



Научная статья

УДК 665.228:669.337

DOI: 10.52957/27821900_2022_02_44

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫХ ТКАНЕЙ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ

А. В. Павлов, Е. С. Соболева

Александр Владиславович Павлов, канд. техн. наук, доцент; Елена Савватъевна Соболева, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия, pavlovav@ystu.ru; sobolevae@ystu.ru

Ключевые слова:

металлизированная ткань, электрохимическая технология, медное и серебросодержащее катодное покрытие, нитрированные продукты деградации полиамида, олигомеры, резиновые смеси, электрохимическая кинетика

Аннотация: В работе обоснована необходимость и экономическая целесообразность переработки металлизированных тканей, потерявших свои эксплуатационные свойства. Выбраны направления переработки, обеспечивающие максимально полную утилизацию тканей, содержащих металлические и полиамидные нити. В качестве основного направления переработки металлических нитей предложена электрохимическая технология, связанная с катодным выделением перерабатываемых металлов в виде покрытий, прочно сцепленных с поверхностью катода. Экспериментально подтверждено, что в результате подготовительных операций перед электролизом происходит деградация полиамидных нитей и последующее их нитрование в азотной кислоте. Предложен способ утилизации образующихся нитрированных продуктов деградации полиамида, предусматривающий использование их в качестве олигомеров для резиновых смесей общего назначения. Результаты, полученные в ходе выполнения работы, подтверждают возможность получения блестящего катодного серебросодержащего осадка прочно сцепленного с поверхностью катода из азотнокислого электролита. Полученные кинетические закономерности электрохимического процесса катодного осаждения перерабатываемых металлов указывают на наличие значительной поляризации в начальный момент времени при протекании процесса разряда катионов серебра и меди.

Для цитирования:

Павлов А.В., Соболева Е.С. Комплексная переработка металлизированных тканей электролизом // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2022. Т. 3, вып. 2. С. 44-55. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022tom3no2>

Введение

К металлизированным тканям относятся полотна, созданные из металлизированных нитей, или металлизация полотна осуществляется за счет ионоплазменного распыления [1]. Металлизированные ткани, полученные за счет ионоплазменного распыления, не представляют практического интереса для электрохимического комбинированного



способа их переработки ввиду низкой электропроводности. Ткани, произведенные с использованием металлизированных и металлических нитей, можно перерабатывать с использованием электрохимических технологий [2]. К такому классу полотен относятся парчовые ткани и ткани с мишурной металлической нитью.

Парча это тяжелая ткань с узорами, выполненными металлическими нитями с золотом, серебром или их сплавами с другими металлами [3]. Парча используется для шитья церковных облачений, аксельбантов для парадной формы военных и для изготовления электропроводящего снаряжения для спортивного фехтования. Церковные облачения и аксельбанты служат очень долго, а фехтовальное снаряжение выходит из строя, в среднем, через год эксплуатации, так как удельное электрическое сопротивление материала, из которого сшито фехтовальное снаряжение, становится больше 5 Ом·м [4]. Это происходит, в первую очередь, за счет окисления мишурных металлических нитей за счет пота спортсменов, многочисленных выездов на соревнования (перепад температур), механического разрушения (частый контакт с оружием противника) [5].

На сегодняшний день это снаряжение, в лучшем случае, накапливается в спортивных учреждениях или просто уходит в бытовые отходы, так как в пунктах Вторцветмета оно не принимается.

Основная часть

По данным Федерации фехтования России [6] ежегодно в России образуется около 18 тысяч квадратных метров электропроводящей металлизированной ткани в виде спортивного фехтовального электропроводящего снаряжения.

На рис. 1 представлена диаграмма годовичного образования (в %) окисленной металлизированной электропроводящей спортивной ткани по федеральным округам России.

Анализ данных, представленных на диаграмме, позволяет сделать вывод, что практически треть окисленной металлизированной электропроводящей спортивной ткани образуется в Центральном федеральном округе (6 тыс. м²), что акцентирует актуальность вопроса, связанного с комплексным извлечением цветных металлов из металлизированных тканей электрохимическим способом.

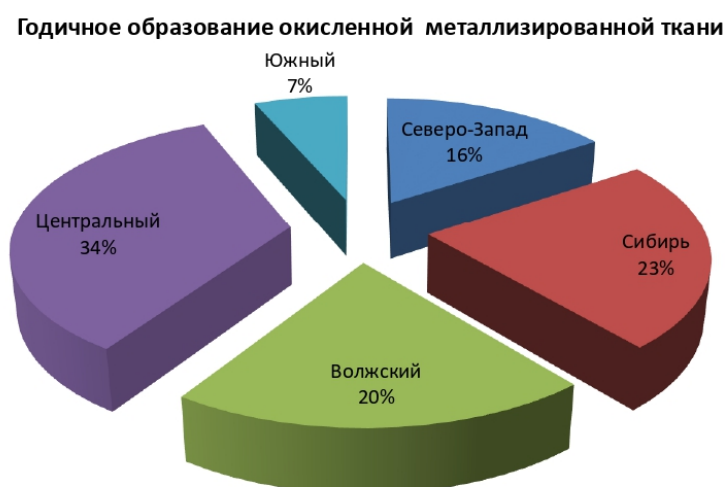


Рис. 1. Диаграмма годовичного образования (в %) окисленной металлизированной электропроводящей спортивной ткани по федеральным округам России



Основой фехтовальной электропроводящей ткани является полиамидная текстильная нить, на которой расположена мишурная металлическая нить из меди толщины 0,1 мм с серебряным покрытием до 5 мкм (рис. 2).

Масса 1 м² металлизированной ткани составляет 180–190 г. Живое сечение ткани составляет 84,76%, плотность сетки – 15,24%. Согласно [7], электропроводность ткани обеспечивается нитью мишурной с синтетическим сердечником. Синтетический сердечник состоит из полиамидной нити 45,4 текс. Мишурная металлическая нить изготовлена из меди и полностью покрыта серебром, что предопределяет дальнейшую технологию извлечения этих металлов из металлизированной ткани.

В таблице 1 представлен материальный и экономический баланс металлизированной мишурной нити с полиамидным синтетическим сердечником.

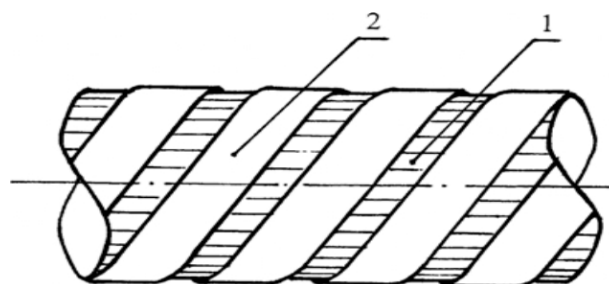


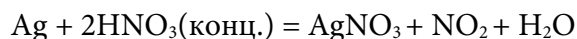
Рис. 2. Структура металлизированной мишурной нити: 1 - полиамидная текстильная нить; 2 - мишурная металлическая нить

Таблица 1. Материальный и экономический баланс металлизированной мишурной нити с полиамидным сердечником

№	Наименование составляющих металлизированной мишурной нити	% мас.	Стоимость 1 г металла на 01.05.22
1	Металлизированная мишурная нить	100	-
2	Медная мишурная нить	75,3	0,585 руб.
3	Серебряное покрытие	4,7	52,89 руб.
4	Полиамидный сердечник	20	-

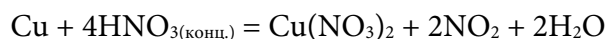
Из данных, представленных в таблице 1, следует, что экономическая эффективность извлечения серебра более чем в 5 раз выше, по сравнению с извлечением меди, поэтому была выбрана технология, предусматривающая извлечение и серебра, и меди.

Известно [8], что серебряное покрытие не окисляется при нагревании до 960 °С. Серебро не взаимодействует с кислородом, водой, растворами щелочей, хлороводородной и разбавленной серной кислотами, но этот металл растворяется в концентрированной азотной кислоте

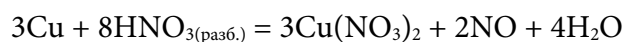


Медь легко взаимодействует с азотной кислотой любой концентрации:

- с концентрированной азотной кислотой:



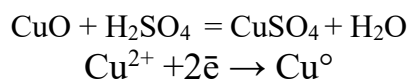
- с разбавленной азотной кислотой:



Поэтому выжигание органической основы (полиамидной нити) не приведет к образованию оксида серебра и, как следствие, оксидов меди.



Оксиды меди позволят при контакте с серной кислотой перевести ионы Cu^{2+} в раствор, где по известной технологии [9] электролизом получить чистую медь.



Учитывая вышеперечисленные аргументы, предлагается следующая технологическая схема извлечения металлов из металлизированных тканей электрохимическим способом, которая представлена на рис. 3.



Рис. 3. Технологическая схема извлечения металлов из металлизированных тканей электрохимическим способом

Металлизированную ткань, не удовлетворяющую требованиям эксплуатации по удельному электрическому сопротивлению, погружают на 5–10 секунд в концентрированную азотную кислоту. За этот период времени происходит растворение серебряного покрытия и деструкция полиамидной нити. Деструктурированная полиамидная нить собирается и удаляется из азотной кислоты, после чего осуществляется отмывка ее дистиллированной водой от кислоты и ионов серебра Ag^+ . Промывные воды и продукты деструкции собираются с целью дальнейшей переработки.

Продукты деструкции полиамидной нити представляют собой нитрированные алифатические олигомеры — 6-[(6-аминогексил)амино]-6-(нитроокси)гексаноаты, что согласуется с данными инфракрасной спектроскопии исходной и деструктурированной полиамидной нити, представленных на рис. 4. ИК-спектры полиамида и нитрированных продуктов деструкции полиамида были получены на спектрофотометре ИК-Фурье RX-1 фирмы Perkin Elmer.



В ИК-спектрах полиамида и нитрированных продуктов деструкции полиамида (рис. 4) обнаружены полосы поглощения 3295 и 3327 cm^{-1} , характерные для группы NH, и полосы поглощения 2930 и 2937 cm^{-1} , присущие CH_2 . Наличие полосы поглощения 1708-1733 cm^{-1} на обоих спектрах указывает на наличие группы C=O. Различие в ИК-спектрах заключается в том, у нитрированных продуктов деструкции полиамида имеются полосы поглощения 1616 cm^{-1} , характерные для асимметричного колебания NO_2 , и полосы поглощения 1277 cm^{-1} , присущие симметричным колебаниям NO_2 .

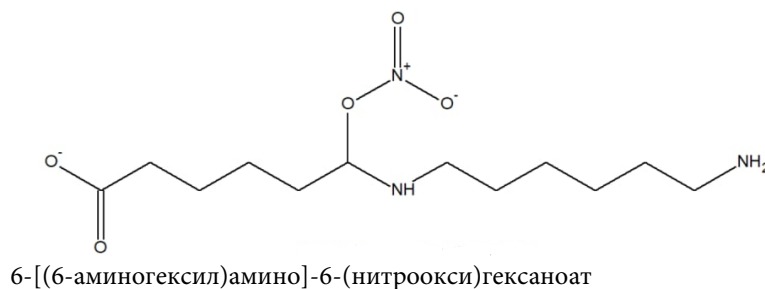


Рис. 4. ИК-спектры исходной (нижний график) и деструктированной полиамидной нити (верхний график)

Спектры (рис. 5), полученные методом протонного ядерного магнитного резонанса (ЯМР ^1H), подтверждают нитрование, сигнал на 4,5 м.д. (химического сдвига) идентичен водороду, расположенному рядом с нитрогруппой.

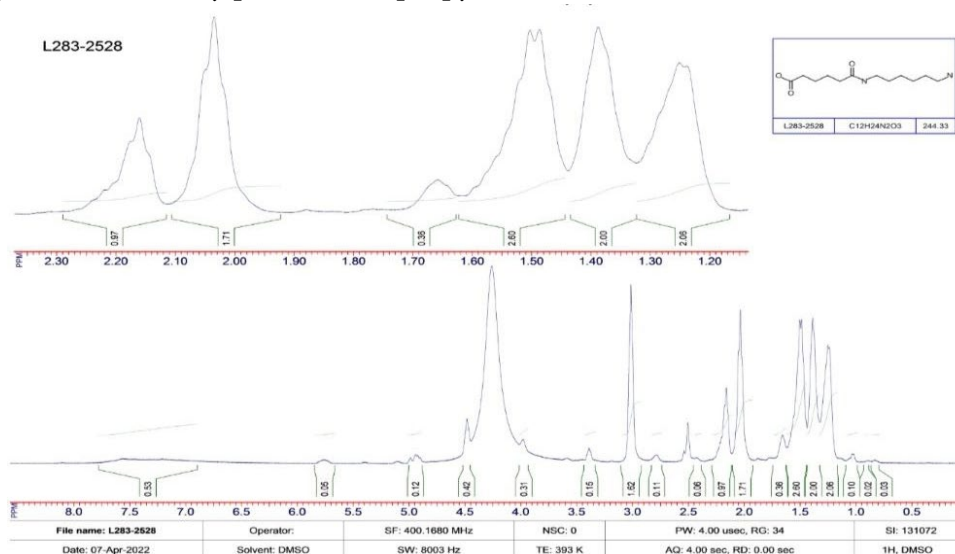


Рис. 5. ЯМР-спектроскопия деструктированной полиамидной нити



Известно, что аналогичные продукты деструкции полиамидной нити (нейлона-6) используются в биомедицинской химии в качестве фермента, разлагающего побочный продукт нейлона-6, из карбоксиэстеразы с бета-лактамазной складкой [10-12]. Л.А. Тихомировым было исследовано взаимодействие продуктов деструкции полиамида-6, полученных в результате термической обработки, с бутадиен-нитрильным каучуком [13]. В данной работе полученные нитрированные алифатические олигомеры из продуктов деструкции полиамидной нити были использованы в рецептурах резиновых смесей общего назначения по методикам, представленных в [14]. Резиновые смеси на основе натурального каучука: исходная и с добавкой нитрированных алифатических олигомеров из продуктов деструкции полиамидной нити были изготовлены на подогревательных вальцах ПД 320 160/160 с фрикцией валков 1:1,08 в течение 15 минут.

В таблице 2 представлены сравнительные свойства резиновой смеси на основе натурального каучука: исходная и с добавкой нитрированных алифатических олигомеров из продуктов деструкции полиамидной нити.

Таблица 2. Сравнительные свойства резиновой смеси на основе натурального каучука: исходная и с добавкой нитрированных алифатических олигомеров из продуктов деструкции полиамидной нити

Рецептура и наименование показателей	На 100 мас. частей каучука	
Натуральный каучук	100,0	100,00
Нитрированные алифатические олигомеры из продуктов деструкции полиамидной нити	-	5,00
Сера	2,00	2,00
Меркаптобензтиазол	0,65	0,65
Тетраметилтиурамдисульфид	0,30	0,30
Оксид цинка	15,00	15,00
Стеариновая кислота	2,00	2,00
Свойства резины (151 °С·15мин)		
f_r , МПа	19,75	19,02
ε_r , %	820	850
θ , %	9,6	11,7

Условные обозначения:

f_r - условная прочность при растяжении;

ε_r - относительное удлинение при разрыве;

θ - относительное остаточное удлинение.

Сравнительные свойства резины, представленные в таблице 2, свидетельствуют о том, что при введении нитрированных алифатических олигомеров из продуктов деструкции полиамидной нити в рецептуру резиновых смесей на основе натурального каучука, упруго-прочностные свойства изучаемых образцов резины при растяжении находятся на практически одинаковом уровне, что для потребительских свойств резиновых смесей общего назначения очень важно.

С целью исключения образования большого количества темного кристаллического осадка на аноде [15, 16] из-за анодного окисления кислорода насыщение электролита серебром осуществлялось за счет химического растворения серебряного покрытия в концентрированной азотной кислоте. Для предотвращения образования оксидов азота в электролит вводилась также добавка концентрированной серной кислоты.



По предложенной технологии исключается возможность смешивания катодного и анодного осадков, свойственных аффинажному способу получения серебра, так как образуется катодный серебросодержащий осадок, плотно сцепленный с поверхностью катода.

Для выбора оптимальных условий получения катодного серебросодержащего осадка была получена поляризационная кривая катодного выделения серебросодержащего осадка из азотнокислого опытного электролита (рис. 6) с использованием платиновых электродов в гальваностатическом режиме.

Из полученных данных следует, что в начальный момент времени (при $i \rightarrow 0$) наблюдается существенная поляризация электрода $\Delta\varphi = 230$ мВ, вызванная наличием продуктов деструкции полиамидной нити и растворением выделяющегося катодного серебра. Ход поляризационной кривой принимает форму Тафелевской зависимости ($\eta = a + b \lg i$) только при совместном катодном осаждении Ag и Ag_2SO_4 , то есть с ростом плотности тока (i). Анализ поляризационной кривой позволяет выбрать следующие условия выделения серебросодержащего катодного осадка:

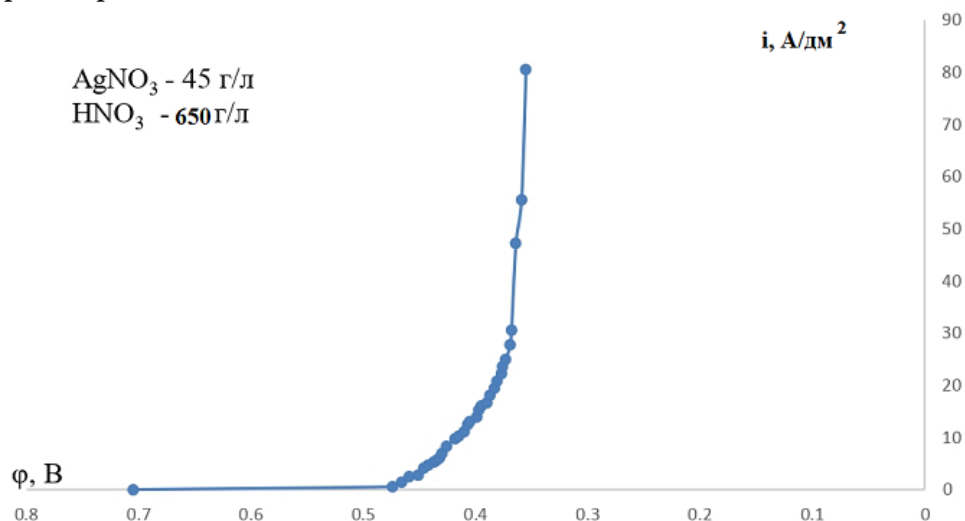


Рис. 6. Поляризационная кривая катодного выделения серебросодержащего осадка из азотнокислого опытного электролита

Электроды: платиновые.

Температура: $T = (40 \pm 3)$ °С.

Плотность тока: $i = 35\text{--}90$ А/дм².

Перемешивание: отсутствует.

В результате исследования структуры серебросодержащего катодного осадка методом рентгеновской дифрактометрии на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA (см. рис. 6) было обнаружено наличие:

1. Платины (Pt) с кубической структурой (пики 1) и параметрами элементарной ячейки $a = b = c = 3,9237$ Å, при углах: $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$;

2. Серебра (Ag) с кубической структурой (пики 2) и параметрами элементарной ячейки $a = b = c = 4,0855$ Å, при углах: $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$;

3. Сульфата серебра (Ag_2SO_4) с орторомбической структурой (пики 3) и параметрами элементарной ячейки: $a = 10,269$ Å, $b = 12,706$ Å, $c = 5,8181$ Å при углах: $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

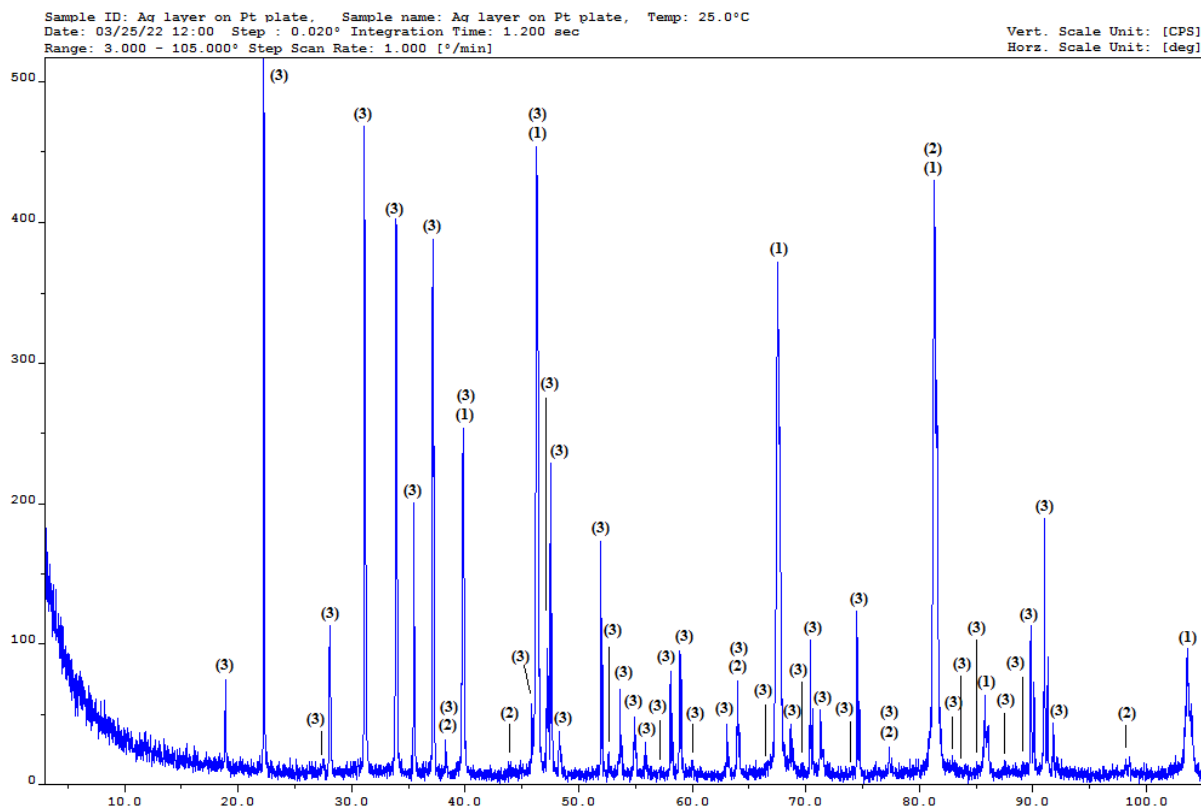


Рис. 7. Дифрактограммы покрытия серебра на платине

В данном покрытии (рис. 7) не были обнаружены продукты деструкции полиамидной нити, однако в электролите эти продукты присутствовали. При провокации электролита дополнительным введением насыщенного KCl в условиях параметров осаждения катодного покрытия

Из данных, представленных в таблице 3, можно предположить, что основным продуктом седиментации являлся 6-[[6-аминогексил)амино]-6-(нитроокси)гексаноат калия и нерастворимые сульфаты, за исключение сульфатов серебра.

Для оптимизации условий получения катодного медного осадка были получены поляризационные кривые в гальваностатическом режиме катодного выделения меди из сернокислого опытного и стандартного электролита (рис. 8) с использованием в качестве анода медных пластин, катодами служили стальные электроды.

Состав опытного электролита был приготовлен из оксидов меди, которые были получены в результате проковки при температуре 650 °С в течение 120 минут мишурных медных нитей и растворенных в концентрированной серной кислоте.

Концентрация ионов меди Cu^{2+} в опытном электролите, определенная йодометрическим методом [17], составила 68,43 г/л, серная кислота для растворения оксидов меди имела плотность 1,82 г/см³.

Состав стандартного электролита: Cu^{2+} - 70 г/л; SO_4^{2-} - 70 г/л.



Таблица 3. Элементный энергодисперсионный анализ анодного продукта

Element	1_1		1_2		2_1		2_2	
	Wt %	At %	Wt %	At %	Wt %	At %	Wt %	At %
С К	13.3 ± 0.68	24.5	16.7 ± 0.67	28.46	13.4 ± 0.79	24.7	16 ± 0.61	26.8
О К	29.3 ± 0.92	40.4	35.1 ± 1.03	44.94	27.7 ± 0.94	38.49	38.7 ± 1.02	48.6
NaK	0.52 ± 0.12	0.5	0.48 ± 0.14	0.43	0.49 ± 0.14	0.47	1.4 ± 0.16	1.23
AlK	0.95 ± 0.14	0.78	0.95 ± 0.15	0.72	0.26 ± 0.13	0.21	0.42 ± 0.12	0.31
S K	18.3 ± 0.49	12.6	7.67 ± 0.35	4.9	24.8 ± 0.60	17.19	6.48 ± 0.31	4.06
ClK	0.32 ± 0.16	0.2	0.77 ± 0.19	0.45	0.24 ± 0.17	0.15	0.6 ± 0.17	0.34
К К	37.3 ± 0.92	21.1	38.4 ± 0.96	20.1	33.1 ± 0.91	18.79	36.4 ± 0.91	18.7
Total	100	100	100	100	100	100	100	100

Element	Inte. Error	Inte. Error	Inte. Error	Inte. Error
С К	2.56	2	3	1.91
О К	1.58	1.47	1.7	1.32
NaK	11.8	14.4	14	5.55
AlK	7.25	8.06	25	14.1
S K	1.34	2.28	1.2	2.41
ClK	24.6	12.4	36	13.8
К К	1.23	1.25	1.4	1.25

Поляризационная кривая выделения катодной меди из стандартного сернокислотного электролита (см. рис. 8) полностью совпадает с графической интерпретацией общего уравнения поляризационной кривой для одностадийной реакции разряда - ионизации (формулой Тафеля).

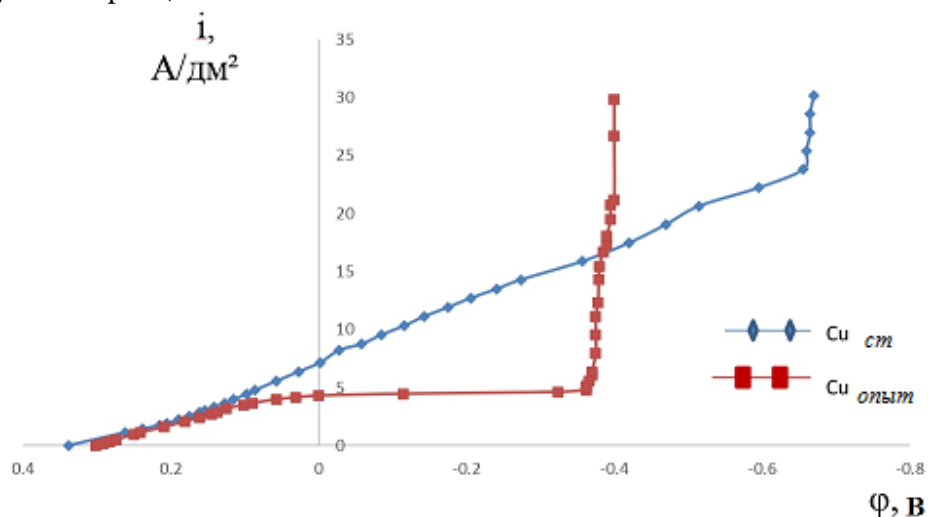


Рис. 8. Поляризационные кривые катодного выделения меди из сернокислого опытного и стандартного электролитов

При использовании в качестве электролита концентрированной серной кислоты при низких значениях плотности тока (i) наблюдается поляризация катодного процесса $\Delta\phi = 480$ мВ, вызванная низкой электропроводностью электролита и растворением выделяющейся катодной меди. Нивелирование процессов, связанных с поляризацией, наступает при плотности тока выше 5 А/дм².



Кинетические закономерности, обнаруженные при изучении поляризационной кривой выделения меди из опытного электролита позволяют выбрать следующие условия выделения катодного осадка: $i = 25\text{--}90 \text{ А/дм}^2$ и $T = (20 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$.

Анализ структуры катодного медного осадка, осуществленный методом рентгеновской дифрактометрии (рис. 9) показал наличие:

1. Меди (Cu) - кубическая структура (пики 1) и параметрами элементарной ячейки: $a = b = c = 3,62465 \text{ \AA}$ при углах $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$;

2. Феррита ($\alpha\text{-Fe}$) - объемно центрированная кубическая структура (пики 2) и параметрами элементарной ячейки: $a = b = c = 2,8664 \text{ \AA}$ при углах $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

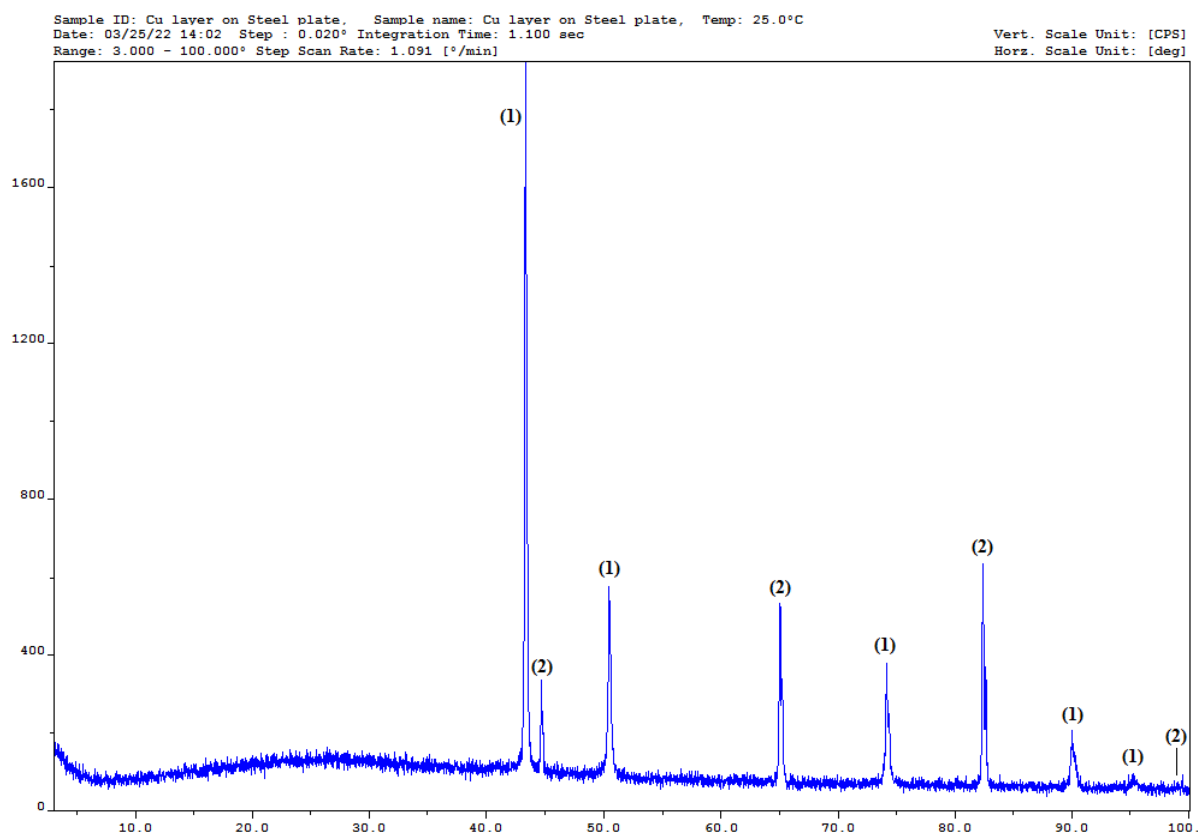


Рис. 9. Дифрактограммы покрытия меди на стали

Выводы и рекомендации

Таким образом, обоснована необходимость и экономическая целесообразность переработки металлизированных тканей, потерявших свои эксплуатационные свойства. Выбрано и опробовано направление переработки, обеспечивающее максимально полную утилизацию тканей, содержащих металлические и полиамидные нити. В качестве основного направления переработки металлических нитей предложена электрохимическая технология, связанная с катодным выделением перерабатываемых металлов в виде покрытий, прочно сцепленных с поверхностью катода. Экспериментально подтверждено, что в результате подготовительных операций перед электролизом происходит деструкция полиамидных нитей и последующее их нитрование в азотной кислоте. Предложен способ утилизации образующихся нитрированных продуктов деструкции полиамида, предусматривающий использование их в качестве олигомеров для резиновых



смесей общего назначения. Результаты, полученные в ходе выполнения работы, подтверждают возможность получения блестящего катодного серебросодержащего осадка прочно сцепленного с поверхностью катода из азотнокислого электролита. Полученные кинетические закономерности электрохимического процесса катодного осаждения перерабатываемых металлов указывают на наличие значительной поляризации в начальный момент времени при протекании процесса разряда катионов серебра и меди.

Список источников

1. Сухорукова, И.В., Швейко А.Н., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Штанский Д.В. Влияние состава и шероховатости поверхности покрытий TiCaPCON–Ag на кинетику выхода серебра в физиологический раствор // *Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2015. № 3. С. 53-61. URL: <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2015-3-53-61>
2. Павлов А.В., Подвальная Ю.В., Ефимова Т.Н. Производство многослойной резинотканевой пластины для защиты от жесткого излучения // *Промышленное производство и использование эластомеров. Информационный сборник*. 2018. Т. 4. С. 18-22. URL: <https://doi.org/10.24411/2071-8268-2018-10404>
3. Сахабиева Э.В., Иванова С.Н., Давлетбаев И.Г., Лучкин Г.С., Низамеев И.Р., Воронина Л.В., Кадышева Е.Ю. Металлизированные текстильные материалы для изготовления медицинской одежды с высокими электростатическими свойствами // *Вестник Казанского технологического университета*. 2013. Т. 16, № 22. С. 153-155.
4. Приказ Минспорта России от 08.08.2016. № 944 "Правила вида спорта "фехтование".
5. Павлов А.В. О причинах износа фехтовального снаряжения. // *Тенденции развития науки и образования*. 2021. № 75, ч. 4. С.111-114. DOI: 10.18411/Ij-07-2021.
6. Отчет о деятельности Федерации фехтования России за 2021 год. URL: https://www.audit-it.ru/buh_otchet/7704112610_obshcherossiyskaya-sportivnaya-obshchestvennaya-organizatsiya-federatsiya-fekhtovaniya-rossii
7. Сафонов П.Е., Левакова Н.М. Разработка структур и технологии изготовления термостойких радиотражающих тканей для космических антен // *Вестник СибГАУ*. 2017. Т. 18, № 1. С. 219-226.
8. Берсирова О.Л., Бык С.В., Кублановский В.С. Электроосаждение серебра: Монография. Киев: МИЦ МЕДИНФОРМ, 2013. 168 с.
9. Максимова В.В., Логинова А.Ю. Обзор основных химических методов извлечения в гидрометаллургии меди // *Приоритетные научные направления: от теории к практике*. 2013. № 7. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/osnovnyh-himicheskikh-metodov-izvlecheniya-v-gidrometallurgii-medi>
10. National Library of Medicine. URL: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/N_6-Aminohexanoyl_6-aminohexanoate.
11. Григоренко В.Г., Рубцова М.Ю., Упоров И.В., Иштубаев И.В., Андреева И.П., Щербинин Д.С., Веселовский А.В., Егоров А.М. Бактериальные сериновые бета-лактамазы TEM типа: структура и анализ мутаций // *Биомедицинская химия*. 2017. Т. 63, № 6. С. 499-507. DOI: 10.18097/PBMC20176306499
12. Yasuyuki Kawashima, Taku Oki, Naoki Shibata, Yoshiaki Higuchi, Yoshiaki Wakitani, Yusuke Matsuura, Yusuke Nakata, Masahiro Takeo, Daichiro Kato, Seiji Negoro. Molecular design of an enzyme decomposing nylon-6 byproduct from carboxyesterase with beta-lactamase fold // *FEBS Magazine*. 2009. Vol. 276, no. 9. P. 2547-2556. DOI 10.1111/j.1742-4658.2009.06978.x.
13. Тихомиров Л.А. Исследование взаимодействия полиамида-6 с бутадиен-нитрильным каучуком // *Каучук и резина*. 2019. Т. 78, № 6. С. 368-371.
14. Павлов А.В., Соловьев В.В. Особенности экстракции плодов борщевика Сосновского // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2021. Т. 2, вып. 2. С. 81-88. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2021-2-2>. DOI:10.52957/27821900_2021_02_81.
15. Котухова Г.П., Анисимова Н.Н., Шестакова Р.Д., Тер-Оганесян А.К., Хабирова Е.К. Способ получения аффинированного серебра // *Записки Горного института. Промышленные биотехнологии*. 2005. Т. 165. С. 107-109.



16. **Патрушев В.В., Булганина Л.П.** Экстракция неблагородных металлов в аффинаже платиновых металлов // *Фундаментальные исследования*. 2006. № 7. С. 25-25. URL: <https://fundamental-research.ru/ru/article/view?id=5166>.
17. **Котик Ф.И.** Ускоренный контроль электролитов, растворов и расплавов: Справочник. М.: Машиностроение, 1978. 191 с.

Поступила в редакцию 18.05.2022

Одобрена после рецензирования 06.06.2022

Принята к опубликованию 06.06.2022