

УДК. 541.135.5

## Электролиз с проточными углеродными электродами в процессе электролитической переработки аммиакатных промывных растворов кадмирования

В. И. ВАРЕНЦОВА<sup>1</sup>, В. К. ВАРЕНЦОВ<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, ул Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)

<sup>2</sup>Новосибирский государственный технический университет, проспект К. Маркса, 20, г, Новосибирск 630092 (Россия)

E-mail: vvk@ngs.ru

(Поступила 16.11.09; после доработки 02.12.09)

### Аннотация

Изучена регенерации кадмия, осажденного электролизом на углеродные волокнистые электроды, в процессе переработки аммиакатных промывных растворов кадмирования, за счет работы короткозамкнутой электрохимической системы или анодным растворением. Исследовано изменение свойств углеродных волокнистых электродов при их циклическом использовании в процессах электроосаждение – растворение кадмия и возможность их повторного использования.

**Ключевые слова:** кадмий, осаждение, растворение, углеродный волокнистый электрод, короткозамкнутая электрохимическая система

### ВВЕДЕНИЕ

Благодаря своим специфическим свойствам кадмиевые покрытия используются для защиты изделий в агрессивных средах (повышенная влажность, тропические условия) [1–3]. В то же время кадмий – редкий дорогостоящий металл, соединения которого высокотоксичны. В связи с этим необходимо не только обезвреживать промывные растворы, образующиеся в процессе кадмирования, но и возвращать кадмий в виде металла или солей в производство. Один из методов, позволяющих решать эти вопросы, – это электролиз с проточными катодами из углеродных волокнистых материалов (УВМ). Этот метод используется для электроизвлечения благородных, редких и цветных металлов из растворов различных отраслей промышленности, в том числе из промывных растворов и отработанных электролитов гальванотехники [4, 5]. Ранее нами было показано, что угле-

родные волокнистые электроды (УВЭ) можно эффективно применять для осаждения кадмия из промывных аммиакатных растворов кадмирования [6].

Использование УВЭ для электролитического извлечения цветных металлов из промывных растворов гальванотехники связано с необходимостью регенерации углеродных электродов и возвратом извлеченного металла в основной процесс. Однако систематических исследований, посвященных изменению свойств УВЭ при их циклическом использовании в процессах электроосаждение – растворение и их влиянию на параметры обоих процессов, до сих пор не проводилось. На основании ранее выполненных исследований [7–10] можно предположить, что использование УВЭ в циклических процессах будет в существенной мере влиять на их свойства. Однако однозначный вывод о положительном или отрицательном влиянии этих изменений на основной процесс электроосаждения металла сде-

лать затруднительно ввиду малочисленности имеющихся данных.

Цель настоящей работы – исследование возможности регенерации кадмия, извлеченного из аммиакатных промывных растворов кадмирования с использованием УВЭ, за счет работы короткозамкнутой электрохимической системы (КЭС) или анодным растворением; оценка изменения свойств УВМ и показателей процесса в цикле электроосаждение – растворение.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований использовали промышленные аммиакатные электролиты кадмирования следующего состава, г/л: 1)  $\text{CdSO}_4$  50,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  150,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  25, pH 5; 2)  $\text{CdSO}_4$  50,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  250, уротропин 20, диспергатор НФ 75 мл/л, pH 6 [2, 3]. Фоновые растворы содержали те же компоненты, кроме соли кадмия. Электродную поляризацию УВМ проводили от источника питания постоянного тока ТЭС-14 в гальваностатических условиях при циркуляции раствора со скоростью 0.2 мл/(см<sup>2</sup> · с) сквозь объем углеродного волокнистого электрода и промежуточную емкость с помощью перистальтического насоса типа рmp-304 на установке и по методике, описанной в работе [10]. Использовали схему тыльной по отношению к противоэлектроду подачи раствора в электрод с тыльным токоподводом. Материал углеродного волокнистого электрода – карбонизованный углеграфитовый материал НТ-1 толщиной 2 мм, габаритная площадь – 2 см<sup>2</sup>, токоподвод – перфорированная пластина из титана или платины, противоэлектрод – платиновая проволока. Электроосаждение кадмия проводили на этой же установке при кратности разбавления фонового электролита 5 (№ 2) и 20 (№ 1). Концентрацию кадмия в растворе определяли атомно-абсорбционным методом. Эффективность электроизвлечения кадмия оценивали по степени извлечения  $\alpha$ :

$$\alpha = (c_0 - c_\tau) / c_0$$

где  $c_0$  и  $c_\tau$  – исходная и конечная концентрация кадмия в растворе соответственно, г/л.

Распределение кадмия по толщине электрода изучали при его электроосаждении на УВЭ, состоящий из двух слоев УВМ. Каждый

слой УВЭ после электроосаждения и промывки высушивали на воздухе до постоянной массы и взвешивали. По разности масс слоя УВЭ до и после электролиза рассчитывали количество осажденного кадмия. Долю кадмия ( $M$ ), выделившегося на тыльной ( $M_\tau$ ) и фронтальной ( $M_\phi$ ) по отношению к противоэлектроду сторонах электрода, определяли по формуле  $M = m_{\tau(\phi)} / (m_\tau + m_\phi) \cdot 100\%$  где  $m_\tau$  и  $m_\phi$  – масса кадмия на тыльной и фронтальной сторонах электрода соответственно, г.

Для исследования изменения массы и удельной электрической проводимости УВЭ промывали дистиллированной водой и высушивали при 80–100 °С. Стационарный электродный потенциал кадмиевой пластины и УВЭ в электролитах № 1 и 2 измеряли относительно насыщенного хлорсеребряного электрода и пересчитывали на водородную шкалу.

Электрическую проводимость УВЭ измеряли на установке и по методике, описанной в работе [4], с использованием моста переменного тока ВМ-509; величину стационарного электродного потенциала – с помощью вольтметра GDM-8135. Поляризационные кривые снимали в потенциодинамических условиях на графитовом микроэлектроде диаметром 2 мм с обновляемой в растворе поверхностью по методике, приведенной в работе [11], с использованием полярографа РА-2 при скорости развертки потенциала 50 мВ/с.

На рис. 1 приведены результаты экспериментов моделирования процесса электролитического извлечения кадмия из ванны улавливания применительно к автоматизированной линии кадмирования. В раствор, циркулирующий между электролизером и промежуточной емкостью (ванна улавливания), через равные промежутки времени вносили порцию электролита кадмирования, моделирующую однократную промывку деталей. Увеличение концентрации кадмия в растворе при этом составляло 25 мг/л. Электроизвлечение кадмия проводили при плотности тока 750 А/м<sup>2</sup>. Видно, что при выбранных условиях весь вносимый при промывке деталей кадмий извлекается электролизом между двумя последовательными промывками.

В зависимости от состава электролита количество осажденного на 1 г УВЭ кадмия раз-

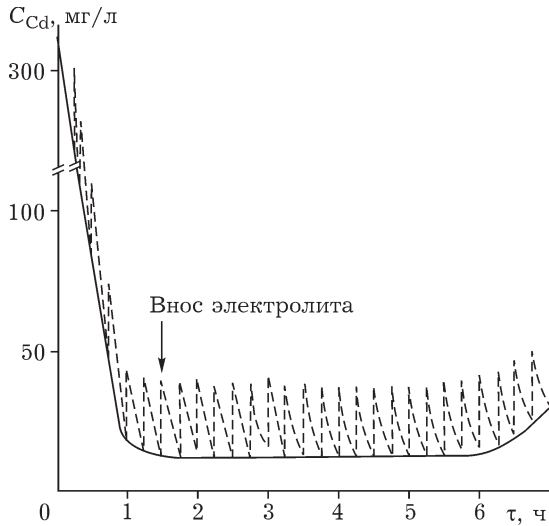


Рис. 1. Зависимость изменения концентрации кадмия в промывном аммиачном растворе от времени промывки в процессе моделирования электроизвлечения кадмия из ванны улавливания. Условия процесса: электролит № 1; начальная концентрация кадмия 330 мг/л,  $n = 20$ , периодичность промывки 15 мин, повышение концентрации кадмия при однократной промывке 25 мг/л.

лично и обусловлено структурой осадка и локализацией кадмия в объеме УВЭ, которые определяются особенностями электроосаждения кадмия в рассматриваемых электролитах. При электроосаждении металлов на катоды из УВМ важное значение для распределения металла по объему электрода имеет перенапряжение выделения водорода на УВМ и осаждающемся металле [4]. Перенапряжение выделения водорода на кадмии составляет 1.1 В, на графите – 0.8 В [1, 12], поэтому зарастание электрода кадмием осуществляется преимущественно на металле, осевшем в начальный период электролиза. Немаловажный фактор – величина рН раствора, которая определяет устойчивость ам-

миачатных комплексов кадмия. Так, при  $pH > 5$  в растворе преобладают комплексы  $Cd(NH_3)_2^{2+}$  ( $K_H = 1.8 \cdot 10^{-5}$ ) [2, 13]. Кроме того, в электролите № 2 содержатся комплексы кадмия с уротропином и поверхностно-активная добавка, поэтому процесс электроосаждения кадмия из этого электролита должен характеризоваться более высокой поляризуемостью [2, 3].

Экспериментально показано, что при электроизвлечении кадмия из электролита № 1 осажденный на УВЭ кадмий локализуется на фронтальной (более близкой к аноду) стороне электрода. В этом случае осадок получается рыхлый, его сцепление с поверхностью углеродных волокон непрочное. Количество кадмия, осажденного на 1 г УВК, не превышает 4.0 г, осадок растет на нитях в глубь электролита и осыпается в раствор. При электроизвлечении кадмия из электролита № 2 выделившийся кадмий локализуется на тыльной (близлежащей к токоподводу) стороне электрода. Осадок более плотный, покрывает каждую нить УВЭ, растет в глубь электрода, количество осажденного кадмия составляет 6.0–6.2 г на 1 г УВЭ.

Ранее при электроосаждении меди из сернокислого раствора было показано [14], что предварительная электродная обработка УВМ существенно изменяет показатели процесса электроосаждения металла. Можно предположить, что предварительная электродная поляризация УВМ в электролите № 2, содержащем поверхностно-активные компоненты, повлияет на последующее электроосаждение кадмия и из электролита № 1.

Установлено, что, как после катодной, так и после анодной поляризации в фоновом электролите № 2, масса УВЭ возрастает, последующее электроизвлечение кадмия достигает 80

ТАБЛИЦА 1

Изменение массы ( $\Delta m$ ) и удельной электрической проводимости ( $\chi$ ) УВМ после катодной поляризации в фоновом растворе электролита № 2 при различной плотности тока ( $i$ ).  $\chi_{исх} = 0.024$  См/см, продолжительность катодной поляризации 0.5 ч

Состав раствора, г/л	$i, A/m^2$	$\Delta m, \%$	$\chi_{кон}, См/см$
$(NH_4)_2SO_4$ 150, $H_3BO_3$ 25	500	-0.15	0.024
$(NH_4)_2SO_4$ 250, уротропин 20, диспергатор НФ 75 мл/л	0	+5.0	0.024
	250	+4.9	0.023
	500	+4.9	0.025
	750	+5.0	0.027

ТАБЛИЦА 2

Влияние условий предварительной катодной обработки НТ-1 в фоновом электролите № 2 на распределение кадмия по толщине электрода при его электроосаждении из электролита № 1 ( $\tau = 0.5$  ч,  $i = 500$  А/м<sup>2</sup>,  $C_{Cd} = 300$  мг/л, тыльная подача раствора в электрод)

Условия обработки		$\alpha_{Cd}, \%$	$M_{т}, \%$	$M_{ф}, \%$
$i, \text{А/м}^2$	$\tau, \text{ч}$			
0	0	66.7	100	0
0	0.5	72.8	15	85
250	0.5	74.7	14	86
500	0.5	78.5	26	74
750	0.5	74.7	24	76

и 46 % соответственно. В дальнейшем изучали только влияние катодной поляризации.

Из данных табл. 1 следует, что после катодной поляризации в фоновом растворе электролита № 1 масса УВМ практически не изменилась, после обработки в фоновом растворе электролита № 2 масса УВЭ возрастает на 4.9–5 %. Удельная электрическая проводимость НТ-1 изменяется незначительно.

Рассмотрим влияние этих изменений свойств УВЭ на последующее электроосаждение кадмия на таких электродах. Видно (табл. 2), что предварительная обработка УВЭ в фоновом растворе электролита № 2 приводит к увеличению на 6–12 % степени электроизвлечения кадмия и изменению соотношения кадмия, выделившегося на тыльной и фронтальной сторонах электрода.

Этот факт обусловлен улучшением распределения тока, а следовательно, и осадка кадмия по толщине электрода. На 1 г такого УВМ можно осадить 4.2–4.4 г кадмия.

При электролитическом осаждении металлов на проточном УВЭ эффективность про-

цесса зависит от плотности тока и направления подачи раствора в электрод (тыльная или фронтальная). Причем для “толстых” электродов это влияние должно быть наиболее значительным в силу неравномерности распределения электрохимического процесса по толщине электрода.

Видно (табл. 3), что изменение направления подачи раствора с тыльной стороны на фронтальную приводит к улучшению распределения кадмия по толщине электрода, но степень электроизвлечения кадмия при этом падает в 1.6–2.5 раза. Данный факт связан с уменьшением массы электроосаждения кадмия на фронтальной стороне электрода. Для анализа причин этого процесс электроосаждения кадмия проводили в два этапа.

После проведения первого этапа электролиз прекращали, электроды высушивали при температуре 40 °С, взвешивали и проводили второй этап – электроосаждение кадмия с фронтальной подачей раствора в электрод. Из данных табл. 4 следует, что при этом происходит “стравливание” кадмия с фронтальной стороны электрода. За счет этого улучшается его распределение по толщине электрода и существенно уменьшается степень извлечения кадмия.

Столь необычное изменение распределения кадмия по толщине электрода в зависимости от направления подачи раствора в электрод может иметь следующее объяснение. Во-первых, в конструкции ячейки токоподвод к УВЭ тыльный, поэтому наиболее отрицательный потенциал характеризует тыльную сторону электрода; во-вторых, в процессе электролитического извлечения кадмия в циркуляционном режиме при постоянном протоке электролита сквозь объем электрода проис-

ТАБЛИЦА 3

Влияние направления подачи раствора в электрод (А) при электроосаждении кадмия на НТ-1 из электролита № 1 на его распределение по толщине электрода. Предварительная катодная обработка:  $i = 500$  А/м<sup>2</sup>,  $\tau = 0.5$  ч

Катод	А	$\alpha_{Cd}, \%$	$M_{т}, \%$	$M_{ф}, \%$
Исходный	Тыльное	71.2	8	92
	Фронтальное	28.8	37	63
Обработанный	Тыльное	78.5	26	74
	Фронтальное	46.9	58	42

Примечание. Условия электроосаждения см. табл. 2.

ТАБЛИЦА 4

Влияние смены направления подачи раствора в электрод (А) на распределение кадмия по толщине электрода НТ-1 при его электроосаждении из электролита № 1. Условия процесса для каждого этапа:  $\tau = 0.5$  ч,  $i = 500$  А/м<sup>2</sup>, начальная концентрация кадмия 300 мг/л

Катод	I этап					II этап			$\Sigma M_T, \%$	$\Sigma M_{\Phi}, \%$	$\Sigma \alpha, \%$	
	А	$\alpha, \%$	m, мг		$M_T, \%$	А	m, мг					
			Т	Ф			Т	Ф				
Исходный	Т	70.4	4.6	48.2	8.7	91.3	Т	7.5	44.9	11.4	88.6	70.5
Обработанный	Т	78.5	15.2	43.6	25.8	74.2	Т	16.8	45.5	26.4	73.6	80.7
Исходный	Ф	71.2	4.4	49.0	8.0	92.0	Ф	5.0	-14	21.0	79.0	29.0
Обработанный	Т	76.7	14.5	43.0	25.2	74.8	Ф	11.0	-22	55.0	45.0	30.9

ходит его насыщение кислородом и обеднение кадмием. Поляризационные кривые, характеризующие катодный процесс восстановления кадмия (рис. 2), свидетельствуют о том, что процессу восстановления кадмия (область II) предшествует восстановление растворенного кислорода (область I), а уменьшение концентрации кадмия в растворе (кривые 3,

4) приводит к смещению потенциала начала выделения кадмия в отрицательную сторону. Подробно это явление описано в работе [15]. В результате на фронтальной стороне УВЭ при фронтальной подаче раствора основным катодным процессом является восстановление кислорода, а потенциал, необходимый для электроосаждения кадмия, может не достигаться. Таким образом, по отношению к процессу электровосстановления кадмия эта часть электрода является анодной. В-третьих, осажденный на УВЭ кадмий способен растворяться за счет работы короткозамкнутой электрохимической системы (КЭС) [6]. Таким образом, более эффективна тыльная подача раствора в электрод.

Осажденный на УВЭ кадмий необходимо регенерировать и вернуть в гальванический процесс. Для этой цели перспективно использовать электрохимический метод – анодное растворение.

Анодные поляризационные кривые, отражающие растворение кадмия (см. рис. 2), свидетельствуют о том, что процесс растворения кадмия протекает без осложнений. Кадмий хорошо растворяется в фоновых растворах электролитов № 1, 2 при различной плотности анодного тока (рис. 3). Анодное растворение осажденного на УВЭ кадмия в электролизере без разделения электродных пространств позволяет получить на катоде электролитический порошок кадмия. Если электродные пространства разделить ионообменной мембраной и проводить анодное растворение в фоновом растворе соответствующего электролита, то можно получить раствор электролита кадмирания. Такой способ ре-

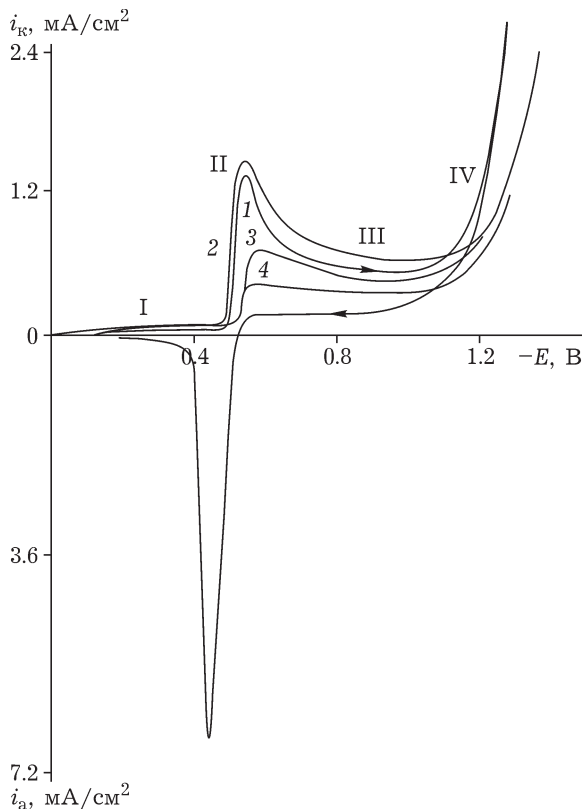


Рис. 2. Поляризационные кривые, характеризующие электродные процессы на графитовом микроэлектроде в электролите № 1. Концентрация кадмия, мг/л: 300 (1, 2), 150 (3), 50 (4); кратность разбавления фонового электролита: 0 (1), 50 (2), 20 (3, 4).

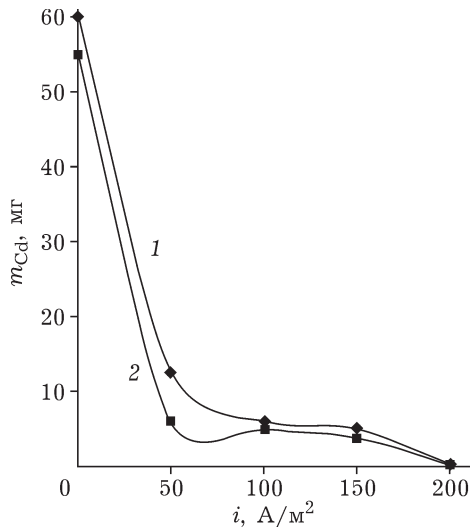


Рис. 3. Уменьшение массы кадмия, осажденного на УВЭ, при его анодном растворении в фоновом растворе электролитов № 1 (1) и 2 (2) при различной плотности анодного тока.  $\tau = 30$  мин, объем раствора 100 мл.

генерации осажденного на УВЭ кадмия можно проводить в том же электролизере. Процесс растворения кадмия осуществляется с высоким выходом кадмия по току, который в некоторых случаях существенно превышает 100 %. Это свидетельствует о протекании параллельной реакции, сопровождающейся растворением кадмия. Такой реакцией, как уже упоминалось, может быть растворение кадмия за счет работы КЭС: УВМ – кадмий – раствор электролита.

Величины стационарных электродных потенциалов кадмия и УВЭ в растворах электролитов составляют  $-0.48$  и  $+0.41$  В соответственно (электролит № 1) и  $-0.53$  и  $+0.42$  В соответственно (электролит № 2) при концентрации кадмия 100 мг/л. Разность между стационарными потенциалами кадмия и УВМ для обоих электролитов высокая (890–950 мВ), поэтому осажденный на УВЭ кадмий должен растворяться в фоновом аммиакатном растворе за счет работы КЭС. Исследования показали, что растворение кадмия за счет КЭС осуществляется с катодным контролем, на катодных участках восстанавливается растворенный кислород, степень катодного контроля составляет 94 %.

Согласно литературным данным, восстановление кислорода из кислых растворов на различных углеродных электродах, в том чис-

ле на пористых угольных, протекает через образование пероксида водорода по реакции  $O_2 + 2H^+ + 2e \leftrightarrow H_2O_2$  который “является достаточно стабильным вблизи стационарного потенциала” [18, 19].

Очевидно, что образующийся на катодных участках КЭС пероксид водорода может взаимодействовать с поверхностью волокон УВМ. Результаты ранее опубликованных нами исследований показали, что наиболее сильному окислению подвергаются карбонизованные УВМ, к которым относится использованный в настоящей работе НТ-1 [6, 7, 9].

Процесс растворения кадмия за счет работы КЭС может самостоятельно использоваться для регенерации кадмия. Это более простой способ, эффективно использованный нами для регенерации осажденного на УВЭ цинка и палладия [16, 17]. Проведенные исследования показали, что осажденный на УВЭ кадмий растворяется в фоновом растворе соответствующего электролита со значительной скоростью (рис. 4). При этом получены растворы с содержанием  $CdSO_4$  35–40 г/л, которые могут использоваться для приготовления электролитов кадмирования.

В процессе осаждения и последующего растворения кадмия УВЭ подвергается циклической катодной и анодной поляризации. Ранее было показано, что свойства УВЭ при этом могут существенно изменяться [6–9]. В связи с этим необходимо было исследовать изменение свойств УВЭ после проведения нескольких циклов электроосаждения – растворение кадмия.

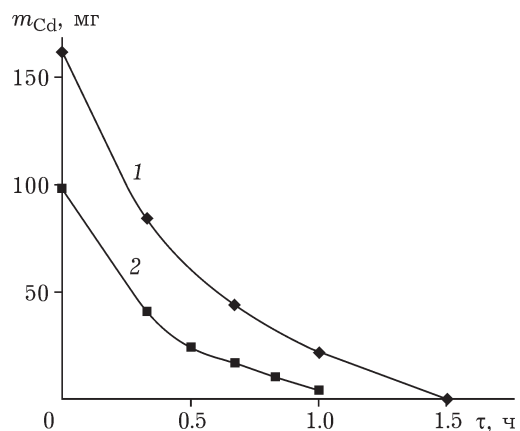


Рис. 4. Уменьшение массы осажденного на УВЭ кадмия при его растворении за счет работы КЭС в фоновом растворе электролитов №1 (2) и 2 (1). Объем раствора 100 мл.

ТАБЛИЦА 5

Изменение массы ( $\Delta m$ ) и удельной электрической проводимости ( $\chi$ ) УВЭ после проведения пяти циклов электроосаждение – растворение кадмия ( $\chi_{исх} = 0.024$  См/см)

Метод растворения	Электролит			
	№ 1		№ 2	
	$\Delta m, \%$	$\chi, \text{См/см}$	$\Delta m, \%$	$\chi, \text{См/см}$
Растворение за счет КЭС	-6.2	0.012	-3.0	0.014
Анодное растворение	+8.2	0.002	+7.0	0.004

Из анализа данных табл. 5 следует, что после проведения пяти циклов электроосаждение – растворение за счет работы КЭС наблюдается уменьшение массы УВЭ и его удельной электрической проводимости. Наблюдаемые изменения в свойствах НТ-1 могут быть связаны с взаимодействием пероксида водорода с поверхностью волокон материала, однако эти изменения ослабляются катодной поляризацией УВМ.

Более существенные изменения свойств УВМ обнаружены после проведения пяти циклов электроосаждение – анодное растворение: масса УВЭ возрастает, удельная электрическая проводимость образцов уменьшается в 6–12 раз в зависимости от состава электролита. Это обусловлено образованием в анодном цикле на поверхности углеродных волокон поверхностных оксидных групп, а также возможной адсорбцией органических

компонентов электролита на поверхности волокон УВМ [8, 9].

Изменение свойств УВЭ может повлиять на процесс электроосаждения кадмия. По данным табл. 6, на образцах УВЭ после проведения пяти циклов электроосаждение – растворение показатели процесса электроизвлечения кадмия из электролита № 1 существенно не ухудшились, а масса кадмия, осажденного на единицу массы УВЭ, уменьшилась на 12 % по сравнению с исходным материалом.

Показатели процесса электроосаждения кадмия на таких электродах из электролита № 2 существенно улучшились. В результате улучшения структуры осадка и более равномерного его распределения по толщине электрода количество кадмия, осажденного на 1 г УВЭ, возросло на 15–33 %. Это связано с тем, что эффективность электрохимического процесса в трехмерных проточных электродах

ТАБЛИЦА 6

Изменение степени электроосаждения кадмия ( $\alpha$ ) и максимального количества кадмия, осажденного на единицу массы УВЭ ( $m_{Cd}/m_{УВЭ}$ ) после проведения пяти циклов электроосаждение – растворение кадмия ( $i = 750 \text{ А/м}^2, C_{Cd} = 250$  и 300 мг/л для электролитов № 1 и 2 соответственно)

Электролит	$\alpha, \%$					$m_{Cd}/m_{УВЭ}$
	при продолжительности электролиза, мин					
	10	20	30	60	90	
<i>Исходный УВЭ</i>						
№ 1			66.2	94.4	99.1	4.0
№ 2	28.2	57.8	96.4			6.2
<i>Электроосаждение – электрорастворение за счет КЭС</i>						
№ 1			52.9	87.6	96.4	4.0
№ 2	48.0	84	99.9			8.3
<i>Электроосаждение – анодное растворение</i>						
№ 1			36.3	83.9	93.6	3.5
№ 2	61.6	92	99.9			7.2

характеризуется распределением потенциала, поляризации, локальных плотностей токов по толщине электрода. Изменение этого распределения, обуславливающее изменение эффективности электроосаждения кадмия в циклическом процессе осаждение – растворение, может быть связано с наличием в электролите № 2 таких компонентов, как уротропин и диспергатор НФ. Их положительное влияние на процесс электроизвлечения кадмия из аммиакатных электролитов связано, по-видимому, с взаимодействием этих компонентов с поверхностью волокон УВЭ в период его циклической поляризации. Для проверки этого предположения проведены специальные поляризационные исследования. Графитовый электрод предварительно подвергался катодно-анодной поляризации до пяти циклов в электролитах № 1 и 2, содержащих 300 мг/л кадмия.

Из анализа данных рис. 5 следует, что в растворе, не содержащем уротропин и диспергатор НФ (электролит № 1), циклическая обработка УВЭ практически не влияет на вид поляризационной кривой (кривая 1). В растворе, содержащем эти компоненты, уже после первого цикла осаждение – растворение кадмия наблюдается смещение поляризационной кривой в сторону электроотрицательных потенциалов, заметно возрастает наклон второго участка поляризационной кривой (кривая 3), следовательно, возрастает поляризуемость. Обновление поверхности электрода срезанием в растворе “возвращает” поляризационную кривую в исходное состояние,

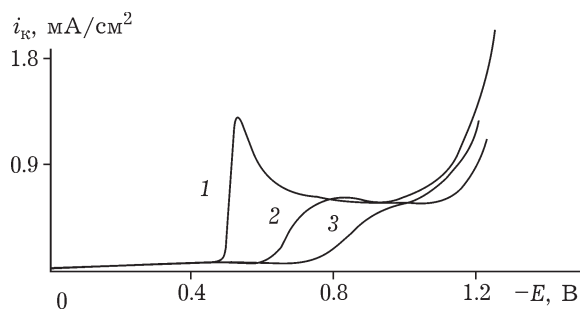


Рис. 5. Поляризационные кривые, характеризующие электродные процессы электровосстановления кадмия на графитовом обновляемом микроэлектроде при его циклической катодно-анодной поляризации в электролитах № 1 (1) и 2 (2, 3). Концентрация кадмия 300 мг/л. Кратность разбавления фонового электролита: 20 (1, 2) и 5 (3). Циклы: 1–5 (1), 1 (2), 2–5 (3).

т. е. вид кривой аналогичен снятой на исходной поверхности (кривая 2).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, УВЭ можно эффективно использовать для электроосаждения кадмия из промывных растворов, образующихся при нанесении кадмиевых покрытий из аммиакатных электролитов. Характер поляризационных кривых, снятых на обновляемом в растворе графитовом микроэлектроде, определяется концентрацией ионов кадмия в растворе и концентрацией компонентов фонового раствора. Анодный процесс протекает без осложнений. Структура электролитического осадка кадмия и его распределение по толщине УВЭ зависят от состава раствора, на 1 г УВЭ осаждается 4.5–6.5 г кадмия.

Осажденный на УВЭ кадмий можно регенерировать за счет работы КЭС или анодным растворением. Получены растворы, содержащие 35–40 г/л  $\text{CdSO}_4$  или порошок кадмия. Исследовано изменение массы и удельной электрической проводимости УВЭ при их циклическом использовании в процессах электровосстановление – регенерация кадмия. Наибольшие изменения отмечены при регенерации кадмия анодным растворением: масса УВЭ возросла на 7–8 %, удельная электрическая проводимость уменьшилась в 6–12 раз. Показатели процесса электровосстановления кадмия на УВЭ после их циклического использования (пять циклов) не ухудшились. В растворах, содержащих органические компоненты, отмечено увеличение степени извлечения кадмия. Количество кадмия, осажденного на 1 г углеродного волокнистого катода, возросло на 15–30 %.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Кудрявцев Н. Т. Электролитические покрытия металлами. М.: Химия, 1979. С. 279.
- 2 Ильин В. А. Цинкование, кадмирование, лужение и свинцевание. Л.: Машиностроение, 1977. С. 93.
- 3 Гальванотехника: Справ. / Ф. Ф. Ажогин, М. А. Беленький, И. Е. Галь, М. И. Гарбер, В. Е. Генкин, А. М. Гинберг и др. М.: Металлургия, 1987. С. 736.
- 4 Варенцов В. К. Электрохимические процессы и аппаратура с объемно-пористыми проточными электродами для извлечения металлов из разбавленных раство-



- ров: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Свердловск, 1990. С. 38.
- 5 Варенцов В. К. // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76, № 10. С. 1635.
- 6 Варенцов В. К., Варенцова В. И. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2005. Т. 13, № 3. С. 26.
- 7 Варенцов В. К., Варенцова В. И. // Электрохимия. 2001. Т. 37, № 7. С. 811.
- 8 Зонова Е. Б., Братская С. Ю., Артемьянов А. П., Моргун Н. П., Хабалов В. В., Кондриков Н. Б. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т. 47, № 2. С. 7.
- 9 Варенцова В. И., Варенцов В. К. // Журн. прикл. химии. 2005. Т. 78, № 3. С. 433.
- 10 Варенцов В. К., Варенцова В. И. // Там же. Т. 72, № 4. С. 605.
- 11 Клетеник Ю. Б., Бек Р. Ю., Полякин Л. Ю., Замятин А. П. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1985. Т. 1, № 2. С. 93.
- 12 Варыпаев В. Н., Красиков В. Л. // Журн. прикл. химии. 1980. Т. 53, № 3. С. 586.
- 13 Яцимирский К. Б., Васильев В. П. Константы нестойкости комплексных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1959. С. 206.
- 14 Варенцова В. И., Варенцов В. К. // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 76, № 11. С. 217.
- 15 Варенцова В. И., Варенцов В. К. // Там же. 2007. Т. 80, № 2. С. 242.
- 16 Варенцов В. К., Варенцова В. И. // Там же. 1997. Т. 70, № 3. С. 83.
- 17 Варенцов В. К., Варенцова В. И. // Там же. 2003. Т. 76, № 11. С. 1788.
- 18 Тарасевич М. Р. Электрохимия углеродных материалов. М.: Наука, 1984. С. 253.
- 19 Загудаева Н. М., Вилинская В. С., Штейнберг Г. В. // Электрохимия. 1982. Т. 18, № 4. С. 541.