

Колєгова А.С.

Національний університет кораблебудування імені адмірала Макарова

Трохименко Г.Г.

Національний університет кораблебудування імені адмірала Макарова

Гомеля М.Д.

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ВИВЧЕННЯ ІОНООБМІННИХ ПРОЦЕСІВ ВИЛУЧЕННЯ ІОНІВ МІДІ ТА ЦИНКУ НА КАТІОНІТІ КУ-2-8 ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ РОЗДІЛЕННЯ РЕГЕНЕРАЦІЙНИХ РОЗЧИНІВ У СИСТЕМІ CU-ZN

Досліджено процеси сорбції та десорбції суміші іонів міді та цинку концентрацією 0,02 та 0,05 н на сильно кислотному катіоніті КУ-2-8. Досліджено ефективність регенерації катіоніту 8% та 10% сірчаною кислотою. Визначено умови електрохімічного розділення суміші іонів міді та цинку у залежності від кислотності розчину та густини струму. Показано, що можна відновлювати метали з відпрацьованих регенераційних розчинів електролізом з отриманням чистого металевого порошку. При цьому отримані концентрати кислот можна повертати у технологічний безвідходний процес.

Ключові слова: сорбція, десорбція, катіоніт, іонний обмін, регенерація, електроліз, щільність струму.

Постановка проблеми. Актуальною проблемою для України залишається антропогенне навантаження на навколишнє середовище, а особливо забруднення токсичними речовинами водного, повітряного та ґрунтового середовища. На кожного жителя України припадає 300 кг шкідливих техногенних речовин, у тому числі і важких металів, які здатні утворювати високотоксичні сполуки [1].

В Україні щорічно скидають у водні басейни 10 млрд. м³ недостатньо очищених стічних вод, у тому числі 3 млрд. м³ – забруднених.

Щорічно у країні скидається до 5 тис. тонн сполук важких металів. Недостатнє очищення стоків, неякісне очищення промислових вод, надмірна насиченість органікою призводить до того, що сьогодні практично всі водойми країни наблизилися до 3 класу забрудненості. З 120 країн світу Україна посідає 105-е місце за забрудненням води [2].

Важкі метали в основному потрапляють до стічних вод від кольорової металургії, лакофарбової промисловості, машинобудівної галузі, гальванічних виробництв, виробництва акумуляторів та скла, хімічної обробки рослин, фосфорних мінеральних добрив і т.д. [1].

Стічні води гальванічного виробництва є одними з найбільш токсичних і шкідливих, при його відносно невеликому споживанні води. Велика кількість важких металів, що містяться у гальваностоках потрапляють до навколишнього середовища і накопичуються у живих організмах і донних відкладеннях, осадах, що утворюються при очищенні стічних вод, як на промислових підприємствах, так і на міських очисних спорудах, що перешкоджає їх подальшій утилізації [1].

Існує багато методів для очищення стічних вод, що забруднені важкими металами, але їх вибір залежить від вимог до якості води та доступності [3].

Одним із перспективних методів вилучення іонів важких металів зі стічних вод гальванічного виробництва є іонний обмін, який дозволяє організовувати замкнуті (безстічні) цикли водокористування, що забезпечує створення маловідходних процесів переробки відпрацьованих регенераційних розчинів [4]. Для переробки рідких відходів доцільно використовувати електрохімічні методи, що дозволяють повертати у виробництво цінні важкі метали та багаторазово використовувати регенераційні розчини [5].

Аналіз останніх досліджень та публікацій.

Методи іонного обміну можна використовувати для очищення води від іонів важких металів, як було описано у роботах [6; 7; 8]. При цьому іони важких металів добре десорбуються з катіоніту при їх обробці розчинами кислот чи солей. А також те, що більшість катіонів, включаючи і катіони нікелю, можна вилучати з відпрацьованих розчинів при електрохімічному відновленні у вигляді металевого порошку [5]. Особливо легко вилучаються електролізом із водних розчинів мідь [8, 6] та значно важче цинк [9].

В очищенні стічних вод від іонів важких металів, не дивлячись на дані розробки, залишається одна проблема, що стримує впровадження даних технологій у виробництво, а саме розділення сумішей металів відпрацьованих регенераційних розчинів. Адже їх розділення при сорбції надто складне, тому, що багато з них мають близьку селективність на сильноокислотних катіонітах.

Постановка завдання. Метою роботи було вивчення процесів сорбції та десорбції суміші іонів міді і цинку та визначення умов їх розділення при електрохімічному вилученні іонів міді електролізом у кислому середовищі.

Завдання роботи:

Вивчити процеси сорбції суміші іонів міді та цинку на катіоніті КУ-2-8 у H^+ -формі та процеси їх десорбції розчином сірчаної кислоти;

Дослідити параметри процесу відновлення міді із розчину суміші іонів міді та цинку з надлишку та без надлишку сірчаної кислоти;

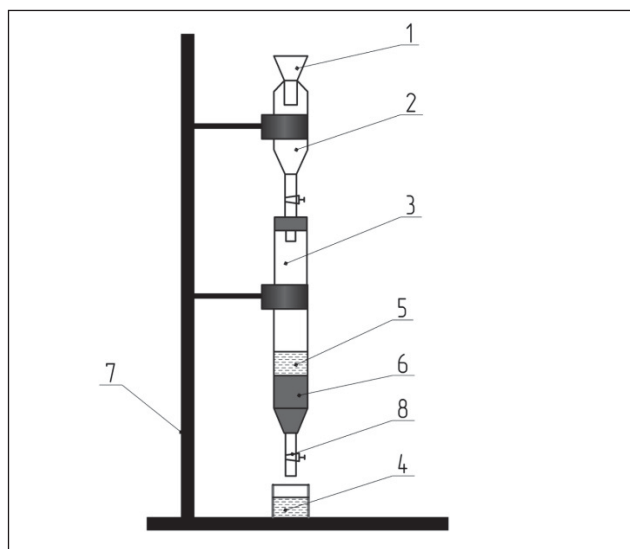


Рис. 1. Колонка для проведення іонообмінного очищення води: 1 – лійка, 2 – крапельна лійка, 3 – колонка, 4 – стакан, 5 – шар модельного розчину над іонітом, 6 – іоніт, 7 – штатив, 8 – гвинтовий зажим

Дати оцінку перспективі електрохімічного розділення іонів міді та цинку при створенні маловідходних іонообмінних процесів їх вилучення з води.

Виклад основного матеріалу. Для вивчення процесів вилучення та регенерація суміші іонів міді та цинку використовували сильноокислотний катіоніт КУ-2-8 у H^+ -формі. Іоніт об'ємом 20 см^3 розміщали в іонообмінну колонку (рис. 1) діаметром 2 см. Витрата розчину при сорбції складала $15\text{ см}^3/\text{хв.}$, при регенерації $5\text{ см}^3/\text{хв.}$

У роботі використовувались модельні розчини для сорбції, що містили сульфати міді та цинку у концентраціях $10,3\text{--}20,4\text{ мг-екв/дм}^3$ та $9,7\text{--}27,6\text{ мг-екв/дм}^3$. У процесі сорбції відбирали проби об'ємом від 100 до 500 см^3 та аналізували на вміст міді по методиці [13] та цинку при використанні методу трилонометрії з урахуванням концентрації міді [13]. Крім того, у розчинах контролювали рН та кислотність.

Для регенерації використовували 8-10%-і розчини сірчаної кислоти. Об'єм проби брали для аналізу $20\text{--}50\text{ см}^3$. У пробах також контролювали вміст міді, цинку, кислотність та рН.

У процесі електролізу використовували проби розчину сульфату міді концентрацією $472,5\text{ мг-екв/дм}^3$ та цинку концентрацією 480 мг-екв/дм^3 із концентрацією сірчаної кислоти $0\text{--}1000\text{ мг-екв/дм}^3$. Об'єм проби склав 400 см^3 . Дані розчини близькі за складом до отриманих регенераційних розчинів. Як електроди використовували катод із нержавіючої сталі та титановий анод, покритий оксидом рутенію. Площа аноду 15 см^2 . Силу струму змінювали від 2 до 3 А.

Результати сорбції іонів міді та цинку приведені на рис. 1 та 2. Згідно з приведеними вихідними даними по сорбції, повна обмінна динамічна ємність (ПОДС) по цинку іоніту була дещо вищою у порівнянні з міддю. Проте це обумовлено не стільки селективністю іонів цинку, як більшою їх концентрацією у вихідному розчині. У цілому сумарна ємність іоніту була значною і сягала $\sim 2000\text{ мг-екв/дм}^3$.

Як видно з рис. 1 та 2, при сорбції міді та цинку по мірі вичерпаності ємності катіоніту, кислотність розчину знижувалась, а рН зростала.

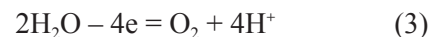
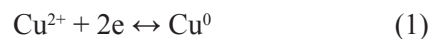
Дані регенерації катіоніту 10%-ю сірчаною кислотою наведено на рис. 3 та 4. Як видно з рисунка, регенерація відбувається досить ефективно.

Ступінь регенерації за іонами металів сягав 90-100%. Крім іонів міді та цинку, у розчині був присутній надлишок кислоти. Тому для вивчення процесів електрохімічного розділення міді та

цинку використовували модельні розчини з надлишком та без надлишку сірчаної кислоти.

Як видно з рис. 5 електроліз суміші солей та цинку в однокамерному електролізері проходив в основному з виділенням міді у вигляді порошку. В усіх випадках (криві 1-4) спостерігалось зниження концентрації міді у розчині при відносно незмінній концентрації іонів цинку. Певне коливання концентрації цинку можна пояснити певними похибками у результатах аналізу. Процес відновлення міді прискорюється при підвищенні анодної щільності струму. Зміна кислотності розчину мало впливає на процес електролізу.

Як і слід було очікувати, у процесі електрохімічного відновлення міді кислотність зростала, тому що на аноді утворювалась кількість протонів, еквівалентна кількості відновленої міді (рис. 4). У цілому катодні та анодні процеси описуються реакціями:



Реакція (1) – основна реакція, що забезпечує відновлення міді на катоді.

Реакція (2) – можлива конкуруюча катодна реакція електролізу води.

Реакція (3) – окислення води на аноді.

Даний процес проходить незалежно від того, яка реакція (1 чи 2) реалізується на аноді.

Очевидно, саме тому в усіх 4-х випадках відмічено збільшення кислотності розчину у процесі електролізу на величину, еквівалентну кількості відновленої міді. Відхилення у межах похибки аналізів дослідів.

Початкова кислотність у розчинах, яка повинна визначати швидкість конкуруючої катодної реакції (2) у даному випадку мало впливала на

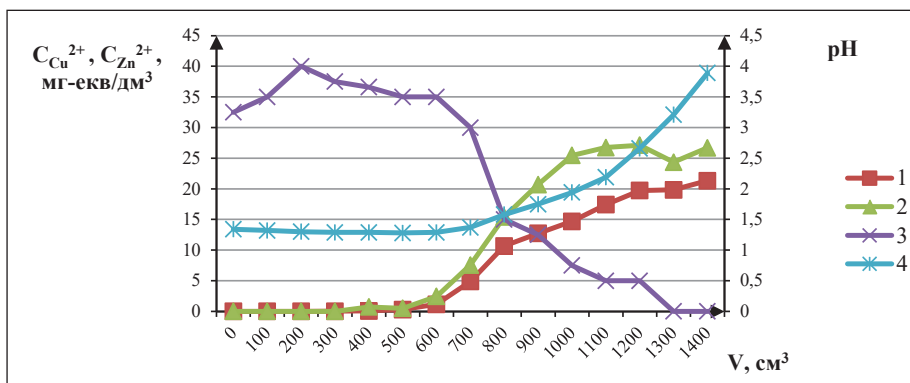


Рис. 2. Залежність вихідної концентрації іонів міді (1), цинку (2), кислотності (3) та pH (4) розчину ($[\text{Cu}^{2+}] = 20$ мг-екв/дм³; $[\text{Zn}^{2+}] = 27,6$ мг-екв/дм³; $[\text{SO}_4^{2-}] = 48$ мг-екв/дм³) при фільтруванні його через катіоніт КУ-2-8 в кислій формі ($V_i = 20$ см³) (ПОДС₁ = 926,42 мг-екв/дм³, ПОДС₂ = 1181,2 мг-екв/дм³)

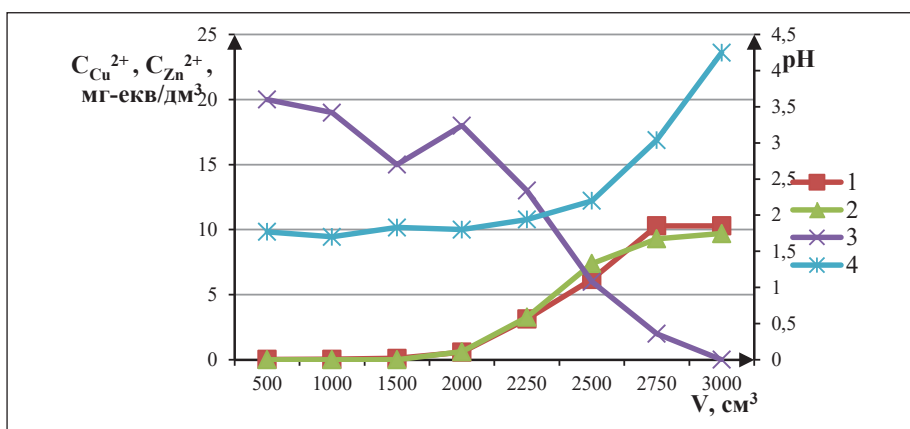


Рис. 3. Залежність вихідної концентрації іонів міді (1), цинку (2), кислотності (3) та pH (4) розчину ($[\text{Cu}^{2+}] = 10,3$ мг-екв/дм³; $[\text{Zn}^{2+}] = 9,7$ мг-екв/дм³; $[\text{SO}_4^{2-}] = 20$ мг-екв/дм³) при фільтруванні його через катіоніт КУ-2-8 в кислій формі ($V_i = 20$ см³) (ПОДС₁ = 1152,16 мг-екв/дм³, ПОДС₂ = 1068,33 мг-екв/дм³)

вихід міді за струмом, який більше залежить від концентрації міді, аніж концентрації протонів. І це не дивно, адже мідь не окислюється воднем і тому легко виділяється з водних розчинів.

Слід відмітити, що при підвищенні щільності струму вихід міді за струмом зменшується. Це можна

пояснити якраз збільшення швидкості конкуруючої реакції (2) та втратами енергії на підігрів розчину.

У цілому результати досліджень показали, що застосування електролізу досить перспективне для розділення сполук міді та цинку при використанні розчинів з концентрацією до 500 мг-екв/дм³.

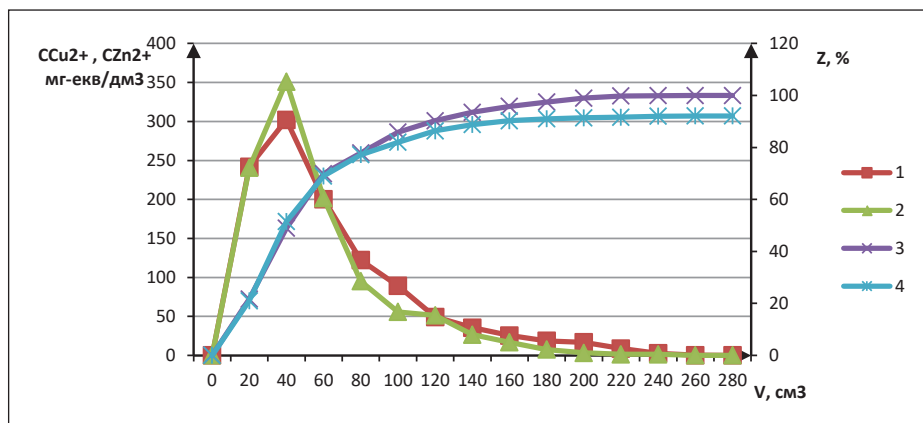


Рис. 4. Залежність вихідних концентрацій іонів міді (1), цинку (2), ступеня десорбції іонів міді (3) та цинку (4) від пропущеного об'єму 10%-го розчину H_2SO_4 через катіоніт КУ-2-8 в Cu^{2+}, Zn^{2+} формі

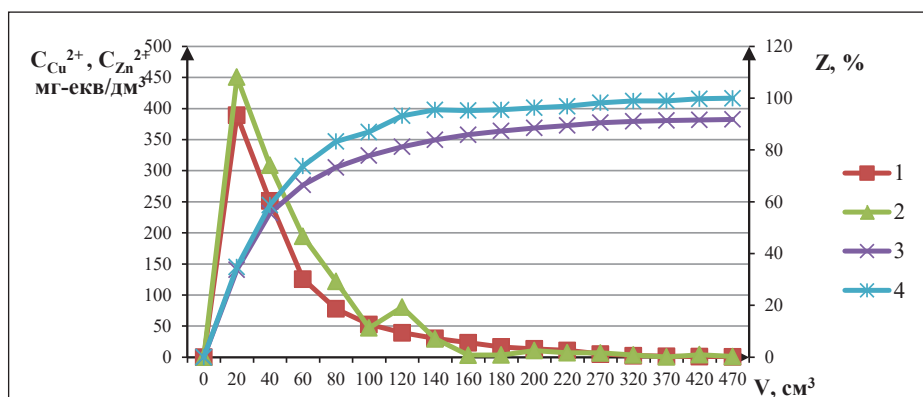


Рис. 5. Залежність вихідних концентрацій іонів міді (1), цинку (2), ступеня десорбції іонів міді (3) та цинку (4) від пропущеного об'єму 8%-го розчину H_2SO_4 через катіоніт КУ-2-8 в Cu^{2+}, Zn^{2+} формі

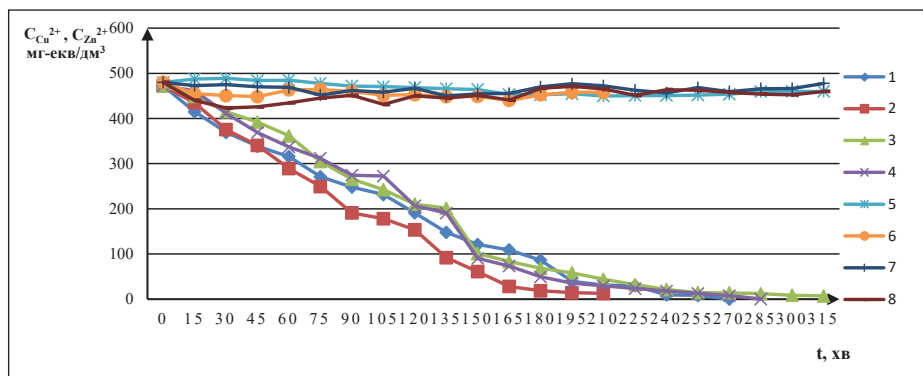


Рис. 6. Залежність залишкової концентрації іонів міді (1, 2, 3, 4) та цинку (5, 6, 7, 8) від часу електролізу розчинів, що містять 472,5 мг-екв/дм³ іонів міді та 480,0 мг-екв/дм³ іонів цинку (1-8) при кислотності розчинів 1000 мг-екв/дм³ (1, 2, 5, 6), 500 мг-екв/дм³ (3, 7) та 0 мг-екв/дм³ (4, 8) при одній густині струму 13,33 А/дм² (1, 3, 4, 5, 7, 8) та 20 А/дм² (2, 6)

Більш того, отриманий розчин сульфату цинку з надлишком сірчаної кислоти можна досить легко переробляти у двохкамерних електролізерах. У результаті можна отримати металевий цинк у вигляді порошку та сірчану кислоту. Сірчана кислота придатна для повторної регенерації катіоніту. Таким чином, можна реалізувати безвихідний процес вилучення міді та цинку при іонообмінному їх вилученні з води.

Висновки. Показано, що іони міді та цинку ефективно сорбуються на катіоніті КУ-2-8 у кількостях, пропорційних їх вмісту у розчинах. Застосування 10%-го та 8%-го розчину сірчаної кислоти забезпечує практично повну десорбцію катіонітів.

Визначено, що при електролізі розчину суміші іонів міді та цинку в однокамерному електролізері у нейтральному та кислих розчинах відбувається ефективно відновлення іонів міді при відносно стабільній концентрації іонів цинку при зростанні кислотності розчину, на величину еквівалентну виділенням іонам міді. Вихід за струмом міді сягає 90–99% і знижується по мірі зниження концентрації іонів міді. При цьому іони цинку можна потім виділяти у двокамерному електролізері з отриманням металевого цинку та сірчаної кислоти можна організовувати маловідходну технологію вилучення міді та цинку із розчину їх суміші.

Список літератури:

1. Долина Л.Ф. Современная техника и технологии для очистки сточных вод от солей тяжелых металлов: монография. Днепропетровск: Континент, 2008. 254 с.
2. Донченко М.І., Фроленкова С.В. Екологічна безпека гальванотехніки. Частина 1. Стічні води. Механічна та сорбційна очистка: навч. посіб. Київ: НТУУ «КПІ», 2016. 202 с.
3. Долина Л.Ф. Новые методы и оборудование для обеззараживания сточных вод и природных вод. Днепропетровск: Континент, 2003. 218 с.
4. Гомеля М.Д., Глушко О.В., Сагайдак І.С., Радовенчик В.М. Дослідження процесів очистки води від кадмію на катіоніті КУ-2-8. Екотехнологии и ресурсосбережение. 1998. №1. С.53 – 56.
5. Гомеля М.Д., Омельчук Ю.А., Глушко О.В., Камаєв В.С. Електрохімічне вилучення іонів нікелю з нейтральних та кислих регенераційних розчинів. Східно-європейський журнал передових технологій. 2011. №6/6(54). С. 26–29.
6. Вербич С.В., Брик М.Т. Вилучення йонів важких металів із водних розчинів. Наукові записки. 2002. 19. С. 32 – 35.
7. Макаренко І.М., Носачова Ю.В., Іваненко О.І. Оцінка впливу іонів твердості на ефективність очищення води від іонів міді. Вісник НТУУ «КНУ». Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження». 2014. №1(12). С. 54 – 59.
8. Трохименко Г.Г., Гомеля М.Д. Захист природних водоем від забруднення іонами міді. Вісник НТУУ «КПІ» сер. хімічна інженерія, екологія і ресурсозбереження, зб. наукових праць. 2016. №1(15). С.93 – 97.
9. Гомеля Н.Д., Сагайдак І.С. Разработка экологически чистой технологии извлечения цинка из гальваносток. Перспективные направления развития экологии, экономики, энергетики: Сб. науч. ст. ОЦНТЭИ. Одесса. 1999. С. 81 – 85.
10. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Москва: Химия, 1989. 448 с.

ИЗУЧЕНИЯ ИОНООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ИОНОВ МЕДИ И ЦИНКА НА КАТИОНИТЕ КУ-2-8 И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ РЕГЕНЕРАЦИОННЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ CU-ZN

Исследованы процессы сорбции и десорбции смеси ионов меди и цинка концентрацией 0,02 и 0,05 н на сильнокислотном катионите КУ-2-8. Исследована эффективность регенерации катионита 8% и 10% серной кислотой. Определены условия электрохимического разделения смеси ионов меди и цинка в зависимости от кислотности раствора и плотности тока. Показано, что можно восстанавливать металлы из отработанных регенерационных растворов электролизом с получением чистого металлического порошка. При этом полученные концентраты кислот можно возвращать в технологический безотходный процесс.

Ключевые слова: сорбция, десорбция, катионит, ионный обмен, регенерация, электролиз, плотность тока.

THE STUDY OF ION-EXCHANGE PROCESSES OF EXTRACTING COPPER AND ZINC IONS BY THE CATION EXCHANGER KU-2-8 AND THE ELECTROCHEMICAL SEPARATION OF REGENERATION SOLUTIONS IN THE CU-ZN SYSTEM

The processes of sorption and desorption of the mixture of copper and zinc ions in the concentration of 0,02 and 0,05 N in highly acidic cation exchangers KU-2-8 are studied. The efficiency of regeneration of the cation exchanger with 8% and 10% sulfuric acid are investigated. The conditions of electrochemical separation of mixtures of copper and zinc ions depending on the acidity of the solution and the density of the current are determined. The study has shown that it is possible not only to extract these metals on strongly acidic cations from aquatic media with repeated use of resins, but also to restore processed regeneration solutions with the help of electrolysis to obtain pure metals – copper and zinc. Therefore, the solutions are suitable for reusing.

Key words: sorption, desorption, cation exchanger, ion exchange, regeneration, electrolysis, current density.