

**ПЕРЕРАБОТКА
СОЛЯНОКИСЛЫХ
РЕГЕНЕРАЦИОННЫХ РАСТВОРОВ,
ОБРАЗОВАВШИХСЯ В
РЕЗУЛЬТАТЕ ИОНООБМЕННОЙ
ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ
СМЕСИ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ
МЕТАЛЛОВ**

*Т.В. Згонникова, Ю.А. Омельчук,
Н.Д. Гомеля**

Севастопольский национальный
университет ядерной энергии
и промышленности,

г. Севастополь, ул. Курчатова, 7

*Национальный технический
университет Украины «КПИ»,

г. Киев, пр. Победы, 37

E-mail: t-o-ma@mail.ru

В работе были изучены процессы электрохимического извлечения смесей тяжелых металлов (кадмия, меди, цинка и никеля) из модельных растворов с использованием двухкамерного электролизера при постоянном напряжении. Исследована зависимость выхода по току тяжелых металлов от концентрации соляной кислоты в анодной области электролизера и от начальной концентрации смеси тяжелых металлов в катодной области.

Введение. В соответствии с подсчетами объемов общемировых пресных вод запасы РФ составляют более 20% мировых ресурсов (без учета ледников и подземных вод), на одного жителя страны приходится около 30 тыс. м³ речного стока в год. Это примерно в 5,5 раз больше среднемирового уровня, в 2,5 раза больше, чем США, и в 14 раз больше, чем в Китае. Однако на сегодняшний день одной из главных трудностей связанных с водообеспечением является неравномерное распределение ресурсов по территории страны, не согласующееся с реальными потребностями в пресной воде. Во многих регионах России в связи с этим возникают серьезные проблемы наряду с очень большой временной изменчивостью водных ресурсов (особенно в южных районах) и высокой степенью их загрязнения. Среди субъектов РФ наименьшим суммарным объемом пресных вод обладают Республика

Калмыкия, Белгородская, Курганская и Курская области [1]. Одной из основных причин загрязнения природных вод данных территорий является сброс сточных вод предприятий, объектов электроэнергетики и промышленности.

Важной задачей очистки вод является удаление ионов тяжелых металлов, относящихся к наиболее токсичным загрязнителям, в процессе водоподготовки. Повышение уровня их содержания приводит к значительному ухудшению состояния водооборотных систем, вызывая повышенное осадкоотложение, катализируя коррозионные процессы и значительно увеличивая загрязнение сточных вод [2]. Поэтому проблема очистки промышленных стоков от ионов тяжелых металлов является чрезвычайно важной и актуальной. Радикально решить данную проблему можно за счет широкого внедрения замкнутых циркуляционных систем водопользования в различных отраслях промышленности.

Существуют различные способы деминерализации вод (реагентные, коагуляционные, флотационные и пр.), однако сепаративное применение лишь одного метода зачастую является малоэффективным. Использование же нескольких методов в комплексе, например ионного обмена с электрохимической очисткой регенератов, позволяет достигнуть желаемой степени очистки вод наряду с извлечением полезных компонентов из стоков [3].

Постановка цели и задач научного исследования. Цель данной работы – определение зависимости степени очистки раствора от смеси ионов Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} и Zn^{2+} при их электрохимическом восстановлении.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

– определение зависимости степени извлечения смеси ионов тяжелых металлов (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) от выхода по току при постоянном напряжении;

– определение зависимости степени восстановления смеси тяжелых металлов (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) от концентрации исходного раствора;

– изучение влияния концентрации соляной кислоты на эффективность

электрохимического выделения смеси тяжелых металлов (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}).

Методы и объекты исследования. В данной работе для проведения электрохимического извлечения смеси ионов тяжелых металлов использовали двухкамерный электролизер. В катодную область помещали модельные растворы, из которых на катоде (пластине из нержавеющей стали) происходило выделение металлов; в анодную область помещали растворы соляной кислоты с концентрацией от 0,1 до 0,56 мг-экв/дм³ (в качестве анода использовали титановую пластину, покрытую оксидом рутения). Камеры электролизера разделялись анионной мембраной АВ-17-8.

В качестве модельных использовали растворы хлорида кадмия и хлорида меди (II) с концентрацией 5 г/дм³ на основе дистиллированной воды, а также растворы смеси хлорида кадмия с хлоридом меди (II), хлоридом никеля (II) и хлоридом цинка и растворы смеси хлорида меди (II) с хлоридом цинка и хлоридом никеля (II) с общей концентрацией металлов 10 г/дм³. Выбор исследуемых величин концентраций был обусловлен их близостью по значению к концентрациям солянокислых регенерационных растворов, полученных в результате ионообменной очистки. Концентрацию ионов кадмия, меди, никеля и цинка, кислотность воды определяли по стандартным методикам.

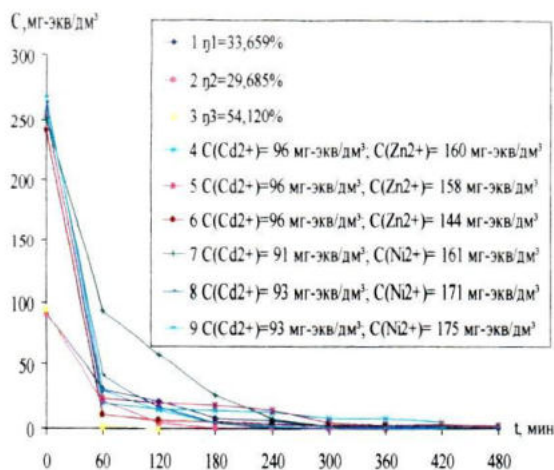
Результаты исследований. Кроме изучения процессов восстановления кадмия, цинка, никеля и меди, содержащихся в растворах по отдельности и в смесях, было определено влияние концентрации соляной кислоты на процесс электролиза. При этом использование растворов соляной кислоты с высокими концентрациями являлось нецелесообразным из-за снижения кислотности в анодной области в результате выделения активного хлора на аноде. Поэтому при повторении опытов исходную концентрацию соляной кислоты в анодной области повышали от 100 – 104 до 600 мг-экв/дм³.

Для исследования эффективности электрохимического выделения тяжелых металлов находящихся в смесях в двухкамерном электролизере был проведен

ряд экспериментов по выделению ионов кадмия и содержащихся в смесях ионов кадмия с цинком и кадмия с никелем. Определить концентрацию каждого металла в отдельности не представлялось возможным, поэтому рассматривали снижение концентрации смеси.

Ионы кадмия, как известно, легко выделяются в процессе электролиза из водных растворов, также как и ионы меди. Это обусловлено тем, что процесс выделения водорода не значительно влияет на выделение этих металлов. Как видно из рис. 1 во всех опытах были получены хорошие результаты по выделению кадмия и смесей цинка с кадмием и никеля с кадмием при повышении исходной концентрации соляной кислоты от 100 до 560 мг-экв/дм³. Наиболее эффективно выделение кадмия происходило при высоких значениях концентрации соляной кислоты. Наблюдается прямо пропорциональная зависимость выхода по току кадмия, при условии отсутствия в растворе ионов других металлов, от кислотности в анодной области электролизера. Так за 8 часов электролиза концентрация кадмия снизилась на 90,8 мг-экв/дм³ при исходной кислотности в анодной области равной 100 мг-экв/дм³; на 92 мг-экв/дм³ за 6 часов при кислотности 250 мг-экв/дм³ и на 96 мг-экв/дм³ за 2 часа при кислотности 540 мг-экв/дм³.

На выделение тяжелых металлов при содержании их в смеси увеличение концентрации соляной кислоты в анодной области электролизера не оказывало значительного влияния. В целом за 8 часов совместная концентрация ионов кадмия с цинком снизилась с 250 до 3 мг-экв/дм³, при этом так и не удалось снизить их концентрацию до нуля, при увеличении кислотности в анодной области со 100 до 560 мг-экв/дм³. На снижение же совместной концентрации кадмия с цинком увеличение кислотности оказало обратное влияние. За 7 часов в последних трех опытах было отмечено снижение концентрации кадмия с никелем с 258 до 0 мг-экв/дм³ при концентрации соляной кислоты в анодной области 100 – 280 мг-экв/дм³ и с 268 до 0,6 мг-экв/дм³ при кислотности равной 540 мг-экв/дм³.

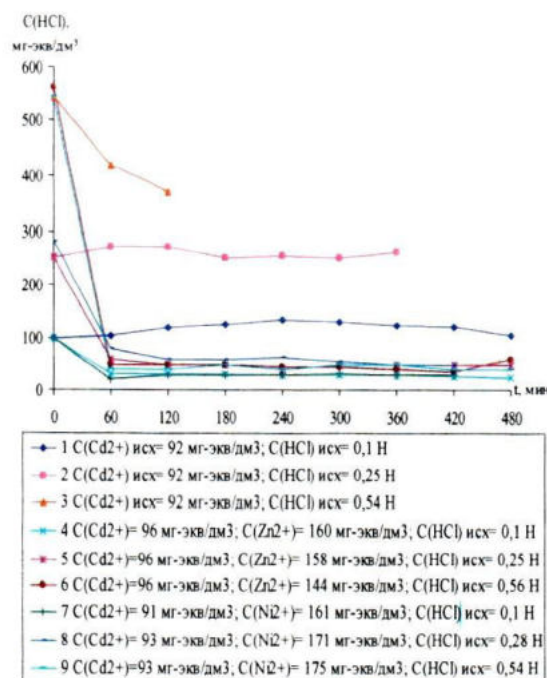


Р и с. 1. Зависимость остаточной концентрации кадмия (1, 2, 3), совместной концентрации кадмия с цинком (4, 5, 6) и совместной концентрации кадмия с никелем (7, 8, 9) в катодной области от времени электролиза хлоридов металлов в двухкамерном электролизере ($U=25 \text{ В}$) при исходной концентрации кадмия 92 мг-экв/дм^3 (1, 2), 96 мг-экв/дм^3 (3)

Накопления кислоты в анодной области электролизера не происходило, за исключением первых двух опытов по выделению кадмия (рис. 2). В первом опыте концентрация кислоты выросла со 100 до 108 мг-экв/дм^3 , а во втором с 250 до 260 мг-экв/дм^3 (рис. 2 кривые 1, 2); при этом в третьем опыте она значительно снизилась: с 540 до 370 мг-экв/дм^3 .

При проведении электролиза модельных растворов, содержащих совместно ионы кадмия с ионами цинка и никеля, происходило ещё более интенсивное снижение концентрации соляной кислоты. В первом опыте по выделению смеси ионов кадмия с цинком снижение кислотности составило 76 мг-экв/дм^3 , во втором – 200 мг-экв/дм^3 , а в третьем – 500 мг-экв/дм^3 . При проведении экспериментов по восстановлению смеси катионов кадмия с никелем снижение концентрации соляной кислоты в анодной области проходило аналогичным образом. В первом опыте концентрация кислоты снизилась со 100 до 28 мг-экв/дм^3 , во втором – с 280 до 50 мг-экв/дм^3 , а в третьем – с 540 до 40 мг-экв/дм^3 . При этом, во всех опытах в первый час электролиза происходило значительное сни-

жение кислотности, после чего устанавливалась практически неизменная до конца эксперимента концентрация соляной кислоты.



Р и с. 2. Зависимость концентрации соляной кислоты в анодной области двухкамерного электролизера от времени электролиза хлорида кадмия (1, 2, 3) и смеси хлорида цинка с кадмием (4, 5, 6) и хлорида никеля с кадмием (7, 8, 9) ($U=25 \text{ В}$)

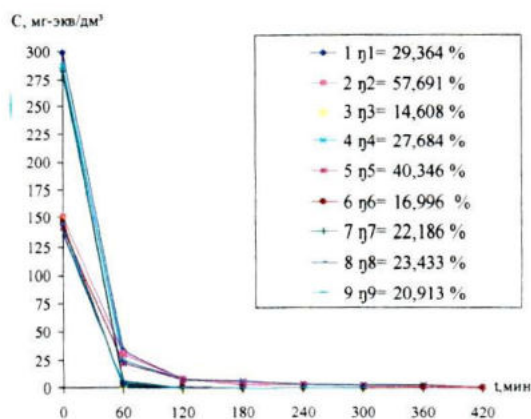
Таким образом, из полученных результатов видно, что в данном случае накопления соляной кислоты при проведении электрохимической очистки смеси металлов добиваться не имеет смысла. С учетом того, что увеличение кислотности в анодной области практически не влияло на процесс восстановления тяжелых металлов на катоде, электрохимическую очистку экономически выгоднее проводить при низких концентрациях соляной кислоты (до 100 мг-экв/дм^3).

Так как невозможно было измерить концентрацию каждого металла, вычислять значения выхода по току металлов, находящихся в смесях, не имело смысла.

Известно, что медь легко выделяется в процессе электролиза из водных растворов, так же, как и кадмий. Это обусловлено тем, что процесс выделения водорода не значительно мешает выделению меди. При этом концентрация со-

ляной кислоты в анодной области двухкамерного электролизера практически не влияла на выделение меди на катоде.

Более сложной является проблема электрохимической очистки вод, содержащих смесь нескольких ионов, поэтому было проведено изучение процессов восстановления меди, содержащейся совместно с цинком, никеля и кадмием. Из рис. 3 видно, что во всех опытах были получены хорошие результаты по выделению катионов меди и цинка при повышении исходной концентрации соляной кислоты от 106 до 540 мг-экв/дм³. В первый час происходило резкое снижение как совместной концентрации ионов меди с цинком, так и концентрации каждого металла в отдельности (и меди, и цинка).

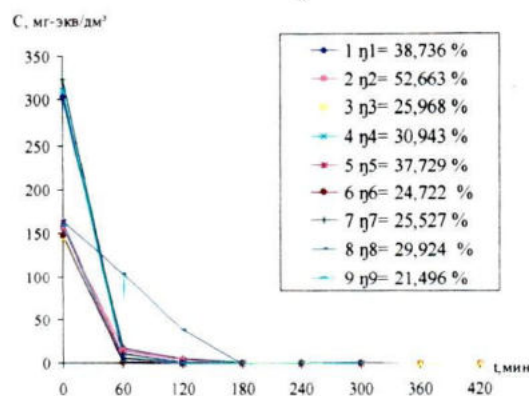


Р и с. 3. Зависимость остаточной концентрации меди (3, 6, 9), цинка (2, 5, 8) и совместной концентрации меди с цинком (1, 4, 7) в катодной области от времени электролиза хлоридов металлов в двухкамерном электролизере (U= 25 В) при исходной концентрации меди 148,743 мг-экв/дм³ (1, 2, 3); 146,665 мг-экв/дм³ (4, 5, 6); 144,588 мг-экв/дм³ (7, 8, 9) при исходной концентрации цинка 151,257 мг-экв/дм³ (1, 2, 3); 141,335 мг-экв/дм³ (4, 5, 6); 138,412 мг-экв/дм³ (7, 8, 9) при исходной концентрации соляной кислоты 106 мг-экв/дм³ (1, 2, 3); 270 мг-экв/дм³ (4, 5, 6); 540 мг-экв/дм³ (7, 8, 9)

Эффективность восстановления меди из растворов, содержащих смесь катионов меди с цинком, увеличивалась по мере увеличения исходной концентрации соляной кислоты. Наблюдается рост выхода по току меди с ростом кислотности в анодной области. При этом выход

по току цинка снизился с 57,691 до 23,433 % по мере увеличения исходной концентрации соляной кислоты.

Как видно из рис.4 во всех опытах по выделению катионов меди и никеля при повышении исходной концентрации соляной кислоты от 100 до 270 мг-экв/дм³ также были получены хорошие результаты. Как и в опытах по восстановлению меди с цинком в первый час происходило резкое снижение как совместной концентрации ионов меди с никелем, так и концентрации каждого металла в отдельности.

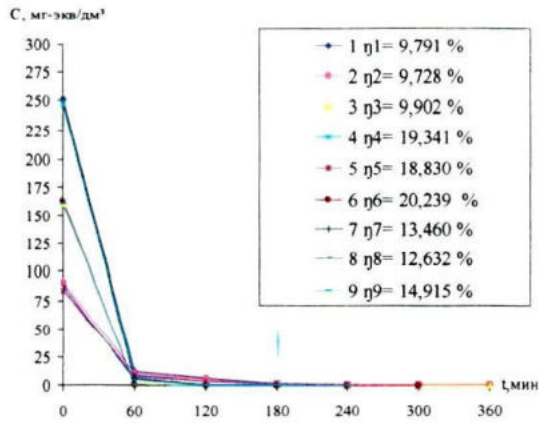


Р и с. 4. Зависимость остаточной концентрации меди (3, 6, 9), никеля (2, 5, 8) и совместной концентрации меди с никелем (1, 4, 7) в катодной области от времени электролиза хлоридов металлов в двухкамерном электролизере (U= 25 В) при исходной концентрации меди 146,665 мг-экв/дм³ (1, 2, 3); 147,704 мг-экв/дм³ (4, 5, 6); 159,129 мг-экв/дм³ (7, 8, 9) при исходной концентрации никеля 157,34 мг-экв/дм³ (1, 2, 3); 162,296 мг-экв/дм³ (4, 5, 6); 164,871 мг-экв/дм³ (7, 8, 9) при исходной концентрации соляной кислоты 100 мг-экв/дм³ (1, 2, 3); 270 мг-экв/дм³ (4, 5, 6); 490 мг-экв/дм³ (7, 8, 9)

Общий выход по току (по двум металлам) снижается по мере увеличения концентрации соляной кислоты в анодной области, как и эффективность выделения ионов меди из растворов, содержащих смесь катионов меди с никелем. При этом по мере увеличения исходной концентрации соляной кислоты и выход по току никеля снизился с 52,663 до 37,729 %.

Выделение смеси ионов кадмия с медью проходило более эффективно, чем выделение смесей меди с другими ме-

таллами (рис. 5). Как и в предыдущих опытах значительная часть катионов восстанавливалась из растворов в первый час эксперимента. Эффективность очистки возрастала по мере увеличения кислотности в анодной области. При проведении данного ряда экспериментов было достигнуто минимальные значения концентрации металлов по прошествии 4 – 6 часов электролиза (концентрация смеси снизилась в среднем на 249 мг-экв/дм³).

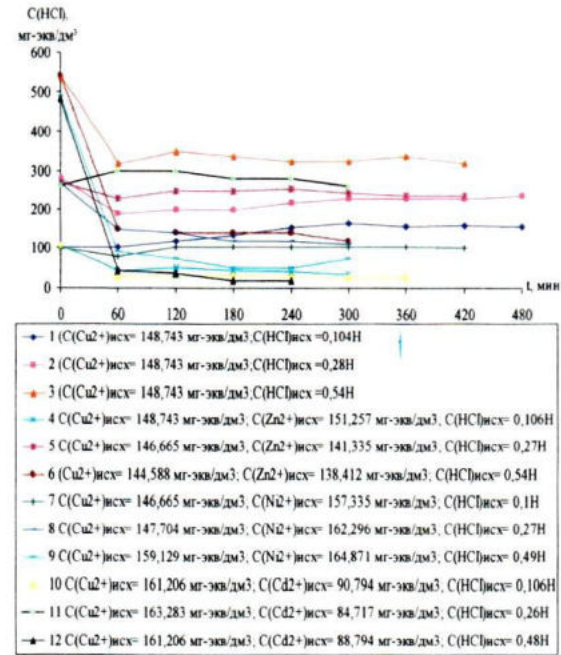


Р и с. 5. Зависимость остаточной концентрации меди (3, 6, 9), кадмия (2, 5, 8) и совместной концентрации меди с кадмием (1, 4, 7) в катодной области от времени электролиза хлоридов металлов в двухкамерном электролизере ($U=25$ В) при исходной концентрации меди 161,206 мг-экв/дм³ (1, 2, 3, 7, 8, 9); 163,283 мг-экв/дм³ (4, 5, 6) при исходной концентрации кадмия 90,794 мг-экв/дм³ (1, 2, 3); 84,717 мг-экв/дм³ (4, 5, 6); 88,794 мг-экв/дм³ (7, 8, 9) при исходной концентрации соляной кислоты 106 мг-экв/дм³ (1, 2, 3); 260 мг-экв/дм³ (4, 5, 6); 480 мг-экв/дм³ (7, 8, 9)

Во всех опытах по восстановлению меди, находящейся в растворе совместно с ионами цинка, никеля и кадмия, заметно снижение концентрации соляной кислоты в анодной области электролизера (рис. 6). Лишь при выделении ионов меди (рис. 6 кривая 1) наблюдалось увеличение кислотности с 104 до 158 мг-экв/дм³, тогда как в остальных опытах по извлечению катионов меди происходило снижение концентрации соляной кислоты на 40 – 220 мг-экв/дм³.

Электролиз растворов хлорида меди с хлоридом цинка сопровождался снижением концентрации кислоты во всех

проведенных опытах. Однако при электролизе растворов хлорида меди с хлоридом никеля в первом опыте происходили изменения концентрации соляной кислоты, которые в конечном итоге привели к тождественности исходной и конечной кислотности, так же как и в опыте с хлоридом кадмия (рис. 6 кривая 11). Во всех остальных опытах, как и при электролизе с хлоридами меди и цинка, значение концентрации соляной кислоты значительно уменьшалось.



Р и с. 6. Зависимость концентрации соляной кислоты в анодной области двухкамерного электролизера от времени электролиза хлорида меди (1, 2, 3) и смеси хлорида меди с цинком (4, 5, 6), хлорида меди с никелем (7, 8, 9) и хлорида меди с кадмием (10, 11, 12) ($U=25$ В)

Следует отметить, что повышение исходной концентрации соляной кислоты приводило к снижению выхода по току меди в процессе электрохимического восстановления. При этом значение выхода по току подало примерно на 15% при увеличении концентрации соляной кислоты со 104 до 280 мг-экв/дм³ и на 3% при увеличении кислотности с 280 до 540 мг-экв/дм³.

Более сложной является зависимость выхода по току раствора, содержащего катионы меди с катионами цинка

(рис. 7), и раствора, содержащего катионы меди с катионами никеля (рис. 8), от времени электролиза.

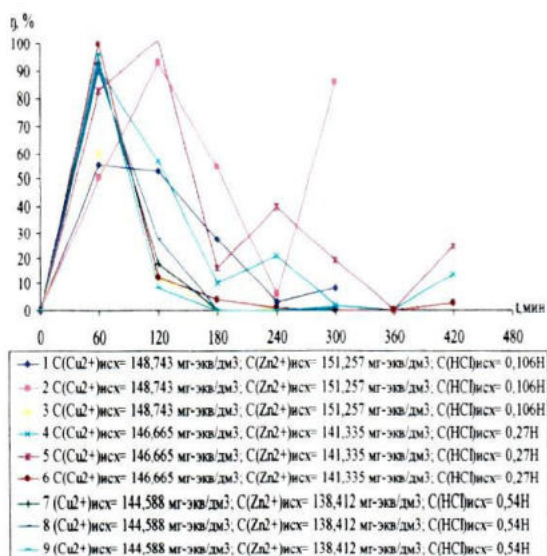


Рис. 7. Зависимость выхода по току меди (3, 6, 9), цинка (2, 5, 8) и меди с цинком (1, 4, 7) от времени электролиза растворов хлорида меди с цинком при совместном их содержании в растворе в двухкамерном электролизере ($U = 25 \text{ В}$)

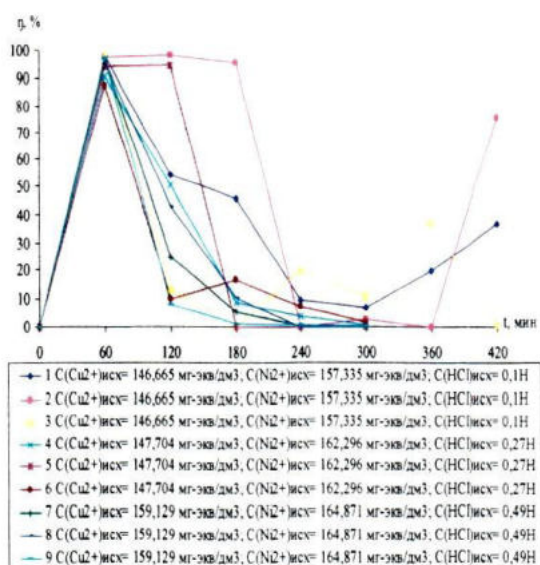


Рис. 8. Зависимость выхода по току меди (3, 6, 9), никеля (2, 5, 8) и меди с никелем (1, 4, 7) от времени электролиза растворов хлорида меди с никелем при совместном их содержании в растворе в двухкамерном электролизере ($U = 25 \text{ В}$)

Выход по току меди был значительно ниже выхода по току цинка, как видно из

рис. 7. При этом пиковые значения выход по току как смеси меди с цинком, так и меди и цинка в отдельности наблюдались в первые 2 часа электролиза.

Следует отметить, что повышение исходной концентрации соляной кислоты в анодной области практически не влияло на выход по току в процессе восстановления металлов.

Выход по току меди был несколько ниже выхода по току никеля, как видно из рис. 8. Повышение исходной концентрации соляной кислоты в анодной области, как и при восстановлении меди с цинком, практически не влияло на выход по току в процессе электролиза хлоридов меди и никеля.

Зависимость выхода по току смеси меди с кадмием от времени носит значительно более простой характер. В соответствии с рис. 9 можно отметить, что в данном случае выход по току каждого металла, как и их смеси, снижается вместе со снижением концентрации катионов меди и кадмия в растворе.

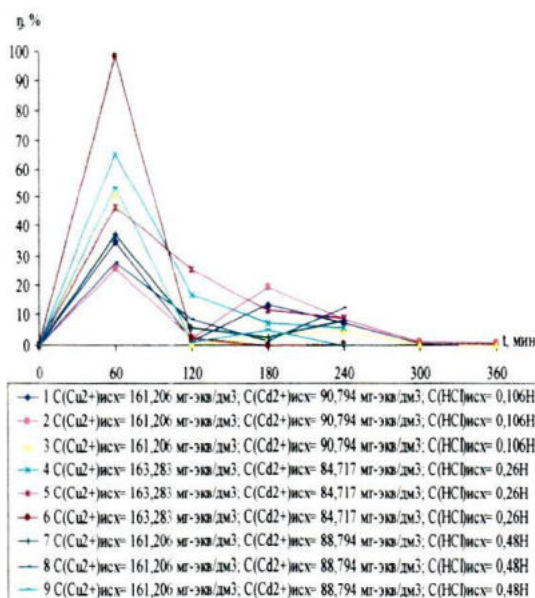


Рис. 9. Зависимость выхода по току меди (3, 6, 9), кадмия (2, 5, 8) и меди с кадмием (1, 4, 7) от времени электролиза растворов хлорида меди с кадмием при совместном их содержании в растворе в двухкамерном электролизере ($U = 25 \text{ В}$)

Следует отметить, что, максимальные значения выхода по току кадмия,

меди и их смеси были достигнуты при проведении второго электролиза (рис.9 кривые 4, 5, 6) при использовании соляной кислоты с концентрацией 260 мг-экв/дм³. Что, в целом, является наиболее целесообразным для использования значением кислотности в анодной области электролизера также и для проведения электрохимической переработки растворов, содержащих смеси ионов тяжелых металлов, представленных ранее.

Выход по току кадмия, меди и смеси металлов достигал наибольших значений в первый час эксперимента, после чего существенно снижался по мере уменьшения их концентраций, и составил 25,9; 51,08 и 35,03 % при использовании соляной кислоты с концентрацией 106 мг-экв/дм³, 46,6; 98,44 и 65,41 % при кислотности 260 мг-экв/дм³ в анодной области и 28,04; 53,33 и 37,22 % при концентрации соляной кислоты 480 мг-экв/дм³ соответственно. При проведении экспериментов по электрохимическому извлечению кадмия и меди, находящихся в растворе по отдельности, выход по току каждого металла также снижался по мере уменьшения их концентрации в растворе. В присутствии ионов других металлов (цинка и никеля) в очищаемых растворах данная зависимость может быть описана более сложной функцией, однако она сохраняется.

Однако, несмотря на общее снижение выхода по току кадмия, меди и их смеси, в последние часы электролиза наблюдался рост выхода по току меди с 0,048 до 0,425 % во втором опыте и выхода по току кадмия и смеси меди с кадмием с 1,584 до 12,548 % и с 2,874 до 8,033 %, соответственно, в третьем опыте.

При этом использованное рабочее напряжение оставалось постоянным в течение всего процесса, что говорит об экономической целесообразности проведения электрохимической очистки регенераторов при напряжении 25 В до значения общей концентрации металлов около 1 – 2 мг-экв/дм³, после чего проводить доочистку растворов при рабочем напря-

жении 10 – 15 В до снижения концентраций металлов до предельно-допустимых уровней.

Выводы. 1. Применение двухкамерного электролизера позволяет успешно решить задачу выделения тяжелых металлов из солянокислых регенерационных растворов для дальнейшего использования восстановленных металлов в производстве.

2. При проведении электролиза растворов, содержащих смесь тяжелых металлов (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}), концентрирования соляной кислоты в анодной области двухкамерного электролизера не происходит из-за наличия множества конкурирующих процессов.

3. На эффективность процесса электролиза растворов, содержащих смесь хлоридов кадмия и цинка, кадмия и никеля, концентрация соляной кислоты в анодной области электролизера не оказывает существенного влияния.

4. При электрохимическом восстановлении смеси тяжелых металлов из растворов хлоридов меди с цинком, меди с никелем и меди с кадмием выход по току зависел от исходной кислотности в анодной области двухкамерного электролизера. В целом, выход металлов снижается с повышением концентрации соляной кислоты свыше 250 мг-экв/дм³.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Водная стратегия Российской Федерации на период до 2020 года*, утв. распоряжением Правительства РФ № 1235-р от 27 августа 2009 г.
2. *Зазватов Г.И., Егоров Л.Я., Богачева Л.П.* Безреагентная очистка в системе оборотного водоснабжения // *Водоснаб. и сан. техн.* – К, 1987. – №1. – С. 23 – 25.
3. *Шеломков А.С., Захватаева Н.В., Верюшина Г.П.* Очистка сточных вод от тяжелых металлов // *Сборник докладов 4 Международного конгресса по управлению отходами.* – 2005. – Т.1. – С. 359 – 360, 604 – 605.