

Література

1. Будкова, Е.В. Технология сжигания низкосортного твердого топлива и котельная установка для ее реализации [Текст] / Е.В.Будкова, С.Н.Кузьмин // Тр. ТГТУ. Технологические процессы и оборудование. - 2001. - N 8. - С.101-105.
2. Бурмакина, А.В. Проектные предложения по основному оборудованию твердотопливной ТЭЦ с котлами циркулирующего кипящего слоя [Текст] / А.В. Бурмакина // Энергетики и металлурги настоящему и будущему России: 2 Всерос. науч.-техн. конф. аспирантов и студентов, Магнитогорск, 22-23 мая 2001 г. - Магнитогорск: МГТУ, 2001. - С.6.
3. Алямовский, А.А. Solid Works 2007/2008 Компьютерное моделирование в инженерной практике [Текст] / А.А. Алямовский. - СПб.: БХВ, 2008. - 1040 с.

УДК. 628.33

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ВИЛУЧЕННЯ ІОНІВ НІКЕЛЮ З НЕЙТРАЛЬНИХ ТА КИСЛИХ РЕГЕНЕРАЦІЙНИХ РОЗЧИНІВ

Ю. А. Омельчук

Кандидат хімічних наук, доцент, декан ЕкТФ
Севастопольський національний університет ядерної
енергії і промисловості
вул. Курчатова, 7, м. Севастополь, Україна, 99033
Контактний тел.: (0692) 71-30-05

О. В. Глушко

Кандидат технічних наук, старший викладач*
Контактний тел.: 099-791-11-89
E-mail: alyona_glushko@ukr.net

В. С. Камаєв

Кандидат технічних наук, старший викладач*

М. Д. Гомеля

Доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри
*Кафедра екології та технології рослинних полімерів
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»
пр. Перемоги 37, м. Київ, Україна, 03056
Контактний тел.: (044) 236-60-83
E-mail: m.gomelya@kpi.ua

В роботі приведені результати досліджень по визначенню впливу щільності струму, концентрації кислоти в прианодному шарі, а також часу електролізу на ефективність електрохімічної переробки відпрацьованих нейтральних та кислих регенераційних розчинів, що містять сульфат натрію та іони нікелю

Ключові слова: електроліз, іонний обмін, регенераційні розчини

В работе приведены результаты исследований по определению влияния плотности тока, концентрации кислоты в прианодном слое, а также продолжительности электролиза на эффективность электрохимической переработки отработанных нейтральных и кислых регенерационных растворов, которые содержат сульфат натрия и ионы никеля

Ключевые слова: электролиз, ионный обмен, регенерационные растворы

The results of investigations to determine the effect of current density, concentration of acid in the anode layer and the duration of electrolysis on the efficiency of electrochemical processing of neutral and acidic waste regeneration solutions containing sodium sulfate and nickel ions are presented in this work

Keywords: electrolysis, ionic exchange, reclaiming solutions

1. Вступ

Антропогенне навантаження на навколишнє середовище невпинно збільшується із року в рік. Одним з важливих питань охорони навколишнього середовища та раціонального використання ресурсів є знешкодження стічних вод та утилізація відходів гальванічних виробництв.

Вибіртогочиіншогометодуочищеннястічнихводвід важких металів, які відносяться до найнебезпечніших забруднювачів довкілля, залежить від об'ємів стоків, складу та концентрації домішок в них, місцевих умов водозабезпечення виробництв та скиду стоків. Довгий час універсальними методами очищення води від іонів важких металів були реагентні методи [1], які передбачають переведення металів в нерозчинні у

воді сполуки та виділення їх у вигляді осадів. Але такі багатокомпонентні осади дуже складно переробляти, їх захоронення на звалищах недопустиме. Крім того, дефіцит кольорових металів та чистої води в Україні зумовлює такий підхід до проблеми, який сприяє скороченню до мінімуму води, яка використовується для промивки виробів та регенерації цінних компонентів з поверненням їх до виробництва.

З огляду на це доцільним є використання іонного обміну в процесах очищення стічних промивних вод гальванічних виробництв, які містять іони нікелю. Процеси сорбції та десорбції іонів нікелю на сильнокислотних катіонітах достатньо розглянуті в літературі. Так, в роботі [2] розглянуто вплив концентрації сульфату натрію та рН на процес десорбції іонів нікелю з катіоніту КУ-2-8 та показано, що ступінь регенерації зростає із підвищенням питомої витрати та концентрації розчину сульфату натрію.

Проте актуальним лишається питання щодо утилізації регенераційних розчинів. Адже, з огляду на мету створення замкнутих циклів водокористування, регенераційні розчини потрібно переробляти так, щоб повторно їх застосовувати, а цінні компоненти повернути у виробництво. Тому електрохімічна переробка регенераційних розчинів, що містять іони нікелю, в цьому сенсі є найбільш перспективною. Проте, на відміну від електрохімічного відновлення міді та кадмію, що проходить ефективно навіть у кислому середовищі без розділення електродного простору мембраною, та вилучення цинку, що проходить ефективно в нейтральному та слаболужному середовищі без розділення електродного простору мембраною [3], електрохімічне вилучення нікелю за звичайних умов практично неможливе. Тому метою даної роботи було визначення умов вилучення нікелю із регенераційних розчинів електролізом з отриманням розчинів сульфату натрію або сірчаної кислоти придатними для повторної регенерації іонів.

2. Умови та результати досліджень

Для вивчення процесів електролізу були використані модельні розчини сульфату нікелю близькі за складом до розчинів, що утворюються при регенерації катіоніту в Ni^{2+} -формі сульфатом натрію та сірчаною кислотою. Нейтральний розчин мав склад:

$$C(Ni^{2+}) = 14.68 \text{ г/дм}^3;$$

$$C(Na^{2+}) = 32.4 \text{ г/дм}^3;$$

$$C(SO_4^{2-}) = 67.6 \text{ г/дм}^3;$$

Кислий розчин містив сульфат нікелю в концентрації 23.774 г/дм^3 та сірчану кислоту в концентрації 10 г/дм^3 .

Як електролізер використовували двохкамерний електролізер розділений аніонною мембраною МА-41 при переробці нейтральних модельних розчинів та аніонообмінною мембраною марки АВ-17-8 при переробці кислих розчинів. Як катод використовували електрод із нержавіючої сталі, як анод використовували свинцеву пластинку при електрохімічній переробці нейтральних регенераційних розчинів та титан покритий оксидом рутенію – при переробці кислих регенераційних розчинів. Процес проводили при щільності струму 0.41 та 3.33 А/дм^2 .

При вилученні іонів нікелю з нейтральних модельних розчинів 75 см^3 досліджуваного розчину розміщували в прикатодному шарі, а в прианодному шарі – дистильовану воду з добавкою сульфату натрію в концентрації 50 г/дм^3 .

При електролізі кислих розчинів прианодний шар складався з розчину сірчаної кислоти з концентрацією від 0.01 гекв/дм^3 до 1.91 гекв/дм^3 .

В процесі електролізу контролювали кислотність в анодній зоні, вміст нікелю та рН в катодній зоні.

Використання нейтральних розчинів сульфату натрію для регенерації катіоніту в Ni^{2+} -формі дає змогу після регенерації отримати нейтральні розчини сульфату нікелю. Можна було чекати ефективного вилучення нікелю електролізом із відпрацьованих регенераційних розчинів, що мали нейтральне середовище. Адже із підвищенням рН різко знижується концентрація протонів у воді, що повинно забезпечити сповільнення побічного процесу – електролізу води. В кислих розчинах уже при підвищенні рН з 0.65 до 1.5 було досягнуто суттєвого покращення ефективності вилучення нікелю з регенераційного розчину.

Тому нами досліджувався процес електролізу розчину, що містив сульфат натрію в концентрації 100 г/дм^3 та іони нікелю в концентрації $\sim 15 \text{ г/дм}^3$.

Проте в даному випадку електроліз не призвів до отримання бажаного результату – вилучення нікелю у вигляді металу. При щільності струму $0.82 - 2.46 \text{ А/дм}^2$ протікали, в основному, побічні процеси. При всіх вищезгаданих щільностях струму в основному відбувався електроліз води із утворенням сірчаної кислоти в анодному просторі та лугу в катодному просторі. Це призводило до підвищення рН до $8-9$ в катодному просторі та гідролізу сульфату нікелю.

Безсумніву, таку низьку ефективність електрохімічного відновлення нікелю в даному випадку можна пояснити наявністю в розчині сульфату натрію в високій концентрації. Використання сульфату натрію в концентрації $100-150 \text{ г/дм}^3$ призводить до значного підвищення в'язкості розчину, що різко знижує дифузію іонів нікелю до поверхні катоду. Це суттєво сповільнює процес його електрохімічного вилучення. При цьому вода постійно омиває поверхню катоду, сульфат натрію практично ніяк не впливає на швидкість електролізу води. Змінити умови процесу на користь електрохімічного вилучення нікелю можливо лише за рахунок зниження щільності струму та за рахунок зниження концентрації сульфату натрію. При зниженні щільності струму можна досягти умов, коли лімітувати процес електролізу буде не дифузія іонів до електроду, а електрохімічні електродні процеси. Зниження концентрації сульфату натрію покращить дифузію іонів нікелю до катоду. Вирішити проблему за рахунок перемішування розчину важко, тому що при перемішуванні завжди існує примежований шар води на поверхні електроду, через який відбувається дифузія іонів. Звичайно, із підвищенням швидкості перемішування товщина примежованого шару зменшується. Але в даному випадку, цього недостатньо для вирішення проблеми. Усі проведені досліді по електрохімічному вилученню нікелю з розділенням електродного простору аніонообмінною мембраною проводили при перемішуванні електроліту в катодному просторі. При цьому досягти помітного

вилучення нікелю не вдалося. Значно кращих результатів було досягнуто при зниженні щільності струму до $0.41 \text{ A}/\text{дм}^2$ (рис.1). При цьому за 26 годин було зафіксовано зниження концентрації нікелю з $15 \text{ г}/\text{дм}^3$ до $3.5 \text{ г}/\text{дм}^3$ при концентрації сульфату натрію в розчині на рівні $100 \text{ г}/\text{дм}^3$. Однак при проведенні електролізу з розчину сульфату натрію із концентрацією 50 та $25 \text{ г}/\text{дм}^3$ не було отримано істотних покращень в електролітичному вилученні нікелю.

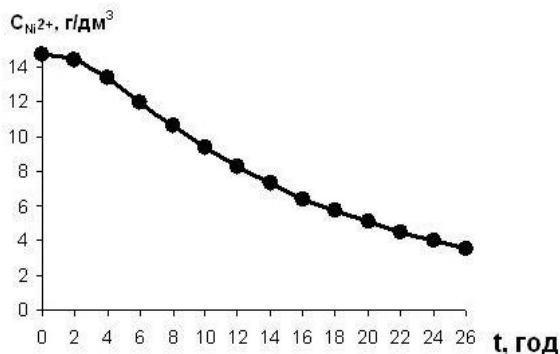


Рис. 1 Залежність концентрації Ni^{2+} від часу електролізу при щільності струму $j=0.41 \text{ A}/\text{дм}^2$, $C(\text{Ni}^{2+})=14.68 \text{ г}/\text{дм}^3$, $C(\text{Na}_2\text{SO}_4)=100 \text{ г}/\text{дм}^3$ при використанні аніонообмінної мембрани МА-40

Якщо в цілому проаналізувати результати досліджень по електрохімічному вилученню іонів нікелю із нейтральних регенераційних розчинів сульфату натрію, то можна сказати, що в даному випадку необхідно врахувати два фактори – щільність струму та концентрацію сульфату натрію. При зниженні щільності струму підвищується вихід за струмом нікелю при його електрохімічному відновленні, але при цьому знижується швидкість процесу, що в результаті призводить до значного збільшення терміну електролізу.

З іншого боку зниження концентрації сульфату натрію дозволяє підвищити швидкість електрохімічного відновлення нікелю, але при цьому суттєво знижується ефективність регенерації іоніту при повторному використанні регенераційного розчину.

Відомо, що кращими реагентами для регенерації катіонітів від іонів нікелю є розчини сірчаної та соляної кислот.

Процеси електрохімічного відновлення нікелю детально вивчені в роботі [4], де в значній мірі вирішено проблему вилучення нікелю з кислих регенераційних розчинів, що містили сульфат нікелю. Проте недоліком є те, що при застосуванні бури та борної кислоти змінюється склад регенераційних розчинів, що негативно впливає на процеси регенерації катіонітів, при повторному використанні цих розчинів. Недопустимим є використання четвертинних солей в регенераційних розчинах, оскільки вони будуть ефективно сорбуватись на катіоніті, знижуючи його ємність по катіонах металів. Небажаним є підвищення рН кислих регенераційних розчинів до $1.5-2.0$, що різко знижує ефективність процесу регенерації катіоніту від іонів нікелю при повторному використанні розчину.

В процесях електрохімічної переробки кислих регенераційних розчинів, що містять іони важких

металів, важливим є отримання розчинів кислот з концентрацією 5% і більше. Адже отримання в анодній області двокамерного електролізера розбавлених розчинів кислот є незадовільним вирішенням проблеми в зв'язку з проблематичністю застосування даних розчинів повторно для регенерації іонітів.

Тому нами в даній роботі були вивчені процеси виділення іонів нікелю з кислих регенераційних розчинів, що містили іони нікелю в концентрації $23,774 \text{ г}/\text{дм}^3$ та сірчану кислоту в концентрації $10 \text{ г}/\text{дм}^3$, в двокамерному електролізері, розділеному аніонообмінною мембраною АВ-17-8. Робочий розчин об'ємом 90 см^3 поміщали в катодну область, а в анодну поміщали розчин сірчаної кислоти з концентрацією від $0.01 \text{ гекв}/\text{дм}^3$ до $1.91 \text{ гекв}/\text{дм}^3$. Процес проводили при щільності струму $3.33 \text{ A}/\text{дм}^2$. Метою роботи було не тільки отримання кислоти певної концентрації, але й найбільш повне виділення іонів нікелю з розчину.

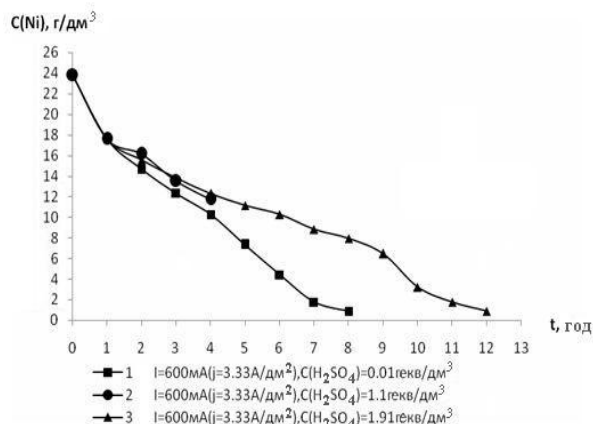


Рис.2 Залежність залишкової концентрації іонів нікелю від часу електролізу розчину сульфату нікелю $C(\text{Ni}^{2+})=23.774 \text{ г}/\text{дм}^3$; $C(\text{H}_2\text{SO}_4)=10 \text{ г}/\text{дм}^3$ у двокамерному електролізері (мембрана АВ-17-8) при щільності струму $3.33 \text{ A}/\text{дм}^2$ і різних концентраціях сірчаної кислоти в анодній області

Як видно з рис. 2 швидкість виділення нікелю на першому етапі (перші 4 години) практично не залежить від концентрації кислоти в анодній області. Однак при подальшому електролізі цей вплив достатньо істотний. При концентрації кислоти в анодній області на рівні $0.01 \text{ гекв}/\text{дм}^3$ час електролізу, за який концентрація нікелю знизилася до $0.88 \text{ г}/\text{дм}^3$ – 8 годин, тоді як при концентрації кислоти в анодній області $1.91 \text{ гекв}/\text{дм}^3$ така ж залишкова концентрація нікелю була досягнута протягом 12 годин.

Така ж тенденція спостерігається й у зміні виходу за струмом для нікелю й кислоти. Так за 4 години вихід нікелю за струмом при концентрації кислоти в анодній області $0.01 \text{ гекв}/\text{дм}^3$ сягнув 52% , при концентрації кислоти $1.1 \text{ гекв}/\text{дм}^3$ сягнув 46% і при концентрації $1.91 \text{ гекв}/\text{дм}^3$ – 44% . Виходи за струмом кислоти за той же час при відповідних концентраціях склали відповідно 62% , 46% й 7% .

Значно повільніше росте концентрація кислоти в анодній області зі збільшенням її вихідної концентрації (рис.3). Для вихідної концентрації кислоти $0.01 \text{ гекв}/\text{дм}^3$ приріст концентрації склав $0.11 \text{ гекв}/\text{година}$ для концентрації $1.10 \text{ гекв}/\text{дм}^3$ – $0.10 \text{ гекв}/\text{година}$ й

для концентрації 1.91 гекв/дм^3 – тільки 0.06 гекв/година в цілому й тільки $0.015 \text{ гекв/година}$ за перші 4 години.

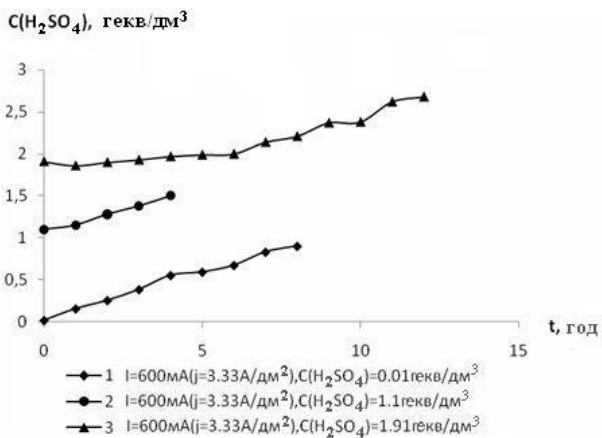


Рис. 3 Залежність концентрації сірчаної кислоти в анодній області від часу електролізу розчину сульфату нікелю ($C(\text{Ni}^{2+})=23.774 \text{ г/дм}^3$; $C(\text{H}_2\text{SO}_4)=10 \text{ г/дм}^3$) у двокамерному електролізері (мембрана АВ-17-8) при щільності струму 3.33 А/дм^2 і різних вихідних концентраціях сірчаної кислоти в анодній області

З наведених даних видно, що при вилученні нікелю електролізом з кислого розчину підвищувати

концентрацію кислоти в анодній області можна лише до 1 гекв/дм^3 . В цілому вданому разі концентрацію іонів нікелю вдалось знизити з 23.77 г/дм^3 до 0.88 г/дм^3 .

3. Висновки

Таким чином в даній роботі було розглянуто електрохімічні процеси преробки нейтральних регенераційних розчинів та кислих регенераційних розчинів, що містили сульфат нікелю, в двокамерному електролізері з застосуванням аніонообмінних мембран МА-40 та АВ-17-8. Встановлено, що іони нікелю виділяються з нейтральних регенераційних розчинів в електролізері з аніонообмінною мембраною марки МА-40 лише при щільності струму до 0.4 А/дм^2 . При цьому вдалось знизити концентрацію іонів нікелю з 15 г/дм^3 до 3.5 г/дм^3 . Значно кращих результатів було досягнуто при електрохімічній переробці кислих регенераційних розчинів з використання двокамерного електролізера та аніонообмінної мембрани марки АВ-17-8. Було досягнуто зниження концентрації іонів нікелю з 23.77 г/дм^3 до 0.88 г/дм^3 за термін електролізу 8-12 годин в залежності від концентрації сірчаної кислоти в прианодному шарі. Крім того було отримано розчини сірчаної кислоти в концентрації 0.9 - 2.68 гекв/дм^3 .

Література

1. Максим В.И. Осаждение гидроксидов и гидроксикарбонатов железа, никеля и меди из сточных вод и технологических растворов / Максим В.И., Волуйская Е.А. // Химия и технология воды. – 1989. – Т.11, № 1. – С.12-25.
2. Глушко О.В. Вилучення нікелю з промивних вод гальванічних виробництв / Глушко О.В., Радовенчик В.М. // „Наукові вісті НТУУ „КПІ” – 2006. – № 6 С.123-127.
3. Сагайдак І.С. Локалізація та знешкодження стічних вод, забруднених сполуками хрому, кадмію та цинку : автореф. дис. кандидата технічних наук: 10.10 2000 / І.С. Сагайдак [НТУУ «КПІ»]. – К., 2000. – С.11-12.
4. 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.