

УДК 628.1.034.2

DOI: 10.15587/2312-8372.2018.129633

ОЦІНКА ЕФЕКТИВНОСТІ КАТІОНООБМІННОГО ВИЛУЧЕННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ІЗ РОЗЧИНІВ, ЩО МІСТЯТЬ ЇХ СУМІШІ

Гомеля М. Д., Трохименко Г. Г., Шаблій Т. О., Глушко О. В.

Об'єктом дослідження є промивні стічні води гальванічних виробництв, що містять катіони важких металів. Найбільш поширені реагентні методи очистки гальванічних стоків не забезпечують необхідний ступінь очищення води, супроводжуються втратою цінних компонентів і утворенням значних об'ємів токсичних шлаків. Іонний обмін є перспективним в створенні технологій очистки стічних вод гальванічних виробництв.

Одною з найбільш головних проблем іонообмінної технології є процеси регенерації іонітів, а, зокрема, утилізації відпрацьованих регенераційних розчинів. Найбільш перспективним при відновленні регенераційних розчинів є електрохімічний метод. Проте, електроекстракція цинку та нікелю практично неможлива з кислих розчинів без розділення електродного простору мембраною. Крім того, стоки гальванічних виробництв містять суміші іонів важких металів. Це ускладнює процес очистки стічних вод та повернення цінних компонентів у виробництво.

В ході дослідження використовували сильнокислотний катіоніт КУ-2-8 в Na^+ -формі для вивчення процесів сумісної сорбції іонів важких металів. Регенерацію катіоніту проводили розчинами сірчаної та соляної кислот. Електроекстракцію цинку та нікелю з кислих регенераційних розчинів здійснювали в двокамерному електролізері з аніонообмінною мембраною МА 41.

Отримано результати, які свідчать, що в умовах концентрування важких металів на катіоніті КУ-2-8 досягнути ефективного розділення їх неможливо. Встановлено, що іони важких металів сорбовані індивідуально і в сумішах з іншими іонами важких металів ефективно десорбуються розчинами сірчаної та соляної кислот. Використання двокамерного електролізера, на відміну від проведення процесів електролізу без розділення електродного простору, дозволило практично повністю вилучити іони цинку та нікелю з кислих регенераційних розчинів. А також отримати розчин сірчаної кислоти в анодній камері в концентрації 239–651 мг-екв/дм³.

Ключові слова: очищення стічних вод, електроекстракція катіонів важких металів, метод іонного обміну.

1. Вступ

Питання забрудненості природних водойм відноситься до глобальних екологічних проблем. Відомо, що токсичність водного середовища формується за

рахунок надходження шкідливих речовин техногенного походження, накопичення значних їх кількостей та порушення під їх впливом природних геохімічних циклів кругообігу речовин.

Серед найбільш поширених високотоксичних речовин у прісних водоймах одне з провідних місць займають важкі метали. Характерною особливістю цих іонів є те, що вони не руйнуються у природних умовах, а лише змінюють форму знаходження, поступово накопичуючись у різних компонентах екосистеми. Вони є забруднювачами водоймищ зростаючого значення, що зумовлено їх стійкістю у зовнішньому середовищі і високою біологічною активністю. Так, наприклад, Cd, Pb, Hg здатні акумулюватися організмами гідробіонтів і біомагніфікуються за трофічними ланцюгами.

Основним джерелом надходження важких металів у водойми є стічні води електрохімічних виробництв, котрі присутні практично на кожному підприємстві машино- і приладобудування. Крім того, в значній мірі на надходження важких металів у водойми, поряд з іншими промисловими підприємствами, впливають атомні електростанції [1, 2]. Дані промислові об'єкти характеризуються високим рівнем теплового забруднення та великими об'ємами стічних вод, що скидаються у водойми. Підприємства чорної та кольорової металургії, гірничо-збагачувальні комплекси, підприємства по видобутку твердого та рідкого палива також є забруднювачами довкілля важкими металами.

Катіони важких металів, зокрема цинк та нікель, входять до групи найбільш небезпечних металів-токсикантів. Нікель, наприклад, відноситься до найбільш поширених та небезпечних забруднювачів навколишнього середовища, які впливають на нормальний перебіг фізіологічних, еколого-біохімічних процесів, ріст та розвиток усіх складових біоти. У високих концентраціях для тварин нікель токсичний, а для людини рівень його токсичності складає 20 мг/день. Гранично допустимі концентрації сполук нікелю у воді, повітрі населених місць та робочих зон становить 0,1 мг/л, 0,00002 мг/м³, 0,005 мг/м³ відповідно [3].

Потрібно також відмітити той факт, що типові міські станції водоочищення не передбачають стадію вилучення іонів важких металів із стічних вод. У зв'язку з цим необхідним і важливим питанням є створення технологій локальної очистки стічних вод від іонів важких металів на очисних спорудах підприємств, щоб запобігти накопиченню небезпечних токсикантів у поверхневих водоймах. Тому актуальним є дослідження у сфері створення безвідходних технологій очистки стічних вод гальванічних виробництв.

2. Об'єкт дослідження та його технологічний аудит

Об'єктом дослідження є модельні розчини, що містять іони важких металів – аналоги стічних вод гальванічних виробництв. Вилучення іонів важких металів з водних розчинів іонообмінним методом не є складною проблемою. Сильнокислотний катіоніт КУ-2-8, зокрема, має високу сорбційну ємність що до катіонів металів. Проте промивні стічні води гальванічних виробництв містять

здебільшого суміші іонів важких металів у своєму складі. Крім того, іонообмінні технології доцільні у випадку, коли вирішені питання регенерації іонітів та утилізації регенераційних розчинів. Відомо, що використання розчинів соляної та сірчаної кислот дозволяє досягати досить високих ступенів регенерації КУ-2-8. Відомими методами утилізації регенераційних розчинів іонообмінного вилучення важких металів з промивних вод гальванічних виробництв є нейтралізація та висадження гідроксидів металів, випаровування розчинів, електродіаліз та електроліз. Останні є найбільш перспективними, оскільки дають можливість видаляти метали і дозволяють повторно використовувати регенераційні розчини. Та, оскільки, стічні води гальванічних виробництв містять суміші катіонів важких металів, вилучення даних іонів з гальваностоків іонообмінним методом та наступна електрохімічна переробка регенераційних розчинів призводить до отримання суміші металів. Тому важливо було вивчити процеси сумісної сорбції іонів важких металів на сильнокислотному катіоніті та процеси їх десорбції розчинами сірчаної та соляної кислот. Електрохімічне вилучення іонів міді та кадмію не є складною проблемою і достатньо розглянуте в попередніх публікаціях [4, 5]. Тому важливо було вивчити умови електроекстракції цинку та нікелю із кислих регенераційних розчинів для забезпечення повторного використання кислоти в процесах регенерації іонітів.

3. Мета та задачі дослідження

Метою роботи є розробка ефективної іонообмінної технології вилучення іонів важких металів із стічних вод гальванічних виробництв.

Для досягнення мети необхідно вирішити наступні задачі:

1. Визначити взаємний вплив іонів важких металів на сорбцію на сильнокислотному катіоніті КУ-2-8 при вилученні з водних розчинів – аналогів промивних вод гальванічних виробництв.
2. Визначити ефективність десорбції катіонів важких металів з іонітів при обробці розчинами сірчаної кислоти в залежності від типу сорбованих катіонів.
3. Визначити ефективність десорбції іонів нікелю та цинку з сильнокислотного катіоніту КУ-2-8 при використанні розчинів соляної кислоти.
4. Визначити умови електроекстракції цинку та нікелю з сірчаноокислих розчинів у двокамерному електролізері з метою отримання металів у вільному вигляді та розчинів кислоти в концентраціях придатних до повторного використання.

4. Дослідження існуючих рішень проблеми

При вилученні іонів важких металів застосовуються реагентні, сорбційні, баромембранні та іонообмінні методи. Кожен з методів має свої переваги та недоліки. При очистці стічних вод гальванічних виробництв завжди важливим лишається питання повернення цінних компонентів у виробництво. Виділяти важкі та кольорові метали як індивідуальні сполуки або у металевому вигляді

можливо методами іонного обміну, хімічного та електрохімічного відновлення [6, 7]. Звичайно, що ефективність відновлення іонів металів в промивних стічних водах при низьких концентраціях дуже низька. Більш доцільним є концентрування іонів іонообмінним методом з подальшим електрохімічним виділенням їх з концентрованих, в порівнянні з стічною водою, регенераційних розчинів. Саме іонний обмін [8] є досить перспективним при створенні замкнених систем промивки деталей на гальванічних виробництвах. Це дає можливість використовувати для промивки деталей знесолену воду та дозволяє ефективно вилучати з води катіони важких металів та хромати. Крім того, в замкнених системах промивки деталей концентрація іонів важких металів повинна бути не більшою 10 мг/дм^3 , тоді як при скиді вод у каналізацію цей показник знижується до $0,5 \text{ мг/дм}^3$.

Простота експлуатації, можливість очищення стічних вод до заданих концентрацій, низькі енергетичні витрати, концентрування забруднювачів до ступеня, що забезпечує можливість подальшої утилізації, керованість процесом дозволяють успішно вирішувати задачі зі створення замкнутих циклів промивки деталей у гальванічних виробництвах. При цьому можливе використання локальних іонообмінних установок зі змінними фільтрами. Відомо, що сильнокислотний катіоніт КУ-2-8 характеризується високою ємністю за катіонами, включаючи і катіони важких металів. Даний катіоніт має високу ємність при використанні як у сольовій, так і в кислій формі. Це дозволяє використовувати даний катіоніт для вилучення важких металів у слаболужному, нейтральному та кислому середовищах [9]. За рівної селективності іонів за різними іонами, головним чинником, що впливає на іонообмінне вилучення важких металів з води, є рівень їх концентрацій та вміст іонів жорсткості у воді. За низьких концентрацій іонів важких металів вилучення їх із води з високим рівнем жорсткості буде неефективним [10]. Важливим питанням при застосуванні іонообмінних технологій є можливість регенерації іонітів та переробка регенераційних розчинів. Відомо, що кращими реагентами для регенерації катіонітів від іонів нікелю та цинку є розчини сірчаної та соляної кислот [11, 12]. Переробка регенераційних розчинів можлива шляхом електрохімічного відновлення важких металів [13]. Відомо, що іони важких металів, такі як мідь, свинець та інші метали, що стоять у ряді активності після водню, а також кадмій, внаслідок перенапруги виділення водню з поверхні даного металу, легко відновлюються електрохімічно, навіть із кислих розчинів. Такі метали, як цинк і нікель відновлюються із кислих розчинів лише за високих концентрацій ($>90\text{--}100 \text{ г/дм}^3$), а при концентрації $<50 \text{ г/дм}^3$ дані метали з кислих розчинів не відновлюються. Зазвичай концентрації важких металів в кислих регенераційних розчинах не перевищують $30\text{--}35 \text{ г/дм}^3$ [14]. За таких умов цинк та нікель практично не можливо вилучати з цих розчинів електролізом. А при нейтралізації регенераційного розчину їх неможливо повторно використовувати для регенерації

іоніту. Утилізація ж відпрацьованих регенераційних розчинів іншими способами є ще однією складною проблемою.

Таким чином, результати аналізу дозволяють зробити висновок про те, що недостатньо вивчені процеси сумісної сорбції важких металів з водних розчинів. А також не вирішеним є питання електрохімічної переробки кислих регенераційних розчинів, що містять іони цинку та нікелю, з метою виділення металів у вільному вигляді та отримання розчинів кислот, придатних для повторного використання.

5. Методи дослідження

У роботі використовували сильнокислотний катіоніт КУ-2-8 в Na^+ -формі. Сорбцію вивчали в динамічних умовах шляхом пропускання розчинів, що містили суміші сульфатів іонів важких металів в різних комбінаціях. Концентрації іонів міді в суміші підтримували на рівні 31–35 мг-екв/дм³, кадмію – 16–20 мг-екв/дм³, цинку – 14–35 мг-екв/дм³, нікелю – 22–42 мг-екв/дм³. Об'єм іоніту 10–20 см³. Витрата води в динамічних умовах через колонку іоніту діаметром 2 см становила 10–15 см³/хв. Регенерацію іоніту проводили 3–10 % розчином соляної кислоти та 5 % розчин сірчаної кислоти. Витрата регенераційного розчину – 1–3 см³/хв. В пробах очищеної води або регенераційного розчину за відомими методиками контролювали концентрацію міді, кадмію, цинку та нікелю, рН середовища [15, 16]. Для дослідження умов електроекстракції металів використовували двохкамерний електролізер з катодом із нержавіючої сталі та титановим анодом, вкритим оксидом рутенію. Катодний та анодний простір були розділені аніонообмінною мембраною МА 41. В катодній камері знаходився сірчаноокислий розчин сульфату нікелю або сульфату цинку. В анодній камері – розчин сірчаної кислоти з концентрацією 50 мг-екв/дм³. Як модельні розчини використовували окремо розчини сульфату нікелю та сульфату цинку в різних концентраціях іонів важких металів ($[\text{Ni}^{2+}] = 126\text{--}134$ мг-екв/дм³, $[\text{Zn}^{2+}] = 120\text{--}128$ мг-екв/дм³) та сірчаної кислоти ($[\text{H}_2\text{SO}_4] = 98\text{--}540$ мг-екв/дм³).

6. Результати дослідження

Оскільки катіоніт КУ-2-8 характеризується великою ємністю по катіонам двохзарядних металів, було цікаво дослідити сумісну сорбцію іонів важких металів на КУ-2-8 у Na^+ -формі. Як свідчать результати експерименту, даний катіоніт ефективно вилучає іони важких металів із розчинів, що містять суміші металів (рис. 1, 2). Ємність катіоніту по сумі катіонів кадмію та цинку, кадмію та нікелю, цинку та нікелю, кадмію та міді сягає ~ 2000 мг-екв/дм³. При контролі концентрації окремо іонів міді та іонів інших металів було показано (рис. 2), що катіоніт КУ-2-8 має близьку ефективність за іонами міді, нікелю та цинку. Проте, за іонами кадмію іоніт має меншу селективність у порівнянні з іонами міді. Як видно з рис. 2 (крива 4) на першому етапі сорбції іони кадмію та міді поглиналися майже повністю. Це обумовлене тим, що ємність іоніту на даному етапі була не

заповнена повністю. Проте, у подальшому, при пропусканні 800–1000 см³ розчину мідь продовжувала сорбуватися, тоді як іони кадмію витіснялися з іоніту.

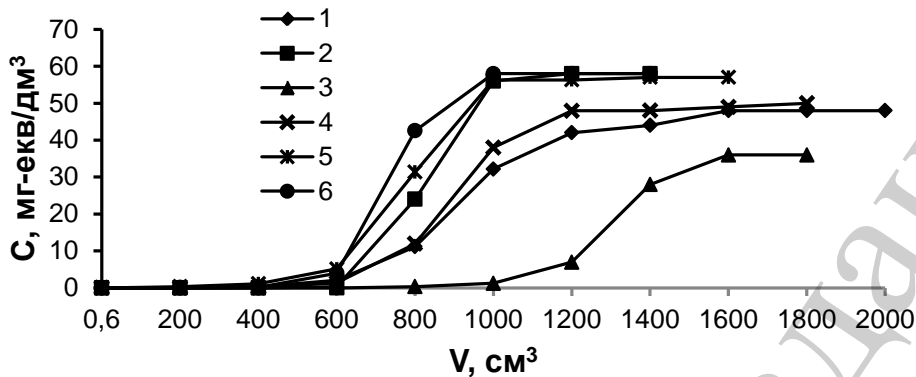


Рис. 1. Залежність вихідних концентрацій: 1 – кадмію та цинку; 2 – кадмію та нікелю; 3 – цинку та нікелю; 4 – кадмію та міді; 5 – міді та цинку; 6 – міді та нікелю від пропущеного об'єму розчинів, що містять іони в концентраціях мг-екв/дм³; 1 – Cd²⁺ – 18,0, Zn²⁺ – 30,0; 2 – Cd²⁺ – 16,0, Ni²⁺ – 42,0; Zn²⁺ – 14,0; 3 – Ni²⁺ – 22,0; 4 – Cu²⁺ – 32, Cd²⁺ – 18,0; 5 – Zn²⁺ – 14, Cu²⁺ – 33; 6 – Cu²⁺ – 32, Zn²⁺ – 35. (Повна обмінна динамічна ємність, мг-екв-дм³: 1 – 2041; 2 – 1997; 3 – 2153; 4 – 2037; 5 – 2099; 6 – 2286) при фільтруванні через катіоніт КУ-2-8 в Na⁺-формі (Vi=20 см³)

Це призвело до підвищення концентрації на вихідній кривій сорбції кадмію (крива 4) до 31–35 мг-екв/дм³. Очевидно, що можливо лише за рахунок десорбції раніше сорбованих іонів кадмію, що витіснялись з іоніту іонами міді.

У подальшому, коли основна маса сорбованих іонів кадмію була витіснена, їх концентрація у вихідному розчині знизилась до початкового рівня – 18 мг-екв/дм³. При цьому повна обмінна динамічна ємність іоніту за міддю сягала 1841 мг-екв/дм³.

Проте, різниця у селективності катіоніту КУ-2-8 за даними катіонами при досліджуваному діапазоні концентрацій була недостатньою для ефективного їх розділення у процесі сорбції.

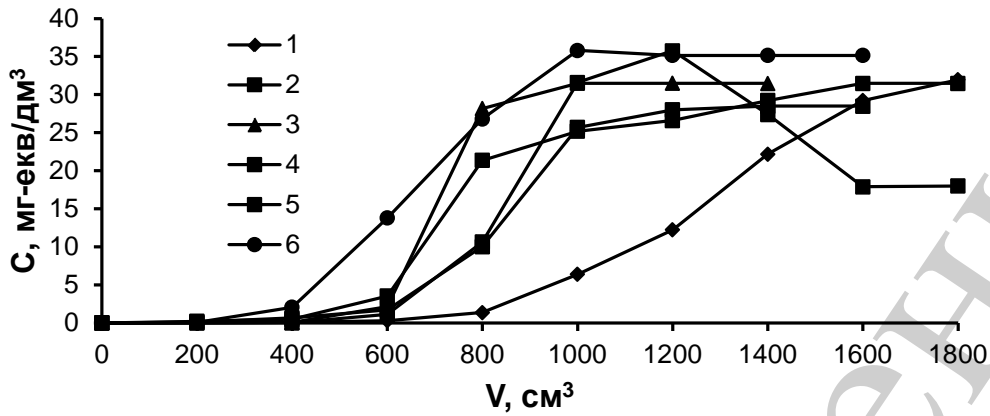


Рис. 2. Залежність вихідних концентрацій: 1–3 – міді; 4 – кадмію; 5 – цинку; 6 – нікелю від пропущеного об'єму розчинів, що містять суміші іонів: 1, 4 – міді та кадмію; 2, 5 – міді та цинку; 3, 6 – міді та нікелю в концентраціях, мг/дм³: 1, 4 – Cu²⁺-1016, Cd²⁺-1012; 2, 5 – Cu²⁺-1000, Zn²⁺ – 933; 3, 6 – Cu²⁺-1000, Ni²⁺-1033, через катіоніт КУ-2-8 в Na⁺-формі (Vi=20 см³). (Повна обмінна динамічна ємність, мг-екв/дм³: 1 – 1841; 2 – 1147; 3 – 955; 4 – 197; 5 – 952; 6 – 1332)

Доцільність застосування іонного обміну суттєво залежить від процесів регенерації іонітів та утилізації регенераційних розчинів. Відомо [17], що розчини сірчаної кислоти досить ефективно працюють при регенерації катіоніту КУ-2-8. Суміші іонів важких металів при кислотній регенерації вимиваються з катіоніту КУ-2-8 не гірше, ніж з іонітів з сорбованим одним видом іонів.

Як підтверджують результати, що наведені на рис. 3, краще з катіоніту КУ-2-8 десорбуються іони кадмію, цинку та міді, суміші міді з цинком та нікелем. При цьому, в цілому, ефективність регенерації була високою, а ступінь десорбції металів сягав 81–99 %.

Слід відмітити, що різниця в селективності катіоніту КУ-2-8 за двозарядними катіонами важких металів була не настільки суттєвою, щоб їх можна було розділяти у процесі регенерації катіоніту. Це видно по кривих десорбції міді і кадмію (рис. 3, крива 1, 4). Мідь і кадмій вимивалися з катіоніту практично одночасно у кількостях, еквівалентних кількості сорбованих іонів.

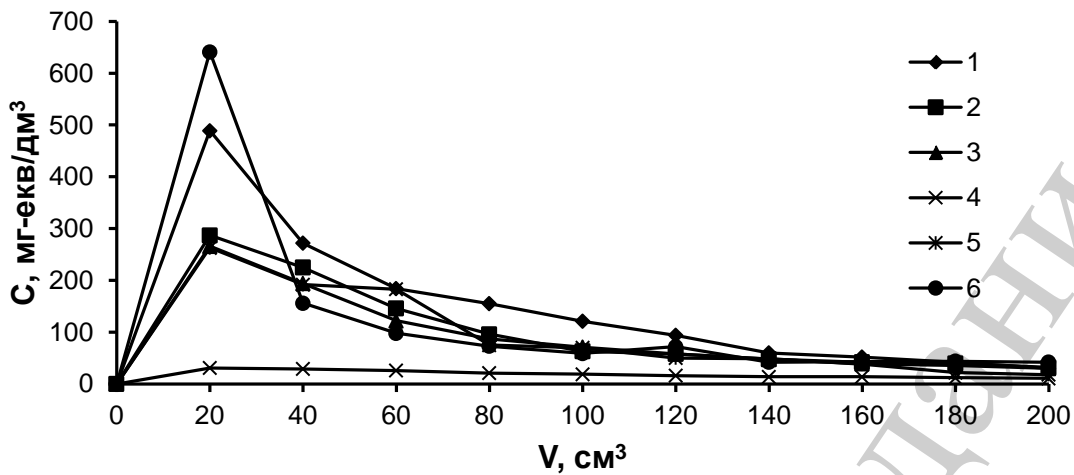


Рис. 3. Зміна вихідної концентрації іонів: 1–3 – міді; 4 – кадмію; 5 – цинку; 6 – нікелю від пропущеного об'єму 5 %-го розчину сірчаної кислоти через катіоніт КУ-2-8 в: 1, 4 – Cd^{2+} , Cu^{2+} ; 2, 5 – Cu^{2+} , Zn^{2+} ; 6 – Cu^{2+} , Ni^{2+} формі ($V_i=20 \text{ cm}^3$)

На рис. 4, 5 представлені результати по десорбції іонів цинку та нікелю розчинами соляної кислоти. Концентрацію соляної кислоти змінювали від 3 до 10 %. В усіх випадках ефективність регенерації зростала із підвищенням концентрації та витрат розчину кислоти. При питомій витраті розчину кислоти (qp) 5 об'ємів на 1 об'єм іоніту було досягнуто повного відновлення ємності іоніту при використанні 10 %-го розчину соляної кислоти. Ступінь десорбції складав при цьому 100 %. Для 3 % кислоти – $Z=82 \%$ для нікелю та 84 % для цинку. Для 5 та 8 %-них розчинів HCl ступінь десорбції обох металів перевищував 92 %.

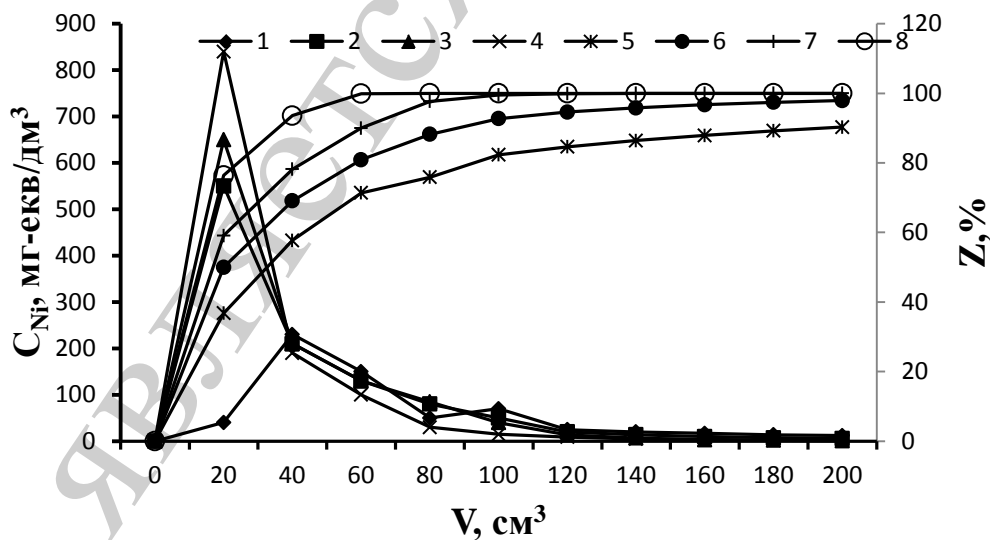


Рис. 4. Залежність: 1–4 – вихідної концентрації іонів нікелю та 5–8 – ступеня їхньої десорбції з катіоніту КУ-2-8 в Ni^{2+} -формі ($V_i=20 \text{ cm}^3$) від витрати розчину соляної кислоти концентрацією, %: 1, 5 – 3; 2, 6 – 5; 3, 7 – 8; 4, 8 – 10

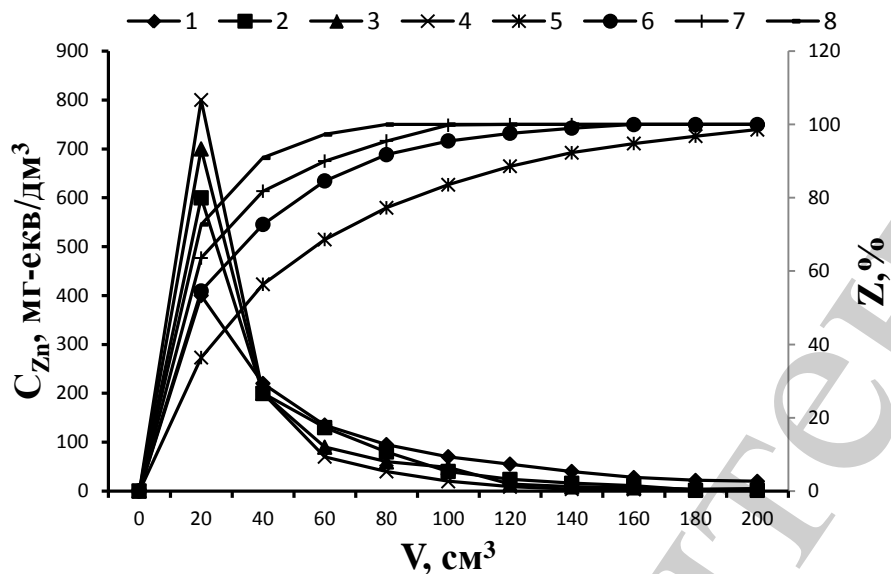


Рис. 5. Залежність: 1–4 – вихідної концентрації іонів цинку та 5–8 – ступеня їхньої десорбції від пропущеного об'єму розчину соляної кислоти концентрацією, %: 1, 5 – 3; 2, 6 – 5; 3, 7 – 8; 4, 8 – 10 через катіоніт КУ-2-8 в Zn^{2+} -формі ($V_i=20 \text{ cm}^3$)

Раніше вже було сказано про те, що видалення металів з відпрацьованих регенераційних розчинів електроекстракцією є перспективним методом. Ефективність процесу залежить від умов проведення електролізу. Відомо, що нікель відновлюється з високим виходом за струмом лише у слабкокислом середовищі ($pH=3-4$) [18]. Так, авторами [19] в значній мірі було вирішено проблему вилучення нікелю з кислих регенераційних розчинів, що містили сульфат нікелю. Але проблемою стало 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. Авторами [4] була досліджена переробка солянокислих та сірчаноокислих розчинів іонів важких металів в однокамерних та двокамерних електролізерах і показано, що енерговитрати електроекстракції зростають із підвищенням кислотності розчинів. При переході від одно- до двокамерних електролізерів енерговитрати зростають у 2–3 рази. Проте ефективність вилучення металів з елюатів в двокамерних електролізерах більша в порівнянні з однокамерними. Тому вибір конструкції електролізера пов'язаний з перспективами використання продуктів електроекстракції.

Оскільки соляна кислота забезпечує високу ефективність десорбції іонів нікелю та цинку із сильноокислого катіоніту КУ-2-8, як свідчать результати досліджень, доцільно було б вивчити процеси електролізу солянокислих розчинів, що містять іони нікелю та цинку. Проте відомо, що при наявності хлоридів

швидко руйнуються електроди в процесі електрохімічного відновлення важких металів. Крім того на аноді відбувається виділення активного хлору. Вилучення ж цинку, нікелю та інших металів, що витісняють з водних розчинів кислот водень у дво- та трикамерних електролізерах [5] із солянокислих регенераційних розчинів, супроводжується використанням дорогих мембран, невисокою надійністю останніх та значними енерговитратами.

Тому було проведено процеси електролізу кислих розчинів сульфату нікелю та цинку в двокамерному електролізері. Результати представлені в табл. 1, 2.

Таблиця 1

Залежність ефективності виділення цинку в двокамерному електролізері (мембрана МА 41) від часу електролізу за напруги 25 В при кислотності розчинів (H_2SO_4), мг-екв/дм³: 100 (I), 250 (II), 540 (III)

t, год.	$C_{Zn^{2+}}$, мг-екв/дм ³			I, A			K, мг-екв/дм ³						B, %		
							катодит			анодит					
	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

Таблиця 2

Залежність ефективності виділення нікелю в двокамерному електролізері (мембрана МА 41) від часу електролізу за напруги 25 В при кислотності розчинів (H_2SO_4), мг-екв/дм³: 100 (I), 250 (II), 540 (III)

t, год.	$C_{Ni^{2+}}$, мг-екв/дм ³			I, A			K, мг-екв/дм ³						B, %		
							катодит			анодит					
	I	II	III	I	II	III	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

Слід відмітити, що на відміну від процесів переробки кислих розчинів, що містять іони цинку, в однокамерних електролізерах, у двокамерному електролізері цинк відновлювався досить ефективно (табл. 1). При цьому на першому етапі процесу відбувалося зниження кислотності в катоді до 30–60 мг-екв/дм³ зі 100–560 мг-екв/дм³, а потім відбувалося відновлення цинку. Максимальний вихід цинку досягався лише на 2-й–4-й годині електролізу. Пов'язано це з конкуруючим процесом виділення водню на катоді, що супроводжується дифузією сульфатів в анодну область. Лише після зниження кислотності в катодній області зростала інтенсивність відновлення цинку. Слід відмітити, що при проведенні електролізу по мірі відновлення цинку та дифузії сульфатів в анодну область кислотність аноліту зростає і сягає значень 239–641 мг-екв/дм³. Ступінь вилучення цинку зав 8 годин електролізу становить 91–99 %.

Подібну залежність відмічена і при проведенні електролізу кислих розчинів сульфату нікелю в двокамерному електролізері (табл. 2). У даному випадку нікель починає ефективно відновлюватись при кислотності в катоді на рівні 50–90 мг-екв/дм³. Ступінь вилучення становить 99 %.

Даний підхід має значення лише при аналізі сумішей металів. Крім того, він непридатний при очищенні води від іонів важких металів, коли на перший план висувуються проблеми концентрування металів та повне вилучення останніх з елюатів у вигляді металевого порошку [16].

7. SWOT-аналіз результатів досліджень

Strengths. Вдалось практично повністю вилучити іони цинку та нікелю з кислих регенераційних розчинів. Ступінь вилучення складає більше 90 %. Це дає можливість повертати цінні компоненти у виробництво. Крім того концентрація кислоти в аноліті зростає до значень, які дозволяють використовувати її повторно в процесах регенерації. Таким чином результати досліджень створюють підставу для створення маловідходної іонообмінної технології знешкодження стічних вод гальванічних виробництв.

Weaknesses. Проте проведення процесу відновлення кислих регенераційних розчинів, що містять іони цинку та нікелю, в двокамерних електролізерах веде до збільшення енерговитрат при реалізації такої схеми утилізації елюатів. Оскільки процеси відновлення металів та відновлення водню протікають паралельно.

Opportunities. Оскільки промивні стічні води гальванічних виробництв часто містять суміші іонів важких металів, доцільно було б дослідити електрохімічну переробку регенераційних розчинів після іонообмінного очищення таких стічних вод. Це дозволило б повертати цінні компоненти у виробництво та унеможливити потрапляння шкідливих токсикантів у природні водойми.

Threats. Застосування електрохімічної переробки відпрацьованих регенераційних розчинів на існуючих станціях очистки води призведе до підвищення собівартості. Оскільки в порівнянні з реагентними методами, електрохімічна переробка має значні енерговитрати.

Даний метод доцільно застосовувати для очистки промивних стічних вод гальванічних виробництв, бо він непридатний для концентрування металів та повного вилучення останніх з елюатів у вигляді металевого порошку.

8. Висновки

1. Проведено сорбцію катіонів важких металів із розчинів, що містять їх суміші, на сильнокислотному катіоніті КУ-2-8. Встановлено, що катіоніт КУ-2-8 має вищу селективність по іонах Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} в порівнянні з іонами Cd^{2+} . Проте в умовах концентрування важких металів на катіонітах, при очищенні гальваностоків досягнути ефективного розділення даних катіонів неможливо. На 1800 мг-екв сорбованих Cu^{2+} приходиться близько 190 мг-екв сорбованих іонів Cd^{2+} . Селективність іоніту по Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} приблизно однакова.

2. Досліджено десорбцію катіонів важких металів розчином сірчаної кислоти. Встановлено, що іони важких металів сорбовані індивідуально і в сумішах з іншими іонами важких металів ефективно десорбуються сірчаною кислотою незалежно від співвідношення в сорбційному об'ємі. При використанні 5 %-го розчину сірчаної кислоти ступінь десорбції металів сягає 81–99 %.

3. Проведено дослідження ефективності десорбції іонів цинку та нікелю з сильнокислотного катіоніту при використанні розчинів соляної кислоти. Показано, що при питомій витраті 5 об'ємів кислоти на 1 об'єм іоніту було досягнуто ступеня десорбції 100 % по катіонам нікелю та цинку у випадку використання 10 %-го розчину соляної кислоти.

4. Досліджено процес електрохімічного відновлення цинку та нікелю з кислих розчинів, що містять сульфати даних металів, в двохкамерному електролізері. Встановлено, що максимальний вихід металів досягається лише на 2–4 годині електролізу. Ступінь вилучення металів за 8 годин електролізу становить 91–99 %. Кислотності аноліту зростає з 50 мг-екв/дм³ до 239–641 мг-екв/дм³.

References

1. Stanko O. M. Vazhki metaly u vodi: zabrudnennia richky Dnister za ostanni 10 rokiv (terytoriia Lvivskoi oblasti) // Suchasni problemy toksykologhii. 2012. No. 3–4. P. 58–63.
2. Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming technologies / Adanez J. et al. // Progress in Energy and Combustion Science. 2012. Vol. 38, No. 2. P. 215–282. doi:[10.1016/j.pecs.2011.09.001](https://doi.org/10.1016/j.pecs.2011.09.001)
3. Ivanter E. V., Medvedev N. V. Ekologicheskaya toksikologiya prirodnykh populyatsiy: handbook. Moscow: Nauka, 2007. 229 p.
4. Electroextraction of heavy metals from wastewater for the protection of natural water bodies from pollution / Gomelya M. et al. // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2018. Vol. 1, No. 10 (91). P. 55–61. doi:[10.15587/1729-4061.2018.123929](https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.123929)

5. Elektroliticheskoe izvlechenie ionov tyazhelykh metallov iz solyanokislykh rastvorov / Gomelya N. D. et al. // *Energotekhnologii i resursosberezhenie*. 2017. No. 1. P. 60–67.

6. Sub M., Rub L. Abrennung von Kupfer, Nickel, Chrom, Zink und Silver aus galvanischen Spulwasser an Jonenansta – uscherharzen und Kohlenstoffsorbenzien // *Nachp. Aussenhand*. 1998. Vol. 51, No. 244. P. 61–87.

7. Erusalimskaya E. M. Primenenie katodov s razvitoy poverkhnost'yu dlya intensivatsii protsessa elektrokhimicheskoy ochistki promyshlennykh stochnykh vod ot nikelya // *Fiziko-khimicheskaya ochistka i metody analiza promyshlennykh stochnykh vod*. Moscow, 1988. P. 40–42.

8. Fu F., Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review // *Journal of Environmental Management*. 2011. Vol. 92, No. 3. P. 407–418. doi:[10.1016/j.jenvman.2010.11.011](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011)

9. Gomelya M. D., Radovenchyk V. M., Hlushko O. V. Ochystka halvanostokov ot yonov kadmyia yonoobmennim metodom // *Ekolohiia i resursy*. 2007. No. 16. P. 57–62.

10. Removal of Cu(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by adsorption on sawdust of Meranti wood / Ahmad A. et al. // *Desalination*. 2009. Vol. 247, No. 1–3. P. 636–646. doi:[10.1016/j.desal.2009.01.007](https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.01.007)

11. Izvlechenie ionov nikelya iz otrabotannykh rastvorov khimicheskogo nikelirovaniya // *Izv A.N. GSSR. Ser. Khim.* 1986. Vol. 12, No. 4. P. 301–303.

12. Gomelya N. D., Sagaydak I. S. Razrabotka ekologicheskoi chistoy tekhnologii izvlecheniya tsinka iz gal'vanostokov // *Perspektivnye napravleniya razvitiya ekologii, ekonomiki, energetiki*. Odessa, 1999. P. 81–85.

13. Makarenko I. M. Electrochemical desalination of solutions, containing hardness ions // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2014. Vol. 4, No. 6 (70). P. 48–53. doi:[10.15587/1729-4061.2014.26243](https://doi.org/10.15587/1729-4061.2014.26243)

14. Electrochemical removal of nickel ions from neutral and acid regeneration solutions / Omelchuk Y. A. et al. // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2011. Vol. 6, No. 6 (54). P. 26–29. URL: <http://journals.urau.ua/eejet/article/view/2291>

15. *Fiziko-khimicheskie metody analiza. Prakticheskoe rukovodstvo: handbook* / ed. by Aleskovskiy V. B. Leningrad: Khimiya, 1988. 376 p.

16. Lurie Yu. Yu. *Analiticheskaya khimiya promyshlennykh stochnykh vod*. Moscow: Khimiya, 1984. 448 p.

17. Sahaidak I. S. *Lokalizatsiia ta zneshkodzhennia stichnykh vod, zabrudnennykh spolukamy khromu, kadmiu ta tsynku: Abstract's PhD thesis*. Kyiv, 2000. P. 11–12.

18. Pikkering U. F. *Sovremennaya analiticheskaya khimiya*. Moscow: Khimiya, 1977. 560 p.

19. Donchenko M. I., Redko R. M., Kovalenko S. Yu. *Elektrokhimichne osadzhennia nikeliu iz sirchanokyslykh eliuativ, utvorenykh pry reheneratsii kationitiv* // *Suchasni problemy okhorony dovkilia, ratsionalnoho vykorystannia vodnykh resursiv ta ochystky pryrodnykh i stichnykh vod: 2007 rik*. Kyiv: Tovarystvo «Znannia Ukrainy», 2007. P. 69–72.