSIUHH.

23. Ткаченко Д.О., Зажигаева К.В. Применение установок электродеионизации в практике водоподготовки на тепловых электрических станциях // Новая наука: от идеи к результату. 2016. N 4-1. С. 87–89. EDN: VVHEFL.

24. Федоренко В.И. Производство ультрачистой воды методом непрерывной электродеионизации // Химико-фармацевтический журнал. 2003. Т. 37. N 3. С. 49–52. EDN: SVZNWZ.

REFERENCES

1. Li S., Dai M., Wu Y., Fu H., Hou X., Peng C., et al. Resource utilization of electroplating wastewater: obstacles and solutions. *Environmental Science: Water Research & Technology*. 2022;8:484-509. DOI: 10.1039/D1EW00712B.

2. Kruglikov S.S., Arkhipov E.A., Zhirukhin D.A., Smirnov K.N., Vagramyan T.A., Kolesnikov V.A., et al. Increasing the efficiency of electromembrane processes in the area of electrochemical cadmium plating. *Teoreticheskie osnovy khimicheskoi tekhnologii*. 2021;55(3):286-290. (In Russian). DOI: 10.31857/S0040357121030106. EDN: EGWNHO.

3. Yakovleva M.R., Nikulina O.K., Koloskova O.V., Dymar O.V. Comparative assessment of electrodialysis and electrodeionization processes. *Food Industry: Science and Technology*. 2023;16(4):61-68. (In Russian). EDN: DFYPER.

4. Lazarev S.I., Khorokhorina I.V., Mikhailin M.I., Filimonova O.S. Extraction of heavy metals from washing waters of electroplating industries and calculation method of electrodeionization apparatus. *Chemical and Petroleum Engineering*. 2023;59:174-181. DOI: 10.1007/s10556-023-01224-2.

5. Koseoglu-Imer D.Y., Karagunduz A. Recent developments of electromembrane desalination processes. *Environmental Technology Reviews*. 2018;7(1):199-219. DOI: 10.1080/21622515.2018.1483974.

6. Zabolotskii V.I., Utin S.V., Sheldeshov N.V., Lebedev K.A., Vasilenko P.A. Correction of pH of diluted solutions of electrolytes by electrodialysis with bipolar membranes. *Elektrokhimiya*. 2011;47(3):343-348. (In Russian). EDN: NDPAMB.

7. Shestakov K.V., Lazarev S.I., Polyanskii K.K., Ignatov N.N. Recovery of iron, nickel, and copper in waste water from printed circuit board manufacture by electrodialysis method. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2021;94:555-559. DOI: 10.1134/S1070427221050013.

8. Zhao C., Zhang L., Ge R., Zhang A., Zhang C., Chen X. Treatment of low-level Cu(II) wastewater and regeneration through a novel capacitive deionization-electrodeionization (CDI-EDI) technology. *Chemosphere*. 2019;217:763-772. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.11.071.

9. Gulyaeva E.S., Berengarten M.G. Transport of ions through ion-exchange membrane in the course of electrodialysis concentration. *Water: Chemistry and Ecology*. 2011;10:77-81. (In Russian). EDN: OIMJID.

10. Demir G., Mert A.N., Arar Ö. Utilization of electrodeionization for lithium removal. *ACS Omega*. 2023;8(20):17583-17590. DOI: 10.1021/acsomega.2c08095.

11. Chesnokov A.N., Zhamsaranzhapova T.D., Zakarchevskiy S.A., Kulshrestha V., Skornikova S.A., Makarov S.S., et al. Effect of zeolite content on proton conductivity and technical characteristics of the membranes based on crosslinked polyvinyl alcohol. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2020;10(2):360-367. (In Russian). DOI: 10.21285/2227-2925-2020-10-2-360-367. EDN: AMJLOB.

12. Sedneva T.A., Ivanenko V.I., Belikov M.L. Electromembrane recycling of technological solutions with reception of standard acids and alkalis. *Transactions of the Kola Science Centre of RAS*. 2018;9(2-1):349-352. (In Russian). DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.349-352. EDN: XYENHV.

13. Krasnova T.A. Experience of use of electrodialysis for processing of wastewater organic production. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2012;12(3):419-427. (In Russian). EDN: NMNKYS.

14. Dudarev V.I., Minaeva L.A. Use of carbon sorbents to extract manganese from solutions. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2024;14(1):35-40. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.897. EDN: NNHBMF.

15. Bykov V.I., Ilyina S.I., Loginov V.Ya., Ravichev L.V., Svitzov A.A. Electrodialysis: history and development prospects. *Herald of Technological University*. 2021;24(7):5-10. (In Russian). EDN: YWLUSF.

16. Mikhaylin M.I., Lazarev S.I., Khorokhorina I.V., Polyansky K.K. Investigation of the volt-ampere characteristics of the electrodeionization process with the use of different ion-exchange fillers. *Herald of Technological University*. 2022;25(7):60-63. (In Russian). DOI: 10.55421/1998-7072_2022_25_7_60. EDN: RHNJDI.

17. Gavrilova T.G., Kondrat'ev S.A. Development of activation mechanism of sulphide flotation by heavy metal ions. In: *Innovatsionnye protsessy kompleksnoi pererabotki prirodnogo i tekhnogennogo mineral'nogo syr'ya (Plaksinskie chteniya – 2020): materialy Mezhdunar. konf. = Innovative processes of complex treatment of natural and man-made mineral raw materials (Plaksin readings – 2020): Proc. of Int. Conf.* 21–26 September 2020, Apatity. Apatity: Federal Research Center, Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences; 2020, p. 147-149. (In Russian).

18. Ren Y., Han Y., Lei X., Lu C., Liu J., Zhang G., et al. A magnetic ion exchange resin with high efficiency of removing Cr (VI). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2020;604:125279. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2020.125279.

19. Zabolotskii V.I., Lebedev K.A., Urtenov M.K., Nikonenko V.V., Vasilenko P.A., Shaposhnik V.A., et al.

Mathematical model describing voltammograms and transport numbers under intensive electrodialysis modes. *Elektrokhimiya*. 2013;49(4):416-427. (In Russian). DOI: 10.7868/S0424857013040142. EDN: PWNFKJ.

20. Eliseeva T.V., Kharina A.Y. Voltammetric and transport characteristics of anion-exchange membranes during electrodialysis of solutions containing alkylaromatic amino acid and a mineral salt. *Elektrokhimiya*. 2015;51(1):74-80. (In Russian). DOI: 10.7868/S0424857015010041. EDN: TCJCRZ.

21. Ovsyannikova D.V., Bondareva L.P., Selemenev V.F., Karpov S.I. Equilibrium sorption of methionine on carboxyl cation exchangers from solutions of various acidities. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 2009;83(5):961-966. (In Russian). EDN: KAVNWD.

22. Nikonenko V.V., Pis'menskaya N.D., Volodina E.I. Rate of generation of ions H⁺ and OH⁻ at the ion-exchange membrane/dilute solution interface as a function of the current density. *Elektrokhimiya*. 2005;41(11):1351-1357. (In Russian). EDN: HSIUHH.

23. Tkachenko D.O., Zazhigaeva K.V. Application of electrodeionization units in water treatment practice at thermal power plants. *Novaya nauka: ot idei k rezul'tatu*. 2016;4-1:87-89. (In Russian). EDN: VVHEFL.

24. Fedorenko V.I. Ultrapure water production using continuous electrodeionization. *Khimiko-farmatsevticheskii zhurnal*. 2003;37(3):49-52. (In Russian). EDN: SVZNWZ.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Лазарев Сергей Иванович,

д.т.н., профессор, заведующий кафедрой,
Тамбовский государственный
технический университет,
392000, г. Тамбов, ул. Советская, 106/5, пом. 2,
Российская Федерация,
lazarev.sergey.1962@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-0746-5161>

Хорохорина Ирина Владимировна,

д.т.н., доцент,
Тамбовский государственный
технический университет,
392000, г. Тамбов, ул. Советская, 106/5, пом. 2,
Российская Федерация,
kotelnikovirina@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0001-8722-3685>

Михайлин Максим Игоревич,

аспирант,
Тамбовский государственный
технический университет,
392000, г. Тамбов, ул. Советская, 106/5, пом. 2,
Российская Федерация,
ckiburs@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-7540-5924>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Sergey I. Lazarev,

Dr. Sci. (Engineering), Head of the Department,
Tambov State Technical University,
Room 2, 106/5, Sovetskaya St., Tambov, 392000,
Russian Federation,
lazarev.sergey.1962@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-0746-5161>

Irina V. Khorokhorina,

Dr. Sci. (Engineering), Associate Professor,
Tambov State Technical University,
Room 2, 106/5, Sovetskaya St., Tambov, 392000,
Russian Federation,
kotelnikovirina@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0001-8722-3685>

Maxim I. Mikhailin,

Postgraduate Student,
Tambov State Technical University,
Room 2, 106/5, Sovetskaya St., Tambov, 392000,
Russian Federation,
ckiburs@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-7540-5924>

Филимонова Ольга Сергеевна,
аспирант,
Тамбовский государственный
технический университет,
392000, г. Тамбов, ул. Советская, 106/5, пом. 2,
Российская Федерация,
✉ nauka2613@mail.ru
<https://orcid.org/0009-0002-4164-6919>

Вклад авторов

С.И. Лазарев – научное руководство,
курирование данных, написание черновика
рукописи, редактирование рукописи.
И.В. Хорохорина – редактирование рукописи.
М.И. Михайлин – проведение исследования,
валидация результатов.
О.С. Филимонова – написание черновика
рукописи, визуализация.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта
интересов.

*Все авторы прочитали и одобрили
окончательный вариант рукописи.*

Информация о статье

*Поступила в редакцию 11.11.2024.
Одобрена после рецензирования 19.12.2024.
Принята к публикации 31.05.2025.*

Olga S. Filimonova,
Postgraduate Student,
Tambov State Technical University,
Room 2, 106/5, Sovetskaya St., Tambov, 392000,
Russian Federation,
✉ nauka2613@mail.ru
<https://orcid.org/0009-0002-4164-6919>

Contribution of the authors

Sergey I. Lazarev – supervision, data curation,
writing – original draft, editing.
Irina V. Khorokhorina – editing.
Maxim I. Mikhailin – investigation, validation.
Olga S. Filimonova – writing – original draft,
visualization.

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interests
regarding the publication of this article.

*The final manuscript has been read and approved
by all the co-authors.*

Information about the article

*The article was submitted 11.11.2024.
Approved after reviewing 19.12.2024.
Accepted for publication 31.05.2025.*