



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 66.081.62

doi: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12516

### **Диффузионный диализ водного солянокислого раствора хлорида железа (III) с применением гетерогенной анионообменной мембраны Ralex АМН-РР**

**Ольга Анатольевна Козадерова<sup>1,2✉</sup>, Олег Александрович Козадеров<sup>2</sup>,  
Татьяна Ивановна Ляпина<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия, kozaderova-olga@mail.ru✉

<sup>2</sup>Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

**Аннотация.** Проведено экспериментальное исследование и теоретическое моделирование процесса диффузионного переноса при диализе водного раствора соляной кислоты и хлорида железа (III) с применением гетерогенной сильноосновной анионообменной мембраны Ralex АМН-РР с четвертичными аммониевыми фиксированными группами. Диффузионный диализ проводили в двухкамерном проточном диализаторе в режиме рецикла. Расчет ионного состава исходного исследуемого раствора показал, что  $Fe^{3+}$  представлен в виде  $[FeCl]^{2+}$ ,  $[FeCl_2]^+$  и  $[FeCl_3]$ . Контроль концентрации соляной кислоты в пермеате и ретентате осуществляли с использованием потенциометрического и титриметрического методов, содержание железа определяли комплексонометрическим титрованием. Найдены основные характеристики диффузионного переноса HCl и ионов железа (III) через анионообменную мембрану Ralex АМН-РР. Диффузионный поток соляной кислоты в 20-100 раз превышает поток соли железа (III), вероятно, благодаря более высокой подвижности иона водорода как в растворе, так и в мембране, а также менее выраженному его доннановскому исключению из фазы мембраны. При снижении мольного соотношения соляной кислоты и хлорида железа (III) в исходном растворе диффузионный диализ становится менее эффективным. Численное моделирование процесса диффузионного диализа солянокислого раствора хлорида железа (III) в программе COMSOL Multiphysics с привлечением данных о коэффициентах диффузии ионов в мембране, определенных по электропроводности ионообменной мембраны, подтверждает результаты эксперимента. Найдено, что ионы  $Fe^{3+}$  через анионообменную мембрану переносятся в основном в составе ионов  $[FeCl_2]^+$ . Снижение доли  $[FeCl]^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  в общем потоке ионов железа (III) может быть обусловлено как их низкой концентрацией в питающем растворе, так и их высоким зарядовым числом. Предложена блок-схема процесса регенерации компонентов отработанного солянокислого травильного раствора с применением диффузионного диализа, который включает возвращение полученного в ходе диализа раствора HCl на ранние стадии процесса, а также возможность использования обогащенного солью железа (III) ретентата для травления медных печатных плат.

**Ключевые слова:** диффузионный диализ, гетерогенная анионообменная мембрана, травление стали, травление печатных плат, соляная кислота, хлорид железа (III).

**Благодарности:** работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2022-2024 годы, проект № FZGU-2022-0003.

**Для цитирования:** Козадерова О.А., Козадеров О.А., Ляпина Т.И. Диффузионный диализ водного солянокислого раствора хлорида железа (III) с применением гетерогенной анионообменной мембраны Ralex АМН-РР // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2024. Т. 24, № 5. С. 775-785. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12516>



Original article

## Diffusion dialysis of an aqueous solution of hydrochloric acid and iron (III) chloride using a heterogeneous anion exchange membrane Ralex AMH-PP

Olga A. Kozaderova<sup>1,2</sup>✉, Oleg A. Kozaderov<sup>2</sup>, Tatyana I. Lyapina<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russian Federation, kozaderova-olga@mail.ru✉

<sup>2</sup>Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

**Abstract.** An experimental study and theoretical simulation of the diffusion transfer process during dialysis of an aqueous solution of hydrochloric acid and iron (III) chloride using a heterogeneous strongly basic anion exchange membrane Ralex AMH-PP with quaternary ammonium fixed groups has been carried out. Diffusion dialysis was performed in a two-chamber flow-through dialyzer in the recycle mode. The calculation of the ionic composition of the initial solution under study showed that  $\text{Fe}^{3+}$  is represented as  $[\text{FeCl}]^{2+}$ ,  $[\text{FeCl}_2]^+$  and  $[\text{FeCl}_3]$ . The concentration of hydrochloric acid in permeate and retentate was monitored using potentiometric and titrimetric methods, the iron (III) chloride content was determined by complexometric titration. The main characteristics of the diffusion transfer of HCl and iron (III) ions through the Ralex AMH-PP anion exchange membrane have been found. The diffusion flux of hydrochloric acid is 20-100 times higher than the flux of iron (III) salt, probably due to the higher mobility of the hydrogen ion both in solution and in the membrane, as well as to its less pronounced Donnan exclusion from the membrane phase. With a decrease in the molar ratio of hydrochloric acid and iron (III) chloride in the initial solution, diffusion dialysis becomes less effective. Numerical simulation of the diffusion dialysis process of the solution of hydrochloric acid and iron (III) chloride using COMSOL Multiphysics and the data on ion diffusion coefficients in the membrane determined by the electrical conductivity of the ion exchange membrane confirms the experimental results. It was found that  $\text{Fe}^{3+}$  ions are transported through an anion exchange membrane mainly in the composition of  $[\text{FeCl}_2]^+$  ions. Decrease in the share of  $[\text{FeCl}]^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  in the total flux of iron (III) ions may be due to both their low concentration in the feed solution and their rather high charge. A block diagram of the regeneration process of spent hydrochloric acid pickling solution using diffusion dialysis is proposed, which includes the return of HCl solution obtained during dialysis to the early stages of the process, as well as the possibility of using iron (III) salt-enriched retentate for etching copper printed circuit boards.

**Keywords:** diffusion dialysis, heterogeneous anion exchange membrane, steel etching, PCB etching, hydrochloric acid, iron (III) chloride.

**Acknowledgments:** The study received financial support from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of State Contract with universities regarding scientific research in 2022-2024, project No. FZGU-2022-0003.

**For citation:** Kozaderova O.A., Kozaderov O.A., Lyapina T.I. Diffusion dialysis of an aqueous solution of hydrochloric acid and iron (III) chloride using a heterogeneous anion exchange membrane Ralex AMH-PP. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2024. 24(5): 775-785. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12516>

### Введение

Соляная кислота и хлорид железа (III) находят широкое применение в электронике в качестве компонентов электролитов для катодного осаждения меди в присутствии хлорид-ионов в рамках технологии TSV (through silicon vias) [1] и составов для травления Cu-покрытий при формировании контактных площадок на печатных платах. Водный раствор HCl играет особую роль при избавлении поверх-

ности стали от слоев оксидов в ходе химического травления, в том числе при изготовлении печатных плат на металлическом основании, используемых в силовой электронике для эффективного теплоотвода от электронных компонентов. Предварительная термическая обработка стальной подложки может приводить к образованию железной окалины сложного состава [2] и, как следствие, существенному снижению механических свойств (прочность, твердость, упругость, пластичность, ударная вязкость и



др.) и электропроводности [3]. Скорость травления независимо от области применения определяется концентрацией и температурой травильного раствора. Преимуществом HCl в сравнении с альтернативными составами травильных растворов на основе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> является более высокая эффективность при концентрации кислоты выше 40% [4]. Помимо соляной и серной кислот используют и другие кислоты. Так, азотная кислота обладает высокой реакционной способностью, однако ее использование требует соблюдения более жестких правил техники безопасности [5]. В свою очередь, плавиковая кислота дополнительно способствует растворению кремнезема, который может остаться на поверхности металлов, изготавливаемых литьем, но является более токсичной и может быть использована только в травильных аппаратах, изготовленных с применением специальных материалов [4, 5].

Отработанные растворы травления включают кислоты и соответствующие им соли железа, а также некоторые иные металлы, используемые для легирования стали. Если исходная концентрация HCl в травильном растворе составляет не менее 10% (масс.), то после продолжительной эксплуатации возможно уменьшение до 25-50 г·дм<sup>-3</sup>. При этом содержание хлоридов железа в отработанных солянокислых травильных растворах достигает 160-450 г·дм<sup>-3</sup> [6]. При изучении процесса регенерации в лабораторных условиях используют растворы, содержащие соли и кислоты в достаточно широком диапазоне концентраций [7].

Для переработки или утилизации отработанных травильных растворов применяют различные способы: гидролиз при температуре 200-250°C с последующим извлечением оксида железа и конденсацией соляной кислоты [8]; применение в качестве добавки для цементных изделий [9-11] или при получении коагулирующих составов для сгущения и обезвоживания осадков биохимических очистных

сооружений [12]. Наиболее распространенным вариантом в настоящее время является нейтрализация отработанных травильных растворов, содержащих кислоту и ее соль, негашеной известью. Однако это ведет к значительным потерям кислоты. Пирогидролитические и гидротермальные способы выделения HCl из железосодержащих растворов соляной кислоты являются многоступенчатыми и энергозатратными. В связи с этим представляет интерес поиск экологичных и экономически выгодных методов, позволяющих регенерировать отработанные травильные растворы, причем с возможностью возврата на стадию травления как соляной кислоты, так и хлоридов железа. Последнее особенно важно при комплексном решении проблемы создания хлорид-содержащих электролитов для создания и модификации металлических межсоединений в электронике.

Одним из перспективных методов разделения кислот и солей представляется диффузионный диализ [13-15]. По сравнению с альтернативными процессами для него характерны следующие преимущества: сравнительно низкое энергопотребление; невысокая стоимость диализной установки и ее эксплуатации; стабильность, надежность и простота эксплуатации; отсутствие загрязнения окружающей среды. Применительно к обработке травильных растворов немаловажным достоинством диализа является возможность получения не только регенерированной кислоты, но и раствора хлорида железа. Дело в том, что при селективном переносе через мембрану соляной кислоты из смешанного раствора ретентат обогащается хлоридом железа. Применение регенерированного хлорида железа (III) позволит уменьшить потребление железа, окислителей и соляной кислоты, которые обычно применяются при получении сырьевого FeCl<sub>3</sub> для приготовления раствора травления медных печатных плат.

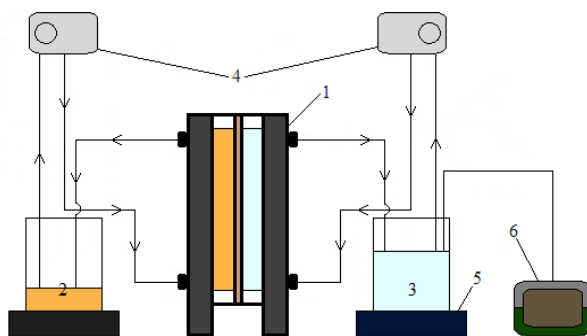


Рис. 1. Схема установки для реализации диффузионного диализа соляной кислоты и хлорида железа (III): 1 – диализатор; 2 – питающий раствор; 3 – принимающий раствор; 4 – перистальтические насосы; 5 – магнитная мешалка; 6 – pH-метр

Fig. 1. Installation diagram for the implementation of diffusion dialysis of hydrochloric acid and iron (III) chloride solution: 1 – dialyzer; 2 – feeding solution; 3 – receiving solution; 4 – peristaltic pumps; 5 – magnetic stirrer; 6 – pH meter

Экспериментальные задачи, связанные с диффузионным переносом через ионообменные мембраны, зачастую могут быть решены с применением теоретического моделирования [16-19]. При этом результаты модельных расчетов получены преимущественно для гомогенных мембран. Так, в работе [17] проведено моделирование переноса ионов  $\text{Cl}^-$  через гомогенную анионообменную мембрану Neosepta-AFN в системах  $\text{HCl}$ /мембрана/ $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HCl-FeCl}_3$ /мембрана/ $\text{H}_2\text{O}$ . Предполагался нулевой поток ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , учитывались ионные равновесия в растворе и мембране, а также сопротивление массопереносу в диффузионных пограничных слоях и равновесие раствор/мембрана. Показано, что и коэффициент диализа, и коэффициент массопереноса для ионов  $\text{Cl}^-$  снижаются с увеличением содержания ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в системе. В работе [18] рассмотрен диффузионный диализ соляной кислоты в присутствии различных солей металлов, выявлена роль коиона в транспорте  $\text{HCl}$  через опытный образец анионообменной мембраны, полученный в лаборатории. Комплексная математическая модель, предложенная и подтвержденная экспериментально в [19] с использованием гомогенной мембраны Fumaser-FAD, учитывает влияние концентрации  $\text{HCl}$  (0.1-3 М) и присутствия

$\text{Fe}^{2+}$  (до  $150 \text{ г/дм}^3$ ) на эффективность выделения кислоты. Найдено, что в присутствии  $\text{FeCl}_2$  существенно повышается эффективность восстановления кислоты, которая достигает 150% из-за так называемого «солевого эффекта», который способствует прохождению кислоты даже против градиента ее концентрации.

Цель настоящей работы – экспериментальное исследование и теоретическое моделирование диффузионного переноса соляной кислоты и хлорида железа (III) при диализе отработанного травильного раствора с применением гетерогенной анионообменной мембраны Ralex AMH-PP.

### Экспериментальная часть

Диффузионный диализ проводили в двухкамерном проточном диализаторе (рис. 1) в режиме рецикла. Питающий и принимающий растворы перекачивались перистальтическими насосами по эластичным трубкам и подавались в диализатор снизу вверх. Камеры диализатора разделяла гетерогенная сильноосновная анионообменная мембрана Ralex AMH-PP [20] с четвертичными аммониевыми фиксированными группами  $-\text{R}-(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$ , со связующим на основе полиэтилена и армирующей сеткой из полипропилена. Рабочая площадь мембраны, находящейся между камерами, составляла  $13 \text{ см}^2$ .

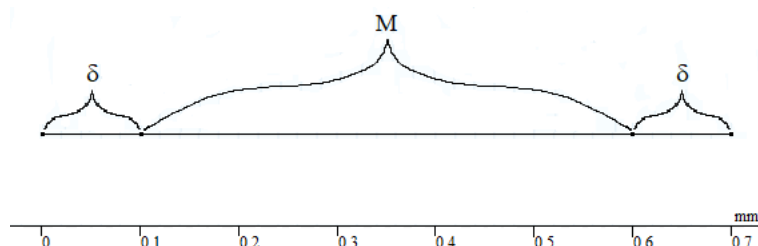


Рис. 2. 1D-модель исследуемой системы:  $\delta$  – толщина диффузионного слоя;  $M$  – толщина ионообменной мембраны

Fig. 2. 1D-model of the system under study:  $\delta$  is the thickness of the diffusion layer;  $M$  is the thickness of the ion exchange membrane

Объект исследования – раствор, воспроизводящий по составу отработанный травильный раствор: 1.5 М соляной кислоты и 0.25 М хлорида железа (III). В приемную камеру изначально подавали дистиллированную воду. Изменение концентрации соляной кислоты в пермеате контролировали в течение эксперимента потенциометрически с применением стеклянного электрода и рН-метра рН-150МИ. По окончании эксперимента проводили титрование растворов пермеата и ретентата щелочью, а также определяли содержание железа в растворах комплексонометрическим титрованием. Извлечение соляной кислоты из травильного раствора проводили в три стадии. Каждая следующая стадия извлечения сопровождалась сменой приемного раствора на новую порцию дистиллированной воды. Замена проводилась после максимального насыщения пермеата соляной кислотой. Питающим раствором каждой новой стадии служил ретеннат предыдущей стадии. Соотношение объемов питающего и принимающего растворов брали равным 1:2. В таких условиях в пермеат теоретически может перейти 2/3 соляной кислоты, содержащейся в питающем растворе.

Для количественного описания кислото-, солепроницаемости и селективности анионообменной мембраны в процессе регенерации кислоты использовали коэффициент диализа ( $U$ ,  $\text{м}\cdot\text{с}^{-1}$ ) и фактор разделения ( $S_F$ ) [21]. Коэффициент диализа

$$U = \frac{n}{A \cdot t \cdot \Delta C} \quad (1)$$

включает  $n$  – количество вещества, перенесенного в приемный раствор (моль);  $A$  – площадь мембраны ( $\text{м}^2$ );  $t$  – продолжительность диализа ( $\text{с}$ ), а также  $\Delta C$  – среднюю логарифмическую разность концентраций ( $\text{моль}\cdot\text{м}^{-3}$ ):

$$\Delta C = \frac{c_f^0 - (c_f^t - c_d^t)}{\ln \left[ \frac{c_f^0}{(c_f^t - c_d^t)} \right]} \quad (2)$$

Здесь  $C_f^0$  и  $C_f^t$  – концентрации вещества в ретентате в начальный и выбранный момент времени соответственно ( $\text{моль}\cdot\text{м}^{-3}$ );  $C_d^t$  – концентрация вещества в пермеате в выбранный момент времени ( $\text{моль}\cdot\text{м}^{-3}$ ).

Фактор разделения кислота/соль железа задается следующим образом:

$$S_F = \frac{U_H}{U_{Fe}} \quad (3)$$

Потоки соляной кислоты и соли железа (III) через мембрану ( $\text{моль}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ ) рассчитывали по формуле:

$$J = \frac{1}{A} \cdot \frac{dn}{dt} \quad (4)$$

Моделирование стационарного переноса компонентов через ионообменную мембрану проводили в программе COMSOL Multiphysics, решая уравнение Нернста-Планка с применением численного метода конечных элементов. Одномерная модель (рис. 2) включала: диффузионный пограничный слой ретеннат/мембрана (0.1 мм), ионообменную мембрану толщиной 0.5 мм; диффузионный пограничный слой мембрана/пермеат (по 0.1 мм). Принимали во внимание начальное условие, определяющее исходные концентрации компонентов. Так, в

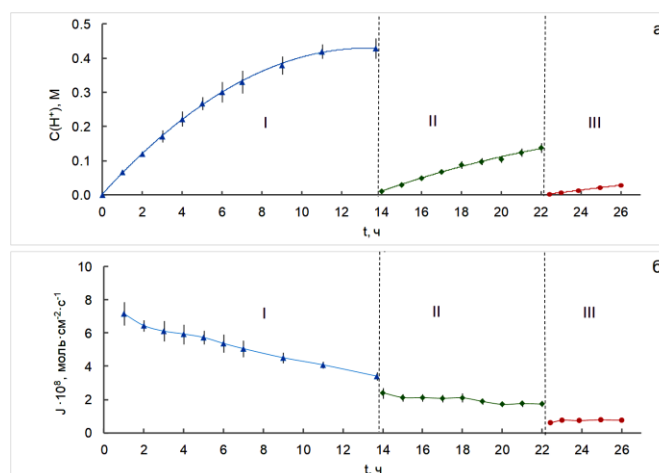


Рис. 3. Изменение концентрации соляной кислоты в принимающей камере (а) и потока соляной кислоты в принимающую камеру (б) в ходе трех стадий диффузионного диализа

Fig. 3. Changes in the concentration of hydrochloric acid in the receiving chamber (a) and the flux of hydrochloric acid into the receiving chamber (b) during the three stages of diffusion dialysis

питающем растворе начальную концентрацию ионов водорода принимали равной концентрации соляной кислоты. Расчет ионного состава исходного питающего раствора проведен по данным о константах образования хлоридных комплексов железа (III) [22] решением системы уравнений, описывающих равновесия и материальный баланс в исследуемом растворе. Ионы  $\text{Fe}^{3+}$  представлены преимущественно в виде  $[\text{FeCl}_2]^+$  (76%), а также  $[\text{FeCl}]^{2+}$  (10%) и  $[\text{FeCl}_3]$  (13%). В свою очередь, в начальном условии для приемного раствора, изначально представляющего собой дистиллированную воду, а также для мембраны учитывали только концентрацию ионов водорода. Начальное содержание хлорид-ионов определялось по условию электронейтральности. Аналогичные значения принимали исходные концентрации компонентов на внешних границах соответствующих диффузионных слоев. Полная обменная емкость анионообменной мембраны при моделировании принималась равной  $2500 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$ ; объемная доля электролита в порах гетерогенной анионообменной мембраны – 0.2; температура – 298.15 К. Коэффициенты диффузии ионов в мембране ( $1.4 \cdot 10^{-10}$ ,  $2.7 \cdot 10^{-10}$  и  $0.5 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$  для  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Fe}^{3+}$ -

содержащих ионов соответственно) были определены из данных по электропроводности ионообменных мембран, найденных контактно-разностным методом с привлечением уравнения Нернста-Эйнштейна [23]. Значения коэффициентов диффузии ионов в растворе принимали равными  $9.3 \cdot 10^{-9}$ ,  $2.03 \cdot 10^{-9}$  и  $1 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$  для  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Fe}^{3+}$ -содержащих ионов соответственно [24]. Расчет потоков вещества проводили в COMSOL Multiphysics по первому закону Фика на выходе из мембраны в диффузионный пограничный слой принимающего раствора. Стационарные концентрации компонентов системы рассчитывали для принимающего диффузионного пограничного слоя в целом.

### Обсуждение результатов

На рис. 3,а показано изменение концентрации соляной кислоты в приемной камере в течение трех экспериментов. В табл. 1 представлены количественные характеристики процесса разделения: степень извлечения кислоты, фактор разделения соляная кислота/соль железа (III) ( $S_F$ ), коэффициент диализа для кислоты ( $U_{\text{H}^+}$ ), отношение концентраций  $\text{Fe}/\text{H}^+$  ( $r$ ) в пермеате для каждой стадии.

На первой стадии степень выделения кислоты и фактор разделения наиболее

Таблица 1. Количественные характеристики отдельных стадий выделения кислоты  
 Table 1. Quantitative characteristics of individual acid release stages

Стадия выделения кислоты		I	II	III
Эксперимент	Степень извлечения кислоты, %	56.3	18.5	3.8
	$S_F$	42.3	28.8	13.7
	$U_{H^+}, 10^{-7} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$	2.2	2.7	2.0
	$r(\text{Fe}/\text{H}^+)$	0.0086	0.0101	0.0526
	$J(\text{Fe}), 10^{-10} \text{ моль} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	2.9	2.4	4.0
Моделирование	$C(\text{FeCl}_3)/C(\text{FeCl}_2^+)$ в пермеате	0.40	0.38	0.19
	$r(\text{Fe}/\text{H}^+)$	0.0101	0.0171	0.0305

высокие, что связано с высокой движущей силой процесса. На последующих стадиях концентрация кислоты в питающем растворе более низкая, в связи с этим получаются меньшие концентрации целевого продукта в пермеате, с низкими коэффициентами разделения кислоты и соли. Диффузионные потоки соляной кислоты со временем падают за счет уменьшения движущей силы процесса (рис. 3,б), что особенно заметно в третьем случае, когда концентрации соляной кислоты и хлорида железа (III) в ретентате становятся близкими (рис. 4). Значения параметра  $r(\text{Fe}/\text{H}^+)$  свидетельствуют о том, что поток диффузии  $\text{HCl}$  превышает поток соли железа (III) в 20-100 раз (табл. 1), вероятно, из-за более высокой подвижности  $\text{H}^+$  в обеих фазах (в растворе и в мембране) и более выраженного доннановского исключения ионов железа из фазы мембраны. Содержание железа в пермеате от первой стадии к третьей растет, так как с каждой последующей стадией доля соли железа в отдающем растворе возрастает. Коэффициенты диализа для кислоты имеют невысокие значения в сравнении с другими мембранами, имеющими аналогичные исследуемой функциональные группы [21]. Однако достаточно низкий коэффициент диализа для солей железа (III) позволяет получить значения фактора разделения, сопоставимые с этой характеристикой для других коммерческих мембран, рассмотренных к применению в диализной обработке раствора  $\text{FeCl}_3/\text{HCl}$  [21].

Теоретическое моделирование диффузионного диализа водного раствора, содержащего соляную кислоту и хлорид железа (III), позволило детализировать перенос железа, а именно рассмотреть характеристики комплексных ионов, в составе которых железо транспортируется через мембрану. Для всех случаев концентрации  $[\text{FeCl}_2]^+$  в диффузионном пограничном слое с отдающей стороны мембраны были наибольшими по сравнению с другими ионами, содержащими железо (III). При этом концентрации  $[\text{FeCl}]^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  пренебрежимо малы, а концентрация  $[\text{FeCl}_3]$  в 2.5-5 раз меньше концентрации  $[\text{FeCl}_2]^+$  (табл. 1). Ограничение переноса  $[\text{FeCl}]^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  через мембрану связано, вероятно, как с их низкой концентрацией в питающем растворе (рис. 4), так и с их высоким зарядовым числом. Вместе с тем нейтральные частицы  $[\text{FeCl}_3]$ , имеющие сопоставимые с  $[\text{FeCl}]^{2+}$  доли в питающем растворе, показывают заметную концентрацию в приемном растворе. Общие потоки железа (III) через мембрану при моделировании оказались в 33-100 раз меньше, чем потоки ионов  $\text{H}^+$ . Закономерности их изменения от стадии к стадии хорошо согласуются с данными эксперимента. Как следствие, имеет место корреляция между рассчитанным значением параметра  $r(\text{Fe}/\text{H}^+)$  и его значением, определенным экспериментально.

Возможности практического применения результатов проведенного исследования проанализируем с использованием



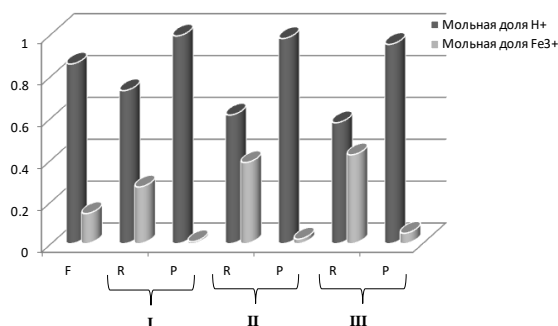


Рис. 4. Состав растворов при извлечении соляной кислоты методом диализа с мембраной Ralex AMH-PP: F – питающий раствор; R – ретенат; P – пермеат; I, II, III – стадии выделения кислоты

Fig. 4. Composition of solutions for the extraction of hydrochloric acid by dialysis with a Ralex AMH-PP membrane: F – feeding solution; R – retentate; P – permeate; I, II, III – acid separation stages

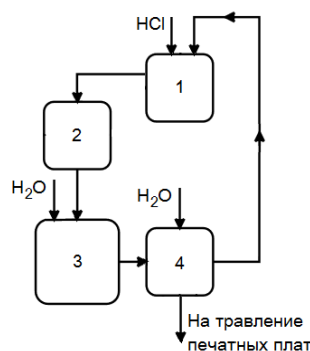


Рис. 5. Принципиальная схема организации процесса переработки отработанного травильного раствора методом диффузионного диализа. Обозначения приведены в тексте.

Fig. 5. Schematic diagram of the processing of spent pickling solution by diffusion dialysis. The designations are given in the text.

принципиальной схемы технологического процесса переработки отработанного травильного раствора методом диффузионного диализа (рис. 5). Подготовленная соляная кислота 15% (масс.) (стадия 1) поступает на стадию травления стали 2. Отработанный травильный раствор HCl (10% (масс.)) поступает на корректировку концентрации кислоты 3, далее он подается на обработку диффузионным диализом 4. Происходит процесс извлечения HCl, которая возвращается на стадию 1 и применяется для разбавления концентрированной соляной кислоты и получения травильного раствора необходимой концентрации. Ретенат, полученный при диализе, направляется на травление медных печатных плат. Таким образом, предложенный вариант организации

переработки отработанного солянокислого травильного раствора показывает возможность комплексного использования отходов электрометаллургического предприятия.

### Заключение

Определены основные характеристики диффузионного переноса соляной кислоты и соли железа (III) через анионообменную мембрану Ralex AMH-PP из смешанного раствора: степень выделения HCl, содержание железа в пермеате, потоки компонентов раствора через мембрану, коэффициенты диализа. Найдено, что диффузионный поток соляной кислоты в целом выше по сравнению с потоком соли железа (III), что можно объяснить более высокой подвижностью иона





водорода как в фазе раствора, так и в фазе мембраны, в которой также менее выражено его доннановское исключение. С уменьшением исходного мольного соотношения  $\text{HCl}:\text{FeCl}_3$  эффективность диффузионного диализа снижается.

Результаты численного моделирования показали, что  $\text{Fe}^{3+}$  через анионообменную мембрану переносится, в основном, в составе ионов  $[\text{FeCl}_2]^+$ . Ограничение переноса  $[\text{FeCl}]^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  связано как с их низкой концентрацией в питающем растворе, так и с их высоким зарядовым числом. Численное моделирование диффузионного переноса соляной кислоты и хлорида железа (III) через анионообменную мембрану подтверждает полученные экспериментальные результаты.

На основе лабораторного эксперимента по диализу и численного моделирования переноса соляной кислоты через

анионообменную мембрану предложена блок-схема регенерации компонентов отработанного травильного раствора на основе диффузионного диализа. Особенностью регенерации является возможность возвращения полученного в ходе диализа раствора кислоты на ранние стадии процесса в составе раствора травления, а также возможность применения обогащенного солью железа (III) ретентата для травления медных печатных плат.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

### Список литературы/References

1. Braun T.M., Josell D., Silva M., Kildon J., Moffat T.P. Effect of chloride concentration on copper deposition in through silicon vias. *J. Electrochem. Soc.* 2019; 166: D3259. <https://doi.org/10.1149/2.0341901jes>
2. Yusfin Yu.S., Pashkov N.F. *Metallurgiya zheleza*. Moskva, Akademkniga, 2007, 464 p. (In Russ.)
3. Zaplatin V.N., Sapozhnikov Yu.I., Dubov A.V., Dukhneev E.M. *Osnovy materialovedeniya (metalloobrabotka)*. Moskva, Akademiya, 2017, 272 p. (In Russ.)
4. Grilikhes S.Ya. *Obezshirivanie, travlenie i polirovanie metallov*. Leningrad, Mashinostroenie, 1983, 101 p. (In Russ.)
5. Bekkert M. *Sposoby metallurgicheskogo travleniya*. M., Metallurgiya, 1988, 400 p. (In Russ.)
6. Yampol'skii A.M. *Travlenie metallov*. M., Metallurgiya, 1980, 168 p. (In Russ.)
7. Katsko A.S. *Issledovanie sostava rastvorov travleniya staleprokatnykh zavodov. «Khimiya i fizika – XXI vek. Teoriya, praktika, obrazovanie»*, sbornik materialov V

Vserossiiskoi nauch.-prakt. konf. s mezhdunarodnym uchastiem, 18-19 maya 2022 g., Bryansk, 2022: 85-87. (In Russ.)

8. Kibartas D.V., Senyuta A.S., Smirnov A.A., Bayanov V.A., Ordo S.F. Patent RF, № 2752352, 2021. (In Russ.)

9. Khomyakova E.N., Pashayan A.A., Lukutsova N.P. *Ispol'zovanie travil'nykh rastvorov staleprokatnykh zavodov v kachestve dobavok dlya betona. «Effektivnye stroitel'nye kompozity»*, sbornik trudov nauch.-prakt. konf. k 85-letiyu zasl. deyat. nauki RF, akad. RAASN, d.t.n. Bazhenova Yuriya Mikhailovicha, 2-3 aprelya 2015 g., Belgorod, 2015: 729-733. (In Russ.)

10. Pashayan A.A., Khomyakova E.N. *Novyi sposob utilizatsii otrabotannykh travil'nykh rastvorov staleprokatnykh zavodov. «Fundamental'nye i prikladnye issledovaniya v oblasti khimii i ekologii – 2018»*, materialy mezhdunarodnoi nauch.-prakt. konf., 24-26 sentyabrya 2018 g., Kursk, 2018: 198-200. (In Russ.)

11. Pashayan A.A., Khomyakova E.N., Aminov D.O. *Resursoberegayushchie tekhnologii utilizatsii rastvorov travleniya stali. «Resursoberezhenie i ekologiya*



stroitel'nykh materialov, izdelii i konstruktssii», sbornik nauchnykh trudov 2-i Mezhd. nauch.-prakt. konf., 1 oktyabrya 2019 g., Kursk, 2019, 2, 39-42. (In Russ.)

12. Aksenov V.I., Nichkova I.I., Nikulin V.A., Petsura S.S., Ibragimova N.M. Utilizatsiya otrabotannykh solyanokislykh zhelezosoderzhashchikh travil'nykh stokov v protsesse obezvozhvaniya osadkov biokhimicheskikh ochistnykh sooruzhenii. *Vodoochistka. Vodopodgotovka. Vodosnabzhenie*. 2010; 33: 38-40. (In Russ.)

13. Vasil'eva V.I., Saud A.M., Akberova E.M. Effect of the mass fraction of ion-exchange resin in a Ralex CM cation-exchange membrane on demineralization of phenylalanine aqueous salt solutions by neutralization dialysis. *Membranes and Membrane Technologies*. 2021; 3(2): 98-106. <https://doi.org/10.1134/S2517751621020074>

14. Loza S., Loza N., Kovalchuk N., Romanyuk N., Loza Ju. Comparative study of different ion-exchange membrane types in diffusion dialysis for the separation of sulfuric acid and nickel sulfate. *Membranes*. 2023; 13(4): 396. <https://doi.org/10.3390/membranes13040396>

15. Kozaderova O.A., Kalinina S.A., Morgacheva E.A., Niftaliev S.I. Sorption characteristics and diffusion permeability of the MA-41 anion-exchange membrane in lactic acid solutions. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2021; 21(3): 317-325. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3465>

16. Kozaderova O.A., Kozaderov O.A., Niftaliev S.I. Electromass transfer in the system "cation exchange membrane-ammonium nitrate solution". *Membranes*. 2022; 12(11): 1144. <https://doi.org/10.3390/membranes12111144>

17. Palatý, Z., Žáková, A., Doleček, P. Modelling the transport of  $\text{Cl}^-$  ions through the anion-exchange membrane NEOSEPTA-AFN // *Journal of Membrane Science*. 2000. Vol. 165. № 2. P. 237-249. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(99\)00239-2](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(99)00239-2)

18. Luo, J., Wu, C., Wu, Y., Xu, T. Diffusion dialysis of hydrochloric acid with their salts: effect of co-existence metal ions. *Separation and Purification Technology*. 2013; 118: 716-722. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.08.014>

19. Gueccia R., Randazzo S., Chillura Martino D., Cipollina A., Micale G. Experimental investigation and modeling of diffusion dialysis for HCl recovery from waste pickling solution. *Journal of Environmental Management*. 2019; 235: 202-212. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.01.028>

20. AO MEGA. Available at: <https://www.mega.cz/membranes> (accessed 21 September 2024).

21. Zhang C., Zhang W., Wang Y. Diffusion dialysis for acid recovery from acidic waste solutions: anion exchange membranes and technology integration. *Membranes*. 2020; 169: 1-24. <https://doi.org/10.3390/membranes10080169>

22. Lur'e Yu.Yu. Spravochnik po analiticheskoi khimii. Moskva, Khimiya, 1989, 448 p. (In Russ.)

23. Kozaderova O.A., Shaposhnik V.A. Kinetic parameters of ion-exchange membrane in amino acid solutions. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2004; 40(7): 698-703. <https://doi.org/10.1023/B:RUEL.0000035251.04661.f7>

24. Volkov A.I., Zharskii I.M. Bol'shoi khimicheskii spravochnik. Minsk, Sovremennaya shkola, 2005, 603 p. (In Russ.)

### Информация об авторах / Information about the authors

**О.А. Козадерова** – д.х.н., профессор кафедры неорганической химии и химической технологии Воронежского государственного университета инженерных технологий, Воронеж; доцент кафедры физической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, Россия

**O.A. Kozaderova** – Dr. Sci. (Chem.), Professor of the Department of Inorganic Chemistry and Chemical Technology, Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh; Associate Professor of the Physical Chemistry Department, Department of



**О.А. Козадеров** - д.х.н, старший научный сотрудник Лаборатории органических добавок для процессов химического и электрохимического осаждения металлов и сплавов, применяемых в электронной промышленности, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия  
**Т.И. Ляпина** – студент кафедры физической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, Россия

ment of Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, E-mail: [kozaderova-olga@mail.ru](mailto:kozaderova-olga@mail.ru)

**О.А. Kozaderov** – Dr. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Laboratory of organic additives for the processes of chemical and electrochemical deposition of metals and alloys used in the electronics industry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, E-mail: [ok@chem.vsu.ru](mailto:ok@chem.vsu.ru)

**T.I. Lyapina** – student of the Department of Physical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

*Статья поступила в редакцию 09.09.2024; одобрена после рецензирования 11.10.2024; принята к публикации 16.10.2024.*

*The article was submitted 09.09.2024; approved after reviewing 11.10.2024; accepted for publication 16.10.2024.*