

ГОМЕЛЯ М. Д., д.т.н., проф.; ГЛУШКО О. В., к.т.н., доц., РИЖУК О. М., студент
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ОЦІНКА ЕФЕКТИВНОСТІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ ПЕРЕРОБКИ РЕГЕНЕРАЦІЙНИХ РОЗЧИНІВ, ЩО МІСТЯТЬ ІОНИ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

Розглянуто та проаналізовано сучасні методи вилучення іонів важких металів із стічних вод гальванічних виробництв. Визначено умови електроекстракції іонів цинку та нікелю з кислих регенераційних розчинів. Встановлено, що максимальний вихід нікелю та цинку за струмом досягається на 2-4 годині електролізу в двокамерному електролізері.

Ключові слова: іонний обмін, регенерація, електроекстракція, нікель, цинк.

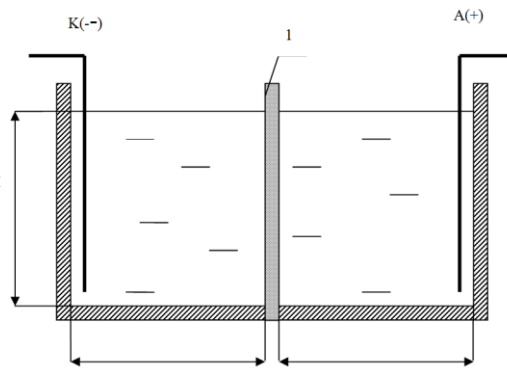
© Гомеля М. Д., Глушко О. В., Рижук О. М., 2019.

Постановка проблеми. Стічні води гальванічних виробництв містять катіони важких металів, що є водночас канцерогенними та токсичними речовинами, вміст яких жорстко нормується, і цінними компонентами, які доцільно було б повертати у виробництво. Іонообмінні методи давно зайняли перші позиції в технологіях переробки стічних вод гальванічних виробництв. Проте доцільність їх застосування залежить від вирішення питання регенерації іонів та та утилізації регенераційних розчинів. Сильнокислотний катіоніт КУ-2-8 має високу сорбційну ємність щодо катіонів металів, в тому числі і до катіонів важких металів, і достатньо ефективно рагенується розчинами соляної та сірчаної кислот [1]. Оскільки процеси електроекстракції іонів міді та кадмію є достатньо вивченими та детально розглянуті в публікаціях [2,3], доцільним було визначити умови електрохімічної переробки кислих регенераційних розчинів, що містять іони цинку та нікелю, з метою вилучення цінних компонентів та отримання розчинів кислоти, що придатні для повторного використання в процесах регенерації іонів.

Аналіз попередніх досліджень. Актуальним питанням в технологіях переробки стічних вод гальванічних виробництв залишається питання повернення цінних компонентів у виробництво. Методи іонного обміну, хімічного та електрохімічного відновлення дозволяють вирішити це питання. Кожен з методів має свої переваги та недоліки. Саме переробці промивних стічних вод гальванічних виробництв багато авторів приділяють велику увагу. Адже невисока концентрація іонів металів в промивних водах знижує ефективність їх хімічного або електрохімічного відновлення. З цієї точки зору іонний обмін є більш перспективним методом, оскільки дозволяє концентрувати іони важких металів в значно менших об'ємах регенераційних розчинів, які можуть бути потім перероблені хімічним чи електрохімічним способом. Зрозумілим є той факт, що можливість вирішення загальної наукової проблеми, а саме створення замкнутих циклів промивки деталей у гальванічних виробництвах, при застосуванні іонообмінної технології залежить від реагенту, який буде обрано для регенерації іонів. Відомо, що розчини соляної та сірчаної кислот забезпечують достатньо високий ступінь регенерації катіонів від іонів нікелю та цинку [4,5]. Одним з перспективних напрямків переробки регенераційних розчинів є електроліз [6]. Відомо, що іони важких металів, що стоять в ряду активності після водню, легко відновлюються електрохімічно навіть з кислих розчинів. Це стосується і іонів кадмію, внаслідок перенапруги виділення водню з поверхні даного металу. Відновлення з кислих розчинів цинку та нікелю можливе лише за високих концентрацій даних металів у розчині ($>90-100$ г/дм³). Зазвичай концентрації важких металів в кислих регенераційних розчинах не перевищують 30-35 г/дм³ [7]. Але при концентрації менше ніж 50 г/дм³ електрохімічне відновлення цинку та нікелю з кислих регенераційних розчинів практично неможливе. Реагентна ж переробка кислих регенераційних розчинів методом нейтралізації унеможливує їх повторне використання. Тому невирішеною частиною наукової проблеми є визначення умов електрохімічного вилучення іонів цинку та нікелю з кислих регенераційних розчинів з метою виділення металів у чистому вигляді та отриманні розчинів кислот придатних для повторного використання.

Метою статті є визначення умов електроекстракції цинку та нікелю з сірчано-кислих регенераційних розчинів у двокамерному електролізері з можливістю отримання металів у вільному вигляді та розчинів кислоти в концентраціях придатних для повторного використання.

Методика роботи. У роботі використовували двокамерний електролізер [рис.1] з катодом із нержавіючої сталі та титановим анодом, вкритим оксидом рутенію. Катодний та анодний простір були розділені ананообмінною мембраною МА - 41. В катодній камері знаходився сірчано-кислий розчин сульфату нікелю або сульфату цинку. В анодній камері - розчин сірчаної кислоти з концентрацією 50 мг-екв/дм³.



1 – мембрана МА - 41

Рис. 1 –Електролітична комірка з аніонітовою мембраною

В якості модельних розчинів використовували окремо розчини сульфату нікелю (в концентраціях по іонам нікелю 126-134 мг-екв/дм³) та сульфату цинку (в концентраціях по іонам цинку 120-128 мг-екв/дм³) та сірчаної кислоти в концентрації 98-540 мг-екв/дм³. Залишкові концентрації іонів цинку та нікелю визначалися за відомими методиками [8].

Виклад основного матеріалу. Як вже було сказано раніше, переробка регенераційних розчинів електроекстракцією є важливим та актуальним питанням. Відомо, що відновлення нікелю з високим виходом за струмом можливе лише при рН= 3-4. Зокрема, авторами [9] були проведені дослідження по вилученню іонів нікелю з кислих регенераційних розчинів, що містили сульфат нікелю. Але застосування бури та борної кислоти призвело до зміни складу регенераційних розчинів, що зробило неможливим їх повторне використання в процесах регенерації іонів. Використання ж четвертинних солей в регенераційних розчинах призводить до зниження ємності катіоніту по катіонах металів внаслідок сорбції даних солей на іоніті. В роботі [2] представлені дані по переробці солянокислих та сірчанонокислих розчинів іонів важких металів в однокамерних та двокамерних електролізерах і показано, що із підвищенням кислотності розчинів та з переходом від однокамерних до двокамерних електролізерів, енерговитрати процесу електроекстракції зростають. В останньому випадку енерговитрати зростають досить суттєво (в 2-3 рази). Хоча використання двокамерних електролізерів в сенсі ефективності вилучення металів є більш доцільним. Таким чином, вибір конструкції електролізера, в першу чергу, обумовлений перспективою використання продуктів процесу електрохімічної переробки.

Розчини соляної кислоти забезпечують достатньо високий ступень десорбції іонів нікелю з сильнокислотного катіоніту КУ-2-8. Проте в процесі електрохімічної переробки солянокислих регенераційних розчинів відбувається руйнування електродів і виділяється активний хлор на аноді. Використання ж дво- та трикамерних електролізерів в процесах електроекстракції іонів цинку та нікелю з солянокислих регенераційних розчинів супроводжується значними енерговитратами та використанням дорогих мембран, що мають недостатню надійність [10].

Тому було проведено процеси електроекстракції іонів нікелю та цинку з кислих розчинів її сульфатів з використанням двокамерного електролізера. Результати досліджень представлені в таблицях 1 та 2.

Таблиця 1– Залежність ефективності електроекстракції цинку з сірчанонокислих регенераційних розчинів в двокамерному електролізері від часу електролізу за напруги 25 В при кислотності розчинів, мг-екв/дм³: 100 (I), 250 (II), 560 (III)

t, год	C _{Zn²⁺} , мг-екв/дм ³			I, А			K, мг-екв/дм ³						B, %		
							катод			анод					
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
0,0	128	127	120	0,315	0,685	0,690	100	250	560	50	50	50	-	-	-
1,0	75	83	85	0,185	0,190	0,210	32,2	60,0	60,1	171	284	585	42,5	17,3	14,0
2,0	25	29	32	0,050	0,040	0,060	32,7	45,1	50,2	221	327	628	72,7	76,4	67,9
3,0	16	20	16	0,030	0,030	0,060	32,4	35,4	40,3	226	339	640	80,4	61,6	72,7
4,0	14	14	6	0,010	0,030	0,040	28,8	35,2	40,1	231	343	641	53,7	52,4	45,5
5,0	13	10	4	0,010	0,030	0,030	28,9	30,1	35,4	234	342	643	26,9	35,7	13,4
6,0	12,0	8	3	0,010	0,030	0,030	28,0	30,0	30,1	238	343	642	26,9	17,9	8,6
7,0	11,7	6	2	0,005	0,030	0,030	26,0	30,0	30,0	239	344	642	16,1	16,9	8,4
8,0	11,5	4	1	0,005	0,030	0,030	24,0	29,9	30,0	239	343	641	10,8	16,5	8,2

Виходячи з отриманих результатів досліджень, можна сказати що відновлення цинку в двокамерному електролізері було досить ефективним. Спочатку відбувалось зниження кислотності в катодній області з 100-560 мг-екв/дм³ до 30-60 мг-екв/дм³. Лише потім відбувалось відновлення цинку з максимальним виходом на 2-4 години електролізу. Пояснюється це конкуруючим процесом виділення водню на катоді та дифузією сульфатів в анодну область. При цьому в процесі електролізу кислотність аноліту зростає до значень 239-641 мг-екв/дм³. Ступінь вилучення цинку становить 91-99% при тривалості процесу електролізу - 8 годин.

Подібна залежність спостерігалась і при проведенні процесу електроекстракції нікелю з кислих розчинів сульфату нікелю. Дані представлені в таблиці 2. Як показують результати досліджень, нікель починає ефективно відновлюватись при досягненні кислотності в катоді значень 50-90 мг-екв/дм³. При цьому кислотність в аноліті зростає до 250-657 мг-екв/дм³, а ступінь вилучення іонів нікелю становить 99%.

Таблиця 2 – Залежність ефективності електроекстракції нікелю з сірчано-кислих регенераційних розчинів в двокамерному електролізері від часу електролізу за напруги 25 В при кислотності розчинів, мг-екв/дм³: 100 (I), 250 (II), 540 (III)

t, год.	C _{Ni²⁺} , мг-екв/дм ³			I, A			K, мг-екв/дм ³						B, %		
	I	II	III	I	II	III	катодіт			анодіт			I	II	III
							I	II	III	I	II	III			
0,0	126	132	134	-	-	-	100	280	540	50	50	50	-	-	-
1,0	94	77,0	71	0,395	0,508	0,810	50	80	90	132	305	563	22,1	14,8	21,0
2,0	58	42,0	31	0,155	0,185	0,135	30	65	65	193	355	619	62,1	50,9	80,2
3,0	27	16,0	14	0,105	0,080	0,065	32	60	50	221	386	639	79,5	86,7	70,8
4,0	7	6,0	4	0,085	0,060	0,060	30	60	50	243	395	651	64,5	45,5	44,8
5,0	2	1,0	1,3	0,030	0,050	0,040	28	55	50	250	398	657	44,6	26,9	33,3
6,0	1	0,5	1,0	0,010	0,010	0,010	29	50	40	250	397	658	26,9	13,4	8,1
7,0	0	0,4	0,6	0,010	0,004	0,005	28	50	40	251	398	657	26,5	9,1	8,0
8,0	-	-	0,4	-	-	0,003	-	-	40	-	-	657	-	-	4,2

Висновки. Були визначені умови вилучення з відпрацьованих кислих регенераційних розчинів іонів цинку та нікелю методом електроекстракції з використанням двокамерних електролізерів. Встановлено, що ефективне виділення металів на катоді починається при зниженні концентрації кислоти в катоді на рівні 30-60 мг-екв/дм³ при електролізі цинквмісних регенераційних розчинів та 50-90 мг-екв/дм³ при електролізі нікельвмісних регенераційних розчинів. Ступінь вилучення сягає 99%. концентрація кислоти в анодній області досягається на рівні 239-641 мг-екв/дм³, що дає можливість використовувати даний розчин повторно.

Перспективи подальших досліджень. Оскільки промивні стічні води гальванічних виробництв в своєму складі містять суміші катіонів важких металів, було б доцільно дослідити процеси електрохімічної переробки розчинів, що містять декілька іонів важких металів, з визначенням можливості їх розділення.

Список використаної літератури

1. Гомеля М.Д. Очистка гальваностокот от ионов кадмия ионнообменным методом [Текст] / М. Д. Гомеля, В. М. Радовенчик, О. В. Глушко // «Екологія і ресурси» – 2007. – №16. – С.57-62.
2. Gomelia, M. Electroextraction of heavy metals from wastewater for the protection of natural water bodies from pollution / M. Gomelia, G. Trohymenko, O. Hlushko, T. Shably // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2018. – №. 1/10(91). – P. 55 – 61.
3. Электродитическое извлечение ионов тяжелых металлов из солянокислых растворов / Гомеля Н. Д., Глушко Е. В., Трохименко А. Г., Бутченко Л. И. // Энерготехнологии и ресурсосбережение. 2017. – № 1. С. 60 – 67.
4. Извлечение ионов никеля из отработанных растворов химического никелирования // Изв А.Н. ГССР. Сер. Хим. – 1986. – Т. 12, № 4. – С. – 301-303.
5. Гомеля Н.Д. Разработка экологически чистой технологии извлечения цинка из гальваностокот / Гомеля Н.Д., Сагайдак И.С. // Перспективные направления развития экологии, экономики, энергетики: Сб. науч. ст. / ОЦНТЭИ. – Одесса. – 1999. – С.81-85.
6. Makarenko I. M. Electrochemical desalination of solutions, containing hardness ions // Easten-Europen journal of Enterprise Technologies. 2014. Vol 4. № 6 (70). С. 48 – 53.
7. Гомеля М.Д. Електрохімічне вилучення іонів нікелю з нейтральних та кислих регенераційних розчинів. / М.Д. Гомеля, Ю.А.Омельчук, О.В. Глушко, В.С. Камаєв //Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2011. – № 6/6(54). – С. 26-29.
8. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю. Лурье. – М.: Химия, 1984. – 448 с.
9. Сучасні проблеми охорони довкілля, раціонального використання водних ресурсів та очистки природних і стічних вод. [Донченко М.І., Редько Р.М., Коваленко С.Ю. Електрохімічне осадження нікелю із

- сірчаноокислих елюатів, утворених при регенерації катіонітів]: Матеріали міжнародної науково-практичної конференції, 30 травня 2007 м.Київ, – Київ: товариство „Знання України”, 2007. – С.69-72.
10. Sub M., Rub L. Abrennung von Kupfer, Nickel, Chrom, Zink und Silver aus galvanischen Spulwasserh an Jonenansta – uscherharzen und Kohlenstoffsorbenzien // Nachp. Aussenhand. – 1998. B.51, № 244. S. 61-87.

Надійшла до редакції 28.03.2019

Gomelya M. D., Hlushko O. V., Ryzhuk O. M.

EVALUATION OF EFFICIENCY OF ELECTROCHEMICAL TREATMENT OF REGENERATION SOLUTIONS CONTAINING IONS OF HEAVY METALS

An increase in the anthropogenic load on the environment, in particular, the pollution of water bodies by sewage containing heavy metal ions, leads to an active search for sewage treatment from hazardous carcinogens and toxicants. The use of ion exchange in the process of water purification is relevant. The processes of regeneration solutions processing are important for the creation of closed cycles of water use. The results of studies on the electrochemical processing of acidic regeneration solutions containing zinc and nickel ions are presented. It was shown that the use of a two-chamber electrolyzer effectively removed zinc and nickel ions from sulfuric acid regeneration solutions and concentrated sulfuric acid in the anode chamber. The dependence of the current output of heavy metals on the concentration of sulfuric acid in the cathode space and on the time of electrolysis was studied. It is established that the maximum output of nickel and zinc by current is achieved by decreasing the acidity in the cathode space to values $\sim 50 \text{ mg-ekv} / \text{dm}^3$. It is shown that the yield of nickel and zinc by current does not depend very much on the initial concentration of sulfuric acid in the initial solution. The results on the concentration of sulfuric acid are presented, depending on the time of electrolysis, the initial concentration of acid and heavy metals in the cathode space.

Key words: *ion exchange, regeneration, electroextraction, nickel, zinc.*

References

1. Homelia, M.D., Radovenchyk, V. M. and Hlushko, O. V. (2007). "Cleaning of galvanic rocks from cadmium ions by the ion exchange method", *Ekolohiia i resursy*, vol.16, pp. 57–62 .
2. Gomelia, M., Trohymenco, G., Hlushko, O. and Shably, T. (2018). Electroextraction of heavy metals from wastewater for the protection of natural water bodies from pollution. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, no.1/10(91), pp. 55 – 61.
3. Gomelja, N. D., Hlushko, E. V., Trokhymenko, A. G. and Butchenko, L. I. (2017). "Electrolytic extraction of heavy metal ions from hydrochloric acid solutions". *Energhotekhnologhy y resursosberezhenye*, no.1, pp. 60–67.
4. Izvlecheniye ionov nikelya iz otrabotannykh rastvorov khimicheskogo nikelirovaniya (1986). "Extraction of nickel ions from spent chemical nickel plating solutions" *Izv A.N. GSSR. Ser. Khim.*, vol.12, no. 4, pp.301-303.
5. Gomelja N.D. Sagajdak I.S. (1999) "Development of ecologically pure technology of extraction of zinc from galvanic rocks". *Proceedings from Perspektivnye napravlenija razvitija jekologii, jekonomiki, energetiki:zb.nayk.prats Mizhnarodnoi naukovo-praktichnoi konferentsii [International Scientific Conference. Perspective directions of development of ecology, economy, power engineering] Odessa, Ukraine, May 16, 1999, Sb. nauch. st.OCNTJeI, , pp. 81-85 .*
6. Makarenko, I. M. (2014). Electrochemical desalination of solutions, containing hardness ions. *Easten-Europen journal of Enterprise Technologies*, vol.14, no. 6(70), pp. 48–53.
7. Gomelja, M.D., Omel'chuk, Ju.A., Hlushko, O.V. and Kamaev V.S. (2011). "Electrochemical removal of nickel ions from neutral and acid regeneration solutions", *Shidno-evropejs'kij zhurnal peredovih tehnologij*, vol. 6, no.6 (54), pp. 26-29 .
8. Lur'e Ju.Ju.(1984). *Analiticheskaja himija promyshlennyh stochnyh vod. [Analytical chemistry of industrial wastewater]*, Himija, Moscov, USSR .
9. Donchenko M.I. Red'ko R.M., Kovalenko S.Ju. (2007). " Electrochemical deposition of nickel sulphate eluate formed during regeneration cation ", *Mizhn. nauk.-prakt. konf. "Suchasni problemi ohoroni dovkillja, racional'nogo vikoristannja vodnih resursiv ta ochistki prirodnih i stichnih vod"* [International Scientific Conference "Recent developments in environmental protection, water management and purification of natural and sewage"]; Kyiv, Ukraine, May 30, 2007, Society "Knowledge of Ukraine", pp. 69-72 .
10. Sub, M., Rub, L. (1998). Abrennung von Kupfer, Nickel, Chrom, Zink und Silver aus galvanischen Spulwasserh an Jonenansta – uscherharzen und Kohlenstoffsorbenzien . *Nachp. Aussenhand*, vol .51, no. 244, pp. 61-87.